

جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم الدقيقة

علوم المادة



مذكرة ماستر

قسم علوم المادة

فيزياء

فيزياء طاقة وطاقات متجددة

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالبة:

كرامة مريم هناء

يوم: 02/06/2025

دراسة تآكل سبيكة ألومنيوم 6060 في وسط حمض HCl بوجود مثبط طبيعي مستخلص قشور الرمان

لجنة المناقشة:

أ. مس أ	جامعة محمد خيضر-بسكرة-	رئيس	أوحباب نور الدين
أ. مح ب	جامعة محمد خيضر-بسكرة-	مؤطر	زرمان سميرة
أ. مح أ	جامعة محمد خيضر-بسكرة-	مناقش	مرمي سعيدة

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

إهداء

"وَأَخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنِ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ"

الحمد لله عند البدء وعند الختام
من قال انا لها نالها

لقد كانت طريقا طويلة مليئة بالإخفاقات والنجاحات فخورين بكفاحنا
لتحقيق احلامنا

لحظة لطالما انتظرتها وحلمت بها في حكاية اكتملت فصولها
إلى من علمني العطاء بدون انتظار إلى من أحمل اسمه بكل افتخار إلى من كلله الله بالهيبة
والوقار والدي العزيز

إلى حبيبتي قرة عيني إلى القلب النابض إلى من كانت دعواتها الصادقة سر نجاحي
أمي الغالية

إلى أخوتي سندي في الحياة أدامكم الله ضلعا ثابتا لي
إلى كل أفراد عائلتي وإلى صديقاتي بدون استثناء
إلى كل الأساتذة الأفاضل الذين قدموا لنا يد المساعدة
إلى كل هؤلاء أهدي هذا العمل وفقني الله وإياكم إلى الخير

شكر وتقدير

أول شكر لله سبحانه وتعالى والتقدير إلى الله عز وجل، الذي بفضلته وتوفيقه تم إنجاز هذا العمل.

كما أتقدم بخالص الشكر والامتنان إلى الأستاذة "زرمان سميرة"، على توجيهاتها القيمة ونصائحها السديدة التي أثرت على هذا البحث وأضاءت لي الطريق خلال مراحل إنجازه.

لا يسعني إلا أن أعرب عن تقديري العميق لأعضاء لجنة المناقشة الكرام، لتفضلهم بقبول مناقشة هذا العمل وإثرائه بملاحظاتهم القيمة.

كما أود أن أشكر قسم علوم المادة بجامعة بسكرة.

أخيرًا، أتقدم بالشكر لكل من ساهم، ولو بكلمة طيبة أو دعم معنوي، في إخراج هذا العمل إلى النور

الفهرس

I	إهداء
II.....	شكر وتقدير
III	الفهرس
VIII	قائمة الأشكال
IX.....	قائمة الجداول
X.....	جدول الرموز

المقدمة العامة

1	المقدمة العامة
3.....	قائمة المراجع

الفصل الأول: الجانب النظري

4.....	مدخل
4.....	1.I. تعريف التآكل
4.....	2.I. أنواع التآكل
4.....	1.2.I. التآكل الكيميائي (الجاف)
4.....	2.2.I. التآكل البيو كيميائي (البكتيري)
5.....	3.2.I. التآكل الكهروكيميائي (الرطب)
5.....	3.I. أشكال التآكل
5.....	1.3.I. التآكل المنتظم (العام)
6.....	2.3.I. التآكل الموضعي
6.....	3.3.I. التآكل الغلفاني
7.....	4.3.I. التآكل الشقي
7.....	5.3.I. التآكل بالنقر
8.....	6.3.I. التآكل بالتعرية
8.....	7.3.I. التآكل بين الحبيبات

9	8.3.I. تآكل الجهد
9	4.I. العوامل المؤثرة على ظاهرة التآكل
10	5.I. الحماية من تآكل المعادن
10	1.5.I. التصميم الهندسي للملأمة
11	2.5.I. الاختيار المناسب للمواد
11	3.5.I. التغطية
12	4.5.I. الحماية المصعدية
12	5.5.I. الحماية المهبطية
13	6.5.I. الحماية بالمشببات
13	1.6.5.I. تعريف المثبط
13	2.6.5.I. خصائص المثببات
13	3.6.5.I. تصنيف مثببات التآكل
14	1.3.6.5.I. حسب طبيعتها
14	2.3.6.5.I. حسب وسط عملها
14	3.3.6.5.I. حسب آلية تأثيرها
16	4.3.6.5.I. حسب آلية التفاعل
17	7.I. نتائج دراسات سابقة
20	قائمة المراجع
	الفصل الثاني: الطرق والأجهزة المستعملة
24	تمهيد
24	1.II. أساس اختيار قشور الرمان كمثبط
24	2.II. الأجهزة المستعملة
24	3.II. تحضير العينات
24	1.3.II. العينات المدروسة
25	2.3.II. قطع العينات

25	3.3.II عملية الصقل الميكانيكي
26	4.II تحضير المحاليل
26	1.4.II تحضير محلول حمض HCl
27	2.4.II تحضير مستخلص قشور الرمان (مستخلص المثبط)
29	5.II تقنية دراسة سرعة التآكل
29	1.5.II تقنية الكتلة الضائعة
29	2.5.II معدل التآكل
30	6.II طريقة العمل
30	1.6.II في غياب المثبط
31	2.6.II في وجود المثبط
31	3.6.II في وجود المثبط بتغيير درجة الحرارة
32	7.II تقنيات التحليل
32	1.7.II انعراج الأشعة السينية DRX
33	2.7.II المجهر الضوئي
34	8.II مطيافية الأشعة تحت الحمراء
36	قائمة المراجع

الفصل الثالث: النتائج ومناقشتها

37	1.III المقدمة
37	2.III دراسة قياسات فقدان الوزن
37	1.2.III تأثير زمن غمر العينات في محلول حمض HCl في غياب المثبط
38	2.2.II دراسة تأثير التركيز
40	3.2.III تأثير زمن الغمر بوجود المثبط
43	4.2.III تأثير درجة الحرارة
45	3.III تحديد طاقات التنشيط

49	 أنواع متساوي الامتزاز	4.III
50	 حساب تغطية السطح θ	1.4.III
54	 تحديد نوع امتزاز المثبط	5.III
56	 المعلومات الديناميكية الحرارية للامتزاز	1.5.III
58	 نتائج الدراسة السطحية	6.III
58	 نتائج المجهر الضوئي	1.6.III
60	 نتائج انعراج الأشعة السينية DRX	2.6.III
62	 قائمة المراجع	
64	 الخاتمة العامة	
66	 الملحق	
68	 الملخص	

قائمة الأشكال

الفصل الأول

- الشكل 1.I. التآكل المنتظم..... 5
- الشكل 2.I. التآكل الموضعي..... 6
- الشكل 3.I. التآكل الغلفاني..... 6
- الشكل 4.I. التآكل الشقي..... 7
- الشكل 5.I. التآكل بالنقر..... 7
- الشكل 6.I. التآكل بالتعرية..... 8
- الشكل 7.I. التآكل بين الحبيبات..... 8
- الشكل 8.I. تآكل الجهد..... 9
- الشكل 9.I. مقارنة بين حالتين من الإجهاد الموضعي في البرغي وأثرها على التآكل تحت الإجهاد، حالة إجهاد مرتفع (A) حالة إجهاد منخفض (B) 11
- الشكل 10.I. أنواع الطلاءات الواقية..... 12
- الشكل 11.I. مخططات إيفانز تظهر تغير جهد التآكل نتيجة وجود مثبت أنودي (a) ، مثبت كاثودي (b) ومثبت مختلط (c) 15

الفصل الثاني

- الشكل 1.II. الصقل الميكانيكي للعينات..... 25
- الشكل 2.II. العينات بعد عملية الصقل الميكانيكي..... 26
- الشكل 3.II. المحلول الحمضي..... 26
- الشكل 4.II. مخطط يوضح خطوات العمل..... 28
- الشكل 5.II. الفرن الكهربائي الحراري..... 29
- الشكل 6.II. قياس الأبعاد بالقدم القنوية الرقمية..... 30
- الشكل 7.II. صورة فوتوغرافية لميزان الكتروني..... 31
- الشكل 8.II. دراسة تأثير درجة الحرارة على تآكل العينات في وجود المثبط..... 31
- الشكل 9.II. جهاز انعراج الأشعة السينية..... 33
- الشكل 10.II. المجهر الضوئي..... 33
- الشكل 11.II. جهاز التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء..... 34

الشكل II.12. طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق مستخلص قشور الرمان.....35

الفصل الثالث

الشكل III.1. منحني تغيرات سرعة التآكل بدلالة زمن الغمر في غياب المثبط.....37

الشكل III.2. منحني تغيرات سرعة التآكل بدلالة تركيز المثبط.....39

الشكل III.3. منحني تغير كفاءة التثبيط بدلالة تركيز المثبط.....39

الشكل III.4. تغيرات سرعة التآكل بدلالة الزمن.....41

الشكل III.5. تغيرات كفاءة التثبيط بدلالة زمن الغمر.....42

الشكل III.6. تغيرات سرعة التآكل بدلالة درجة الحرارة في غياب وجود المثبط.....44

الشكل III.7. تغيرات كفاءة المثبط بدلالة درجة الحرارة.....44

الشكل III.8. منحني Arrhenius لسبيكة الألمنيوم 6060 في وسط 1M HCl في غياب وجود

(المثبط) مستخلص قشور الرمان $\log(V_{corr})=f(1/T)$46

الشكل III.9. منحني Arrhenius لسبيكة الألمنيوم 6060 في وسط 1M HCl في غياب وجود

(المثبط) مستخلص قشور الرمان $\log(V_{corr}/T)=f(1/T)$48

الشكل III.10. متساوي امتزاز مستخلص قشور الرمان لنموذج Langmuir.....51

الشكل III.11. متساوي امتزاز مستخلص قشور الرمان وفقا لنموذج Freundlich.....51

الشكل III.12. متساوي امتزاز مستخلص قشور الرمان وفقا لنموذج Frumkin.....52

الشكل III.13. متساوي امتزاز مستخلص قشور الرمان وفقا لنموذج Flory-Hyggins.....52

الشكل III.14. متساوي امتزاز مستخلص قشور الرمان وفقا لنموذج El-Alwado.....53

الشكل III.15. متساوي امتزاز مستخلص قشور الرمان وفقا لنموذج Temkin.....53

الشكل III.16. منحني تغيرات K_{ads} بدلالة مقلوب درجة الحرارة $\ln K_{ads} = f(\frac{1}{T})$57

الشكل III.17. صورة مجهرية لسطح سبيكة ألمنيوم 6060 بعد عملية الصقل الميكانيكي.....58

الشكل III.18. صورة مجهرية لسطح سبيكة ألمنيوم 6060 بعد الغمر في المحلول الحمضي 1M HCl

لمدة 48 ساعة.....59

الشكل III.19. صورة مجهرية لسطح سبيكة ألمنيوم 6060 بعد الغمر في محلول حمض HCl بوجود

المثبط لمدة 48 ساعة.....59

الشكل III.20. مخطط انعراج الأشعة السينية.....61

قائمة الجداول

الفصل الأول

الجدول 1.I. تأثير العوامل المختلفة على تآكل المعادن. 9

الفصل الثاني

الجدول 1.II. التركيب الكيميائي الوزني لسبيكة ألنيوم 6060. 25

الجدول 2.II. نتائج FTIR لمستخلص قشور الرمان. 35

الفصل الثالث

الجدول 1.III. نتائج تأثير غمر العينات في محلول حمض 1M HCl في غياب المثبط. 37

الجدول 2.III. تغيرات معدل التآكل والكفاءة التثبيطية لسبيكة ألنيوم 6060 في وسط حمض 1M HCl

بوجود المثبط بتركيز مختلفة. 38

الجدول 3.III. تغيرات معدل التآكل والكفاءة التثبيطية لسبيكة ألنيوم 6060 في وسط حمض HCl

1M بدلالة زمن الغمر في وجود المثبط. 41

الجدول 4.III. تغيرات سرعة التآكل وكفاءة المثبط بدلالة درجة الحرارة في غياب وجود المثبط. .. 43

الجدول 5.III. قيم التآكل اللوغاريتمي ومقلوب درجات الحرارة في غياب وجود المثبط. 46

الجدول 6.III. قيم $\text{Log}(V_{\text{corr}}/T)$ ومقلوب درجات الحرارة في غياب وجود المثبط. 47

الجدول 7.III. معاملات التنشيط في غياب وجود المثبط. 48

الجدول 8.III. تغيرات تغطية السطح θ بدلالة تركيز المثبط $C(g/l)$ 50

الجدول 9.III. قيم معامل الارتباط R^2 لجميع معادلات متساوي الحرارة. 54

الجدول 10.III. قيم طاقة جيبس ΔG^0_{ads} و معامل الامتزاز K_{ads} لجميع التراكيز حسب نموذج

Langmuir. 55

الجدول 11.III. قيم ثابت الامتزاز $T(K)$ عند درجات حرارة مختلفة. 56

الجدول 12.III. قيم المعلمات الديناميكية الحرارية لمستخلص قشور الرمان (المثبط) عند درجات حرارة

مختلفة. 57

جدول الرموز

الاسم	الرمز
معدل (سرعة) التآكل	V_{corr}
معدل التآكل في غياب المثبط	V_0
معدل التآكل في وجود المثبط	V
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
عدد أفوقادرو	N_A
طاقة التنشيط	E_a
أنتالبي التنشيط	ΔH_a^*
أنتروبي التنشيط	ΔS_a^*
معامل توازن الامتزاز	K_{ads}
طاقة Gibbs	ΔG_{ads}^0
تغطية السطح	θ
معامل الارتباط	R^2
تركيز المثبط في المحلول	C_{inh}

المقدمة العامة

المقدمة العامة

يُعتبر التآكل المعدني من الظواهر التي صاحبت الإنسان منذ أن بدأ في استخلاص المعادن من خاماتها الطبيعية، حيث نادراً ما تتواجد هذه المعادن في حالتها النقية في الطبيعة. ومع تطور الصناعات، أصبح التآكل يمثل مصدر قلق دائم ومتزايد في العديد من القطاعات الصناعية، إذ يُعدّ عدواً صناعياً خطيراً يتسبب في تدهور المعدات والمنشآت. لم تعد خطورة هذه الظاهرة موضع شك، إذ تُقدّر التكلفة الإجمالية للتآكل بما يتراوح بين 2 إلى 4% من الناتج الوطني الإجمالي. ومع ذلك، يمكن توفير ما بين 20 إلى 25% من هذه الخسائر من خلال فهم أفضل لأسباب التآكل وتطبيق أفضل لتقنيات الحماية [1].

يمكن تصميم وإنشاء التجهيزات والمنشآت الصناعية المعرضة للتآكل مع الأخذ بعين الاعتبار المعالجات المتاحة لمكافحة التآكل، حيث توجد عدة طرق معروفة يمكن تطبيقها حتى على المنشآت القائمة. ومع ذلك، فإن تعقيد استخدام المعادن المختلفة (حديدية وغير حديدية) وحظر استخدام المثبطات التي تحتوي على مركبات سامة (مثل الكرومات والنترت) يزيد من صعوبة تطبيق حلول فعّالة، ويبرر الحاجة إلى تطوير وسائل جديدة للحماية.

تُعدّ مثبطات التآكل وسيلة فعّالة ومتكاملة للحماية من التآكل المعدني، حيث يُضاف المثبط، وهو مركّب كيميائي، بكمية صغيرة إلى الوسط بهدف تقليل معدل التآكل. ويمكن أن يكون هذا النوع من الحماية دائماً (يتطلب متابعة دقيقة)، أو مؤقتاً (عند تعرض القطعة لوسط شديد العدوانية) [2].

وقد أدّت الأبحاث المتواصلة في هذا المجال خلال العقود الماضية إلى تطوير مثبطات محددة تتناسب مع أنظمة تآكل معينة (وفقاً لنوع المعدن والوسط المتآكل). إلا أن لكل حالة تآكل خصوصيتها، مما يتطلب فهماً دقيقاً لآلية عمل جزيئات المثبط، وحدود استعمالها، وسميّتها، لضمان استخدامها بأمان وفعالية.

وبسبب التشريعات البيئية العالمية الصارمة، أصبحت الحاجة ملحة لتطوير مثبطات صديقة للبيئة وقابلة للتحلل الحيوي. لذا، تتجه البحوث الحالية نحو ابتكار مركبات عضوية غير سامة ومستقرة في درجات حرارة مرتفعة $^{\circ}\text{C}$ (200–300) وفي هذا الإطار، برزت استخدامات المستخلصات النباتية كمجال بحثي واعد، نظراً لاحتوائها على عدد كبير من المركبات العضوية الطبيعية المتجددة وسهلة التوفر.

أظهرت الدراسات التجريبية حول الخصائص المضادة للتآكل للمستخلصات النباتية نتائج مشجعة، وهو ما يعزز أهمية هذا التوجه، خاصة وأن هذه المنتجات الطبيعية يمكن أن تحل محل المركبات العضوية السامة الممنوعة عالمياً لأسباب بيئية [3].

تُستخدم المحاليل الحمضية على نطاق واسع في الصناعات، لاسيما في عمليات التنظيف، إزالة الترسبات، وتحفيز آبار النفط. إلا أن طبيعتها العدوانية تستوجب استخدام مثبطات للتآكل لتقليل الأضرار على المعادن.

في هذا العمل، ركزنا على دراسة تأثير مستخلص طبيعي (مستخلص قشور الرمان) كمثبط لتآكل سبيكة ألومنيوم 6060 في وسط من حمض HCl بتركيز 1M، وذلك باستخدام طريقة فقدان الوزن. ينقسم هذا العمل إلى ثلاثة فصول رئيسية:

- الفصل الأول: دراسة نظرية تتضمن معلومات عامة حول التآكل المعدني ومفاهيم أساسية حول الحماية باستخدام مثبطات التآكل.
 - الفصل الثاني: عرض للمواد المستخدمة والتقنيات التجريبية المتبعة.
 - الفصل الثالث: تقديم وتحليل النتائج المحصلة من التجارب.
- ويُختتم العمل بخاتمة عامة تلخص أبرز النتائج المستخلصة.

المراجع باللاتينية

- [1] Faustin, Milcard. Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées). Diss. Université des Antilles et de la Guyane (UAG), 2013.
- [2] Chibani, A, and Bilel Mezhoud. Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers. Mémoire de Magister. Université Frères Mentouri - Constantine 1, 2017.
- [3] Raja, Pandian Bothi, and Mathur Gopalakrishnan Sethuraman. "Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—a review." *Materials letters* 62.1 (2008): 113-116.

الفصل الأول

الجانب النظري

مدخل

على الرغم من التقدم العلمي والتكنولوجي الذي يشهده العالم، لا تزال ظاهرة التآكل تمثل تحدياً كبيراً على مختلف المواد، بما فيها المعادن. تعد هذه الظاهرة من أبرز المشكلات التي تواجهها المنشآت الصناعية، لما لها من انعكاسات سلبية على المجال الاقتصادي. وبهدف الحد من ظاهرة التآكل، تم الاعتماد على مجموعة من الطرق التي تهدف إلى التقليل من تأثيرها.

1.1. تعريف التآكل

وفقاً للمعيار الدولي ISO 8044 (1999): "يُعرف التآكل بأنه تفاعل فيزيائي - كيميائي بين المعدن وبيئته المحيطة، مما يؤدي إلى تغييرات في خصائص المعدن وقد يتسبب في تدهور وظيفي له، أو لبيئته".

بشكل عام، يشير التآكل إلى التدمير الكيميائي أو الكهروكيميائي للمواد المعدنية نتيجة لتفاعلها مع بيئتها. يحدث هذا التفاعل عندما تميل المعادن إلى العودة إلى حالات أكثر استقراراً، مثل أكاسيدها أو كبريتاتها أو كربوناتها، مما يؤدي إلى تغيير خصائصها [1].

2.1. أنواع التآكل

1.2.1. التآكل الكيميائي (الجاف)

التآكل الكيميائي هو الهجوم المباشر على المعدن من قبل بيئته. يتطور هذا النوع من التآكل في محلول غير إلكتروليتي أو نتيجة تأثير الغازات (غاز الأوكسجين، غاز H_2S وغاز CO_2)، عندما تكون المادة المتفاعلة غازية أو يحدث هذا التآكل عند درجة حرارة عالية، فإنه يُسمى: التآكل الجاف [2-3].

يمكن اعتبار هجوم معدن بواسطة معدن سائل آخر (Hg) أو بواسطة ملح منصهر أو بواسطة محلول غير مائي مثل (Al في CCl_4) كعملية تآكل كيميائي. وعادة ما يتم مواجهتها في الصناعات التي تنتج أو تستخدم الأحماض [4].

2.2.1. التآكل البيوكيميائي (البكتيري)

التآكل البكتيري ناتج عن وجود مستعمرات كبيرة من البكتيريا المسماة "اللاهوائية"، التي تنمو في المياه التي تحتوي على الكبريتات. المكافحة ضد هذا النوع من التآكل تتم حالياً أساساً بطرق بيولوجية، حيث يتم حقن منتجات بكتيرية قاتلة في البيئات التالفة [4].

3.2.I. التآكل الكهروكيميائي (الرطب)

التآكل الكهروكيميائي، والذي يُسمى أيضًا التآكل الرطب، هو أكثر أنواع التآكل أهمية ووجودًا. يعتمد أساسًا على أكسدة المعدن على شكل أيونات أو أكاسيد. يعتمد التآكل الكهروكيميائي على تفاعل كيميائي بالإضافة إلى انتقال الشحنات الكهربائية (مرور التيار الكهربائي). يتطلب هذا التآكل وجود عامل مرجع (مثل H_2O ، O_2 ، H_2 ، إلخ)، ودون وجود هذا العامل، لا يمكن حدوث تآكل المعدن. التآكل الكهروكيميائي لمادة معينة يتوافق مع تفاعل أكسدة-إرجاع، حيث:

- ❖ يُطلق على تفاعل أكسدة المعدن التفاعل "الأنودي".
- ❖ يُطلق على تفاعل إرجاع العامل المؤكسد التفاعل "الكاثودي" في التآكل الكهروكيميائي، لا يمكن فصل التفاعل الكاثودي عن التفاعل الأنودي [5].

3.I. أشكال التآكل

1.3.I. التآكل المنتظم (العام)

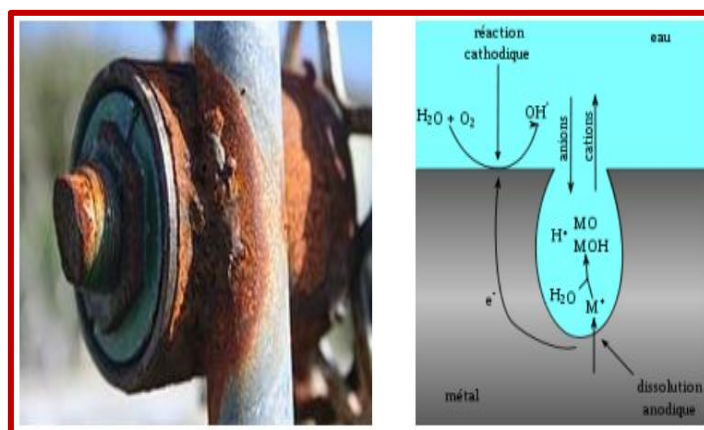
هو نوع من التآكل يحدث عندما يتعرض كامل سطح المعدن الملامس للمحلول للهجوم بنفس الطريقة، مما يؤدي إلى ذوبان موحد للسطح المعدني. يتطور هذا النوع من التآكل في البيئات الحامضية أو القلوية [6]. يحدث هذا التآكل بشكل متساوٍ على سطح المعدن بالكامل، ويتسبب في تقليل السمك أو فقدان الوزن لكل وحدة مساحة وزمن، الشكل 1.I.



الشكل 1.I. التآكل المنتظم [7].

2.3.I. التآكل الموضعي

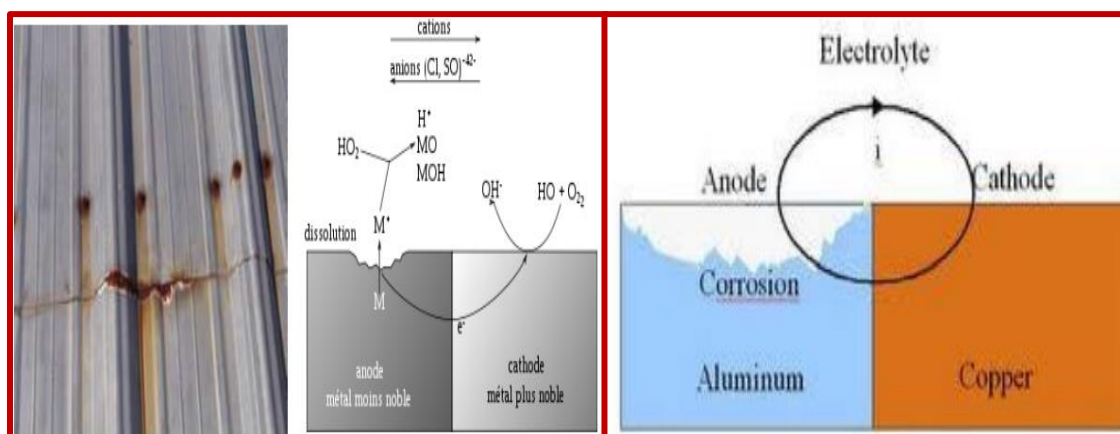
التآكل الموضعي يُعرّف على أنه هجوم يحدث في بيئة أنودية محددة على سطح المادة. في هذا النوع من التفاعل، يتم تمييز المناطق الأنودية والكاثودية بوضوح، كما هو موضح في الشكل 2.I.



الشكل 2.I. التآكل الموضعي [8].

3.3.I. التآكل الغلفاني

هو التآكل الذي يحدث بين مواد إلكترونية ناقلة أو نصف ناقلة مختلفة تكون في تماس مع بعضها البعض ومغمورة في نفس الوسط الإلكتروليتي [9]. الجزء الأقل نبلاً يعمل كأنود، بينما الجزء الأكثر نبلاً يكون الكاثود. إن نسبة المساحة بين الأنود والكاثود تلعب دوراً حيوياً في هذا التفاعل. كلما كان حجم الأنود أصغر، زادت سرعة الذوبان، الشكل 3.I.



الشكل 3.I. التآكل الغلفاني [10].

4.3.I. التآكل الشقي

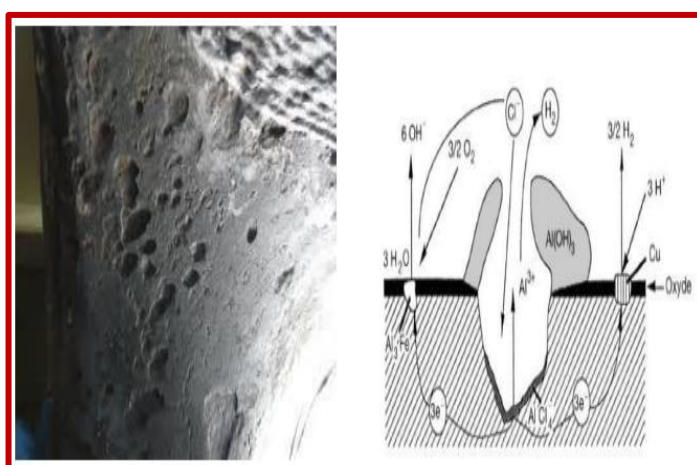
يحدث نتيجة لاختلاف في توفر الأوكسجين بين منطقتين مختلفتين في هيكل ما، مما يؤدي إلى تكوين خلية كهربائية كيميائية. هذا التفاوت في التهوية بين المناطق يسبب تفاعل تآكلي (هجوم) انتقائي على المعدن، ويُلاحظ بشكل خاص في الشقوق والمناطق الأخرى التي يصعب وصول الأوكسجين إليها، كما يظهر في الشكل 4.I.



الشكل 4.I. التآكل الشقي [11].

5.3.I. التآكل بالنقر

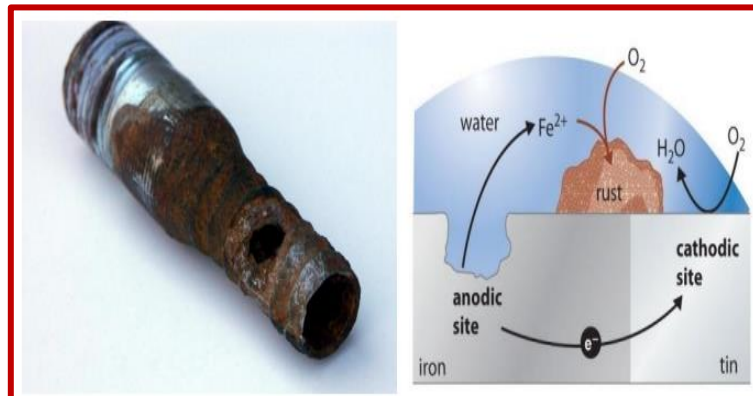
يحدث التآكل بالنقر نتيجة لتفاعل بعض الأنيونات، مثل الهالوجينات وخاصة الكلوريدات، مع المعادن التي تكون محمية بطبقة رقيقة من الأوكسيد. يؤدي هذا إلى تكوّن تجاويف صغيرة بقطر يتراوح بين بضعة عشرات من الميكرومترات. يمكن لهذه الحفر أن تتطور بسرعة، مما يؤدي في النهاية إلى اختراق كامل للسطح المعدني، الشكل 5.I. وهذا يجعل التآكل بالنقر من أخطر أنواع التآكل، نظرًا لصعوبة إصلاحه.



الشكل 5.I. التآكل بالنقر [12].

6.3.I. التآكل بالتعرية

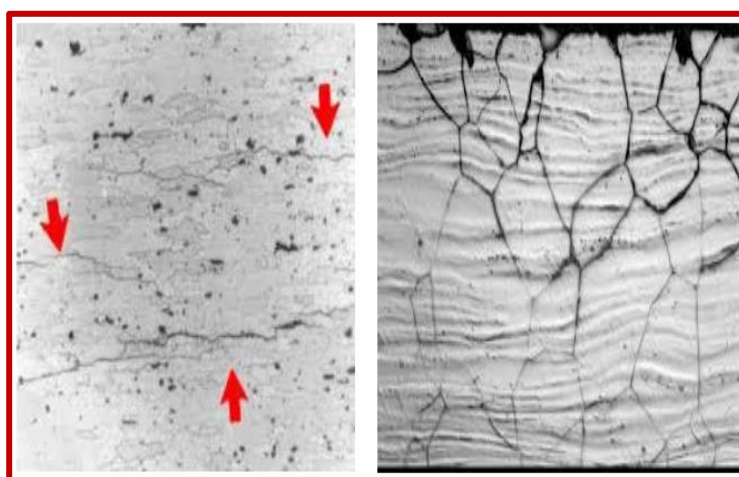
هو تسريع أو زيادة في معدل التدهور أو الهجوم على المعدن نتيجة للحركة النسبية بين السائل المسبب للتآكل و سطح المعدن، كما هو مبين في الشكل أدناه الشكل 6.I.



الشكل 6.I. التآكل بالتعرية [13].

7.3.I. التآكل بين الحبيبات

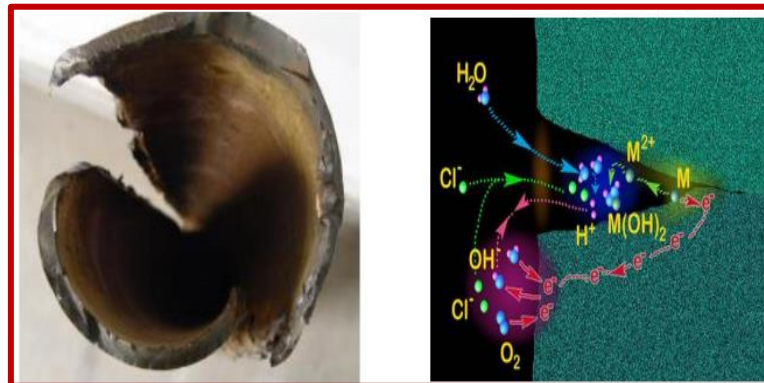
هو تآكل موضعي، يتم فيه تآكل مسار ضيق بشكل تفضيلي على طول حدود الحبيبات في المعدن. قد يكون لهذا النوع من التآكل تأثيرات شديدة على الخصائص الميكانيكية، مما يؤدي إلى فقدان المرونة، وفقاً لما يظهر في الشكل 7.I.



الشكل 7.I. التآكل بين الحبيبات [13].

8.3.I. تآكل الجهد

هو تشقق يحدث في المعدن نتيجة لتفاعل مشترك بين الإجهاد الميكانيكي وتفاعل كيميائي كهربائي. تتكون هذا العملية من مرحلتين متتاليتين، الأولى هي مرحلة التكوين (التهيئة)، والثانية هي مرحلة الانتشار. يعتمد هذا النوع من التآكل بشكل أساسي على شدة الإجهادات المطبقة، طبيعة المادة (التركيب الكيميائي والبنية)، حالة السطح، كذلك البيئة التآكلية ودرجة الحرارة، هذا التآكل موضح في الشكل 8.I.



الشكل 8.I. تآكل الجهد [14].

4.I. العوامل المؤثرة على ظاهرة التآكل

تعتمد آليات التآكل على مجموعة من العوامل المتعددة، والتي يمكن تصنيفها إلى أربع فئات أساسية الموضحة في الجدول 1.I:

الجدول 1.I. تأثير العوامل المختلفة على تآكل المعادن [15].

التصنيف	العوامل
طبيعة الوسط	- تركيز المادة المتفاعلة . - محتوى الأوكسجين، الشوائب والغازات الذائبة (H_2S ، NH_3 ، CO_2). - حموضة الوسط (pH)، الملوحة، المقاومة الكهربائية. - درجة الحرارة (T) والضغط (P). - وجود البكتيريا.
طبيعة المعدن	تركيب السبيكة.

• الشوائب في السبيكة. • المعالجات الحرارية والميكانيكية.	
• حالة السطح وعيوب التصنيع. • شكل القطع الهندسية. • الجهود الميكانيكية. • استخدام مثبتات التآكل. • طرق التجميع (الوصلات الجلفانية، اللحام، إلخ). • وجود طبقات من الأكاسيد السطحية، وجود قوة دافعة كهربائية خارجية.	ظروف الاستعمال
• الشيخوخة (التقادم الزمني). • الإجهادات الميكانيكية الداخلية أو الخارجية. • درجة الحرارة وآلية انتقال الأكسجين أو الغازات الذائبة. • تدهور أو تغير الطلاءات الواقية. • تكوّن رواسب سطحية (مثل الكالسيوم أو غيره).	تأثير الزمن

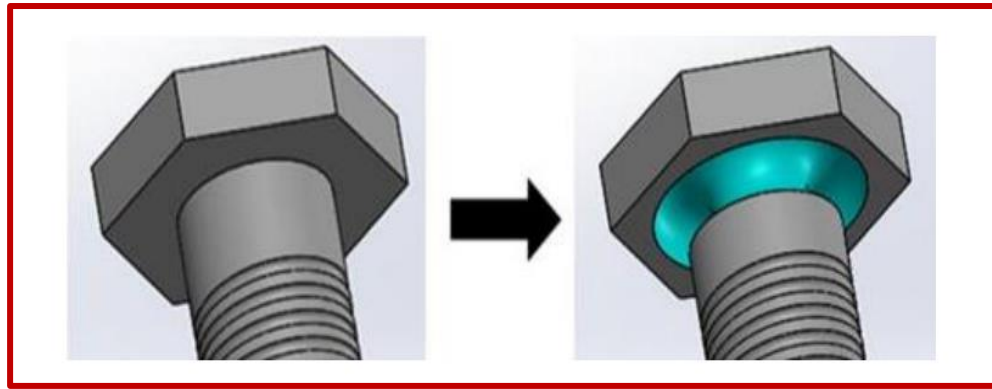
5.I. الحماية من تآكل المعادن

هي مجموعة من الطرق والتقنيات المستخدمة للحد من تلف المعادن نتيجة لتفاعلها مع البيئة المحيطة، من أبرز طرق الحماية:

1.5.I. التصميم الهندسي الملائم

يساهم اختيار شكل هندسي ملائم للمواد في الحد من خطر التآكل، لما له من تأثير مباشر على إطالة العمر الافتراضي للقطعة.

إن توزيع الإجهادات داخل القطعة يلعب دوراً مهماً في مدى قابليتها للتآكل الناتج عن الإجهاد. لذا، يُفضل تجنب التصميمات التي تحتوي على زوايا حادة أو أشكال معقدة، لأنها تُسبب تركّزاً كبيراً للإجهادات، مما يزيد من احتمالية حدوث التآكل، كما هو موضح في الشكل 9.I أدناه.



(B)

(A)

الشكل 9.I. مقارنة بين حالتين من الإجهاد الموضعي في البرغي وأثرها على التآكل تحت الإجهاد، حالة إجهاد مرتفع (A) حالة إجهاد منخفض (B) [16].

2.5.I. الاختيار المناسب للمواد

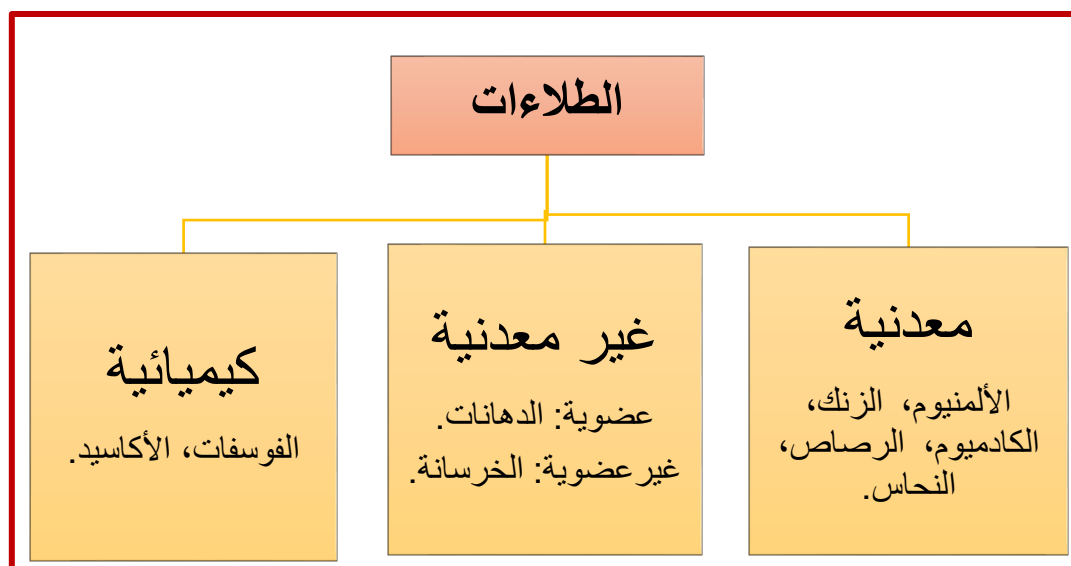
تُعد عملية اختيار المواد المناسبة من أكثر الطرق شيوعًا لمقاومة التآكل، بغض النظر عن نوعه أو شكله. ويتطلب هذا الاختيار الأخذ بعين الاعتبار عدة عوامل مهمة، منها:

- مجال الاستخدام.
- طبيعة ومستوى الإجهادات الميكانيكية والحرارية.
- المعالجات أو العمليات المطبقة على المادة.
- تكلفة المواد وتوفرها في السوق [16].

3.5.I. التغطية

تعتبر التغطية السطحية من الأساليب المتزايدة الاستخدام لتحسين خصائص السطح، حيث يتم تطبيق طبقة رقيقة تُسمى "الطلاء" تعمل كحاجز واقٍ بين المعدن والبيئة المؤثرة، مما يساهم في تقليل شدة التآكل بشكل عام. بالإضافة إلى ذلك، تساعد التغطية في زيادة صلابة المادة، وتوفير حماية ضد التآكل، وتحسين بعض الخصائص الفيزيائية الخاصة بالسطح.

ومع ذلك، نظرًا للعيوب المحتملة التي قد تحدث أثناء عملية التطبيق أو استخدام السبيكة، لا توفر هذه الطلاءات حماية مطلقة ودائمة. ولضمان فعاليتها، يجب أن يستوفي الطلاء عدة معايير أساسية، مثل: الالتصاق الجيد بالمعدن، مقاومة الصدمات، قدرة العزل الكهربائي الجيدة، وثبات تركيبته الكيميائية على المدى الطويل [16].



الشكل 10.I. أنواع الطلاءات الواقية.

4.5.I. الحماية المصعدية

تعتمد الحماية المصعدية على تقليل جهد التآكل للمعدن، بحيث تصبح سرعة التآكل بطيئة جداً أو شبه معدومة. يتم تحقيق ذلك عن طريق تزويد المعدن بإلكترونات إضافية، إما من مصدر كهربائي خارجي أو من خلال تفاعل كهروكيميائي داخل خلية كهربائية.

في بعض الحالات، يمكن إزالة الطبقة المتأكلة على سطح المعدن باستخدام طرق ميكانيكية أو عن طريق التفاعل مع أيونات مثل الكلوريد (Cl^-) والبروميد (Br^-)، حيث تتكوّن مركبات تذوب بسهولة وتساعد على تنظيف السطح.

تُستخدم هذه الطريقة بشكل واسع لحماية المنشآت المعدنية الكبيرة مثل المنصات البحرية، السفن، المصانع الكيميائية، وأنابيب المياه أو النفط المدفونة تحت الأرض [16].

5.5.I. الحماية المهبطية

في هذه الطريقة، يتم حماية المعدن من التآكل من خلال رفع جهده الكهربائي إلى مجال يُعرف بمنطقة "التخميل"، حيث يصبح المعدن أقل تفاعلاً مع الوسط المحيط. ويتم ذلك باستخدام تيار كهربائي مفروض أو من خلال تفاعل أكسدة.

رغم فعاليتها، فإن الحماية الأنودية أصعب في التطبيق من الحماية الكاثودية، ولا تناسب إلا الحالات التي يمكن فيها الوصول إلى مجال تخميل مستقر [16].

6.5.I. الحماية بالمثبطات

1.6.5.I. تعريف المثبط

يعرف ISO 8044 المثبط كالتالي: {مادة كيميائية تضاف إلى نظام التآكل بتركيز معين وفقاً لفعاليتها، مما يؤدي إلى تقليل سرعة التآكل دون التأثير بشكل كبير على تركيز أي مادة تآكلية موجودة في الوسط العدواني} [17].

بمعنى آخر، المثبط هو مادة كيميائية (قد تكون عضوية أو غير عضوية) تضاف بكميات قليلة إلى الوسط التآكلي (عادةً ما يكون سائلاً وأحياناً غازياً)، وتعمل على حماية المعدن من التآكل من خلال تشكيل طبقة عازلة عليه تحميه من التفاعل مع الوسط العدواني. هذه الطريقة تُعد من الأساليب الفعالة لمكافحة التآكل، حيث يتم التدخل من خلال الوسط نفسه بدلاً من معالجة المعدن بشكل مباشر (مثل الطلاءات أو الحماية الكاثودية) [18].

2.6.5.I. خصائص المثبطات

- يجب أن تتوفر في مثبط التآكل مجموعة من الخصائص الأساسية، وهي [19]:
- تقليل سرعة التآكل للمعدن دون التأثير على خصائصه الفيزيائية والكيميائية، وخاصة مقاومته الميكانيكية (مثل خطر الهشاشة الناتجة عن الهيدروجين في الوسط الحمضي).
- أن يكون مستقرًا كيميائيًا في وجود مكونات الوسط الأخرى، لا سيما المواد المؤكسدة.
- أن يتحمل درجات الحرارة المستخدمة دون أن يتحلل أو يفقد فعاليته.
- أن يكون فعالاً بتركيز منخفض.
- أن يكون غير سام ومتوافقاً مع معايير السلامة والبيئة.
- أن يكون منخفض التكلفة اقتصادياً.

3.6.5.I. تصنيف مثبطات التآكل

- توجد عدة طرق لتصنيف مثبطات التآكل، وذلك وفقاً لما يلي:
- طبيعتها: مثبطات عضوية أو غير عضوية (معدنية).
- آلية تأثيرها على التفاعلات الكهروكيميائية الجزئية: مثبطات أنودية، كاثودية، أو مختلطة.
- آلية التفاعل: مثل الامتزاز على سطح المعدن و/أو تكوين طبقة واقية.
- وسط عملها: بحسب التطبيقات المختلفة التي تُستخدم فيها هذه المثبطات.

1.3.6.5.I. حسب طبيعتها

• المثبطات العضوية

تعمل المثبطات العضوية على تقليل التآكل عن طريق تكوين طبقة حماية على سطح المعدن من خلال الامتزاز. يعتمد تأثيرها على خصائصها الكيميائية، هيكلها، وتركيزها. يتم اختيار العديد من هذه المثبطات من المنتجات الثانوية لصناعة النفط، حيث تحتوي على مراكز نشطة مثل النيتروجين (الأمينات، الأميدات) والأوكسجين (الكحولات، الكربوكسيلات) والكبريت والفوسفور. لكن أحد عيوبها هو عدم استقرارها عند درجات الحرارة العالية.

• المثبطات المعدنية (الغير عضوية)

تستخدم المثبطات المعدنية غالبًا في البيئات القلوية، حيث تؤثر منتجات تفككها (الأنيونات أو الكاتيونات) في تثبيط التآكل. الأنيونات المثبطة تشمل الكروماتات، الموليبدات، الفوسفات، بينما الكاتيونات مثل الكالسيوم والزنك تساهم أيضًا في التثبيط. ومع ذلك، فإن استخدام هذه المركبات في تراجع بسبب تأثيراتها البيئية السلبية [20-21].

2.3.6.5.I. حسب وسط عملها

• في الأوساط المائية: تُستخدم مثبطات التآكل في الأوساط المتعادلة بشكل رئيسي لحماية أنظمة التبريد ومعالجة المياه (مثل المياه الصحية، مياه العمليات الصناعية، ومياه الغلايات).

• في الأوساط العضوية: يتم استخدام كميات كبيرة من مثبطات التآكل في الوقود (البنزين) وزيوت تشحيم المحركات، وتحتوي هذه السوائل عادةً على دهانات مكونة غالبًا من أصباغ غير عضوية.

• في الأوساط الغازية: تُستخدم المثبطات الغازية عادةً في الحماية المؤقتة أثناء النقل أو التخزين لمجموعة متنوعة من المنتجات مثل مواد التغليف، الأدوات الدقيقة، المكونات الإلكترونية، والآلات

تشمل هذه المثبطات غالبًا مركبات عضوية ذات ضغط بخار مرتفع، بما في ذلك بعض الأمينات [22].

3.3.6.5.I. حسب آلية تأثيرها على التفاعلات الكهروكيميائية الجزئية

✓ المثبطات الكاثودية

تعمل المثبطات الكاثودية على تقليل كثافة التيار الكاثودي وتحريك جهد التآكل نحو القيم السالبة، كما هو موضح في الشكل 11.I (a) ويتم ذلك من خلال حجب المواقع الكاثودية

(وهي أماكن حدوث إرجاع الأكسجين في الوسط المتعادل، أو إرجاع أيونات الهيدروجين H^+ في الوسط الحمضي) [23].

ورغم أن هذه المثبطات لا توقف التفاعل التآكلي بالكامل، إلا أنها لا تؤدي إلى تآكل موضعي، حيث يحدث ترسيب للأملاح أو الهيدروكسيدات على هذه المواقع الكاثودية.

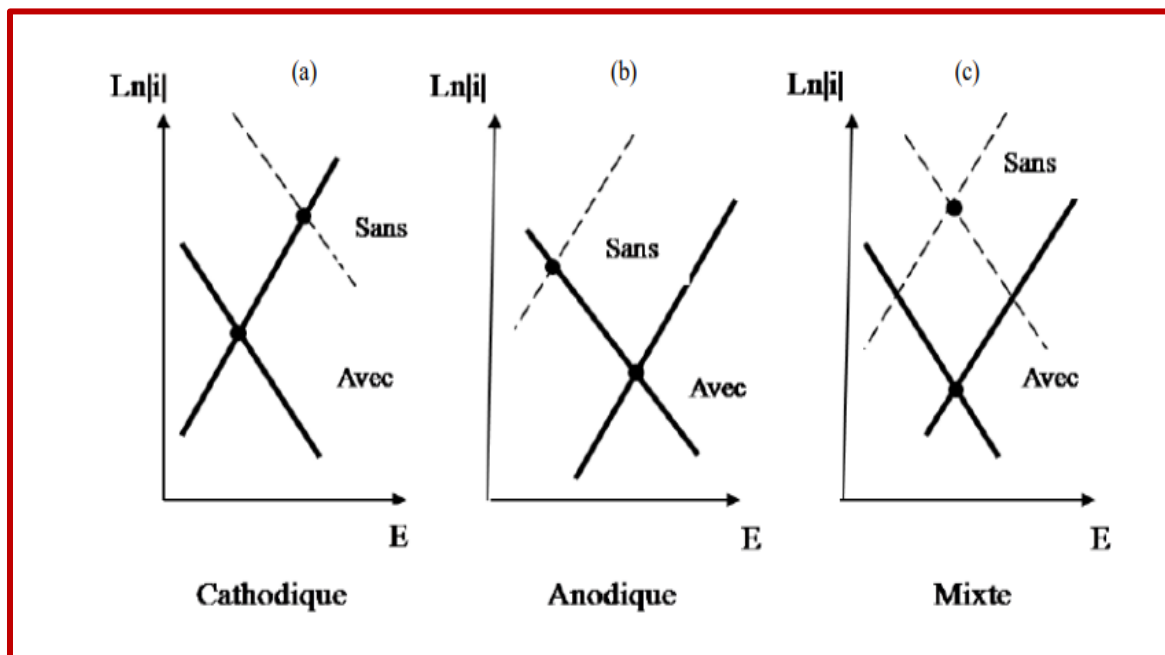
✓ المثبطات الأنودية

تتمثل آلية عملها في تقليل كثافة التيار الأنودي وتحريك جهد التآكل باتجاه القيم الموجبة الشكل 11.I (b) من خلال حجب المواقع الأنودية (أماكن حدوث تأكسد المعدن).

لكن، في حال تضرر الطبقة الواقية الناتجة عن التثبيط، قد يؤدي ذلك إلى زيادة موضعية في كثافة التيار على سطح المعدن، ما قد يتسبب في تآكل موضعي شديد.

✓ المثبطات المختلطة

تجمع هذه المثبطات بين خصائص المثبطات الأنودية والكاثودية الشكل 11.I (c)، حيث تعمل على تقليل سرعة التفاعلين الجزئيين (الأنودي والكاثودي) مع تغيير طفيف فقط في جهد التآكل.



الشكل 11.I. مخططات Evans تُظهر تغير جهد التآكل نتيجة وجود مثبط أنودي (a)،

مثبط كاثودي (b) ومثبط مختلط (c) [24].

I. 4.3.6.5. حسب آلية التفاعل

❖ التخميل

تشكل هذه المثبطات أغشية تخميل ثلاثية الأبعاد بين سطح المعدن وجزيئات المثبط، ويُطلق على هذا النوع من التثبيط أيضًا "التثبيط عند الواجهة البينية". وغالبًا ما تُدمج هذه الجزيئات في طبقات الحماية الحاجزة، حيث تُكوّن شبكات متجانسة وكثيفة تتميز بانخفاض المسامية وثبات جيد.

هناك نوعان من مثبطات التخميل:

➤ الأيونات المؤكسدة مثل CrO_4^{2-} ، والتي يمكنها تخميل الفولاذ حتى في غياب الأكسجين.
➤ الأيونات غير المؤكسدة مثل MoO_4^{2-} ، WO_4^{2-} ، PO_4^{3-} ، $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ، والتي تحتاج إلى وجود الأكسجين لتفعيل التفاعل الكاثودي عبر تعزيز امتصاص الأكسجين على سطح المعدن [25].

❖ بالترسيب

بعض مثبطات التآكل تتفاعل مع الأيونات أو المركبات العضوية الموجودة في الوسط المتآكل لتكوين أملاح أو معقدات عضوية. هذه المركبات تترسب على سطح المعدن، مُشكّلة طبقة واقية سطحية. تعمل هذه الطبقة على تقليل وصول العوامل المسببة للتآكل إلى سطح المعدن، كما أنها تعيق عملية الذوبان الأنودية للمعدن [26].

❖ بالامتزاز

الامتزاز هو ظاهرة سطحية شائعة، حيث إن كل سطح يتكوّن من ذرات لا تكون جميع روابطها الكيميائية مشبعة، مما يجعل هذا السطح ميالاً إلى جذب الذرات أو الجزيئات القريبة منه لسد هذا النقص [27].

ويمكن التمييز بين نوعين من الامتزاز:

(a) الامتزاز الفيزيائي

في حالة الامتزاز الفيزيائي، يتم تثبيت جزيئات المادة الممتزة على سطح المادة من خلال:

✓ قوى التشتت (Van der Waals)، وهي دائماً موجودة، لكنها لا تملك طاقة كافية لتوفير تثبيت قوي للمثبت على سطح المعدن.

✓ الروابط الهيدروجينية الناتجة عن وجود مجموعات الهيدروكسيد أو الأمين.

✓ القوى القطبية، الناتجة عن وجود مجال كهربائي (قوى كهروستاتيكية) [28].

يحدث الامتزاز الفيزيائي دون أي تغيير في البنية الجزيئية، كما أنه قابل للعكس بشكل تام، أي أن الجزيئات الممتزة يمكن إزالتها بسهولة إما عن طريق تقليل الضغط أو زيادة درجة الحرارة.

(b) الامتزاز الكيميائي

يعتمد على انتقال الإلكترونات بين المعدن والجزيء المثبت، مما يؤدي إلى تشكيل روابط كيميائية أكثر استقراراً نظراً لوجود طاقات ربط أعلى. في الغالب، يتم نقل الإلكترونات من الجزيء المانح إلى المعدن، لكن في بعض الحالات قد يكون المعدن هو المانح للإلكترونات والجزيء هو المستقبل [29].

الإلكترونات تأتي عادة من الأزواج غير المزدوجة في الجزيئات المثبطة مثل الأوكسجين (O)، النيتروجين (N)، الكبريت (S)، الفوسفور (P)، وهي ذرات تتميز بالكهروسلبية العالية. ويؤدي الامتزاز الكيميائي إلى تغيير كبير في توزيع الشحنات الإلكترونية للجزيئات الممتزة.

الامتزاز الكيميائي عملية غير قابلة للعكس ومحددة لكل معدن، ويعتمد على درجة الحرارة ويحتاج إلى طاقة تنشيط مرتفعة لتنفيذها [30].

7.I. نتائج دراسات سابقة

✚ أثبتت الدراسة التي أجراها Karamniaa و Yousefpoura فعالية مستخلص قشور الرمان كمثبت لتآكل سبيكة الألومنيوم 1050 في وسط حمضي من حمض النيتريك، وذلك باستخدام تقنيات متعددة شملت قياس فقدان الوزن، التحليل الكهروكيميائي مثل منحنيات Tafel والممانعة الكهروكيميائية، المجهر الإلكتروني الماسح، المجهر الذري للقوة، بالإضافة إلى التحاليل الطيفية، توصل الباحثان إلى أن المستخلص يحتوي على مركبات عضوية فعالة تسهم في عملية الامتزاز على سطح المعدن، وأن فعالية التنشيط تزداد مع تركيز المثبت، باتباعه نموذج Langmuir، مما يؤكد أنه مثبت من النوع المختلط [31].

أظهرت الدراسة التي أجراها د. أيمن المصري [32] أن مستخلص قشور الرمان يمتلك قدرة على تثبيط تآكل الحديد في حمض الكبريت عند تركيزات مختلفة $M(0.2, 0.5, 1)$ ، وذلك باستخدام منحنيات Tafel وتقنية الممانعة الكهروكيميائية (EIS)، إلى جانب دراسة تأثير درجات حرارة مختلفة $^{\circ}C(25, 34, 45, 55)$ أثبتت النتائج أن كفاءة التثبيط ترتفع بزيادة تركيز المستخلص ودرجة الحرارة، ويُعزى هذا التأثير إلى حدوث امتزاز كيميائي ضعيف يساهم في تقليل معدل التآكل.

كما أثبتت Gudić وزملاؤه أن أنواعًا مختلفة من العسل الطبيعي يمكن أن تُستخدم كمثبطات فعالة لتآكل سبيكة الألومنيوم AA 5052 في محلول NaCl بتركيز $0.5 M$ ، أظهرت الدراسة أن العسل يقلل من معدل التآكل بتكوين طبقة واقية ثلاثية الأبعاد على سطح السبيكة، تعمل كحاجز مادي بين المعدن والوسط العدواني. وقد تبين أن عسل البلوط هو الأكثر كفاءة، بنسبة تثبيط تصل إلى 86% عند تركيز 1200 جزء في المليون. كما بينت الدراسة أن الامتزاز يتبع نموذج Langmuir، وأن نوع الامتزاز فيزيائي بناءً على قيم طاقة الامتزاز المحسوبة [33].

في هذه الدراسة، تم تقييم فعالية مستخلص أوراق نبات *Prosopis juliflora* كمثبط لتآكل الفولاذ اللين في محلول حمض الكبريتيك (H_2SO_4) أظهرت النتائج أن فعالية التثبيط تزداد مع زيادة تركيز المستخلص، حيث بلغت أعلى فعالية عند تركيز $1.0 g/l$ ودرجة حرارة $303 K$. ومع ذلك، لوحظ أن فعالية التثبيط تقل مع ارتفاع درجة الحرارة، مما يشير إلى أن الامتزاز هو عملية فيزيائية، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) كشف عن وجود مجموعات وظيفية مثل: O-H، COOH، N-H، N=O، و C-O في المستخلص، والتي تساهم في عملية الامتزاز. كما أظهر تحليل المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) أن المستخلص يشكل طبقة واقية على سطح الفولاذ، مما يقلل من التآكل، كما كان أنتالبي التنشيط (ΔH^0_{ads}) موجب مما يدل على أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة [34].

تم تقييم فعالية مستخلص قشور الرمان كمثبط لتآكل النحاس الأصفر في محلول HCl بتركيز $2M$ أظهرت النتائج أن طاقة التنشيط (E_a) في وجود المثبط كانت أعلى مقارنةً بالقيمة بدون المثبط، الأنتالبي (ΔH^0_{ads}) موجبة، مما يدل على أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة. أما الانتروبي (ΔS^0_{ads}) فكانت سالبة، مما يشير إلى أن عملية الامتزاز تتم بترتيب منخفض للجزيئات على سطح المعدن [35].

أجرت غالم أميرة (2023) دراسة حول تأثير مستخلص الثوم كمثبط طبيعي لتآكل سبيكة الألمنيوم Al-5%Mg في وسط حمضي (HCl). تم تحضير مستخلص الثوم بطريقتين: التسخين والإذابة في الإيثانول، أظهرت النتائج أن المستخلص المحضر بالإيثانول يوفر حماية أفضل ضد التآكل،

حيث يتبع امتزازه على سطح السبيكة نموذج Langmuir. كما تبين أن فعالية التثبيط تزداد مع زيادة تركيز المثبط، بينما تقل مع زيادة مدة الغمر ودرجة الحرارة. وأظهرت العينات المعالجة حرارياً مقاومة أعلى للتآكل مقارنة بغير المعالجة، مما يشير إلى أهمية المعالجة الحرارية في تعزيز مقاومة السبيكة للتآكل [36].

المراجع بالعربية

- [32] د. أيمن المصري. "التثبيط الأخضر لتآكل معدن الحديد في حمض الكبريت بمستخلص قشر الرمان بالماء." مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية 34.1 (2018).
- [36] غالم، أ. دراسة سبائك Al-5%mass.Mg المعالجة وغير المعالجة حراريًا في وسط حمضي (HCl) بوجود مثبط طبيعي: الثوم. مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر - بسكرة، 2023.

المراجع باللاتينية

- [1] Boukhatem, Asma. Contribution à l'étude des propriétés anti-oxydatives et de l'efficacité anticorrosive sur l'acier API 5L X52 d'une prodigiosine d'une souche de Serratia marcescens. Diss. EL HAMEUR, 2016.
- [2] Mehala, Sofiane. Effet du traitement thermique sur le comportement à la corrosion et la microstructure de l'alliage AA2024 soudé par l'alliage AA5554. Diss. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2014.
- [3] Bensabra, Dr Hakim. "Cours de corrosion et protection des métaux." Université de JIJEL (2016): 3-4.
- [4] BADSI, Fatima Zohra, Fayza BENCHIBANE, and Hanane CHAKER. Etude de l'effet inhibiteur des nanomatériaux sur la corrosion d'un acier. Diss. 2021.
- [5] Brasher, Dora M., and A. D. Mercer. "Comparative study of factors influencing the action of corrosion inhibitors for mild steel in neutral solution: I. Sodium benzoate." British Corrosion Journal 3.3 (1968): 120-129.
- [6] Kherraf, S. "comportement électrochimique de l'acier A 105 différents milieux influence de quelques inhibiteur, mémoire de magister, université de Skikda." (2008).
- [7] Lagrenee, M., et al. "Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3, 5-bis (4-methylthiophenyl)-4H-1, 2, 4-triazole on mild steel corrosion in acidic media." Corrosion Science 44.3 (2002): 573-588.
- [8] Hireche, Basma, and Hadjer Ferhat. Étude de l'effet inhibiteur des huiles essentielles de Cypres (Cupressus sempervirens L.) sur la corrosion de l'acier X70 (sans et avec soudure). Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2019.

- [9] Schneider, M., et al. "Galvanic corrosion of metal/ceramic coupling." *Corrosion science* 80 (2014): 191-196.
- [10] Nouidji, Fatma Zohra, and Nihed Djaber. Inhibition anticorrosion d'acier revêtu par couche mince d'oxyde de zinc ZnO. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2020.
- [11] Sathiyathan, R., et al. "Corrosion inhibition of mild steel by ethanolic extracts of *Ricinus communis* leaves." (2005).
- [12] Hosseini, M. G., M. Ehteshamzadeh, and T. Shahrabi. "Protection of mild steel corrosion with Schiff bases in 0.5 M H₂SO₄ solution." *Electrochimica acta* 52.11 (2007): 3680-3685.
- [13] Yadla, Satya Vani, et al. "A review on corrosion of metals and protection." *International Journal of Engineering Science & Advanced Technology* 2.3 (2012): 637-644.
- [14] Abir, H. E. M. E. I. R. Inhibition de corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique (0,5 M HCl) par un extrait aqueux de peel grenade. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2018.
- [15] CLINTON, Chinogurei. "Propriétés inhibitrices de l'huile de cade sur la corrosion de l'aluminium." Université Badji Mokhtar Annaba, Master (2018).
- [16] Boukamp, Bernard A. "A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems." *Solid state ionics* 20.1 (1986): 31-44.
- [17] Laggoun, Zoulikha. Évaluation de l'activité inhibitrice de corrosion d'une série de dérivés azolés: Approche théorique DFT. Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2021.
- [18] Audisio, Sylvain, and Gérard Béranger. *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*. EPFL Press, 2010.
- [19] BÉRANGER, Gérard, and Jean-Louis CROLET. *Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages*. Ed. Techniques Ingénieur, 1998.

- [20] Abderrahim, Karima, Sihem Abderrahmane, and JEAN PIERRE MILLET. "Inhibition of copper corrosion by ethanolamine in 100 ppm NaCl." (2016): 89-98.
<https://doi.org/10.30492/ijcce.2016.23591>
- [21] Zhang, H. H., Y. Chen, and Z. Zhang. "Comparative studies of two benzaldehyde thiosemicarbazone derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1.0 M HCl." *Results in Physics* 11 (2018): 554-563.
- [22] Jeeva, Mani, et al. "Interactions and inhibition effect of urea-derived Mannich bases on a mild steel surface in HCl." *The Journal of Physical Chemistry C* 119.38 (2015): 22025-22043.
- [23] Muthukrishnan, P., et al. "Stigmasterol extracted from *Ficus hispida* leaves as a green inhibitor for the mild steel corrosion in 1 M HCl solution." *Arabian Journal of Chemistry* 12.8 (2019): 3345-3356.
- [24] Patel, N. S., et al. "Mild steel corrosion inhibition by various plant extracts in 0.5 M sulphuric acid." *International journal of electrochemical science* 8.2 (2013): 2635-2655.
- [25] Kelland, Malcolm A. *Production chemicals for the oil and gas industry*. CRC press, 2016.
- [26] BRANKO, N. POPOV. *Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems*. ELSEVIER-HEALTH SCIENCE, 2024.
- [27] Mansfeld, F., M. W. Kendig, and W. J. Lorenz. "Corrosion inhibition in neutral, aerated media." *Journal of the Electrochemical Society* 132.2 (1985): 290.
- [28] Sun, Lian-Ming, and Francis Meunier. "Adsorption: aspects théoriques." *Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau* 2.J2730 (2003).
- [29] McCafferty, Edward. *Introduction to corrosion science*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [30] Martinez, Sanja, and Ivica Štern. "Inhibitory mechanism of low-carbon steel corrosion by mimosa tannin in sulphuric acid solutions." *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001): 973-978.
- [31] Karamnia, Erfan, and Mardali Yousefpour. "A Study of Pomegranate Peel Extract Effect on Corrosion Inhibition Performance on Aluminum in HNO₃ Solution." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 694, 2024, p. 134080.

- [33] Gudić, Senka, et al. "Corrosion inhibition of AA 5052 aluminium alloy in NaCl solution by different types of honey." *International journal of electrochemical science* 11.2 (2016): 998-1011.
- [34] Minjibir, Safiyya Abubakar, and Magaji Ladan. "Corrosion Inhibition Potential of Prosopis Juliflora Leaves Extract on Mild Steel in H₂SO₄ Solutions." *Advanced Journal of Chemistry Section A* 6.3 (2023): 311-323.
- [35] Salman, T. A., et al. "Pomegranate peel extract as green corrosion inhibitor for α -brass in 2M HCl solution." *Journal of Materials Science and Surface Engineering* 5 (2017): 597-601.

الفصل الثاني

الحرق والأجهزة

المستعملة

تمهيد

يهدف هذا الفصل إلى عرض الأجهزة المستعملة والطرق التجريبية المعتمدة في عملية تحضير العينات المدروسة والمحاليل المستعملة في إطار هذه الدراسة. تم الاعتماد على تقنية فقدان الكتلة لتقييم فعالية المثبط، بالإضافة إلى استخدام المجهر الضوئي وانعراج الأشعة السينية (DRX) لتحليل سطح العينات والتحقق من نتائج التآكل.

1.II. أساس اختيار قشور الرمان كمثبط

تم اختيار قشور الرمان كمثبط طبيعي للتآكل نظراً لغناها بالمركبات العضوية النشطة بيولوجياً، مثل: أحماض عضوية، مركبات فينولية ومجموعات وظيفية فعالة مثل الهيدروكسيل (O-H) والكربونيل (C=O)، بالإضافة إلى مركبات ذات خصائص مضادة للأكسدة، تُساهم هذه المجموعات في الامتزاز على سطح المعدن وتكوين طبقة واقية تقلل من تفاعل المعدن مع الوسط الحمضي، مما يُقلل من معدل التآكل [2-1].

2.II. الأجهزة المستعملة

- جهاز تلميع ميكانيكي، أوراق كاشطة.
- قدم قنوية.
- ميزان إلكتروني دقيق بحساسية (0.0001 غرام) FA2004B
- جهاز انعراج الأشعة السينية (DRX).
- مجهر ضوئي.
- جهاز التحليل الطيفي FTIR.

3.II. تحضير العينات

1.3.II. العينات المدروسة

تم في هذا العمل اعتماد سبيكة ألومنيوم من نوع 6060، تنتمي إلى سلسلة 6000 (Al-Mg-Si)، المعروفة بقابليتها للمعالجة الحرارية، توازن خصائصها الميكانيكية ومقاومتها الجيدة للتآكل. تستخدم على نطاق واسع في التطبيقات المعمارية والصناعية بفضل قابليتها العالية للتشكيل واللحام، إلى جانب خفة وزنها، يبين الجدول 1.II التركيب الكيميائي النموذجي لهذه السبيكة:

الجدول 1.II. التركيب الكيميائي الوزني لسبيكة ألومنيوم 6060.

العنصر	Si	Mg	Fe	Cu	Mn	Cr	Zn	Ti	Al
الوزن %	0.30- 0.60	0.35- 0.60	0.10- 0.30	0.10	0.10	0.05	0.15	0.10	المتبقي

2.3.II. قطع العينات

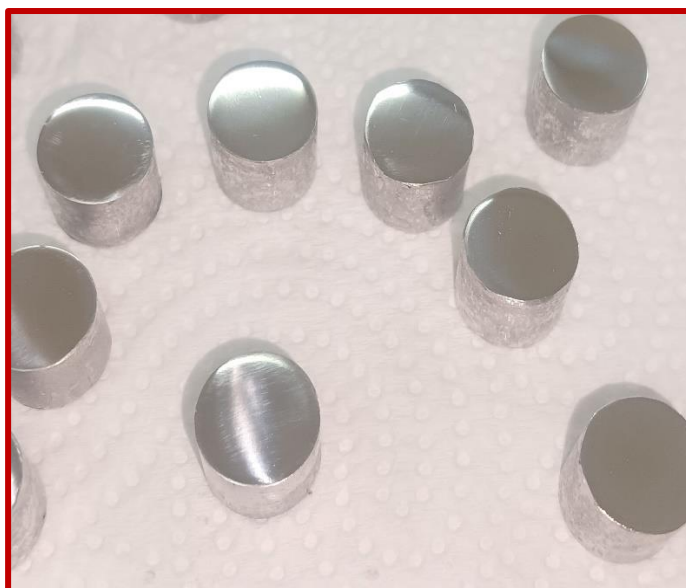
تم قطع عينات من هذه السبيكة على شكل أسطواني بسمك يتراوح بين 1.5 cm و 1.2 cm بواسطة منشار كهربائي في وجود الماء حتى نضمن عدم تغير في البنية المجهرية للسبيكة.

3.3.II. عملية الصقل الميكانيكي

تم صقل العينات باستخدام آلة الصقل الميكانيكي المبينة في الشكل 1.II تحت تدفق مستمر للماء، بالاعتماد على أوراق كاشطة بدرجات خشونة متتالية: 1200-1000-800-600-400-240، حتى الحصول على سطح لامع. بعد كل مرحلة، تم تنظيف العينات بالماء المقطر ثم الإيثانول، وتجفيفها بمجفف الشعر وحفظها في علبة.



الشكل 1.II. الصقل الميكانيكي للعينات.



الشكل 2.II. العينات بعد عملية الصقل الميكانيكي.

4.II. تحضير المحاليل

1.4.II. تحضير محلول حمض HCl

تم تحضير محلول حمض HCl بمولارية 1M انطلاقاً من حمض HCl كثافته 37%.



الشكل 3.II. المحلول الحمضي.

2.4.II. تحضير مستخلص قشور الرمان (مستخلص المثبط) الشكل 4.II

- ❖ جمع قشور الرمان وتنقيتها من الشوائب والأجزاء الميتة.
- ❖ نتركها تجف بوضعها لمدة 3 أسابيع في الظل.
- ❖ تطحن جيدا بواسطة الخلاط الكهربائي للحصول على مسحوق ناعم.
- ❖ التصفية بواسطة قطعة قماش.
- ❖ يوزن 35g من مسحوق قشور الرمان بالميزان الالكتروني الشكل 7.II.
- ❖ توضع في 300 ml من الماء المقطر و 150 ml من الإيثانول.
- ❖ يُرج المحلول مع التسخين عند درجة حرارة 60°C لمدة 3 ساعات.
- ❖ يُترك المحلول ليبرد لمدة 24 ساعة.
- ❖ يُرشح المحلول باستخدام ورق الترشيح لإزالة جزيئات القشور.
- ❖ يُجفف المستخلص بوضعه في فرن كهربائي حراري الشكل 5.II.
- ❖ بعد إخراجه من الفرن، يُطحن المستخلص.
- ❖ تم تحضير تراكيز المثبط المطلوبة من المسحوق المجفف.



الشكل 4.II. مخطط يُوضح خطوات العمل.



الشكل 5.II. الفرن الكهربائي الحراري.

5.II. تقنية دراسة سرعة التآكل

1.5.II. تقنية الكتلة الضائعة

تُعد هذه الطريقة من الطرق البسيطة وسهلة التنفيذ، إذ لا تتطلب تجهيزات معقدة وكبيرة، تحدد معدل التآكل بشكل مباشر، تعتمد على قياس الفرق في وزن العينة قبل وبعد غمرها في الوسط التآكلي.

2.5.II. معدل التآكل

يعرف معدل التآكل بأنه مقدار الكتلة التي يفقدها المعدن من سطحه، بالنسبة لوحدة المساحة وخلال مدة زمنية محددة، يعبر عنه بالعلاقة (II.1) [3].

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \dots \dots \dots (II.1)$$

V_{corr} : سرعة التآكل ($g/cm^2 \cdot h$).

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

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

m_i : وزن العينة قبل الغمر (g).

m_f : وزن العينة بعد الغمر (g).

S: مساحة السطح المغمور (cm^2).

t: زمن الغمر (h).

الكفاءة التثبيطية تستخدم لمعرفة مدى فعالية المثبط في تقليل التآكل، يعبر عنها بالنسبة المئوية، تحسب بالعلاقة (II.3):

$$E\% = \frac{V_0 - V}{V_0} \times 100 \dots \dots \dots (II.3)$$

V_0 : معدل التآكل في غياب المثبط.

V : معدل التآكل في وجود المثبط.

E : كفاءة التثبيط.

6.II. طريقة العمل

1.6.II. في غياب المثبط

نزن العينة ونقيس أبعادها بالقدم القنوية الرقمية الشكل 6.II ونحسب مساحتها قبل غمرها في المحلول الحمضي مع تغطية الأجزاء غير المرغوب في تعرضها للهجوم العدواني بعازل، ثم يتم غمسها في 40 ml من المحلول الحمضي، بعد مدة زمنية معينة يتم إخراج العينة من المحلول، تنظف بفرشاة لتفادي الشوائب وتغسل بالماء المقطر، نغم بتجفيفها ثم وزنها مرة ثانية لتحديد مقدار الخسارة في الكتلة.



الشكل 6.II. قياس الأبعاد بالقدم القنوية الرقمية.



الشكل II.7. صورة فوتوغرافية لميزان الكتروني.

II.2.6. في وجود المثبط

نكرر نفس العملية السابقة مع إضافة المثبط إلى الوسط بتركيزات مختلفة.

II.3.6. في وجود المثبط بتغيير درجة الحرارة

تم وضع العينات في حمض كلور الماء وبوجود المثبط بتركيز (g/l) 0.250 فوق مسخن حراري بدرجة حرارة 30°C ثم بدرجة حرارة 40°C و 60°C ، وهذا بغرض معرفة مدى فعالية هذا المثبط مع درجة الحرارة.



الشكل II.8. دراسة تأثير درجة الحرارة على تآكل العينات في وجود المثبط.

7.II. تقنيات التحليل

1.7.II. انعراج الأشعة السينية DRX

من أجل تحليل البنية الدقيقة للطبقات الواقية على المستوى الذري (دراسة التركيب البلوري، وانتظام الذرات، والتفاعلات بين المثبط و سطح المعدن بهدف فهم آلية الامتزاز وتكوّن الطبقة الحامية بشكل دقيق)، من الضروري استخدام تقنية انعراج الأشعة السينية باستعمال الجهاز الموضح في الشكل 9.II.

تعتمد هذه التقنية على ظاهرة الانتشار المتماثل والمرن، والتي تحدث عندما تتفاعل الأشعة السينية (موجات كهرومغناطيسية) مع المادة.

تتداخل الأشعة المنتشرة من الذرات المختلفة فيما بينها، مما يؤدي إلى توليد شعاع منعكس، وتكون خصائص هذا الشعاع مرتبطة بشكل مباشر بالبنية البلورية للمادة.

يُوصف اتجاه الشعاع المنعكس بواسطة قانون Bragg:

$$2d \sin \theta = n \lambda \dots\dots\dots (II.4)$$

حيث:

- ❖ λ : طول موجة الشعاع السيني الساقط.
 - ❖ d : المسافة الفاصلة بين مستويين ذريين.
 - ❖ θ : زاوية السقوط (الزاوية بين الشعاع الساقط ومستوي الطبقة البلورية).
 - ❖ n : عدد صحيح يحدد درجة الانعراج.
- تتميّز الأشعة السينية بقدرتها على اختراق المواد والتشتت بواسطة الذرات. تُستخدم هذه التقنية لتحديد المسافات بين الذرية وترتيب الذرات داخل الشبكات البلورية.



الشكل 9.II. جهاز انعراج الأشعة السينية.

2.7.II. المجهر الضوئي

تمت ملاحظة سطح العينات المصقولة قبل وبعد الغمر في المحلول الحمضي بوجود المثبط وغيابه باستخدام المجهر الضوئي الشكل 10.II، حيث يسمح هذا المجهر وفقاً للتكبير المستخدم، دراسة البنية المجهرية للمعدن، والكشف عن العيوب البنيوية مثل الفجوات والشقوق [4].



الشكل 10.II. المجهر الضوئي.

8.II. مطيافية الأشعة تحت الحمراء

يُستخدم لتحليل المواد من خلال دراسة كيفية امتصاصها للأشعة تحت الحمراء، ما يعطي معلومات عن الروابط الكيميائية والمجموعات الوظيفية الموجودة في المركبات الكيميائية باستخدام الجهاز الذي يظهر في الشكل 11.II.

يعتمد مبدأ عمله على تسليط الأشعة تحت الحمراء على عينة ما، تمتص جزيئاتها أطوال موجية معينة، وتحدث اهتزازات داخل روابطها الكيميائية. كل مجموعة وظيفية لها نمط امتصاص مميز. يقوم الجهاز بتحليل هذه الأنماط وتحويل البيانات باستخدام تحويل Fourier للحصول على طيف يمكن تفسيره [5].

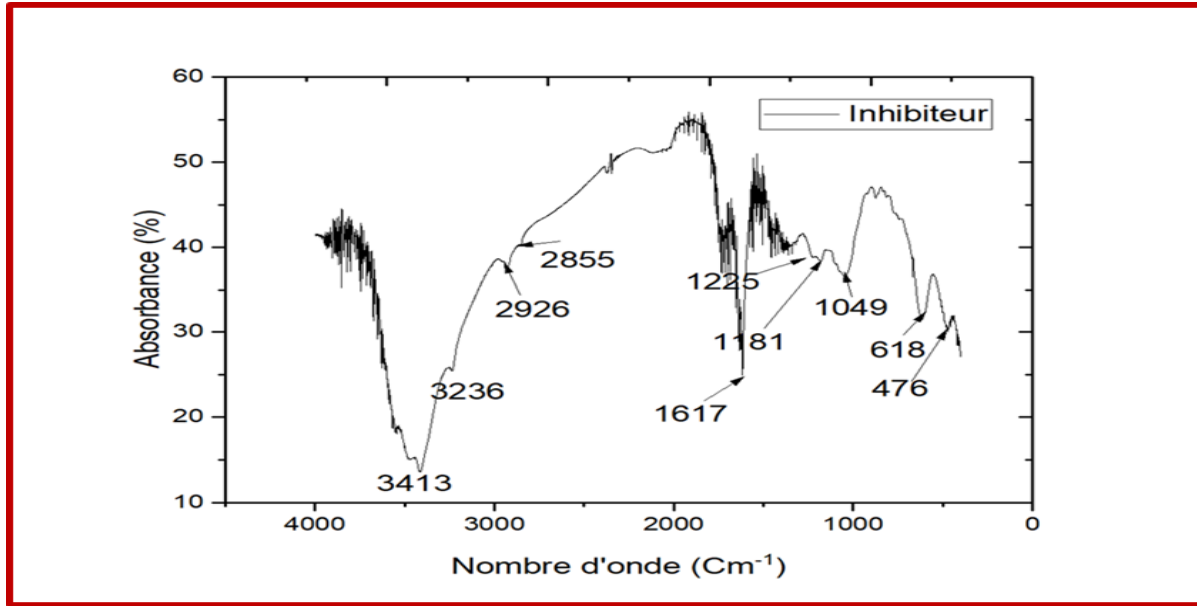


الشكل 11.II. جهاز التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء.

في تجربتنا تم استخدامه لتحليل مستخلص قشور الرمان وتحديد المركبات الفعالة باستخدام تقنية FTIR، ويعرض الجدول 2.II نطاقات الامتصاص المميزة.

يمثل الشكل 12.II الوظائف الفعالة المتواجدة في قشور الرمان المستعمل في بحثنا المتحصل عليه من مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) حيث يُبين وجود مجموعة الهيدروكسيل (O-H) عند الإزاحة 3413 cm^{-1} والتي تمثل أزواجًا إلكترونية حرة، كما تظهر قمم وظيفية فعالة مزدوجة عند 2926 cm^{-1} و 2855 cm^{-1} مسؤولة عن اهتزازات روابط C-H لمجموعتي الميثيل والميثيلين. هذه السلاسل الهيدروكربونية تشير إلى وجود مركبات عضوية أيدروفوبيك تساهم في تشكيل طبقة غير قطبية تعزل المعدن عن المحلول. ويُلاحظ كذلك وجود روابط C=C لمركبات فينولية عطرية عند 1617 cm^{-1} وروابط C-O عند 1049 cm^{-1} تعود إلى مركبات الفينولات أو كربوهيدرات سهلة الذوبان في الماء. كما أنها مركبات قطبية تساهم في تكوين طبقة واقية.

يمكن القول إن هذا المثبط، باحتوائه على هذه المجموعات الوظيفية، يُظهر فعالية تثبيطية ضد التآكل، وذلك من خلال امتزازه على سطح العينة مكونًا طبقة واقية تمنع التآكل.



الشكل 12.II. طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق مستخلص قشور الرمان.

الجدول 2.II. نتائج FTIR لمستخلص قشور الرمان [6].

Number	Wave Number (cm^{-1})	Bond
1	3379.05	-NH, O-H, =CH ₂ , C=C-O
2	2925.81	CH ₃ , CH ₂ , C-H
3	1731.96	C=O
4	1616.24	C=C
5	1508	CH ₃
6	1456.16	CH ₂
7	1338.51	C-N, C-O, C-H
8	1228.57	C-O, C-N
9	1056.92	C-O, C-H

المراجع بالعربية

- [3] غالم، أ. دراسة سبائك Al-5%mass.Mg المعالجة وغير المعالجة حراريًا في وسط حمضي (HCl) بوجود مثبط طبيعي: الثوم. مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر - بسكرة، 2023.

المراجع باللاتينية

- [1] Li, Yunfeng, et al. "Evaluation of antioxidant properties of pomegranate peel extract in comparison with pomegranate pulp extract." *Food chemistry* 96.2 (2006): 254-260.
- [2] Ashassi-Sorkhabi, H., B. Shaabani, and D. Seifzadeh. "Effect of some pyrimidinic Shciff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution." *Electrochimica acta* 50.16-17 (2005): 3446-3452.
- [4] LEVY, Robert, and Marcel SAURAT. "Contrôle des revêtements en production industrielle." *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques* M1680 (1985): M1680-1.
- [5] Smith, Brian C. *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. CRC press, 2011.
- [6] Karamnia, Erfan, and Mardali Yousefpour. "A Study of Pomegranate Peel Extract Effect on Corrosion Inhibition Performance on Aluminum in HNO₃ Solution." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 694, 2024, p. 134080.

الفصل الثالث

النتائج ومناقشتها

1.III. المقدمة

في هذا الفصل، سنقوم بمناقشة وشرح النتائج التي تم الحصول عليها من الدراسة التجريبية لعملية تثبيط تآكل سبيكة الألمنيوم 6060 باستخدام المستخلص المائي لقشور الرمان، وذلك تحت تأثير كل من التركيز، مدة الغمر ودرجة الحرارة، باستخدام طريقة فقدان الوزن.

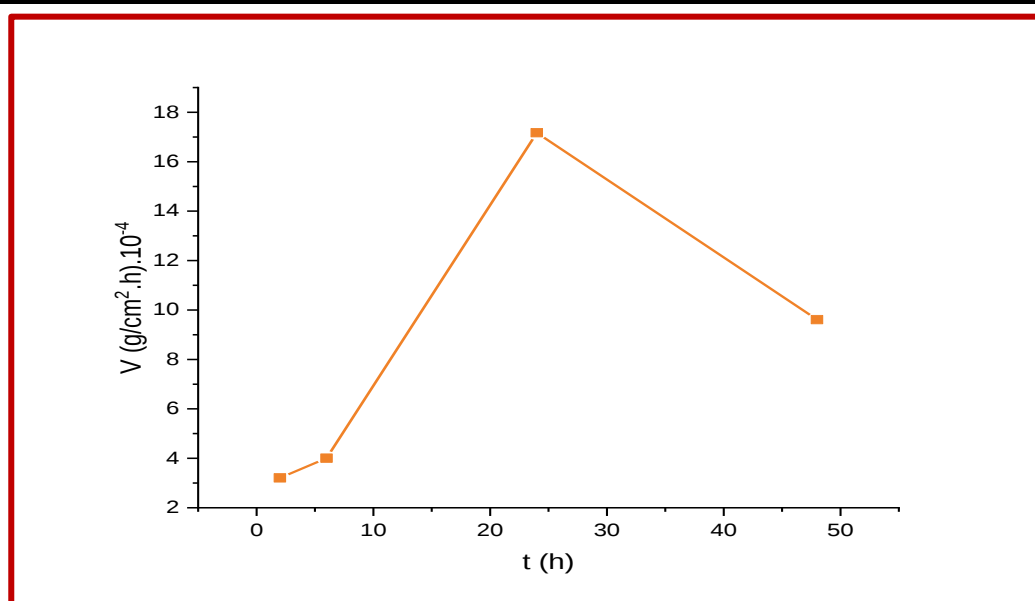
2.III. دراسة قياسات فقدان الوزن

1.2.III. تأثير زمن غمر العينات في محلول حمض HCl في غياب المثبط

قمنا بغمر العينات في المحلول الحمضي دون إضافة مثبط، خلال فترات زمنية مختلفة، وقد تم تسجيل النتائج المتحصل عليها وتقديمها في الجدول الآتي:

الجدول 1.III. نتائج تأثير زمن غمر العينات في محلول حمض 1M HCl في غياب المثبط.

t(h)	$\Delta m(g)$	$V_{corr} (g/cm^2 \cdot h) \cdot 10^{-4}$
2	0.0007	3.206
6	0.0027	4.0056
24	0.0453	17.1734
48	0.052	9.6108



الشكل 1.III. منحني تغيرات سرعة التآكل بدلالة زمن الغمر في غياب المثبط.

من خلال نتائج الجدول 1.III والمنحنى الممثل في الشكل 1.III، يتضح أن معدل التآكل يزداد تدريجياً مع زيادة مدة الغمر في الوسط الحمضي دون وجود مثبط، ليصل إلى أقصى قيمة له عند الزمن 24 ساعة. بعدها يُلاحظ انخفاض في سرعة التآكل عند الزمن 48 ساعة.

يرجع هذا السلوك إلى أن سطح المعدن يكون في البداية نشطاً كيميائياً، مما يجعله أكثر عرضة لتفاعل مباشر وسريع مع الوسط المؤكسد، وبالتالي ارتفاع سرعة التآكل. ومع استمرار التعرض، تبدأ نواتج التآكل بالتراكم على السطح، مكونة طبقة تغطية جزئية أو كلية تعيق وصول الوسط المؤكسد إلى سطح المعدن [1].

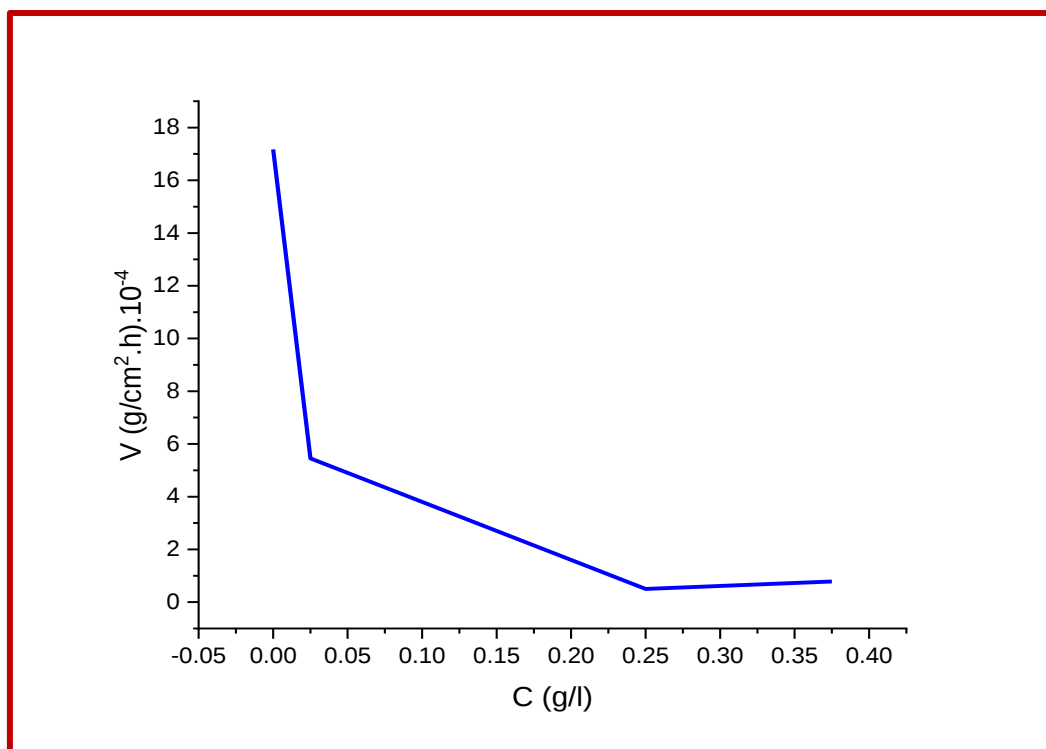
تُعرف هذه الظاهرة بظاهرة "الخمود"، حيث يؤدي تكوّن طبقة رقيقة من الأكسيد على سطح الألمنيوم، والتي تتشكل تلقائياً فور تعرض المعدن للوسط، إلى توفير حماية أولية مؤقتة تقلل من سرعة التآكل في المراحل الأولى. ومع مرور الوقت، تتعزز هذه الطبقة وتصبح أكثر تماسكاً، مما يساهم في تراجع النشاط التآكلي للمعدن عبر تقليل فعالية التفاعل بينه وبين الوسط، وبالتالي خفض معدل التآكل تدريجياً [2].

2.2.II. دراسة تأثير التركيز

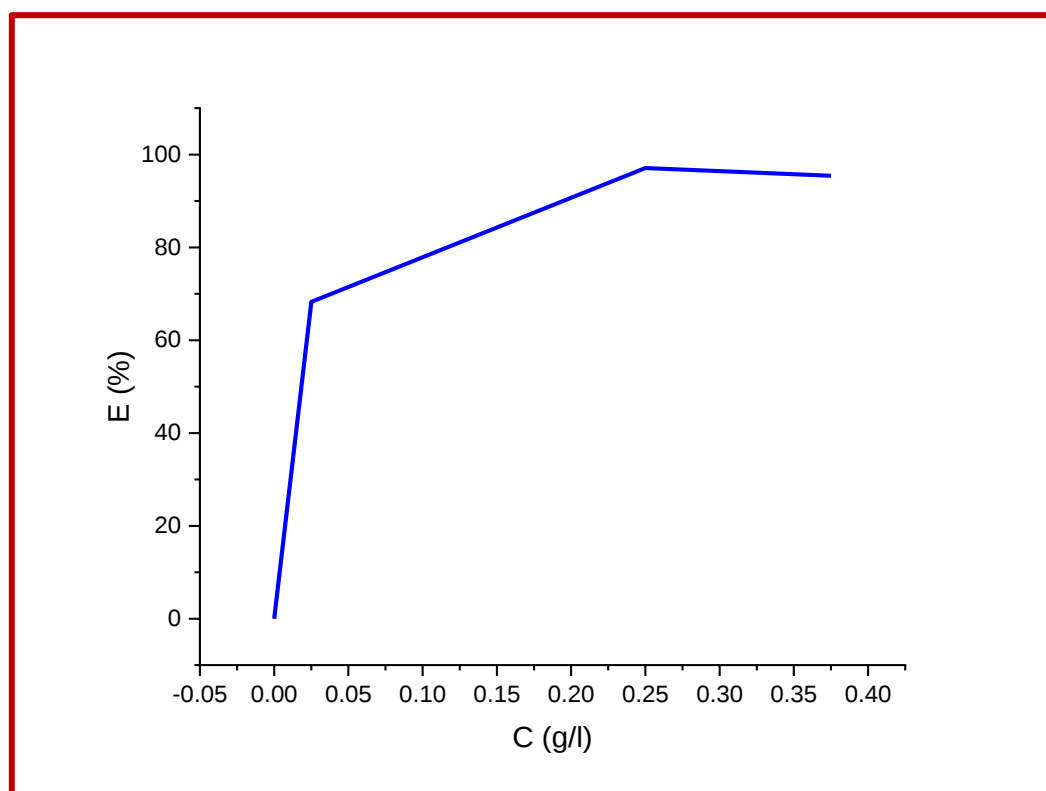
لدراسة هذا التأثير، قمنا بتغيير تركيز المثبط (مستخلص قشور الرمان) في وسط حمض 1M HCl وحساب كل من معدل التآكل وكفاءة التثبيط، لمدة غمر 24 ساعة، عند درجة حرارة الغرفة 23°C ، وكانت نتائجنا كما يلي:

الجدول 2.III. تغيرات معدل التآكل والكفاءة التثبيطية لسبيكة الألمنيوم 6060 في وسط حمض 1M HCl بوجود المثبط بتركيزات مختلفة.

C(g/l)	t(h)	$\Delta m(g)$	$V_{corr} (g/cm^2 \cdot h) \cdot 10^{-4}$	E %
0	24	0.0453	17.1734	/
0.025	24	0.0111	5.4514	68.26
0.250	24	0.0014	0.5008	97.08
0.375	24	0.0021	0.7841	95.43



الشكل 2.III. منحنى تغيرات سرعة التآكل بدلالة تركيز المثبط.



الشكل 3.III. منحنى تغير كفاءة التثبيط بدلالة تركيز المثبط.

يوضح المنحنى الشكل 2.III تغير معدل التآكل مع تغير تركيز المثبط، حيث تم تسجيل أعلى قيمة لمعدل التآكل في غياب المثبط، وبلغت $17.1734 \text{ (g/cm}^2\text{.h)} \cdot 10^{-4}$ عند إضافة المثبط، بدأ معدل التآكل في الانخفاض، حيث أظهر المثبط فعالية متوسطة عند التراكيز المنخفضة. فعلى سبيل المثال، بلغ معدل التآكل $5.4514 \text{ (g/cm}^2\text{.h)} \cdot 10^{-4}$ عند التركيز 0.025 (g/l) واستمر في الانخفاض ليصل إلى $0.7841 \text{ (g/cm}^2\text{.h)} \cdot 10^{-4}$ عند التركيز 0.375 (g/l) .

أما المنحنى الشكل 3.III فيبين تطور كفاءة التثبيط مع زيادة تركيز المثبط، حيث لوحظ وجود علاقة طردية بين التركيز وكفاءة التثبيط، حيث سجلت كفاءة 68.26% عند التركيز 0.025 (g/l) ، وتستمر في الارتفاع لتصل إلى أعلى كفاءة 97.08% و 95.43% عند التركيزين 0.250 (g/l) و 0.375 (g/l) .

يمكن تفسير هذا السلوك بوجود علاقة عكسية بين معدل التآكل وتركيز المثبط إلى تشكل طبقة واقية على سطح المعدن نتيجة امتزاز جزيئات المثبط، مما يؤدي إلى إبطاء عملية التآكل. في بداية التفاعل، تكون فعالية المثبط محدودة بسبب عدوانية الوسط، مما يؤدي إلى ارتفاع معدل التآكل، لكن مع مرور الوقت وارتفاع التركيز، يزداد الامتزاز وتتشكل طبقة حماية فعالة تقلل التفاعل بين المعدن والوسط المتآكل.

يرتبط التحسن في كفاءة التثبيط بزيادة امتزاز جزيئات المثبط على سطح السبيكة، وهو ما ينتج عنه تغطية للمواقع النشطة. يحدث هذا الامتزاز لأن المثبط يحتوي على مراكز فعالة تحتوي على ذرات مثل الأكسجين والنيتروجين، قادرة على التفاعل مع سطح المعدن لاحتوائه على ذرات غير مكتملة الروابط [3].

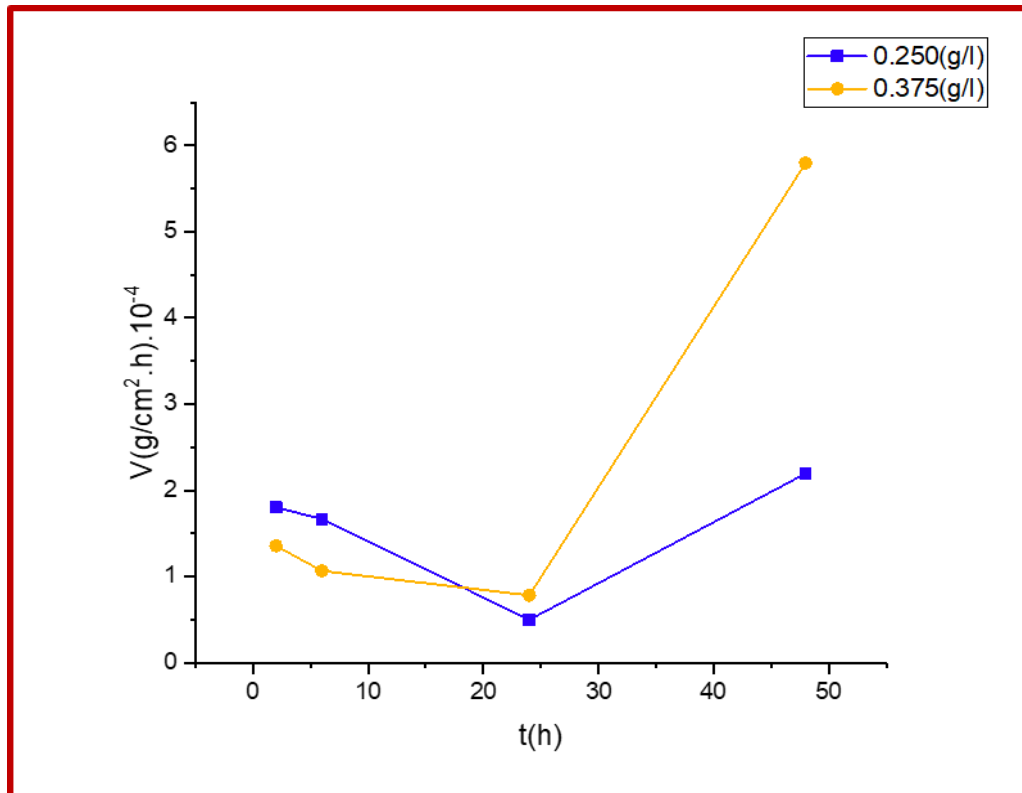
3.2.III. تأثير زمن الغمر بوجود المثبط

يعد تأثير زمن الغمر من العوامل المهمة التي ينبغي دراستها لتقييم فعالية المثبط (مستخلص قشور الرمان)، وذلك من خلال غمر عينات من سبيكة ألومنيوم 6060 في محلول حمض 1M HCl ، وتركها لفترات زمنية مختلفة ضمن تركيز مناسب من المثبط قدره 0.250 (g/l) و 0.375 (g/l) ، باعتبارهم التركيزين الذين أظهرنا أعلى قيمة لكفاءة التثبيط خلال التجارب السابقة. النتائج المحصل عليها موضحة في الجدول التالي:

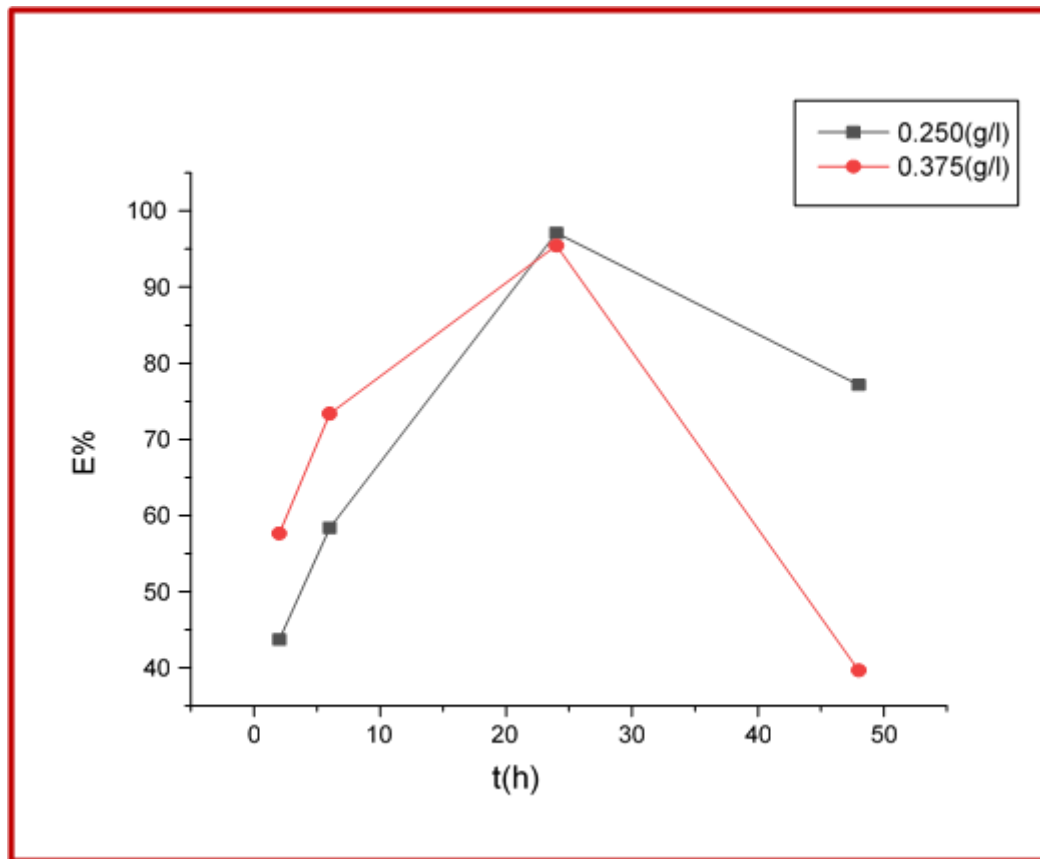
الجدول 3.III. تغيرات معدل التآكل والكفاءة التثبيطية لسبيكة ألومنيوم 6060 في وسط

حمض 1M HCl بدلالة زمن الغمر في وجود المثبط.

C(g/l)	t(h)	$\Delta m(g)$	$V_{corr} (g/cm^2 \cdot h) \cdot 10^{-4}$	E%
0.250	2	0.0004	1.8044	43.72
	6	0.0011	1.6680	58.36
	24	0.0014	0.5008	97.08
	48	0.0118	2.1955	77.16
0.375	2	0.0003	1.3578	57.65
	6	0.0007	1.0668	73.37
	24	0.0021	0.7841	95.43
	48	0.0309	5.7979	39.67



الشكل 4.III. تغيرات سرعة التآكل بدلالة الزمن.



الشكل 5.III. تغيرات كفاءة التنشيط بدلالة زمن الغمر.

من تحليل نتائج الجدول 3.III والشكل 4.III نلاحظ تغير معدل التآكل في وجود المثبط حيث:

عند 2 ساعة من الغمر، كانت سرعة التآكل مرتفعة نسبياً، وهو أمر طبيعي يعود إلى أن الطبقة المثبطة لا تزال في طور التشكل الأولي ولم تصل بعد إلى درجة الحماية المثلى. بعد 6 ساعات، انخفض معدل التآكل قليلاً، مما يشير إلى بداية تكوين طبقة واقية تقلل من تعرض سطح السبيكة للوسط الحمضي. بعد مرور 24 ساعة، لوحظ انخفاض ملحوظ في سرعة التآكل يدل على تكون طبقة حماية قوية ومتجانسة نتيجة للامتزاز الجيد لجزيئات المثبط، مما وفر مقاومة عالية للتآكل. غير أن سرعة التآكل عادت للارتفاع بعد 48 ساعة مما يدل على تدهور أو تفكك الطبقة الواقية بفعل تحلل جزيئات المثبط أو تأثيرها بالوسط الحمضي العدواني مع مرور الوقت.

أظهرت نتائج الشكل 5.III تزايد كفاءة التنشيط مع مرور الزمن بفضل الامتزاز التدريجي لجزيئات المثبط على سطح المعدن. وقد أوضح Ahmed A. Al-Amiery [4] أن عدد المواقع الفارغة على سطح المعدن التي تشغلها جزيئات المثبط يزداد مع إطالة مدة التلامس. وبناءً على نتائج هذه الدراسة نستنتج أن

مدة الغمر لمدة 24 ساعة تمثل الفترة المثلى لتحقيق أعلى كفاءة تثبيط بلغت 97.08% عند التركيز (g/l) 0.250.

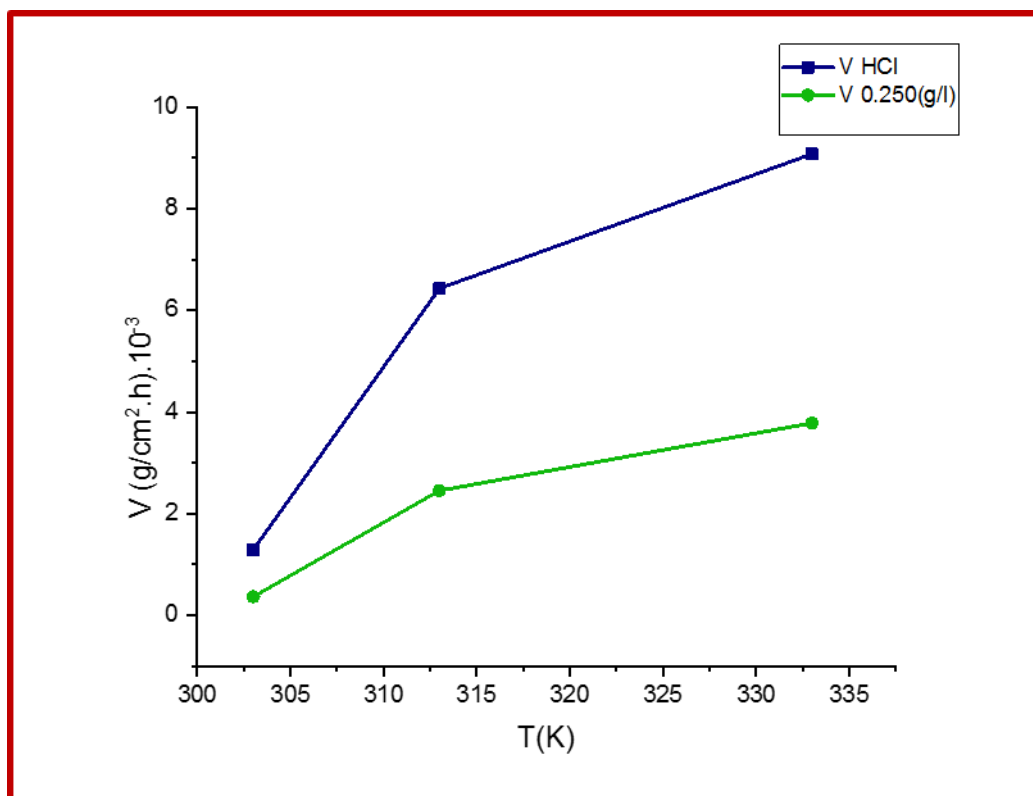
أما الانخفاض المسجل في كفاءة التثبيط بعد هذه الفترة، فيرجع إلى تناقص كمية جزيئات المثبط مع مرور الوقت، حيث تسهم الجزيئات المتبقية في الوسط في تكوين روابط تناسقية بين ذرات المثبط والمعدن [5].

4.2.III. تأثير درجة الحرارة

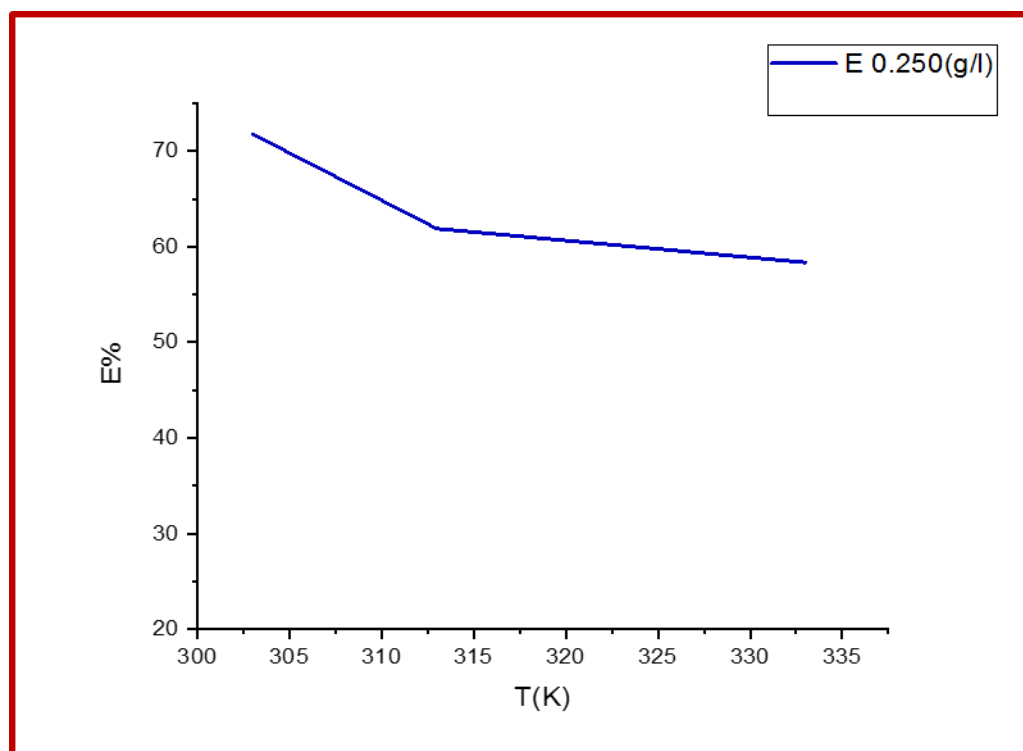
لدراسة تأثير وفعالية المثبط في الحد من تآكل عينات من سبيكة ألومنيوم 6060 مع تغير درجة حرارة الوسط، قمنا بغمر العينات في وسط في غياب ووجود المثبط المستخلص بتركيز (g/l) 0.250 عند درجات حرارة مختلفة، لمدة ساعة وتم تسجيل النتائج في الجدول 4.III.

الجدول 4.III. تغيرات سرعة التآكل وكفاءة المثبط بدلالة درجة الحرارة في غياب ووجود المثبط.

C(g/l)	T(K)	$\Delta m(g)$	$V_{corr} (g/cm^2.h).10^{-3}$	E %
HCl	303	0.0014	1.2846	/
	313	0.0070	6.4338	/
	333	0.1000	9.0826	/
0.250	303	0.0004	0.3627	71.76
	313	0.0027	2.4523	61.88
	333	0.0042	3.7827	58.35



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



الشكل 7.III. تغيرات كفاءة المثبط بدلالة درجة الحرارة.

الشكل 6.III يُظهر النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها لمعدل التآكل لسبيكة ألومنيوم 6060 في حالة غياب ووجود المثبط بتركيز (g/l) 0.250 عند درجات حرارة مختلفة، حيث تم ملاحظة ما يلي:

- في غياب المثبط، يزداد معدل التآكل تدريجياً من $10^{-3} \cdot 1.2846 \text{ (g/cm}^2 \cdot \text{h)}$ عند درجة حرارة 303K إلى $10^{-3} \cdot 9.0826 \text{ (g/cm}^2 \cdot \text{h)}$ عند 333K.
- في حالة وجود المثبط، كان معدل التآكل في أدنى قيمته، ثم ارتفع إلى $10^{-3} \cdot 3.7827 \text{ (g/cm}^2 \cdot \text{h)}$ عند درجة حرارة 333K.

في المنحنى الشكل 7.III الذي يمثل تغيرات كفاءة التنشيط بدلالة درجة الحرارة في وجود المثبط، تم ملاحظة أن كفاءة التنشيط تقل مع زيادة درجة الحرارة.

هذا يفسر:

بأن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى تسريع التآكل نتيجة تسارع التفاعلات الكهروكيميائية وزيادة حركة الأيونات [6].

ارتفاع متوسط الطاقة الحركية للجزيئات المتفاعلة مما أدى إلى زيادة سرعة التآكل وانخفاض كفاءة التنشيط [7].

3.III. تحديد طاقات التنشيط

من خلال دراسة تأثير درجة الحرارة على تآكل سبيكة ألومنيوم 6060 في محلول حمض HCl بتركيز 1M، تم تحديد قيم طاقة التنشيط E_a و أنتالبي التنشيط ΔH_a^* و أنتروبي التنشيط ΔS_a^* في غياب و وجود المثبط، باستخدام الرسم البياني لمعادلة Arrhenius.

تم حساب طاقة التنشيط E_a من المعادلة (III.1)، من الجدول 5.III وبرسم منحنى $\log(V_{corr})$ بدلالة $\frac{1}{T}$ ، كما هو موضح في الشكل 8.III. نتحصل على خط ميله $\frac{-E_a}{2.303R}$ ، وتقاطعه مع محور الترتيب يمثل $\log(A)$.

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

حيث:

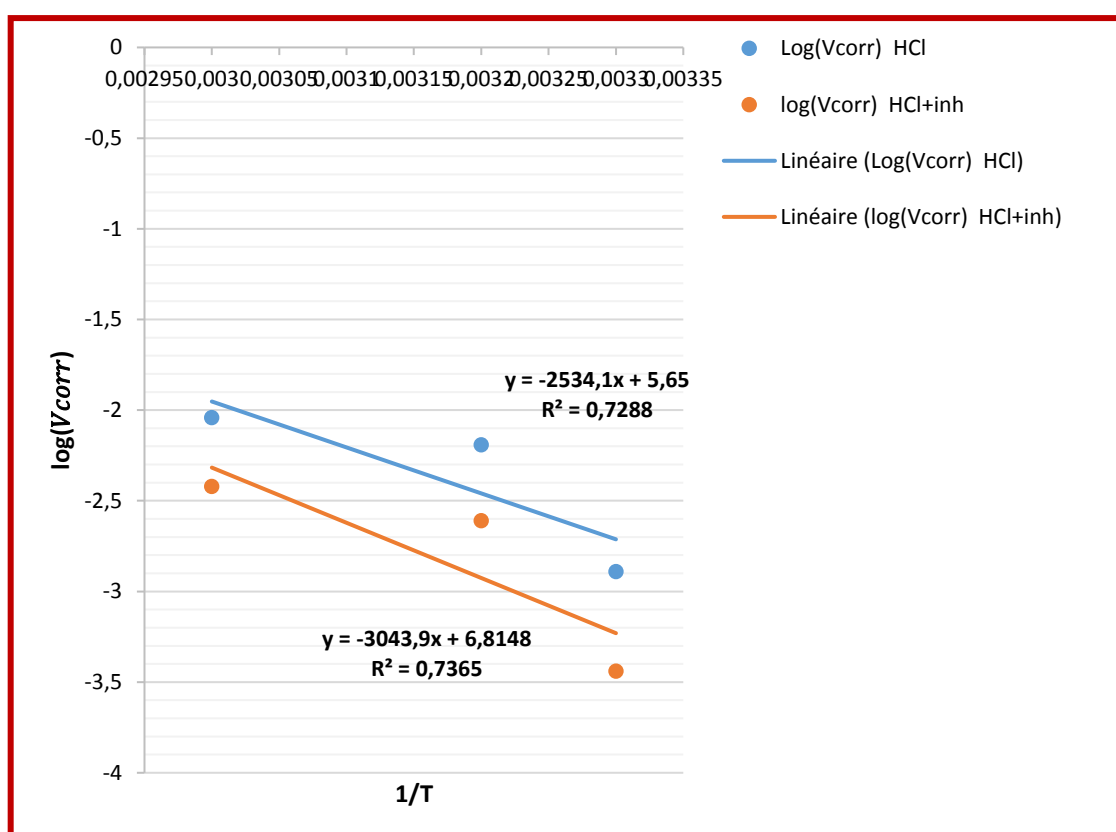
R : ثابت الغازات المثالية (8.31J/ mol. K).

T : درجة الحرارة المطلقة ب (K).

A : معامل ما قبل الأس.

الجدول 5.III. قيم التآكل اللوغاريتمي ومقلوب درجات الحرارة في غياب ووجود المثبط.

$\frac{1}{T} (K^{-1})$	$\log(V_{corr} HCl)$	$\log(V_{corr} HCl + inh)$
0.0033	-2.8912	-3.4404
0.0032	-2.1915	-2.6104
0.003	-2.0417	-2.4221



الشكل 8.III. منحنى Arrhenius لسبيكة الألمنيوم 6060 في وسط 1M HCl في غياب ووجود (المثبط) مستخلص قشور الرمان.

$$\log(V_{corr})=f(1/T)$$

لحساب أنثالي التنشيط ΔH_a^* و أنتروبي التنشيط ΔS_a^* لتآكل العينات نستعمل الصيغة البديلة

لقانون Arrhenius العلاقة (III.2) ومن الجدول 6.III:

برسم منحنى $\log\left(\frac{V_{corr}}{T}\right)$ بدلالة $\frac{1}{T}$ ، كما هو موضح في الشكل 9.III نتحصل على خط ميله $-\frac{\Delta H_a^*}{2.303R}$ وتقاطعه مع محور الترتيب يمثل $\frac{\Delta S_a^*}{2.303RT} + \log\left(\frac{R}{N_A h}\right)$

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

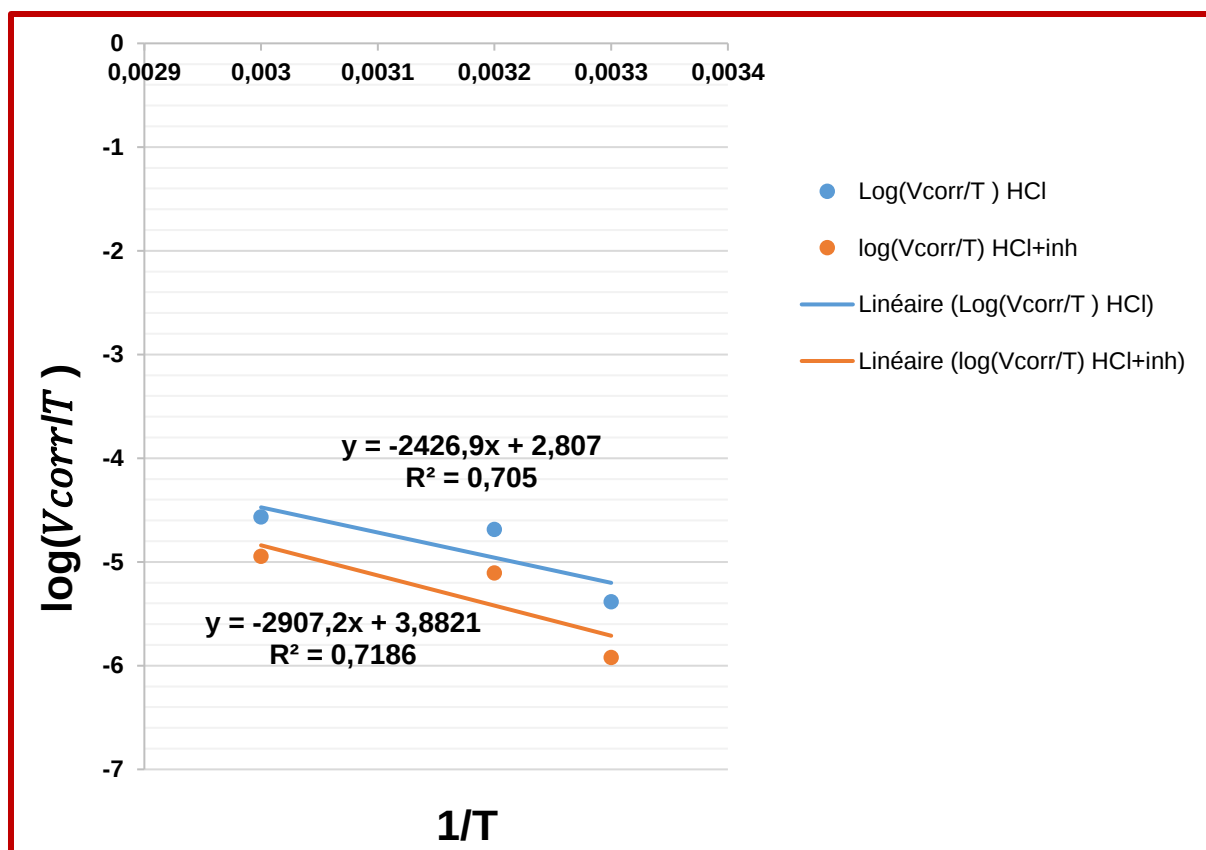
حيث:

N_A : عدد أفوغادرو (6.0123×10^{23}) .

h : ثابت بلانك $(6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s})$.

الجدول 6.III. قيم $\log(V_{corr}/T)$ ومقلوب درجات الحرارة في غياب ووجود المثبط.

$\frac{1}{T} (K^{-1})$	$\log(V_{corr}/T) HCl$	$\log(V_{corr}/T) HCl + inh$
0.0033	-5.3829	-5.9218
0.0032	-4.6870	-5.1059
0.003	-4.5642	-4.9446



الشكل 9.III. منحنى Arrhenius لسبيكة الألمنيوم 6060 في وسط 1M HCl في غياب ووجود (المثبط) مستخلص قشور الرمان.

$$\log(V_{corr}/T) = f(1/T)$$

النتائج المتحصل عليها موضحة في الجدول أدناه 7.III :

الجدول 7.III. معاملات التنشيط في غياب ووجود المثبط.

	HCl	0.250 (g/l)
$E_a(KJ/mol)$	48.49	58.25
$\Delta H_a^* (KJ/mol)$	46.44	55.63
$\Delta S_a^* (J/mol.K)$	-143.76	-123.19

أظهرت النتائج:

أن طاقة التنشيط في وجود مستخلص قشور الرمان أعلى مقارنة بتلك المسجلة في وسط 1M HCl دون إضافة المثبط. هذا يشير إلى أن التفاعل التآكلي يتطلب طاقة أكبر لحدوثه، نظراً لزيادة حاجز طاقة المعدن نتيجة لتكون طبقة رقيقة على سطح المعدن تحد من انتقال المادة مما أدى إلى زيادة طاقة التنشيط [8].

قيم أنثالبي التنشيط ΔH^0 موجبة مما يشير إلى أن عملية امتزاز المثبط بطبيعة ماصة للحرارة [9].

تجدر الإشارة إلى أن جميع قيم طاقات التنشيط (E_a) المحسوبة تفوق نظيراتها من قيم التغير في الإنثالبي القياسي للتنشيط (ΔH^0) ، مما يشير إلى أن عملية التآكل تتضمن تفاعلاً غازياً، يتمثل في تفاعل تولد غاز الهيدروجين (H_2) بالإضافة إلى ذلك، لوحظ أن الفرق المتوسط بين E_a و ΔH_a^* في مختلف الأنظمة يبلغ حوالي 2.53 (kJ/mol) ، وهي قيمة مقارنة لمتوسط حاصل الضرب RT حوالي 2.58 (kJ/mol) ، وذلك ضمن مجال درجات الحرارة المحصور بين 7.7 °C و 55 ويرجع هذا الفرق إلى العلاقة التالية:

$$E_a - \Delta H_a^* = RT \dots \dots \dots (*)$$

أنتروبي التنشيط ΔS_a^* في غياب المثبط ووجوده تكون سلبية إلى حد كبير، مما يشير إلى أن عملية الامتزاز مصحوبة بانخفاض في الأنتروبي. يمكن تفسير ذلك كما يلي: قبل امتزاز المثبط على السطح، كانت درجة الفوضى مرتفعة، ولكن عندما تم ترتيب جزيئات المثبط بشكل منظم على السطح، نتج عن ذلك انخفاض في الأنتروبي [10]. علاوة على ذلك، تشير القيم السلبية لـ ΔS_a^* إلى أن درجة الفوضى قد انخفضت عند الانتقال من المتفاعل (جزيء المثبط في حالته الحرة داخل المحلول، أي قبل أن يرتبط بسطح المعدن) إلى المنتج (نفس جزيء المثبط بعد أن يرتبط بسطح المعدن، أي عندما يصبح جزءاً من الطبقة المتميزة التي تتشكل على السطح) [3].

4.III. أنواع متساوي الامتزاز

تحدد قدرة جزيئات المثبط على الامتزاز فوق السطح المعدني فعاليتها في مقاومة التآكل. لفهم آلية الامتزاز، تمت دراسة علاقة الامتزاز بناءً على تركيزات مختلفة من المثبط. تم استخدام بيانات فقدان الوزن ونسبة تغطية السطح (θ) عند درجة حرارة 23°C لتحديد أنسب نموذج امتزاز، باختبار عدة أنواع من متساوي الحرارة: Flory- Freundlich ، El-Alwado ، Frumkin ، Temkin ، Langmuir ، Huggins ، اعتماداً على المعادلات التالية:

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

- **Freundlich** : $\text{Log}(\theta) = \log K_{ads} + n \log C_{inh} \dots \dots \dots \text{(III.4)}$
- **Frumkin** : $\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta) = K_{ads} C_{inh} \dots \dots \dots \text{(III.5)}$
- **Flory-Hyggins** : $\log \left(\frac{\theta}{C_{inh}}\right) = \log x K_{ads} + \log C_{inh} \dots \dots \dots \text{(III.6)}$
- **El-Alwado**: $\log \left(\frac{\theta}{1-\theta} C_{inh}\right) = \log K_{ads} + \log C_{inh} \dots \dots \dots \text{(III.7)}$
- **Temkin** : $\exp(-2a\theta) = K_{ads} C_{inh} \dots \dots \dots \text{(III.8)}$

حيث:

a : ثابت التفاعل بين الجزيئات الممتزة.

K_{ads} : ثابت توازن الامتزاز.

C_{inh} : تركيز المثبط في الالكتروليت.

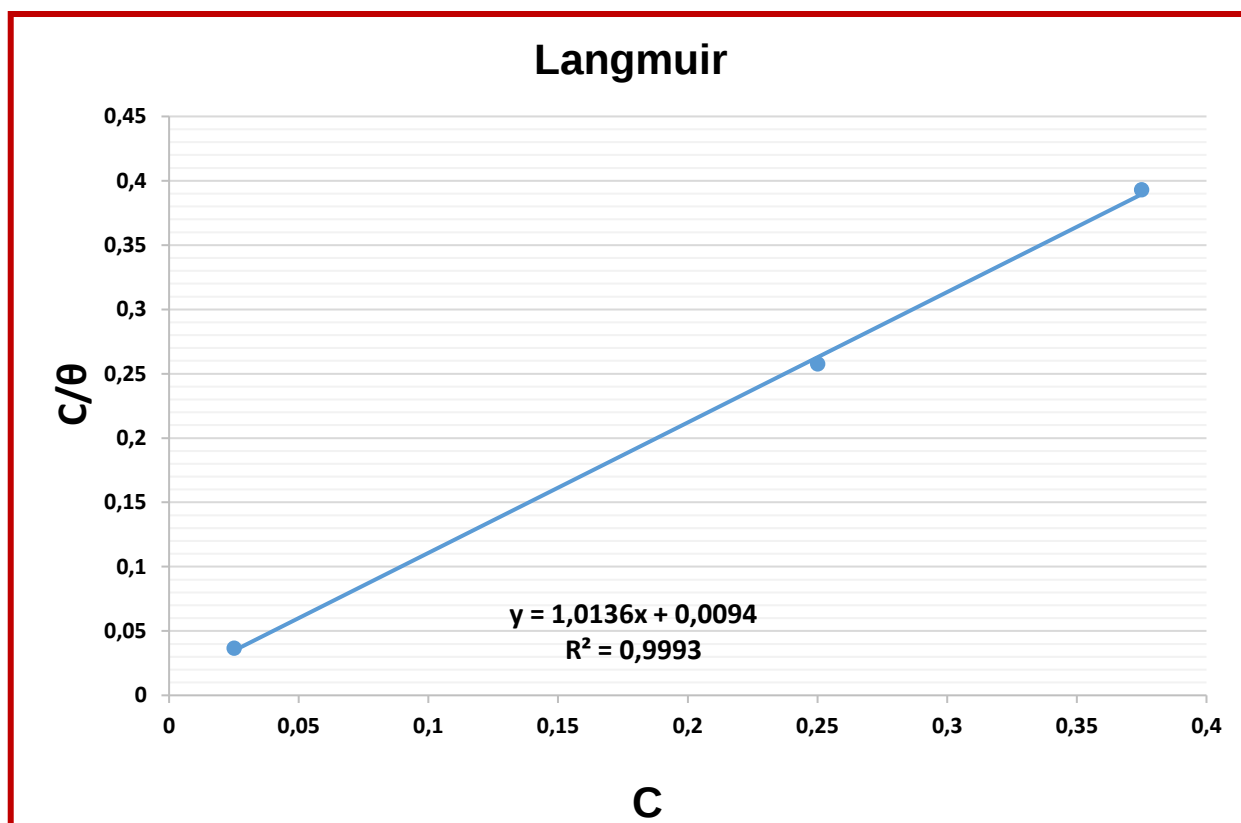
1.4.III. حساب تغطية السطح θ

تم حساب تغطية السطح θ باستخدام العلاقة (III.9):

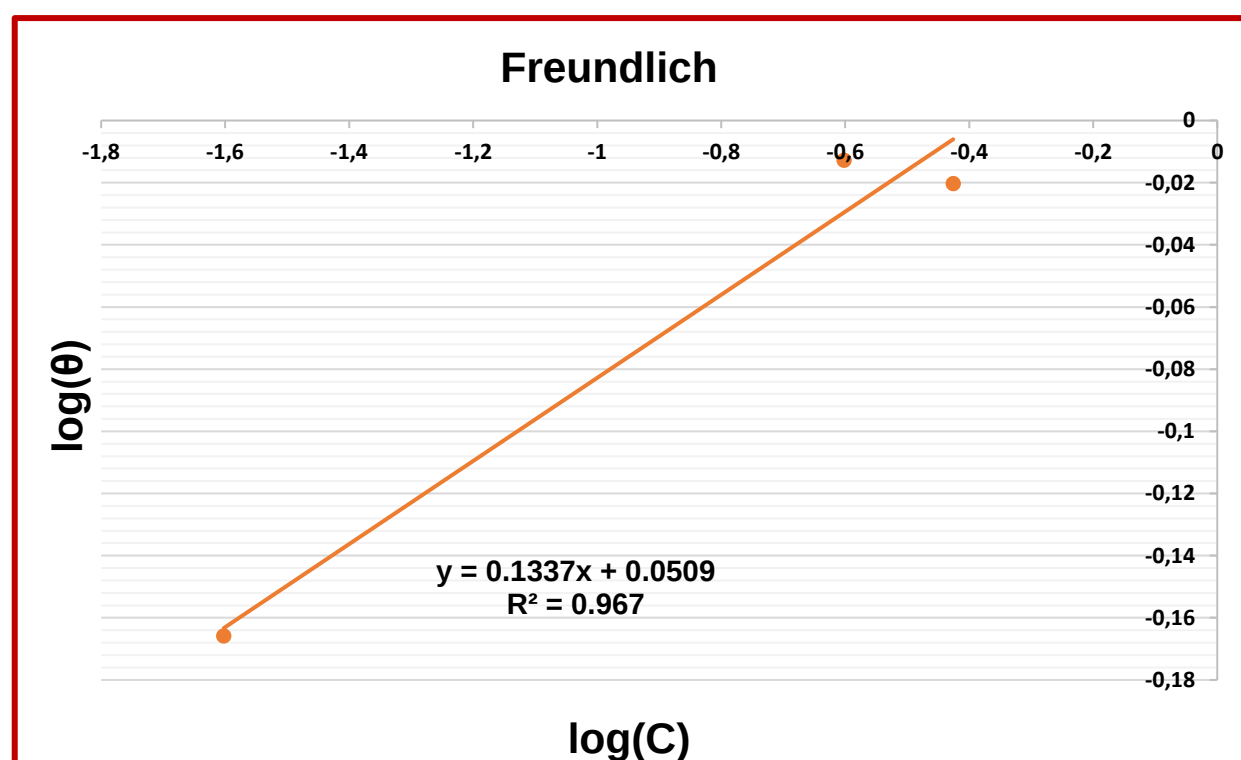
$$\theta = \frac{E\%}{100} \dots \dots \dots \text{(III.9)}$$

الجدول 8.III. تغيرات تغطية السطح θ بدلالة تركيز المثبط $C(g/l)$.

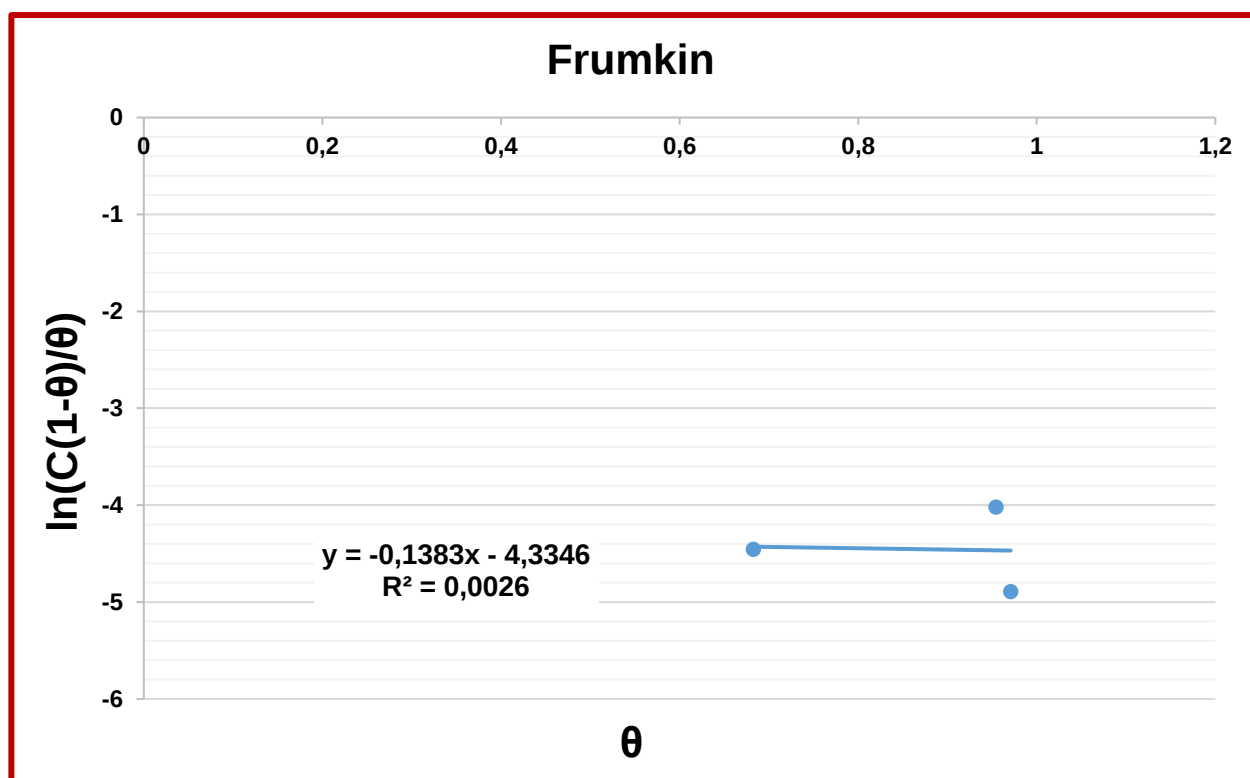
$C(g/l)$	θ
0.025	0.6826
0.250	0.9708
0.375	0.9543



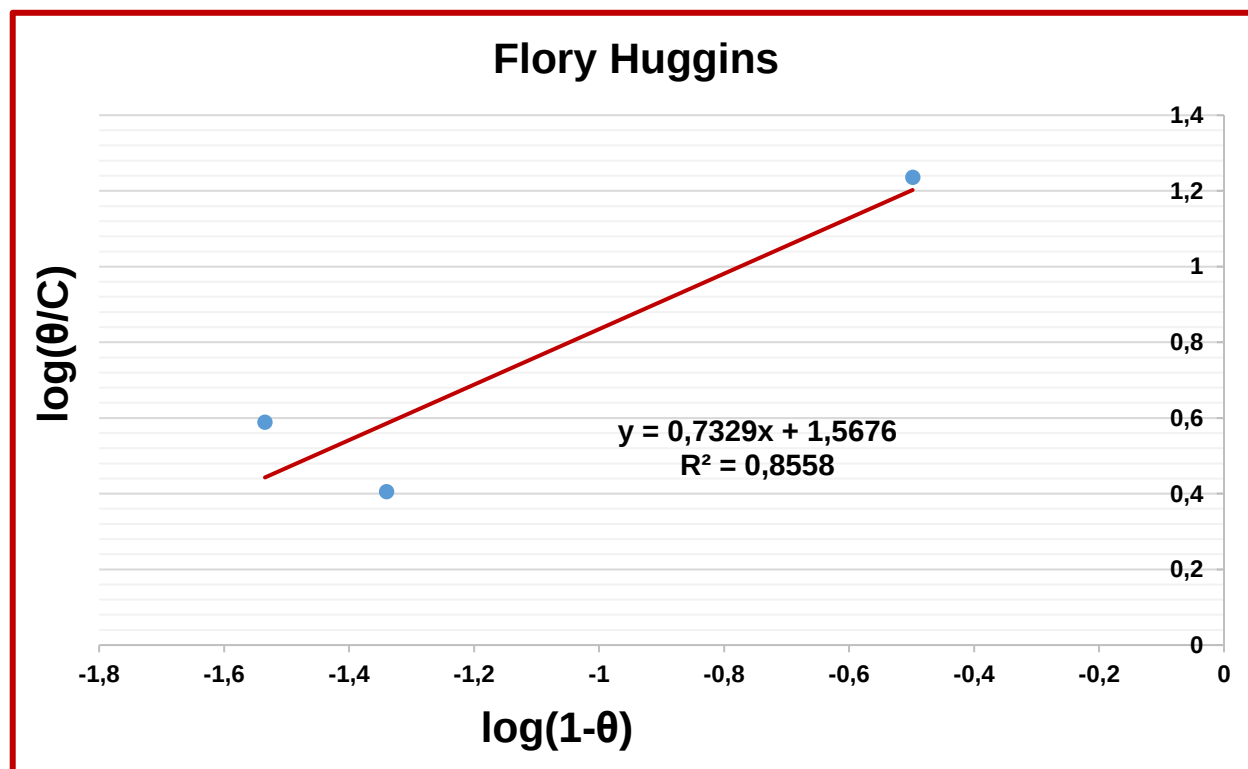
الشكل 10.III. متساوي امتزاز مستخلص قشور الرمان لنموذج Langmuir.



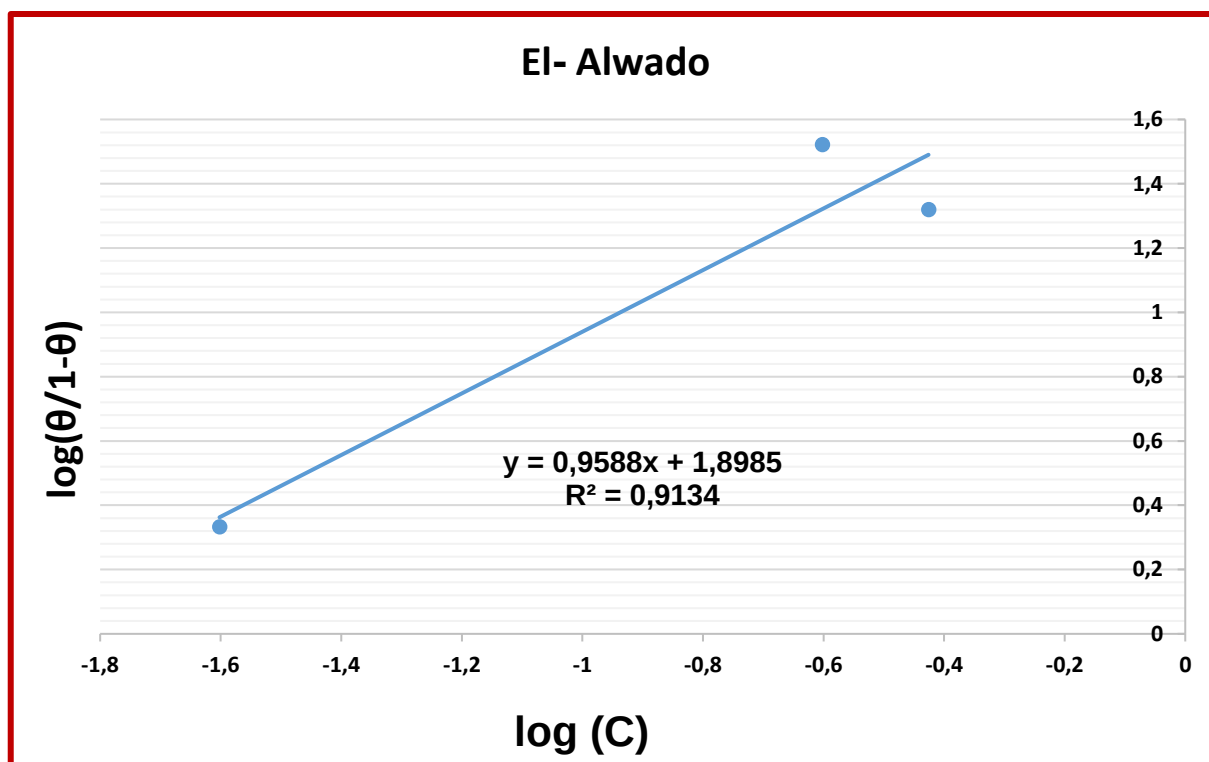
الشكل 11.III. متساوي امتزاز مستخلص قشور الرمان وفقا لنموذج Freundlich.



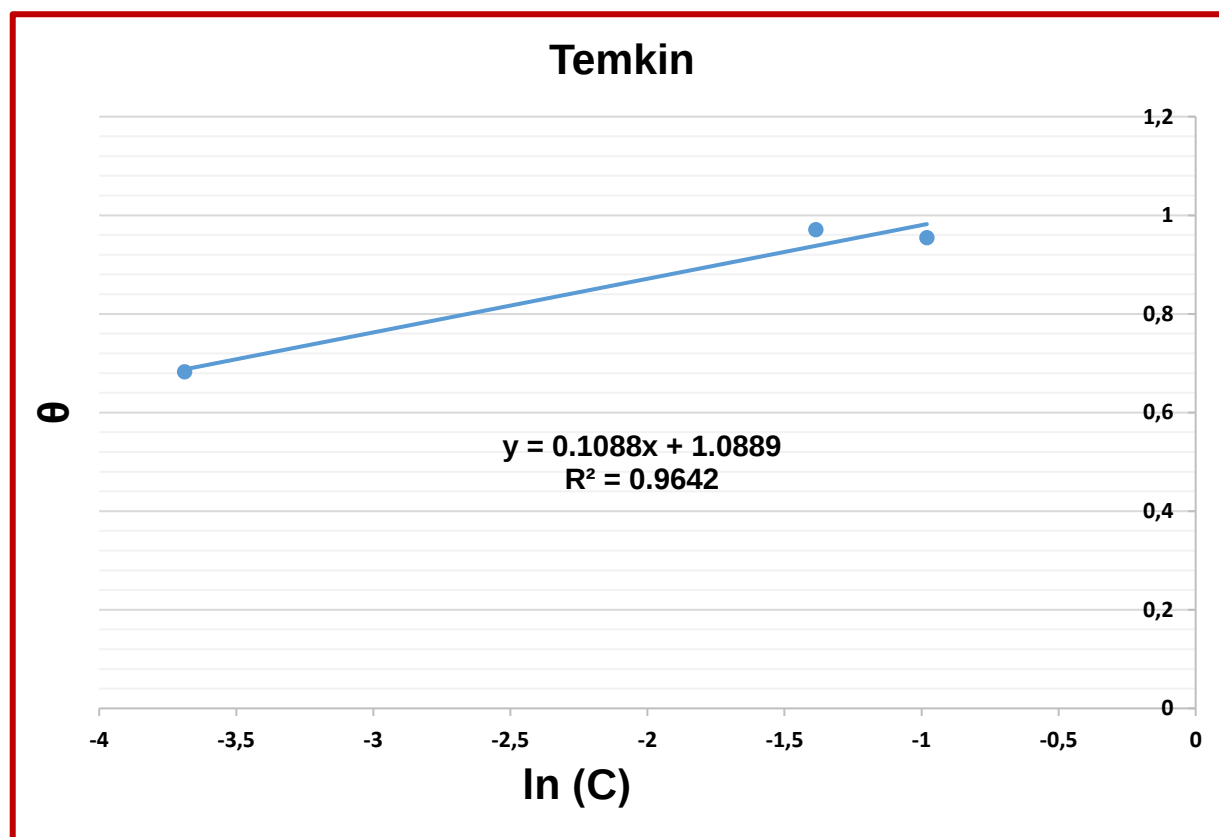
الشكل 12.III. متساوي امتزاز مستخلص قشور الرمان وفقا لنموذج Frumkin.



الشكل 13.III. متساوي امتزاز مستخلص قشور الرمان وفقا لنموذج Flory-Hyggins.



الشكل 14.III. متساوي امتزاز مستخلص قشور الرمان وفقا لنموذج El-Alwado.



الشكل 15.III. متساوي امتزاز مستخلص قشور الرمان وفقا لنموذج Temkin.

انطلاقاً من المنحنيات السابقة، تم تحديد معامل الارتباط R^2 لكل معادلة متساوي الحرارة، القيم المتحصل عليها في الجدول 9.III:

الجدول 9.III. قيم معامل الارتباط R^2 لجميع معادلات متساوي الحرارة.

نموذج متساوي الحرارة	R^2
Langmuir	0.9993
Freundlich	0.967
Frumkin	0.0026
Flory-Hyggins	0.8558
El-Alwado	0.9134
Temkin	0.9642

من خلال تحليل منحنيات متساوي الحرارة المختلفة (Langmuir، Freundlich، Frumkin، Temkin، Flory-Huggins و El-Awado) واستناداً إلى معاملات الانحدار المستخرجة من ميول هذه المنحنيات، تبين أن نموذج متساوي الحرارة لـ Langmuir يقدم أفضل تطابق مع النتائج التجريبية، حيث سجل أعلى قيمة لمعامل الارتباط بلغت 0.9993، فهي قيمة قريبة جداً من الواحد مقارنة بمتساوي الحرارة للنماذج الأخرى.

بناءً على هذه النتائج، يمكن الاستنتاج أن امتزاز مستخلص قشور الرمان على سطح سبيكة الألمنيوم 6060 يتم وفق نموذج Langmuir، والذي يصف عملية الامتزاز بأنها تحدث بتكوين طبقة أحادية من المثبط، حيث يشغل كل جزيء من المستخلص موقعاً محدداً واحداً على سطح السبيكة، ولا تستمر عملية الامتزاز بعد اكتمال تغطية السطح [11].

5.III. تحديد نوع امتزاز المثبط

لتحديد نوع إمتزاز المثبط نقوم بحساب الطاقة الحرة لـ Gibbs ΔG^0_{ads} ، انطلاقاً من حساب معامل الامتزاز K_{ads} من المعادلة (III.10):

$$K_{ads} = \frac{1}{C_{inh}} \frac{\theta}{(1-\theta)} \dots \dots \dots (III.10)$$

نعوض قيم K_{ads} المحسوبة من (III.10) في المعادلة (III.11) وإيجاد طاقة Gibbs ΔG^0_{ads} ، القيم موضحة في الجدول (10.III):

$$\ln K_{ads} = \ln \frac{1}{55.5} - \frac{\Delta G^0_{ads}}{RT} \dots \dots \dots (III.11)$$

C_{inh} : تركيز المثبط في المحلول.

T : درجة الحرارة بالكلفن (K).

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

القيمة 55,5 تمثل تركيز الماء في المحلول (mol /l).

الجدول 10.III. قيم طاقة جيبس ΔG^0_{ads} و معامل الامتزاز K_{ads} لجميع التراكيز حسب نموذج Langmuir.

$C(g/l)$	$K_{ads}(l/g)$	$\Delta G^0_{ads}(KJ/mol)$
0.025	86.0239	-20.83
0.250	132.9863	-21.90
0.375	55.6840	-19.76

أظهرت النتائج أن قيم طاقة Gibbs ΔG^0_{ads} المحسوبة سالبة، مما يدل على تلقائية التفاعل واستقرار الطبقة الممتزة على سطح السبيكة.

وتشير الدراسات إلى أن القيم التي تقترب من أو تقل عن (-20 kJ/mol) ترتبط عادة بتفاعلات كهروستاتيكية بين الجزيئات المشحونة و سطح المعدن، مما يدل على امتزاز من النوع الفيزيائي. أما القيم القريبة من أو الأقل من (-40 kJ/mol)، فهي تدل غالبًا على انتقال الشحنات بين جزيئات المثبط و سطح المعدن، مما يشير إلى امتزاز كيميائي يتضمن تكوين روابط تساهمية [9].

وبالنظر إلى أن قيم ΔG^0_{ads} في دراستنا كانت في حدود (-20 kJ/mol) ، فإن ذلك يدل على أن امتزاز مستخلص قشور الرمان على سطح السبيكة يتم عن طريق تفاعلات فيزيائية (امتزاز فيزيائي).

1.5.III. المعلومات الديناميكية الحرارية للامتزاز

لتحديد نوع الامتزاز الحاصل بدقة وفهم هذه الظاهرة بشكل أعمق، يتطلب الأمر دراسة المعلومات الديناميكية الحرارية للامتزاز.

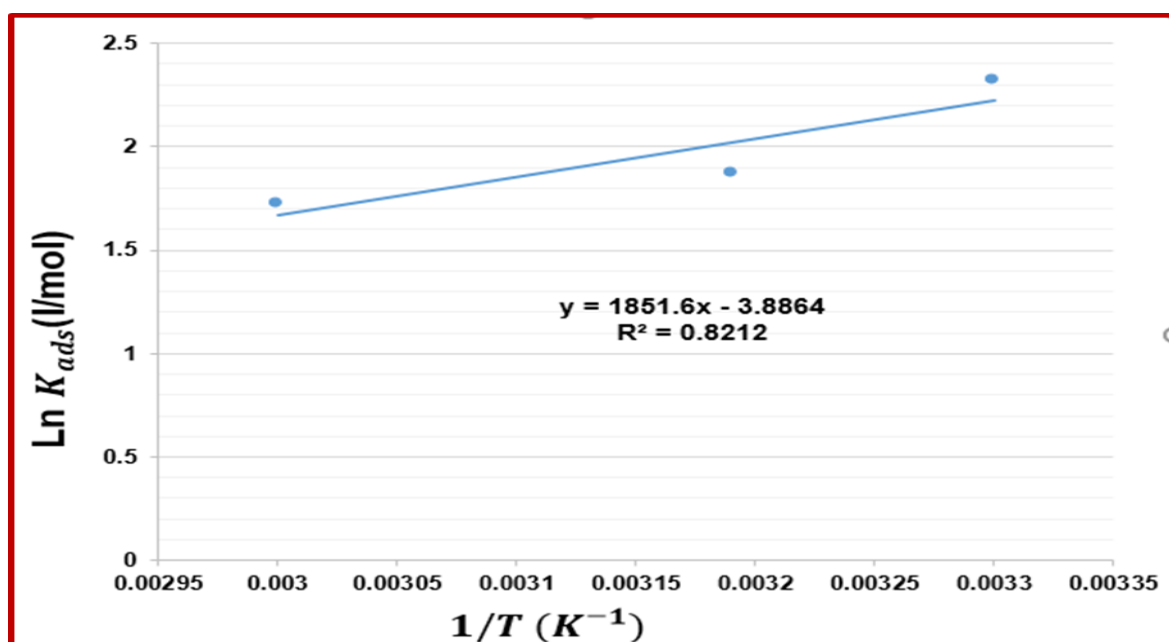
الجدول 11.III. قيم ثابت الامتزاز K_{ads} عند درجات حرارة مختلفة.

T(K)	$K_{ads}(l/g) \text{ } 0.250(g/l)$
303	10.1640
313	6.4931
333	5.6038

نلاحظ من الجدول 11.III أن قيم K_{ads} تنخفض مع زيادة درجة الحرارة، وأيضاً هذه القيم تدل على مدى تقارب وفعالية هذا المثبط مع سطح العينات المدروسة، وتتناقص هذه الفعالية مع زيادة درجة الحرارة استناداً إلى القيم الموجودة في الجدول 11.III، يمكننا حساب التغير في أنتالبي التنشيط ΔH^0_{ads} باستخدام معادلة Van't Hoff:

$$\frac{d \ln(K_{ads})}{dT} = - \frac{\Delta H^0_{ads}}{RT^2} \dots \dots \dots (III.12)$$

بالاستعانة بنتائج الجدول 11.III، قمنا برسم منحنى تغيرات $\ln(K_{ads})$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة $\frac{1}{T}$ ، نتحصل على المنحنى الموضح في الشكل 16.III عبارة عن خط مستقيم ميله $\left(-\frac{\Delta H^0_{ads}}{R}\right)$.



الشكل 16.III. منحنى تغيرات $\ln K_{ads}$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة

$$\ln K_{ads} = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

للحصول على قيم أنتروبي التنشيط (ΔS^0_{ads}) نعتمد على علاقة Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G^0_{ads} = \Delta H^0_{ads} - T \Delta S^0_{ads} \dots \dots \dots (III.13)$$

القيم موضحة في الجدول (12.III):

الجدول 12.III. قيم المعلمات الديناميكية الحرارية لمستخلص قشور الرمان (المتبطن) عند درجات حرارة مختلفة.

C(g/l)	T (K)	$K_{ads} \text{ (l/g)}$	$\Delta G^0_{ads} \text{ (kJ/mol)}$	$\Delta H^0_{ads} \text{ (kJ/mol)}$	$\Delta S^0_{ads} \text{ (J/mol.K)}$
0.250	303	10.1640	-15.95	-15.01	3.1023
	313	6.4931	-15.31	-15.01	0.9584
	333	5.6038	-15.88	-15.01	0.8504

من النتائج المجمعة في الجدول 12.III :

نلاحظ أن قيمة أنتالبي التنشيط ΔH^0_{ads} المحسوب بالاعتماد على معادلة Van't Hoff بترتيب -15.01 (kJ/mol) لمستخلص قشور الرمان، مما يؤكد أن عملية امتزاز المتبطن على سطح سبيكة الألمنيوم

طاردة للحرارة [9]. قيمة الانتروبي (ΔS^0_{ads}) موجبة ومتناقصة، قد تكون بسبب أن جزيئات الماء تحتل مكان جزيئات المثبط بسبب تشوه الفيلم.

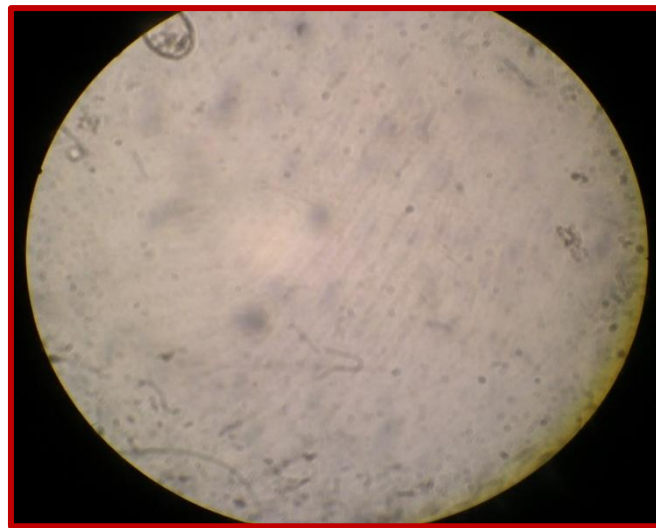
تكون آلية الحماية من التآكل لسبيكة الألومنيوم 6060 في وجود المثبط مستخلص قشور الرمان:

1. بتفاعل المجموعات الفعالة في المركبات مثل C-O، O-H مع سطح المعدن، يتم امتزازها من خلال تكوين هيدروجينية ضعيفة أو من خلال تفاعل كهروستاتيكي مع المواقع المشحونة إيجابياً على السطح.
2. تكوين طبقة واقية بتشكيل غشاء عضوي رقيق يمنع وصول H^+ ، Cl^- وبالتالي نقل سرعة التفاعل الكهروكيميائي.
3. المركبات الفينولية تعمل على تثبيط التآكل بالتقليل من تكون الأكاسيد.
4. بعض المركبات الأليفاتية مثل الميثيلين و الميثيل لها التأثير الهيدروفوبي تضيق خاصية كارهة للماء مما يعزز مقاومة السطح للأوساط الحامضية [12].

6.III. نتائج الدراسة السطحية

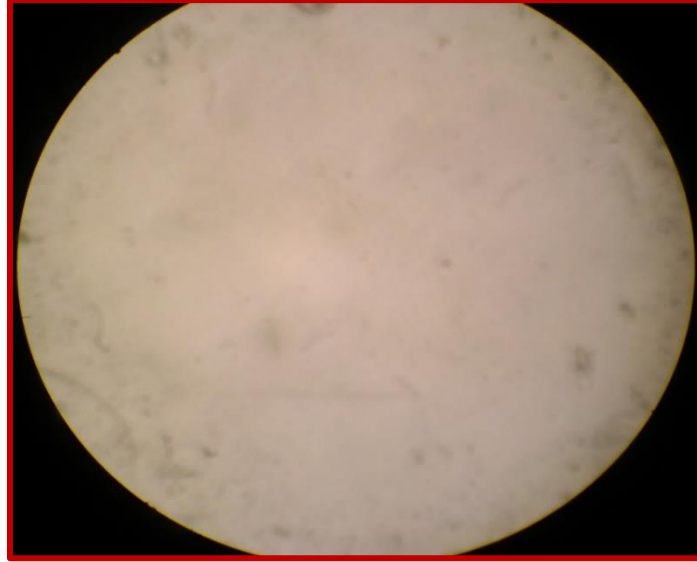
1.6.III. نتائج المجهر الضوئي

لا تكفي طريقة قياس فقدان الوزن في الكشف عن آلية التآكل وشكله، بل يتطلب الأمر فحص دقيق للسطح بواسطة المجهر الضوئي.

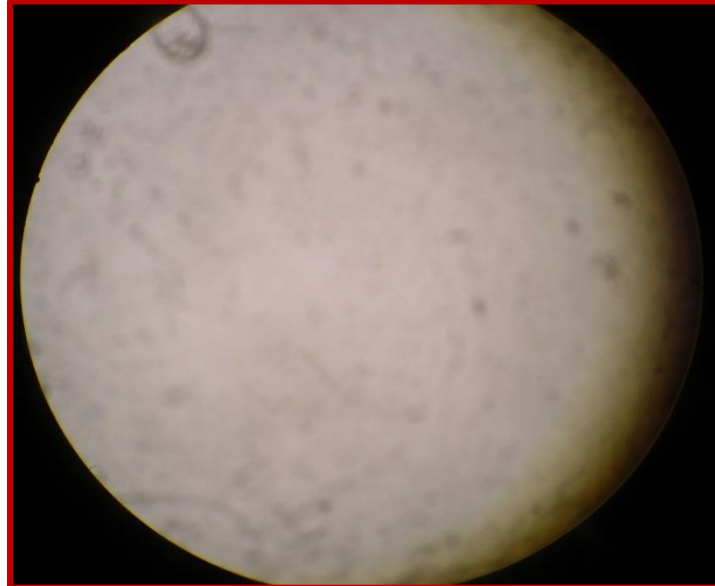


الشكل 17.III. صورة مجهرية بتكبير 444 لسطح سبيكة ألومنيوم 6060 بعد عملية الصقل الميكانيكي.

يظهر الشكل 17.III الصورة المجهرية لسطح سبيكة الألمنيوم تحت المجهر الضوئي بعد عملية الصقل الميكانيكي في غياب المحلول الحمضي والمثبت، يبدو السطح متجانساً وناعماً مع وجود خطوط ناتجة عن تأثيرات عملية الصقل.



الشكل 18.III. صورة مجهرية بتكبير 444 لسطح سبيكة ألومنيوم 6060 بعد الغمر في المحلول الحمضي HCl 1M لمدة 48 ساعة.



الشكل 19.III. صورة مجهرية بتكبير 444 لسطح سبيكة ألومنيوم 6060 بعد الغمر في محلول حمض HCl بوجود المثبط لمدة 48 ساعة.

الشكل 18.III يظهر صورة مجهرية لسطح السبيكة بعد الغمر في المحلول الحمضي لمدة 48 ساعة، نلاحظ تشكل طبقة الأكسيد بشكل متجانس مما ينبئ بأن نوع التآكل منتظم. يحدث هذا التآكل بشكل متساو على سطح المعدن بالكامل، ويتسبب في تقليل السمك أو فقدان الوزن لكل وحدة مساحة وزمن.

بينما يبرز الشكل 19.III الأثر الوقائي للمثبط عند غمر السبيكة في المحلول الحمضي وبوجود المثبط بتركيز (g/l) 0.375 مدة 48 س، يظهر السطح أقل تآكل وأكثر تجانس مقارنة بالشكل السابق مما يدل على فعالية المثبط وقدرته على الامتزاز على سطح المعدن وتكوين طبقة واقية تقلل من معدل التفاعلات الكهروكيميائية المسببة للتآكل.

2.6.III. نتائج انعراج الأشعة السينية DRX

تعد تقنية انعراج الأشعة السينية (DRX) أداة فعالة لتحليل البنية البلورية للمواد، حيث تتيح التعرف على الأطوار البلورية الموجودة وتحديد درجة التبلور. في هذا الجزء تم تحليل سطح عينة سبيكة ألومنيوم 6060 قبل وبعد الغمر في المحلول الحمضي لتحديد التغيرات المحتملة في البنية البلورية الناتجة عن تأثير الوسط الحمضي ووجود المثبط.

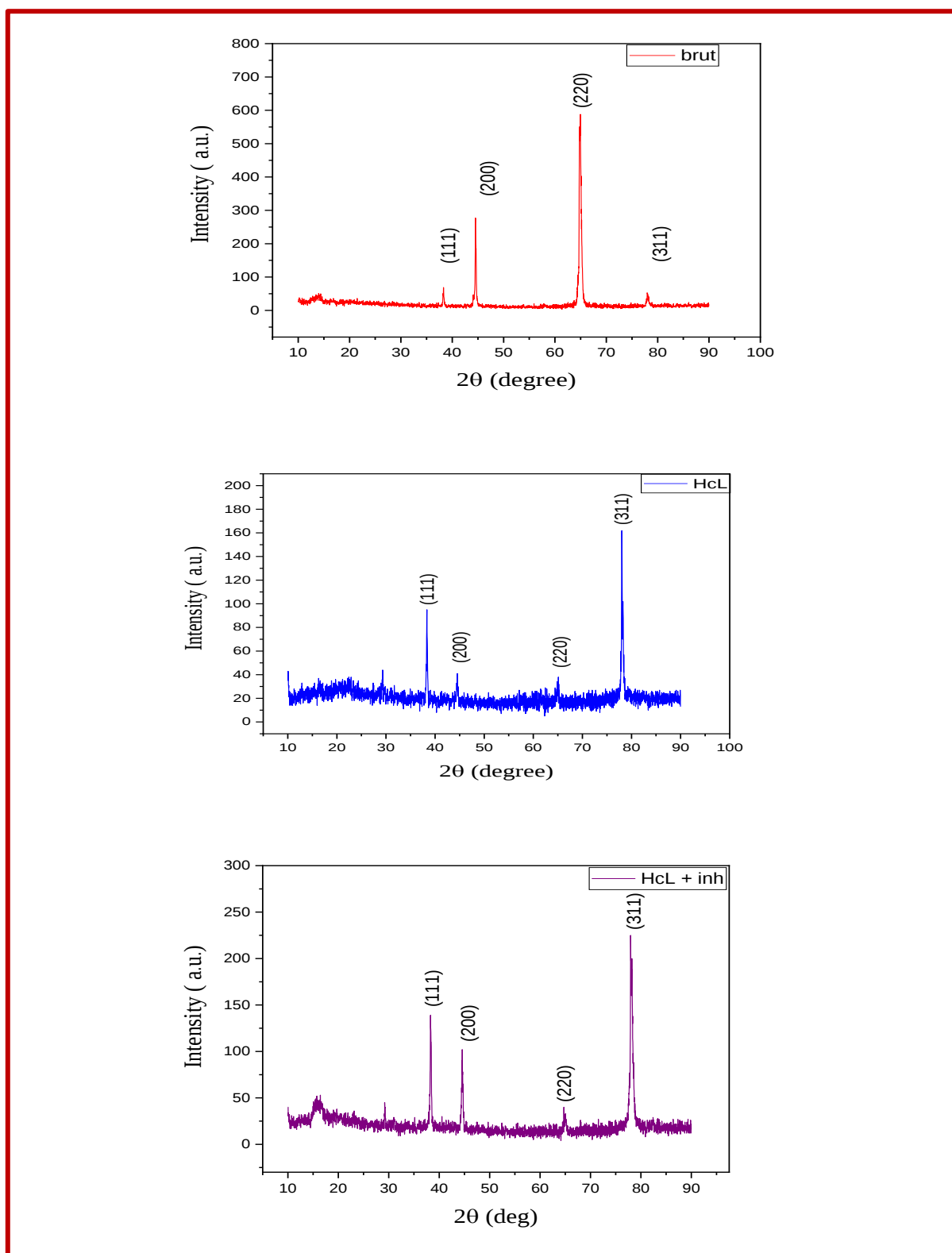
بالاعتماد على نتائج انعراج الأشعة السينية الموضحة في المخطط الشكل 20.III، يمكن ملاحظة تأثير وسط التآكل والمثبط على البنية البلورية لسبيكة الألومنيوم 6060 حيث:

مخطط انعراج السبيكة الخام "Brute" للسبيكة يظهر ذروات حادة وذات شدة عالية عند الزوايا الموافقة للمستويات البلورية (111)، (200)، (220)، (311)، مما يدل على وجود بنية بلورية منتظمة من النوع المكعب مركز الوجه (CFC) تميز الألومنيوم، كما يمكن ملاحظة وجود انعراج مستحب وفق المستويات (220)، وهذا راجع لمعالجات ميكانيكية وحرارية سابقة للسبيكة.

بعد تعرض السبيكة لحمض كلور الماء (HCl) النمط "HCl"، لوحظ انخفاض ملحوظ في شدة جميع الذروات واتساعها، مما يدل على تدهور البنية البلورية وزيادة العيوب السطحية نتيجة لعملية التآكل.

عند إضافة المثبط (مستخلص قشور الرمان) إلى الحمض النمط "HCl+inh" نلاحظ تحسن في نمط الحيود، من خلال استعادة شدة الذروات وخاصة الذروة (311)، وظهورها بشكل أكثر حدة، يشير هذا التحسن في نمط الحيود إلى أن المثبط أعطى فعالية في الحد من التآكل، من خلال تشكيل طبقة واقية تقلل من تفاعل سطح المعدن مع الوسط الحمضي والحفاظ على سلامة البنية البلورية، كما يمكن ملاحظة انعراجات عريضة ومنخفضة الشدة في المنحنى الذي يمثل انعراج للسبيكة في وجود الحمض وأيضا في

وجود المثبط في حدود الزوايا 20 إلى 22، قد ينسب هذا الانعراج لأكسيد الألمنيوم الذي شكل طبقة غير متبلورة غير منتظمة.



الشكل 20.III. مخطط انعراج الأشعة السينية.

المراجع بالعربية

- [1] جغبال، سعاد. دراسة فعالية مثبط مستخلص الزعفران على تآكل سبيكة الألمنيوم في أوساط مختلفة .
مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر – بسكرة، 2022.
- [5] مغني، ن، وأنيس، ن. تثبيط تآكل الفولاذ C45 في وسط حمض الهيدروكلوريك HCl بواسطة
مستخلص مائي من قشور البرتقال. مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر - بسكرة، 2021.

المراجع باللاتينية

- [2] Revie, R. Winston, and Herbert H. Uhlig. Corrosion and corrosion control. John Wiley & Sons, 2025.
- [3] Akinbulumo, Olatunde Alaba, Oludare Johnson Odejobi, and Ebenezer Leke Odekanle. "Thermodynamics and adsorption study of the corrosion inhibition of mild steel by Euphorbia heterophylla L. extract in 1.5 M HCl." Results in Materials 5 (2020): 100074.
- [4] Al-Amiery, Ahmed A., et al. "Experimental and theoretical study on the corrosion inhibition of mild steel by nonanedioic acid derivative in hydrochloric acid solution." Scientific Reports 12.1 (2022): 4705.
- [6] Allali, Maroua, and Abderrahmane Nesrine Hadj. Synthèse bibliographique sur les inhibiteurs pour lutter contre la corrosion électrochimique. Master's thesis, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2020.
- [7] Abd El Wanees, S., et al. "Corrosion inhibition and synergistic effect of ionic liquids and iodide ions on the corrosion of C-steel in formation water associated with crude oil." Journal of Umm Al-Qura University for Applied Sciences 10.1 (2024): 107-119.
- [8] Salman, T. A., et al. "Pomegranate peel extract as green corrosion inhibitor for α -brass in 2M HCl solution." Journal of Materials Science and Surface Engineering 5 (2017): 597-601.
- [9] Minjibir, Safiyya Abubakar, and Magaji Ladan. "Corrosion Inhibition Potential of Prosopis Juliflora Leaves Extract on Mild Steel in H₂SO₄ Solutions." Advanced Journal of Chemistry Section A 6.3 (2023): 311-323.
- [10] Chen, Liangyuan, Dongzhu Lu, and Yanhu Zhang. "Organic compounds as corrosion inhibitors for carbon steel in HCl solution: a comprehensive review." Materials 15.6 (2022): 2023.

[11] Toghan, Arafat, et al. "Adsorption mechanism, kinetics, thermodynamics, and anticorrosion performance of a new thiophene derivative for C-steel in a 1.0 M HCl: experimental and computational approaches." *Metals* 13.9 (2023): 1565.

[12] Ashassi-Sorkhabi, Habib, et al. "Pomegranate (*Punica granatum*) peel extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution." *International Journal of Corrosion* 2015.1 (2015): 197587.

الخاصة العامة

الخاتمة العامة

تُعتبر المستخلصات النباتية من أبرز المثبطات الواعدة التي تشهد اهتمامًا متزايدًا في مجال الحماية من التآكل، وذلك بفضل خصائصها البيئية الآمنة، غير السامة، وانخفاض تكلفتها وتوفرها الكبير. في هذا السياق، قمنا خلال هذا العمل بتحضير مستخلص من قشور الرمان واستخدامه كمثبط لتآكل سبيكة الألمنيوم 6060 في وسط حمضي يحتوي على حمض كلور الماء بتركيز 1M.

لإجراء هذه الدراسة، تم اعتماد طريقة فقدان الوزن لدراسة معدل التآكل، مع التحكم في عدة عوامل، من بينها تراكيز المستخلص، مدة الغمر، ودرجة الحرارة. كما تم استخدام المجهر الضوئي، انعراج الأشعة السينية (DRX)، لفحص وتحليل سطح العينات.

وقد أظهرت النتائج الاستنتاجات التالية:

- ازدادت كفاءة التثبيط بزيادة تركيز المستخلص، حيث سُجلت أعلى قيمة بلغت 97.08% عند التركيز 0.250(g/l) تليها كفاءة 95.43% عند التركيز 0.375(g/l)، مما يدل على فعالية المستخلص كمثبط عند تراكيز محددة.
- أظهرت دراسة تأثير زمن الغمر تكوّن طبقة واقية على سطح المعدن، حيث بلغت الكفاءة القصوى 97.08% بعد 24 ساعة عند التركيز المثالي 0.250 (g/l)، ثم انخفضت الكفاءة بعد 48 ساعة، وهو ما يُعزى إلى تفاعل جزيئات المثبط مع الوسط بمرور الزمن وتغير فعالية الامتزاز.
- عند دراسة تأثير درجة الحرارة على كفاءة التثبيط باستخدام التركيز المثالي، لوحظ تأثير سلبي لارتفاع الحرارة، حيث انخفضت الكفاءة من 71.76% عند 313K إلى 58.31% عند 333K، مما يشير إلى أن عملية الامتزاز تتأثر حراريًا بشكل عكسي.
- أظهرت دراسة متساويات الامتزاز أن امتزاز جزيئات مستخلص قشور الرمان على سطح سبيكة الألمنيوم 6060 يتبع نموذج Langmuir، مما يدل على تكوّن طبقة أحادية من الجزيئات على سطح المعدن.
- من خلال دراسة الديناميكا الحرارية، تم التوصل إلى ما يلي:
 - ✓ طاقة التنشيط (Ea) في وجود المثبط كانت أعلى من قيمتها في غيابه دليل على مدى فعالية هذا المثبط.
 - ✓ القيم الموجبة لأنتالبي التنشيط (ΔH^0_{ads}) تدل على أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة.

✓ القيم السالبة لطاقة جيبس الحرة ($\Delta G^0_{\text{ads}} < -20 \text{ kJ/mol}$) تُشير إلى أن الامتزاز فيزيائي وتلقائي.

- أظهرت التحليلات السطحية بالمجهر الضوئي تكوّن طبقة واقية على سطح العينة المعالجة بالمتببط، حيث اختفت مظاهر النقر والتآكل، مما يدل على فعالية عالية للمتببط في الحد من التآكل.
- أما فيما يخص تحليل انعراج الأشعة السينية (DRX)، فقد تم تسجيل زيادة في شدة الذروات البلورية عند إضافة المتببط، مما يدل على تحسّن في البنية البلورية نتيجة تشكيل طبقة واقية.

الملحق

Name and formula

Reference code:	00-004-0787
Mineral name:	Aluminum, syn [NR]
PDF index name:	Aluminum
Empirical formula:	Al
Chemical formula:	Al

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm3m
Space group number:	225
a (?):	4,0494
b (?):	4,0494
c (?):	4,0494
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	2,70
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	66,40
Z:	4,00
RIR:	3,62

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic Common Phase Educational pattern Explosive Forensic NBS pattern Pigment/Dye
Quality:	Star (S)

Comments

Color:	Light gray metallic
General comments:	Mineral species of doubtful validity <i>Am. Mineral</i> (1980) 205 65 .
Sample preparation:	The material used for the NBS sample was a melting point standard sample of aluminum prepared at NBS, Gaithersburg, MD, USA .
Analysis:	The chemical analysis (%): Si 0.011, Cu 0.006, Fe 0.007, Ti 0.0001, Zr 0.003, Ga 0.004, Mo 0.00002, S 0.0001, Al 99.9+ (by difference) .
Temperature:	Pattern taken at 25 C .

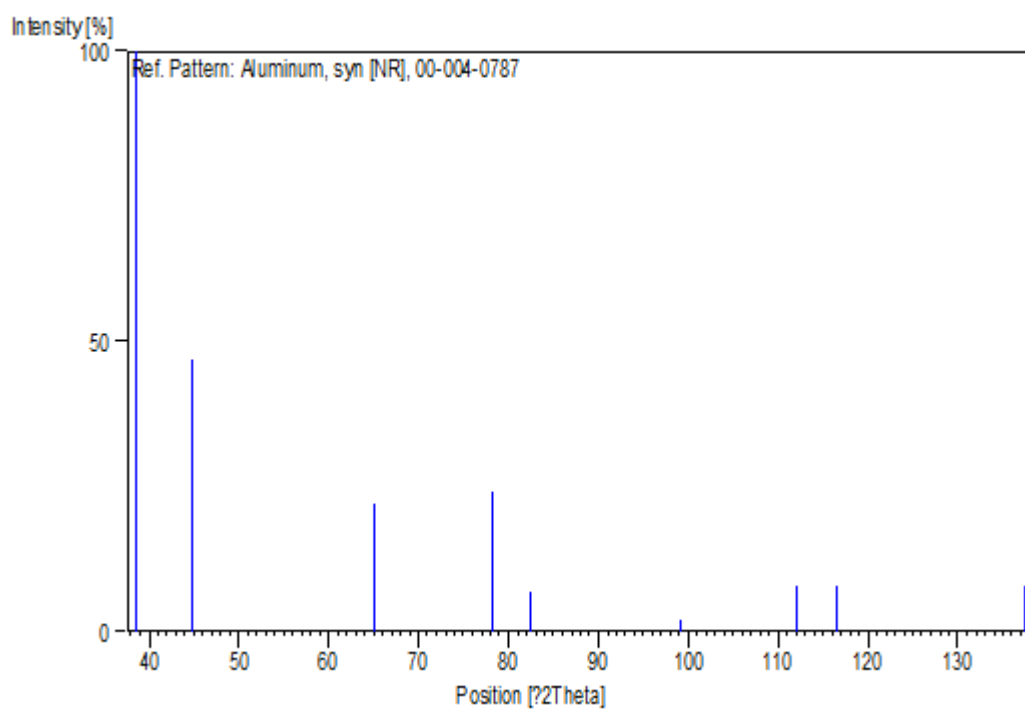
References

Primary reference:	Swanson, Tatge , <i>Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539</i> ,I(1953) ,11 ,
--------------------	--

Peak list

[%]I	2Theta[deg]	d] A]	h	k	l	No.
100,0	38,473	2,33800	1	1	1	1
47,0	44,740	2,02400	0	0	2	2
22,0	65,135	1,43100	0	2	2	3
24,0	78,230	1,22100	1	1	3	4
7,0	82,438	1,16900	2	2	2	5
2,0	99,081	1,01240	0	0	4	6
8,0	112,046	0,92890	1	3	3	7
8,0	116,574	0,90550	0	2	4	8
8,0	137,463	0,82660	2	2	4	9

Stick Pattern



الملخص:

يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير مستخلص قشور الرمان كمثبط طبيعي لتآكل سبيكة الألمنيوم 6060 في وسط حمضي يحتوي على حمض كلور الماء (HCl) بتركيز 1M. تم تحضير المستخلص واستخدامه بتركيز مختلفة لدراسة تأثيره على معدل التآكل، مع التحكم في زمن الغمر ودرجة الحرارة.

اعتمدت الدراسة على تقنية فقدان الوزن لتقييم كفاءة المثبط، كما تم تحليل سطح العينات باستخدام المجهر الضوئي، انعراج الأشعة السينية. أظهرت النتائج أن كفاءة التثبيط تزداد بزيادة تركيز مستخلص قشور الرمان، حيث سجلت أعلى كفاءة 97.08% عند تركيز (0.250)g/l كما بينت النتائج أن كفاءة التثبيط تقل مع زيادة زمن الغمر وارتفاع درجة الحرارة.

أظهرت دراسة نماذج الامتزاز أن جزيئات المثبط تتبع نموذج Langmuir، مما يدل على تكوّن طبقة أحادية على سطح السبيكة. وأكدت القيم الحرارية والديناميكية الحرارية أن عملية الامتزاز كانت فيزيائية ماصة للحرارة وتلقائية. التحليلات السطحية أكدت وجود طبقة واقية فعالة على سطح المعدن، مما يوضح قدرة مستخلص قشور الرمان على الحد من تآكل الألمنيوم 6060 في الوسط الحمضي.

الكلمات المفتاحية:

تآكل الألمنيوم 6060 – حمض كلور الماء – مثبط طبيعي (مستخلص قشور الرمان) – نموذج لانغمير – الامتزاز – فقدان الوزن – الديناميكا الحرارية.

Résumé:

Ce travail a pour d'étudier l'effet de l'extrait de pelures de grenade comme inhibiteur naturel de la corrosion de l'alliage d'aluminium 6060 dans un milieu acide contenant de l'acide chlorhydrique (HCl) à une concentration de 1M. L'extrait a été préparé et utilisé à différentes concentrations pour évaluer son effet sur le taux de corrosion, avec un contrôle du temps d'immersion et la variation de la température.

L'étude repose sur la méthode de perte de poids pour évaluer l'efficacité de l'inhibiteur. La surface des échantillons a été analysée par microscopie optique et diffraction des rayons X. Les résultats ont montré que l'efficacité de l'inhibition augmente avec la concentration de l'extrait de pelures de grenade, atteignant une efficacité maximale de 97,08 % à une concentration de 0,250 g/l. En revanche, l'efficacité diminue avec l'augmentation du temps d'immersion et de la température.

L'étude des isothermes d'adsorption a montré que les molécules inhibitrices suivent le modèle de Langmuir, indiquant la formation d'une monocouche sur la surface de l'alliage. Les paramètres thermodynamiques ont confirmé que l'adsorption est un processus physique, endothermique et spontané. Les analyses de surface ont révélé la formation d'une couche protectrice efficace sur le métal, soulignant la capacité de l'extrait de pelures de grenade à limiter la corrosion de l'aluminium 6060 en milieu acide.

Mots-clés :

Corrosion de l'aluminium 6060 – Acide chlorhydrique – Inhibiteur naturel (Extrait de pelures de grenade) –Modèle de Langmuir – Adsorption – Perte de poids – Thermodynamique.

Abstract:

This study aims to investigate the effect of pomegranate peel extract as a natural corrosion inhibitor for aluminum alloy 6060 in an acidic medium containing hydrochloric acid (HCl) at a concentration of 1M. The extract was prepared and applied at various concentrations to examine its impact on the corrosion rate, while controlling immersion time and temperature.

The weight loss method was used to evaluate the inhibitor's efficiency. The surface of the samples was analyzed using optical microscopy and X-ray diffraction. The results showed that inhibition efficiency increases with the concentration of pomegranate peel extract, reaching a maximum of 97.08% at 0.250 g/l. However, the efficiency decreases with longer immersion time and higher temperatures.

Adsorption isotherm studies revealed that the inhibitor molecules follow the Langmuir model, indicating the formation of a monolayer on the alloy surface. Thermodynamic values confirmed that the adsorption process is physical, endothermic, and spontaneous. Surface analyses confirmed the presence of an effective protective layer on the metal, demonstrating the potential of pomegranate peel extract to reduce corrosion of aluminum 6060 in acidic environments.

Keywords:

Aluminum 6060 corrosion – Hydrochloric acid – Natural inhibitor (Pomegranate peel extract) – Langmuir model – Adsorption – Weight loss – Thermodynamics.



Département des Sciences de la matière
Filière: Physique

قسم : علوم المادة
شعبة : الفيزياء

تصريح شرفي

علوم المخلص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث
(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)



أنا الممضي أسفله،

السيدة (ة): كرامتة مريم صناج
تخصص: فيزياء الجاذبية والطاقة المحددة الصفة: طالب سنة ثالثة ماستر فيزياء
الحامل (ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 209510993... الصادرة بتاريخ: 2023/08/03
المسجل بكلية: العلوم الدقيقة قسم: علوم المادة
والمكلف بانجاز أعمال بحث : مذكرة

عنوانها: ..دراسة تآكل سبيكة ألومنيوم 6060 في وسط حمض HCl
بوجود نشط لمبيد حشري مستخلص قشور الرمان

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: 2025/05/05

إمضاء المعني بالأمر

كرامتة