

جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية علوم الدقيقة

علوم المادة



مذكرة ماستر

علوم المادة

فيزياء

فيزياء المادة المكثفة

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:

بن تركي نورة

يوم: 03/06/2025

تثبيت تآكل الفولاذ في وسط حمض الهيدروكلوريك بواسطة مستخلص مائي للقرفة

لجنة المناقشة:

رئيس	أ. د.	جامعة بسكرة	سعيد حنان
مقرر	أ. مح أ	جامعة بسكرة	مرمي سعيدة
مناقش	أ. مح أ	جامعة بسكرة	نواجي مليكة

السنة الجامعية : 2024-2025

فَالْحَمْدُ لِلَّهِ الْمَوْلَى

الاهداء

الحمد لله على التمام وحسن الختام

إلى من غرس في قلبي حب العلم والتعلم إلى من كان سند لي إلى من
غاب عن عيني ولم تغب روحه عن قلبي ...إلى والدي رحمه الله وأنا قبره بنور لا
حدود له.

إلى التي دعواتها مازالت ترافقني إلى مؤنستي إلى أُمي حفظها الله

إلى زوجي الذي رافقني وشجّعني في رحلتي هذه.

إلى أبنائي الذين أتمنى من الله أن يحققوا ما لم أحققه ولم أصل إليه.

إلى كل عائلي وخاصة أختاي الحبيبتان من وقفنا إلى جانبي.

وعائلة زوجي.. إلى أصدقائي وكل من شجّعني في عودتي.

أهدي ثمرة هذا الجهد المتواضع، عرفانا وتقديرا.

بن تركي نورة

الشكر والعرفان

الحمد لله الذي علّم بالقلم، علّم الإنسان ما لم يعلم، وسخر لنا العلم والوسيلة للفهم والعمل.

قال الله تعالى: **﴿فَتَعَالَى اللَّهُ الْمَلِكُ الْحَقُّ وَلَا تَعْجَلْ بِالْقُرْآنِ مِنْ قَبْلِ أَنْ يُقْضَىٰ إِلَيْكَ وَحْيُهُ﴾**

وَقُلْ رَبِّ زِدْنِي عِلْمًا. سورة طه الآية 114.

ومن لا يشكر الناس لا يشكر الله، أتقدم بخالص الشكر وعظيم الامتنان إلى أستاذتي الدكتورة "مريم سعيدة" على ما بذلته من جهد وتفان في توجيهي طول فترة إنجاز المذكرة، لقد كانت مرافقتها العلمية ودعمها المتواصل مصدر إلهام وتحفيز، فكل كلمات الشكر لا توفيقها حقها.

كما أتقدم بجزيل الشكر لأعضاء اللجنة الذين شرفوني وزادوا المناقشة إثراء، البروفيسورة "سعيدة حنان" رئيسا للجنة، والبروفيسورة "نواجي مليكة" مناقشا.

كما لا يفوتني أن أعبر عن امتناني لجميع أساتذتي الكرام "أساتذة تخصص فيزياء المادة المكثفة ثانية ماستر"، الذين كانوا نعم السند والدعم في مسيرتي الدراسية.

وإلى جميع موظفي وعمال المخابر بقسم علوم المادة لتسهيلهم وتوفير ما يجب توفيره لإنجاح العمل التجريبي.

كما أشكر زملائي على كل ما قدّموه لي من مساعدة واحتواء

فهرس المحتويات

فهرس المحتويات

I	الاهداء
II	الشكر والعرفان
III	فهرس المحتويات
VI	قائمة الأشكال
IX	قائمة الجداول
XI	قائمة الرموز
1	المقدمة العامة
5	المراجع
6	الفصل الأول: عموميات حول التآكل وطرق
7	1. المقدمة
7	2. تعريف التآكل
7	3. أنواع التآكل
9	4. أشكال التآكل
10	5. طرق الحماية من التآكل و سيطرة عليه
11	1.5. الحماية بالطلاء
11	2.5. الحماية الكهروكيميائية
11	3.5. الحماية بالتصميم المناسب
11	4.5. الحماية بتغير الوسط
12	5.5. الحماية بالمشبطات
12	1.5.5. مفهوم المشبطات
12	2.5.5. أنواع المشبطات
13	3.5.5. تصنيف المشبطات

فهرس المحتويات

14	1. 4.5.5. التطبيقات الصناعية الشائعة
14	1. 6. آلية الامتزاز لمثبطات التآكل
15	1. 7. أنواع الامتزاز
15	1. 8. امتزاز متساوي الحرارة
17	1. 9. 9. المعلمات الديناميكية الحرارية
17	1. 9. 1. طاقة التنشيط (Ea)
18	1. 9. 1. معادلة فان ليس هوف
18	1. 10. دراسات أخرى
23	المراجع
27	الفصل الثاني: المواد والدراسة التجريبية لفاعليتها التثبيطية
28	1. 11. المقدمة
28	1. 2. المادة النباتية أعواد القرفة
30	1. 3. العينات المدروسة
33	1. 6. تحضير العينات
33	1. 6. 1. قطع العينات
33	1. 6. 2. صقل العينات
34	1. 7. تحضير المحاليل
34	1. 7. 1. تحضير الوسط الآكل (محلول حمض الهيدروكلوريك)
34	1. 7. 2. المثبط تحضير المحلول الأم
37	1. 8. تقنية دراسة سرعة التآكل
37	1. 8. 1. تعريف تقنية الكتلة الضائعة
38	1. 8. 2. طريقة العمل
38	1. 9. طرق التوصيف

فهرس المحتويات

38	1.9. II حيود الأشعة السينية (XRD)
40	2.9. II المجهر الإلكتروني الماسح الضوئي (SEM)
42	المراجع
44	الفصل الثالث: النتائج والمناقشة
45	1. III المقدمة
45	2. III دراسة قياسات الكتلة الضائعة
45	1.2. III تأثير التركيز
51	3.2. III تأثير درجة الحرارة
54	3. III تحديد طاقة التنشيط
58	4. III أنواع متساوي الامتزاز
64	5. III طاقة جيبس للامتزاز
65	6. III معلمات الامتزاز الديناميكي الحراري
70	7. III نتائج الفحص المجهرية
70	1.7. III البنية المورفولوجية
73	2.7. III حيود الأشعة السينية RX
75	المراجع
80	الخاتمة العامة
82	الملخص
83	ABSTRACT

قائمة الأشكال

قائمة الأشكال

الفصل الأول:

- الشكل (1-1): التآكل النقري..... 9
- الشكل (2-1): التآكل الجلفاني..... 9
- الشكل (3-1): التآكل بين الشقوق..... 9
- الشكل (4-1): التآكل المنتظم..... 9
- الشكل (5-1): التآكل المتآكل..... 10
- الشكل (6-1): التآكل الإجهادي..... 10
- الشكل (7-1): طرق للحماية من التآكل..... 10
- الشكل (8-1): متساوي امتصاص لانجوميير لتنشيط تآكل الفولاذ الطري..... 16
- الشكل (9-1): متساوي امتصاص فروندليش لتنشيط تآكل الفولاذ الطري..... 16
- الشكل (10-1): متساوي امتصاص تمكين لتنشيط تآكل الفولاذ الطري..... 17
- الشكل (11-1): متساوي امتصاص فركمين لتنشيط تآكل الفولاذ الطري..... 17

الفصل الثاني:

- الشكل (1-II): شجرة القرقة..... 29
- الشكل (2-II): المركبات الحيوية النشطة المختارة للقرقة في أجزاء مختلفة من النبات..... 29
- الشكل (3-II): أعواد القرقة..... 30
- الشكل (4-II): عينات الفولاذ بعد الصقل..... 34
- الشكل (5-II): مخطط يوضح خطوات العمل لتحضير المستخلص المائي للقرقة..... 36
- الشكل (6-II): حيود الأشعة السينية حسب المستويات البلورية..... 39

قائمة الأشكال

- الشكل (II-7): جهاز حيود الأشعة السينية 40
- الشكل (II-8): جهاز المجهر الإلكتروني الماسح 41
- الفصل الثالث:
- الشكل (III-1): منحني تغيرات سرعة التآكل بدلالة تركيز المثبط 46
- الشكل (III-2): منحني تغيرات الكفاءة التثبيطية بدلالة تركيز المثبط 46
- الشكل (III-3): منحني تغيرات معدل التآكل بدلالة زمن الغمر 49
- الشكل (III-4): منحني تغيرات الفاعلية التثبيطية على زمن الغمر 50
- الشكل (III-5): منحني تغيرات معدل التآكل بدلالة درجة الحرارة في وجود وغياب المثبط 53
- الشكل (III-6): منحني تغيرات كفاءة التثبيطية بدلالة درجة الحرارة 53
- الشكل (III-7): يوضح تغيرات $\log T_{cor}$ بدلالة $1/T$ 56
- الشكل (III-8): يوضح تغيرات $\log(\frac{T_{cor}}{T})$ بدلالة $1/T$ 56
- الشكل (III-9): متساوي امتصاص مستخلص مائي للقرفة وفقا لنموذج لانجوميير 60
- الشكل (III-10): متساوي امتصاص مستخلص مائي للقرفة وفقا لنموذج Fumkin 60
- الشكل (III-11): متساوي امتصاص مستخلص مائي للقرفة وفقا لنموذج Temkin 61
- الشكل (III-12): متساوي امتصاص مائي للقرفة وفقا لنموذج El-Alwado 61
- الشكل (III-13): متساوي امتصاص مستخلص مائي للقرفة وفقا لنموذج Freundlich 62
- الشكل (III-14): متساوي امتصاص مستخلص مائي للقرفة وفقا لنموذج Flory Huggins 63
- الشكل (III-15): منحني تغيرات K_{ads} بدلالة مقلوب درجة الحرارة 67
- الشكل (III-16): منحني تغيرات ΔG_{ads}^0 بدلالة درجة الحرارة $\Delta G_{ads}^0 = f(T)$ 69

قائمة الأشكال

الشكل (17.111): صور SEM وEDS لعينات من الفولاذ (أ) فارغ (ب) غياب المثبط (ج) وجود

المثبط.....71

الشكل (18.111): صور للأشعة السينية لعينات من الفولاذ في غياب المثبط ووجود المثبط.....73

قائمة الجداول

قائمة الجداول

الفصل الأول:

- الجدول (1-1): أشكال التآكل.....9
- الجدول (2-1): طرق تصنيف المشبّطات.....13
- الجدول (3-1): مقارنة بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي.....15
- الجدول (4-1): يوضح طبيعة الامتزاز.....16

الفصل الثاني:

- الجدول (1-11): التركيب الكيميائي للفلوآز C45.....30

الفصل الثالث:

- الجدول (1-111): تغيرات معدل التآكل وكفاءة التثبيط للفلوآز C45 خلال ساعتين من زمن ودرجة حرارة الغرفة بدلالة تغيير تركيز المثبط.....45
- الجدول (2-111): تغيرات معدل التآكل والكفاءة التثبيطية للفلوآز C45 في درجة حرارة الغرفة بدلالة زمن الغمر في غياب ووجود المثبط.....48
- الجدول (3-111): تغيرات سرعة التآكل وكفاءة التثبيط بدلالة درجة الحرارة في غياب المثبط.....52
- الجدول (4-111): يمثل قيم ΔS^* ، ΔH^* ، E_a في وجود وغياب المثبط (المستخلص المائي لأعواد القرفة الصينية).....57
- الجدول (5-111): تغيرات تغطية السطح θ بدلالة تركيز المثبط.....59
- الجدول (6-111): قيم معامل الارتباط لجميع نماذج متساوي الحرارة الامتزازي.....63
- الجدول (7-111): قيم طاقة جيبس ΔG_{ads} ومعامل الامتزاز K_{ads} لجميع التراكيز حسب نموذج لانجوميير.....65
- الجدول (8-111): قيم ثابت الامتزاز K_{ads} عند تغيرات درجة الحرارة.....66

قائمة الجداول

الجدول (9-111): يوضح قيم معلمات الامتزاز الديناميكي الحراري للمستخلص في 1M HCl بدلالة تغيرات

درجة الحرارة.....68

Δm : التغير في الكتلة.

m_1 : الكتلة الأولية قبل الغمر.

m_2 : الكتلة النهائية بعد الغمر.

E_a : طاقة التنشيط.

N_a : عدد أفوجادرو.

C_{inh} : تركيز المثبط.

$C_{soulvent}$: تركيز المذيب.

T_{cor} : معدل التآكل.

T_0 : معدل التآكل في غياب المثبط.

T_{inh} : معدل التآكل في وجود المثبط.

T : درجة الحرارة المطلقة.

S : سطح المعدن.

t : زمن الغمر.

$E\%$: فعالية المثبط.

θ : تغطية السطح.

K_{ads} : معامل توازن تفاعل الامتزاز.

ΔG_{ads}° : الطاقة الحرة جيبس.

ΔH^* : أنطالبي التنشيط.

ΔH^* : أنتروبي التنشيط.

المقدمة العامة

كل شيء من حولنا عرضة للتلف. عندما يتم الهجوم المدمر بوسائل فيزيائية كيميائية أو حتى بيولوجية، فإن الأمر يتعلق بتورم أو تقادم البلاستيك، أو تعفن الخشب أو تآكل الجرانيت، إلخ... من ناحية أخرى، عندما يحدث تدهور لا رجعة فيه لمعدن ما نتيجة تفاعل كيميائي أو كهروكيميائي مع بيئته، فهذا هو التآكل، والذي يمكن أن يأخذ أشكالاً مختلفة: منتظمة، وموضعية، إلخ. وفي هذه الحالة، تتغير خصائص المواد [1-2].

في معظم البلدان الصناعية، تُقدر التكلفة الإجمالية للتآكل بما يتراوح بين 2 و4% من الناتج القومي الإجمالي (الناتج القومي الإجمالي). ولكن من إجمالي التكلفة الإجمالية، يمكن توفير 20 إلى 25% من الخسائر من خلال معرفة أفضل لأسباب التآكل وتطبيق أفضل لتقنيات الحماية [3].

تُعد المواد الفولاذية من أكثر المواد استخدامًا في مختلف التطبيقات الصناعية والهندسية نظرًا لخواصها الميكانيكية الممتازة مثل القوة العالية...، وعلى الرغم من مزاياها، تتعرض لمشكلة رئيسية تؤثر سلبًا على أدائها وعمرها التشغيلي، وهي التآكل.

تُستخدم المحاليل الحمضية على نطاق واسع في الصناعة. كما تستخدم الأحماض على نطاق واسع في العديد من عمليات التخليق الصناعي. ونظرًا للطبيعة العدوانية لهذه المحاليل الحمضية، أصبح استخدام مثبطات التآكل ضروريًا للحد من الهجوم على المواد المعدنية. ومع ذلك، يجب تقييم الطرق المستخدمة لتنشيط التآكل وفقًا للمعايير الخاصة بالنظام، حيث أن التدابير الوقائية المستخدمة بنجاح في بيئة معينة قد تكون ضارة في ظروف أخرى [5].

المثبط هو مركب كيميائي الذي يتم امتصاصه على السطح المعدنية، يضاف بكميات صغيرة إلى البيئة لتقليل أو التحكم في معدل تآكل المواد. يمكن استخدامه إما للحماية الدائمة للجزء (وفي هذه الحالة يتطلب

التركيب عناية دقيقة)، أو للحماية المؤقتة (خاصةً عندما يكون الجزء حساسًا بشكل خاص للتآكل أو عندما يتعرض لبيئة شديدة العدوانية) [6-7].

تميل المركبات العضوية غير المتجانسة ذات القاعدة والكثافة الإلكترونية الأعلى على الذرات غير المتجانسة مثل N و O و S، إلى مقاومة التآكل. النيتروجين والأكسجين هما المركزان النشطان لعملية الامتزاز على سطح المعدن. يمكن لهذه المركبات أن تمتص على سطح المعدن وتمنع المواقع النشطة على السطح وبالتالي تقلل من هجوم التآكل [8-9].

شهدت السنوات الأخيرة اهتمامًا متزايدًا بدراسة فعالية المستخلصات النباتية كمثبطات لتآكل المعادن في الأوساط الحمضية، نظرًا لكونها صديقة للبيئة بدلاً من المركبات الكيميائية التقليدية التي قد تكون سامة أو ضارة بالبيئة. ومن بين هذه المواد الطبيعية، القرفة (*Cinnamomum spp.*) أثبتت قدرتها على العمل كمادة مثبطة للتآكل بفضل احتوائها على مركبات عضوية فعالة مثل السينمالدهيد والزيوت الطيارة، التي يمكن أن تشكل طبقة حماية على سطح الفولاذ وتقلل من تفاعله مع الوسط المحيط.

يهدف البحث الحالي إلى تقييم الفعالية التثبيطية للمستخلص المائي لأعواد القرفة في الحد من تأكله عند تعرضه لوسط حمض الهيدروكلوريك وذلك بإتباع طريقة في الدراسة:

• طريقة الكتلة الضائعة (الطريقة الكلاسيكية).

تُسهم هذه الدراسة في تعزيز الفهم حول استخدام المستخلصات النباتية كمثبطات فعالة وصديقة للبيئة لتآكل المعادن، مما يفتح آفاقًا جديدة لتطبيقات عملية في مجالات متعددة، يتضمن البحث ثلاثة فصول رئيسية:

❖ الفصل الأول: يتناول هذا الفصل تعريف التآكل، أنواعه المختلفة، العوامل المؤثرة في حدوثه،

بالإضافة إلى استعراض دور المثبطات في تقليل معدل التآكل.

❖ الفصل الثاني: يُركز هذا الجزء على وصف منهجية تحضير المحلول المثبط، مع تحديد الأدوات

والأجهزة المستخدمة في التجارب.

❖ الفصل الثالث: يُعرض في هذا الفصل نتائج الدراسة التي أُجريت باستخدام طريقة الكتلة الضائعة لتقييم فعالية المنشط العضوي، مع تفسير هذه النتائج في ضوء المفاهيم النظرية.

- [1] Rahma Amina R. Synthèse et étude de l'effet anti corrosif d'une série de bases de Schiff symétrique sur acier doux. Thèse de Doctorat 'UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1 ,2020.
- [2] Schweitzer PA. Metallic materials: physical, mechanical, and corrosion properties. CRC press; 2003 Jan 7.
- [3] Kruger J. Cost of metallic corrosion. Uhlig's corrosion handbook. 2011 Mar 28; 3:15-20.
- [4] Wei H, Heidarshenas B, Zhou L, Hussain G, Li Q, Ostrikov KK. Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: state of art. Materials Today Sustainability. 2020 Dec 1; 10:100044.
- [5] Seifzadeh D, Valizadeh-Pashabeigh V, Bezaatpour A. 5-CM-Salophen Schiff base as an effective inhibitor for corrosion of mild steel in 0.5 M HCl. Chemical Engineering Communications. 2016 Oct 2;203(10):1279-87.
- [6] Devikala S, Kamaraj P, Arthanareeswari M, Pavithra S. Green Corrosion inhibition of mild steel by Asafoetida extract extract in 3.5% NaCl. Materials Today: Proceedings. 2019 Jan 1; 14:590-601.
- [7] Abdelaziz S, Benamira M, Messaadia L, Boughoues Y, Lahmar H, Boudjerda A. Green corrosion inhibition of mild steel in HCl medium using leaves extract of Arbutus unedo L. plant: An experimental and computational approach. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2021 Jun 20; 619:126496.
- [8] Daoud D, Douadi T, Issaadi S, Chafaa S. Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions. Corrosion science. 2014 Feb 1; 79:50-8.
- [9] Singh A, Ansari KR, Chauhan DS, Quraishi MA, Lgaz H, Chung IM. Comprehensive investigation of steel corrosion inhibition at macro/micro level by ecofriendly green corrosion inhibitor in 15% HCl medium. Journal of colloid and interface science. 2020 Feb 15; 560:225-36.

الفصل الأول: عموميات

حول التآكل وطرق

الحماية منه

I.1. المقدمة

تعتبر عملية التآكل من الظواهر التي تؤثر على مختلف المجالات الصناعية والتكنولوجية، حيث يؤدي التآكل إلى فقدان القدرة على استخدام العديد من المواد في مختلف التطبيقات، مما يستدعي اتخاذ تدابير لحمايتها وتقليل الأضرار الناتجة عنها.

ويحدث هذا نتيجة لعوامل بيئية أو تفاعلات كيميائية مع المواد المحيطة. يعتبر التآكل من التحديات الكبرى التي تواجه الصناعات الهندسية، حيث يسبب تكاليف مرتفعة في صيانة المعدات وقطع الغيار.

تهدف هذه المذكرة إلى دراسة أسباب التآكل، وطرق الوقاية منه، بالإضافة إلى استعراض الحلول الحديثة المستخدمة في الحد من هذه الظاهرة وحماية المواد من التلف الناتج عنها.

I.2. تعريف التآكل

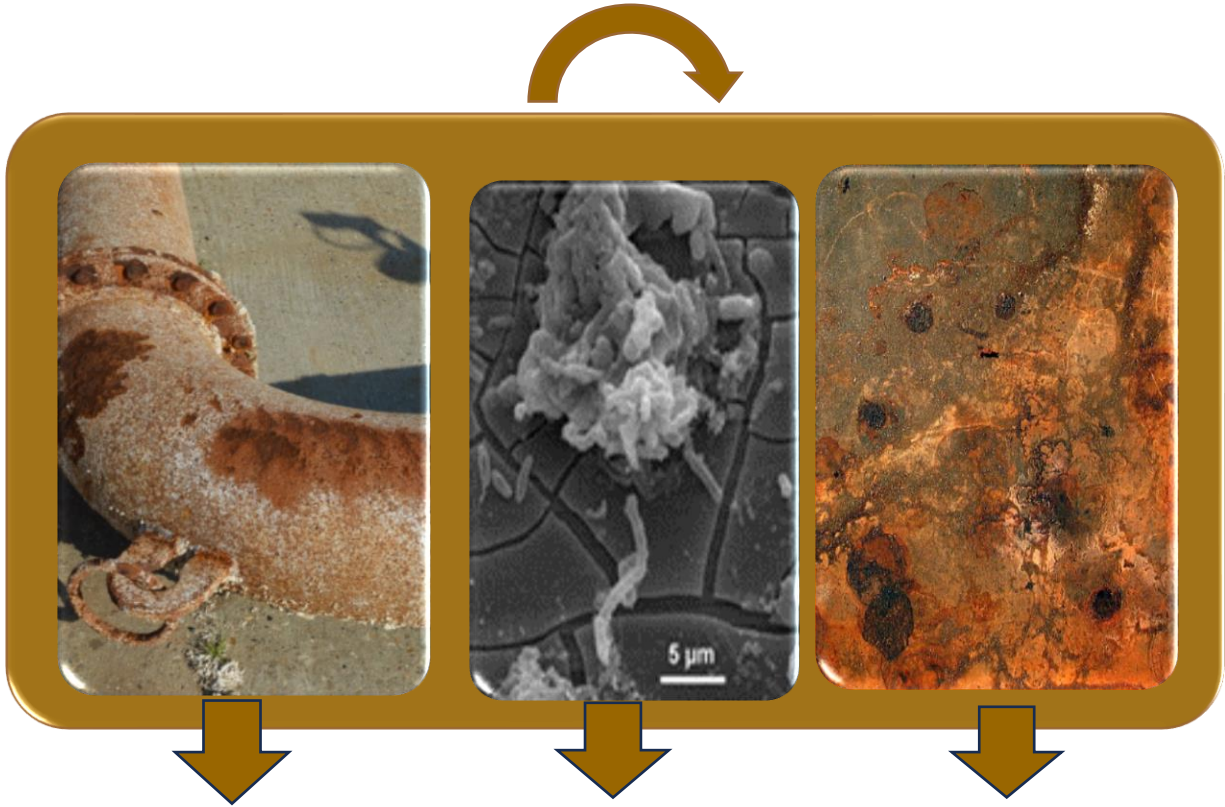
يأتي اسم «التآكل» من الكلمة اللاتينية «corroder»، والتي تعني القضم أو الهجوم. في الواقع، التآكل هو تحلل للمادة أو خصائصها (فيزيائية كيميائية، ميكانيكية، إلخ) عن طريق التفاعل الكيميائي مع البيئة المحيطة. يقبل هذا التعريف أن التآكل ظاهرة ضارة لأنه يدمر المادة ويقلل من خصائصها، مما يجعلها غير صالحة للاستخدام في التطبيق المقصود. لكن من وجهة نظر أخرى، يعد التآكل ظاهرة مرحب بها، الصناعية أيضاً التآكل (تأنيب الألومنيوم والتلميع الكهروكيميائية وما إلى ذلك) [1].

وبالطبع لا يقتصر التآكل على الفولاذ، بل يؤثر على جميع المواد: المعادن والبوليمرات والسيراميك. وهو ناتج عن تفاعلات كيميائية و/أو فيزيائية بالمادة وبيئتها وهذا تبعا للنظام الدولي ISO8044 [2].

I.3. أنواع التآكل

واعتماداً على طبيعة البيئة المحيطة التي تتفاعل معها المادة، يمكن تصنيف التآكل إلى ثلاث فئات رئيسية: الكيميائية والبكتيرية والكهروكيميائية.

أنواع التآكل



التآكل الكهروكيميائي (رطب) إذا كان الكاشف سائلاً، فإنه يكون مصحوباً بشكل عام بالتآكل الكهروكيميائي الناتج بشكل أساسي عن أكسدة المعدن على شكل أيونات أو أكاسيد واختزال العامل المسبب للتآكل في محلول الإلكتروليت [5] .

التآكل البيولوجي (البكتيري) ينجم عن وجود مستعمرات كبيرة مما يسمى بالبكتيريا اللاهوائية التي تزدهر في المياه التي تحتوي على الكبريتات، و يتواجد في الأتربة و الآبار البترولية [5-6] .

التآكل الكيميائي (الجاف) هو الهجوم المباشر للمعدن بواسطة بيئته. هذا النوع من يتطور التآكل في محلول غير إلكتروليتي أو من خلال تأثير الغازات . عندما يكون الكاشف غازياً أو يحدث التآكل في درجة حرارة عالية [3-4] .

I. 4. أشكال التآكل

للتآكل أشكالاً مختلفة متعددة تتحكم في نوعها المواد المتأكلة والوسط والظروف التي تؤدي لحدوثه وأبرزها التي يوضحها الجدول أدناه مع صورها [7- 8]:

الجدول (1-1): أشكال التآكل.

أشكال التآكل	صور توضيحية للحالة
التآكل النقري: يتميز هذا النوع بمناطق صغيرة وموضعية من التآكل الشديد من التآكل الشديد، مما يؤدي إلى تكوين حفر على سطح المعدن على سطح المعدن. على الرغم من حجمها، يمكن أن تسبب هذه الحفر ضرراً هيكلياً عميقاً يصعب اكتشافه ومعالجتها [9].	 الشكل (1-1): التآكل النقري [7].
التآكل الجلفاني: يحدث عندما يتلامس معدنان مختلفان تلامس كهربائي داخل بيئة متأكلة. وتؤدي هذه الحالة إلى تآكل أسرع للمعدن الأكثر نشاطاً، بينما يبقى المعدن الأكثر نبلاً سليماً نسبياً [10].	 الشكل (1-2): التآكل الجلفاني [7].
التآكل بين الشقوق: يحدث التآكل الشقوق في الأماكن الضيقة، مثل أسفل الحاشيات والمسامير والبراغي. يمكن لهذه المناطق المحصورة أن تأوي عوامل تآكل مركزة، مما يسرع عملية التآكل [11].	 الشكل (1-3): التآكل بين الشقوق [7].
التآكل المنتظم: يحدث هذا النوع بالتساوي عبر المعدن وعادةً ما ينتج عنه ترقق متناسق للمادة. في حين أنه يمكن أن يضعف السلامة الهيكلية مع مرور الوقت، إلا أن نمطه المنتظم يجعل من السهل اكتشافه وإدارته. يمكن للصيانة المنتظمة أن تتحكم بفعالية في هذا النوع من التآكل في خطوط أنابيب النفط والغاز [12].	 الشكل (1-4): التآكل المنتظم [7].



الشكل (1-5) : التآكل المتآكل [7].

التآكل المتآكل: ينتج هذا النوع من التآكل في خطوط الأنابيب من التلامس والحركة المتكررة بين الأسطح المعدنية، مما يؤدي إلى تآكل وتلف في هذه النقاط. خاصةً عند وجود عوامل تآكل مما قد يؤدي إلى إضعاف الوصلات والوصلات [13].



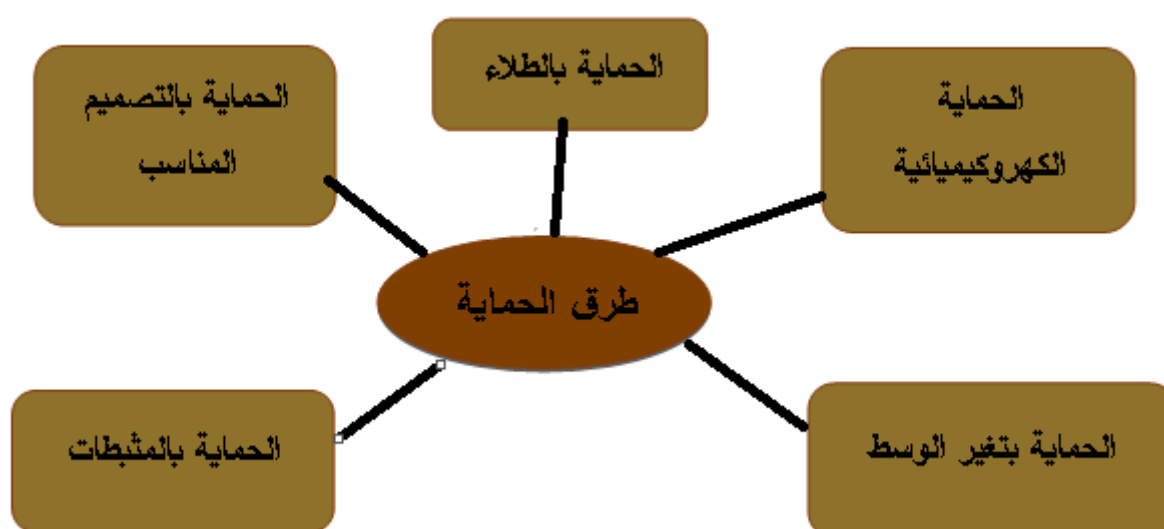
الشكل (1-6): التآكل الإجهادي [7].

التآكل الإجهادي: يتضمن هذا الشكل تطور تشققات في المعدن بسبب التأثير المشترك لإجهاد الشد وبيئة تآكلية يمكن أن يؤدي إلى انتشار التشققات مع مرور الوقت، مما يزيد من خطر حدوث أعطال مفاجئة وكارثية في خطوط الأنابيب [14].

5.1 طرق الحماية من التآكل و سيطرة عليه

في عالم الصناعة والبنية التحتية، يعتبر التآكل من أكبر الأعداء الذي يواجه المعدات والمباني. حيث يؤدي التآكل إلى تدمير المعدات والمباني وتسبب خسائر مالية كبيرة. لكن هل يمكننا منع التآكل؟ الجواب هو نعم، الحماية من التآكل هي عملية تهدف إلى منع أو تقليل التآكل على الأسطح المعدنية. هناك عدة طرق للحماية من التآكل، سنستعرض بعضها باختصار ونتطرق للحماية باستخدام المثبطات التي هي موضوع عملنا بشكل أوسع [15]:

الشكل (1-7): طرق للحماية من التآكل.



I. 1.5. الحماية بالطلاء

لمنع التفاعلات الأنودية والكاثودية يتم عزل المعدن عن الوسط المتآكل عن طريق الطلاءات التي يمكن تصنيفها إلى ثلاث عائلات [16]:

- الطلاءات المعدنية التي يمكن أن تكون أنودية أو كاثودية.
- الطلاءات غير المعدنية (الطلاء، البلاستيك، إلخ).
- الأكاسيد الواقية.

I. 2.5. الحماية الكهروكيميائية

تعتبر الحماية الكاثودية والأنودية من اساليب الحماية من التآكل ذات اهمية بالغة. إذ تستخدم بشكل واسع في حماية المعادن كالفلواز والنحاس الأصفر والرصاص عند التآكل في التربة وفي الأوساط المائية.

I. 3.5. الحماية بالتصميم المناسب

حيث يتم تصميم الخزانات والحاويات وأخذ بعين الاعتبار حالة تدفق الوسط وعدم تواجد منخفضات وشقوق وأركان مغلقة [18].

I. 4.5. الحماية بتغير الوسط

عند تغير إحدى خواص الوسط أو المحيط المساعد على التآكل، فإنه يصبح بالإمكان السيطرة بشكل أفضل على عملية التآكل، من أهم الخواص الممكنة السيطرة عليها هي [18].

- درجة حرارة الوسط.
- جريان الوسط.
- تركيز الأصناف التي يحويها.

I. 5.5. الحماية بالمشبّطات

في جميع المؤلفات المتخصصة في مجال التآكل، توجد معلومات عن مشبّطات التآكل، وغالبًا ما يسلط الباحثون في هذا المجال الضوء عليها.

I. 1.5.5. مفهوم المشبّطات

مشبّطات التآكل هي طريقة أصلية لمكافحة تآكل المعادن. يأتي هذا من حقيقة أن المعالجة المضادة للتآكل لا يتم تطبيقها على المعدن نفسه ولكن عبر الوسط المسبب للتآكل. لا يوجد تعريف واحد لمشبّطات التآكل، ولكن التعريف الذي تستخدمه الرابطة الوطنية لمهندسي التآكل (NACE) هو كمايلي: المشبّط هو مادة كيميائية تعمل، عند إضافتها بتركيزات صغيرة إلى بيئة ما، على التحقق من تفاعل المعدن مع البيئة أو تقليل أو منع تفاعله مع البيئة بشكل فعال [19].

وفقًا للمواصفة القياسية ISO8044، فإن المشبّط هو {مادة كيميائية تضاف إلى نظام التآكل بتركيز يتم اختياره لفعاليته؛ مما يؤدي إلى تقليل معدل تآكل المعدن دون تغيير كبير في تركيز أي عامل تآكل موجود في الوسط العدواني [20]}. يمكن أن يكون العمل المحدد لمشبّط التآكل معقدًا لأنه يعتمد على تركيبة الوسط المتآكل/سطح المعدن وهو دالة لدرجة الحرارة والتركيزات المستخدمة. يمكن أن تكون حماية سطح المادة بواسطة مشبّط التآكل: حماية دائمة أو حماية مؤقتة (خلال فترة: مثل التخزين) [21].

وقد أظهر استخدام المشبّطات خلال هذه العلاجات الضرورية نتائج واعدة في تثبيط تفاعلات التآكل والتلف المعدني المرتبط بها [22].

I. 2.5.5. أنواع المشبّطات

أ- مشبّطات التآكل العضوية: هي مركبات محددة من أصل عضوي تُستخدم لمنع أو تقليل تآكل المعادن. تعمل هذه المواد العضوية من خلال تشكيل طبقة واقية على سطح المعادن، وبالتالي مما يعيق التفاعلات الكهروكيميائية المسؤولة عن التآكل. إن استخدام من مشبّطات التآكل العضوية

شائع في مختلف القطاعات الصناعية تتكون عموماً من منتجات ثانوية من صناعة البترول [23] بسبب فعاليتها وتوافقها مع المعادن وانخفاض تأثيراتها السمية البيئية المحتملة من المثبطات غير العضوية. تحتوي معظم هذه المثبطات على النيتروجين أو الكبريت أو الفوسفور أو ذرات الأكسجين في تركيبها.

ب- المثبطات غير العضوية (المعادن): تُستخدم عادةً في البيئات التي تميل نحو الحياد. يتم إنتاج الأيونات (الأيونات أو الكاتيونات) عن طريق تفكك الجزيئات المعدنية في المحلول، والتي هي أصل عمليات التثبيط. والأكثر استخداماً هي الكرومات وفوسفات الزنك وأملاح الزنك والموليبيدات والسيليكات [24]. من المهم للغاية اختيار المثبطات غير العضوية المناسبة والامتثال للمعايير البيئية الحالية عند استخدامها، حيث أن معظمها له عواقب ضارة على البيئة.

I. 3.5.5. تصنيف المثبطات

يمكن تصنيف مثبطات التآكل بعدد من الطرق المختلفة، اعتماداً على مجموعة متنوعة بما في ذلك طبيعتها، أو تفاعلها الجزئي أو آلية عملها [25].

الجدول (1-2): طرق تصنيف المثبطات.

المثبط	مجال التصنيف
• مثبطات عضوية. • مثبطات غير عضوية (معدنية).	وفقاً لطبيعة المثبطات وتركيبها
• مثبطات الامتزاز. • مثبطات التخميل (تشكل أغشية تخمیل).	وفقاً لآلية عملها
• مثبطات أنودية. • مثبطات كاثودية. • مثبطات مختلطة.	وفقاً لطبيعة الكهروكيميائية

وفقا لمجال التطبيق	• المثبطات المستخدمة في الأوساط المائية. • المثبطات المستخدمة في الوسائط العضوية. • المثبطات المستخدمة في الوسائط الغازية.
---------------------------	--

I. 4.5.5. التطبيقات الصناعية الشائعة

للمثبطات عدد من التطبيقات في مجالات الصناعية وميادين عملية مختلفة وليس كما هو شائع استعمال المثبطات على الجانب النظري فقط ومن بينها [26]:

- معالجة المياه (مياه الصرف الصحي، ومياه العمليات الصناعية، ومياه التبريد، وما إلى ذلك).
- صناعة النفط (الحفر والاستخراج والتكرير والتخزين والنقل).
- الحماية المؤقتة للمعادن، سواء أثناء التخليل الحمضي أو تنظيف المصانع أو التخزين في الغلاف الجوي (مثبطات متطايرة، أو الدمج في زيوت وشحومات الحماية المؤقتة) أو لمعالجة زيوت القطع.
- صناعة طلاء المعادن، حيث تكون مثبطات المعادن مواد مضافة تستخدم لحماية المعادن من التآكل.

I. 6. آلية الامتزاز لمثبطات التآكل

وأفضل وصف لآلية امتزاز مثبطات التآكل باستخدام متساوي الحرارة الامتزاز. لوصف ما يحدث في الطبقة الممتزة كميًا، قمنا بدمج بيانات درجة التغطية السطحية في نماذج الامتزاز المألوفة مثل تلك التي اقترحها فروندليش، وتمكين، ولانجومير، وفلوري هوجينز وفركمين وآخرون، حيث تم الحصول على أعلى معاملات الانحدار (R^2) من تساوي حرارة امتزاز لانجومير مع $R = 0.995-0.999$ و $0.998-0.994$ لـ H_2SO_4 و HCl على التوالي [27]، استخدمنا هذا المتساوي الحراري لوصف سلوك الامتزاز لـ $HTP-5$. وفقا لهذا النموذج [28]:

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(1000 \cdot K_{ads}) \dots \dots \dots (1-I)$$

حيث R هو ثابت الغاز العالمي ($kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

K_{ads} هو ثابت توازن الامتزاز .

7. I. أنواع الامتزاز

يُصنف الامتزاز بشكل عام إلى نوعين رئيسيين بناءً على طبيعة القوى بين جزيئات الممتز (المثبط) ووسط المادة المميزة (المعدن) وهما الامتزاز الفيزيائي ويعرف بالتفاعل الكهر وستاتيكي للمثبطات المشحونة مع سطح الركيزة، ينتج عن سطح المعدن المشحون امتصاص المثبطات على سطح المعدن يعتبر امتزازاً فيزيائياً مباشراً [29]. الامتزاز الكيميائي تشكل فيه روابط كيميائية قوية مثل: الروابط التساهمية أو التناسقية بين جزيئات الممتز (المثبط) ووسط المميزة (المعدن) [29].

الجدول (3-1): مقارنة بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي [30،32].

الامتزاز الفيزيائي	الامتزاز الكيميائي	الخصائص
روابط كيميائية قوية	قوى فان دير فالس ضعيفة	طبيعة القوى بين الجزيئات الممتز ووسط
عالية	منخفضة	طاقة الامتزاز
صعب	سهل	سهولة الانفصال
قد يغير	لا يغير	شروط حدوثه
درجات حرارة مرتفعة	درجات حرارة منخفضة	التأثير على التركيب الكيميائي

8. I. امتزاز متساوي الحرارة

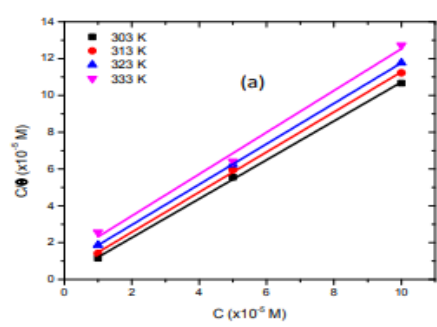
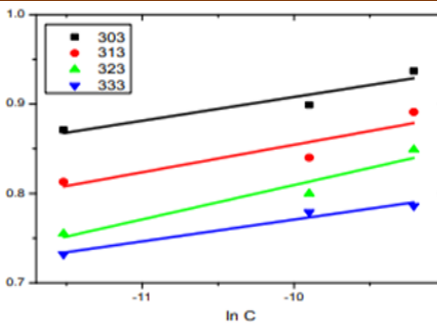
تشرح متساوي الحرارة الامتزازية درجة تفاعل جزيئات مثبطات مختلفة مع سطح المعدن. نظراً لأن تثبيط التآكل باستخدام مثبط عضوي يحدث مع تطور الأغشية الواقية الناتجة عن مستخلص الخلد الممتز على الأسطح المعدنية. تم استخدام معادلات متساوية الحرارة لتأكيد أن آلية التثبيط هي امتصاص حقا. أيضاً، لإنشاء أقرب معادلة تربط تركيز المثبطات بالتركيز الممتز عند التشبع، يصعب ربط المعادلات التجريبية مثل الأسية واللوغاريتمية والقوة بالآليات المحددة لعملية الامتزاز. من السهل تطبيق متساوي الحرارة فروندليش

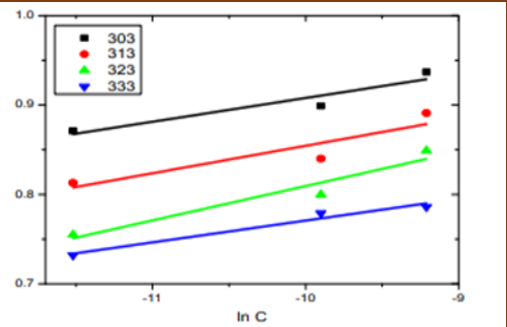
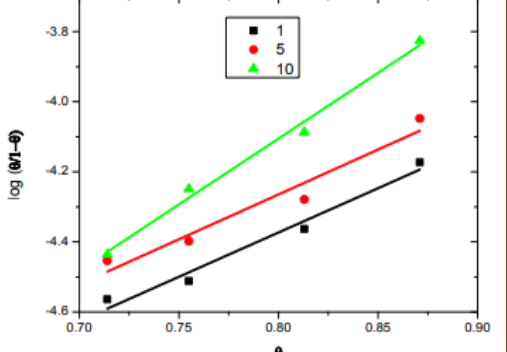
ولانجوميير وتمكين بصرف النظر عن بساطتها لاشتقاق معلومات كاملة من معلماتها لتوصيف نظام تثبيط

التآكل. عادة، يتم التعبير عن امتزاز متساوي الحرارة [33] بالمعادلة:

$$f(\theta, x) * e^{-\alpha\theta} = KC \dots \dots \dots (2 - I)$$

الجدول (4-1): يوضح طبيعة الامتزاز [34-35].

المنحنى	المعادلة	طبيعة الامتزاز
 الشكل (8-1): متساوي امتصاص لانجوميير لتثبيط تآكل الفولاذ الطري [34-35].	$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \dots \dots \dots (3 - I)$	لانجوميير
 الشكل (9-1): متساوي امتصاص فروندليش لتثبيط تآكل الفولاذ الطري [34-35].	$\log \theta = n \log(C_{inh}) + \log(K_{ads}) \dots \dots \dots (4-1)$	فروندليش

 الشكل (10-أ): متساوي امتصاص تمكين لتنشيط تآكل الفولاذ الطري [34-35].	$e^{(-2\alpha\theta)} = K_{ads}C_{inh} \dots \dots \dots (5 - I)$	تمكين
 الشكل (11-أ): متساوي امتصاص فركمين لتنشيط تآكل الفولاذ الطري [34-35].	$\ln \left(\frac{\theta}{(1-\theta)C_{inh}} \right) = 2\alpha\theta + \ln(K_{ads}) \dots \dots \dots (6-I)$	فركمين

9. I. المعلمات الديناميكية الحرارية

1.9. I. طاقة التنشيط (Ea)

طاقة التنشيط هي الحد الأدنى من الطاقة اللازمة لبدء التفاعل، ويشار إليها باسم حركية التفاعلات. وهي ببساطة مؤشر على مدى سرعة التفاعل، وهو ما يعزى إلى تكوين مركب مثبط-مركب معدني معقد، مما يؤدي إلى ارتفاع حاجز الطاقة لانحلال المعدن [36].

يمكن حساب طاقة التنشيط (Ea) للمعدن في وجود مثبطات باستخدام معادلة أرهينيوس:

$$T_{cor} = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \dots \dots \dots (7 - I)$$

حيث T_{cor} هو معامل معدل التفاعل، و A هو معامل التردد للتفاعل، و e هو العدد غير النسبي (يساوي تقريباً 2.718)، و E_a هو طاقة التنشيط، و R هو ثابت الغاز العام، و T هو درجة الحرارة المطلقة (كلفن).

1.9. I. معادلة فان ليس هوف

$$\text{Log} \left(\frac{T_{\text{corr}}}{T} \right) = - \frac{\Delta H_a^*}{2.303RT} + \frac{\Delta S_s^*}{2.303R} + \text{Log} \left(\frac{R}{N_{Ah}} \right) \dots \dots \dots (8.I)$$

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

$$\text{ميله يمثل } - \frac{\Delta H_a^*}{2.303R} \text{ والتقاطع مع محور الترتيب يمثل } \frac{\Delta S_a^*}{2.303R} + \text{Log} \left(\frac{R}{N_{Ah}} \right) [36].$$

ΔS_{ads}^* : أنتروبي التنشيط.

ΔH_{ads}^* : أنطالبي التنشيط [36].

10. I. دراسات أخرى

(2014)، عبد العزيز فودا وآخرون [37]. قاموا بدراسة تأثير التنشيط لمستخلص نبات القرفة كمثبط للتآكل الأخضر للصلب في المياه المالحة الملوثة بالكبريتيد عن طريق الاستقطاب الديناميكي الفعال والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (EIS) وتعديل التردد الكهروكيميائي (EFM). أظهرت النتائج أن مستخلص نبات القرفة في المياه المالحة الملوثة بالكبريتيد مثبط جيد للتآكل مع كفاءة تنشيط تصل إلى 80% عند 250 جزء في المليون من مستخلص النبات. ويخضع امتزاز القرفة لمتساوي امتزاز تمكين المتساوي الامتصاص، ويعمل كمثبط من النوع المختلط ولكن في الغالب كمثبط كاثودي في المياه المالحة الملوثة بالكبريتيد.

(2015)، ليلي الجهيمان وآخرون [38]. تكلم بحثهم عن مساهمة مستخلص القرفة في ترشيح أواني الطهي المصنوعة من الألومنيوم (Al) باستخدام سبيكتين من الألومنيوم (الهندية والمصرية) و Al النقي. استخلصوا القرفة (Cin) عن طريق تسخين أعواد القرفة عند درجة حرارة 90 درجة مئوية في الماء المقطر لمدة ساعة لصنع محلول مخزون بنسبة 10%. أجريت هذه الدراسة في المحاليل المائية في وجود وغياب 1% من كلوريد الصوديوم باستخدام فقدان الوزن عند درجة حرارة 90 درجة مئوية. وعلاوة على ذلك، تم

تطبيق دراسة السطح (SEM وEDX) والطرق الكهروكيميائية (إمكانات الدائرة المفتوحة ورسم تافل). أدت إضافة محاليل القصدير إلى 1% من كلوريد الصوديوم إلى انخفاض معدلات التآكل في طريقة فقدان الوزن والطريقة الكهروكيميائية مقارنةً بمحلول كلوريد الصوديوم بنسبة 1% مما أظهر خاصية مثبطة لمحلول القصدير. وقد وُجد أن التنشيط يخضع لمتساوي لانجوميير المعدل مع وجود سالب لانجوميير ΔG_{ads} مما يشير إلى الطبيعة التلقائية للامتزاز حتى عند درجة حرارة 90 درجة مئوية. كشف التحليل السطحي EDX لسطح Al المغمور في $Cin + NaCl$ عن تكوين الحفر المتكونة. من طريقة Tafel، وُجد أن كثافة تيار التآكل لـ Al النقي كانت أكثر من السبيكة المصرية. تم تقييم ومناقشة قيم طاقة التنشيط الظاهرية لكل من محلول Cin و $Cin + NaCl$ ومحلول $NaCl$.

(2019)، بوراوي وآخرون [39]. هم كذلك فحصوا كفاءة تثبيط التآكل لزيت القرفة بالنسبة للفولاذ المقاوم للصدأ L 304 في محاليل 0.1 HCl و 1.0 ميلي مولار باستخدام الدراسة الكهروكيميائية الكهربية والملاحظة الإلكترونية السطحية. أظهرت منحنيات الاستقطاب الديناميكي الفعال أنه بغض النظر عن وقت الغمر في 1.0 مليلتر من حمض الهيدروكلوريك الهيدروجيني حدث تفاعل للأنود والذي تم تفسيره من خلال الذوبان للمعدن بسبب العدوانية القوية للوسط؛ أدت إضافة 1% من زيت القرفة إلى كفاءة تآكل بنسبة 84%. علاوةً على ذلك، أظهرت الاختبارات مع إضافة المثبط في وسط عدواني بمقدار 0.1 ميلي مول أن كفاءة التثبيط تزداد (86.6-96.0%) مع زيادة تركيز زيت القرفة من 0.5 إلى 5%. أكدت ملاحظات المجهر الإلكتروني الماسح الضوئي لسطح المعدن وجود طبقة واقية ممتصة من المثبط على سطح الفولاذ. يمكن اقتراح استخدام زيت القرفة كمثبط أخضر فعال لتآكل الفولاذ المقاوم للصدأ المعرض لوسط حمض الهيدروكلوريك.

(2020)، رولاند تولوب لوتو [40]. درس مقاومة تآكل الفولاذ الطري (MS) في محلول H_2SO_4 تركيز 0.5 م ومحلول حمض الهيدروكلوريك بتركيزات محددة من خليط مستخلصات زيت إكليل الجبل وزيت قرفة

القرفة العطري (RCC) بطريقة الاستقطاب الديناميكي الفعال وتحليل إمكانات الدائرة المفتوحة (OCP) والفحص البصري الكلي. وأظهر المعلومات التي تم حصل عليها أن مركب RCC يشبط تآكل MS بفعالية من أقل إلى أعلى تركيز في كلا الحمضين بأقل نتيجة تشبیط بلغت 95.30% و 94.19%، وأعلى كفاءة تشبیط بلغت 99.21% و 97.69%. أظهر RCC تأثير التشبیط الكاثودي المهيمن في H_2SO_4 بسبب تشبیط تفاعلات الاختزال بينما أظهر RCC في H_2SO_4 خصائص تشبیط مختلطة في HCl بسبب تأثير التغطية السطحية في وجود أيونات Cl^- . أظهر OCP زيادة الميل الديناميكي الحراري لمركب RCC في محلول H_2SO_4 للتآكل على الرغم من أداء التشبیط الفعال مع تحول كهرومغناطيسي كبير في إمكانات التآكل. في HCl، لوحظ إزاحة محتملة موجبة كهربياً كبيرة بالنسبة لإمكانية MS المتحكم فيه بسبب جزيئات RCC المتمزة البروتونية في الفولاذ. يتماشى امتزاز جزيئات RCC على MS مع نماذج متساوي الحرارة لانجوميير وفركمين وفروندليش من خلال آلية الامتزاز الكيميائي في كلا الحمضين بمتوسط قيمة معامل ارتباط أعلى من 0.9. أظهرت الصور الضوئية لمرض التصلب العصبي المتعدد في كلا الحمضين بدون RCC تدهوراً شديداً في السطح مع ارتفاع درجة التدهور من محلول H_2SO_4 . تُظهر الصور الضوئية من الفولاذ المثبط لـ RCC حماية فعالة للسطح.

(2024)، عبد الله وآخرون [41]. فحصوا فعالية مستخلص القرفة كمثبط تآكل صديق للبيئة للفولاذ الكربوني (X65CSt) في محلول H_2SO_4 سعة 1 مول/لتر باستخدام تقنيات كهروكيميائية وكيميائية وحسابية. يتميز هذا المثبط بالعديد من المزايا، فهو آمن وصديق للبيئة وغير ضار بصحة الإنسان ومجدٍ اقتصادياً. ترتفع الفعالية المضادة للتآكل مع زيادة تركيز مستخلص القرفة وخفض درجة الحرارة وتصل إلى 95.83% عند 450 مجم/لتر-1 من مستخلص القرفة باستخدام الاستقطاب الديناميكي الفعال. تؤكد جميع الطرق التي تم فحصها قدرة مستخلص القرفة على مقاومة التآكل كما يتضح من انخفاض قيم كثافة تيار التآكل وفقدان الكتلة بالإضافة إلى زيادة مقاومة انتقال الشحنة. بالإضافة إلى ذلك، تحولت قيم إمكانات

التآليب أيضًا في اتجاه أكثر نبلاً مما يدل على مقاومة هجوم التآليب. صنفت تقنية الاستقطاب مستخلص القرفة كمثبط مختلط. تم إثبات آلية التثبيط من حيث امتزاز المكونات الرئيسية لمستخلص القرفة على سطح X65CSt. من امتزاز المكونات الرئيسية لمستخلص القرفة على سطح X65CSt وهذا الامتزاز من النوع المشترك بين الوضعين الفيزيائي والكيميائي، كما هو محدد من خلال القيم المحسوبة للطاقة الحرة للامتزاز، والتي تتراوح بين -46.96 و -37.42 كيلوجول مول⁻¹. يتعرض الامتزاز لمتساوي حرارة لانجوميير. قاموا بفحص المكونات الأربعة لمستخلص القرفة من خلال نظرية الكثافة الوظيفية ومونت كارلو والمحاكاة الديناميكية الجزيئية. كشفت المعلومات الكمية وامتزاز هذه المكونات على الحديد (110) أن مثبطات السينامالديهيد وحمض السيناميك أكثر فعالية كمثبطات للتآكل.

(2024)، مير حسيني وآخرون [42]. قدموا نوع جديد من مستحلبات زيت القرفة العطرية الكبيرة والمستحلبات النانوية كمثبطات تآكل خضراء ومستدامة ومنخفضة التكلفة. تم وصف المستحلبات الكلية والنانوية المحضرة باستخدام تقنية DLS. استُخدمت المستحلبات الكلية والنانوية لدراسة تآكل الفولاذ C1018 في وسط تحميسي نظراً لاستمرار استخدام مثبطات التآكل التي لا تزال مصدر قلق كبير في القطاعات الكيميائية. على حد علمنا، لا توجد دراسة مقارنة حول تأثير مستحلبات النانو والمستحلبات الكلية لزيت القرفة العطري على خصائص مقاومة التآكل. تُظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن المستحلب النانوية لزيت القرفة العطري بسبب انخفاض حجم جسيمات قطرات المستحلب النانوي للزيت وتفاعله الأكثر فعالية مع سطح المعدن يمكن أن يعمل كمثبط فعال مقارنة بعينة المستحلب الكلي لحماية الفولاذ C1018 من التآكل في وسط حمض الهيدروكلوريك. وكما يتضح من صور المجهر الإلكتروني الماسح الضوئي (SEM) التي تم استخدامها لتأكيد الدور الحيوي والنشاط الحيوي للمستحلب النانوي الزيتي في تقليل معدل التآكل، يتضح أن مثبط المستحلب النانوي الزيتي يمكنه تثبيط انحلال الحديد، وبالتالي تقليل معدل التآكل مما يعني توفير حماية أفضل ضد التآكل في 0.1 ميلي مولار من حمض الهيدروكلوريك.

(2024)، الحسن العسيري وآخرون [43]. درسوا في هذا البحث الخصائص المضادة للتآكل لعينات الفولاذ الطري في وسط حمض الهيدروكلوريك باستخدام مثبطات حيوية مستخلصة من نبات القرفة الصينية. أولاً، أُجريت نظرية الكثافة الوظيفية لتقييم تفاعلية المكونات الرئيسية لنبات القرفة الصينية. وهكذا، تم تحضير مستخلصات الميثانولي والإيثانولي من المذيبات الميثانولية والإيثانولية. ومن ثم، أكد الفحص الكيميائي النباتي والأشعة تحت الحمراء المحولة فوريه تطابق المستقبلات الثانوية. بعد ذلك، تم فحص خاصية مقاومة التآكل باستخدام التقنيات الكهروكيميائية (PP-EIS). أظهرت النتائج سلوكاً جيداً في التنشيط، حيث بلغت نسبة التنشيط 96% كحد أقصى لمستخلصات MCE و94% لمستخلصات ACE بتركيز 1 جم. L^{-1} . تم التحقق من هذه النتيجة من خلال امتزاز هياكل مكونات المستخلص على سطح العينة، وهو ما أكدته تحليل SEM-EDX. بالإضافة إلى ذلك، يؤكد التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية حدوث تفاعل بين ذرات الحديد ومكونات المستخلص.

مراجع اللغة العربية

[17] قحطان خلف الخزرجي، عبد الجواد محمد الشريف، 2010، 'التآكل، اسبابه، انواعه، طرق الحماية منه، الطبعة الأولى، مديرية دار الكتاب للطباعة والنشر، 500 صفحة.

مراجع اللغة الأجنبية

- [1] Bensabra DH. Cours de corrosion et protection des métaux. Université de JIJEL. 2016 :3-4.
- [2] Verma C, Ebenso EE, Bahadur I, Quraishi MA. An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media. Journal of molecular liquids. 2018 Sep 15 ; 266 :577-90.
- [3] Rahma Amina R. Synthèse et étude de l'effet anti corrosif d'une série de bases de Schiff symétrique sur acier doux Thèses de doctorat, université ferhat Abas_ setif 1 ,2021.
- [4] Djedi F. Synthèse et étude des propriétés inhibitrices d'une nouvelle base de Schiff et son amine pour l'acier C45 en milieu agressif (Doctoral dissertation) ;université ferhat Abas_ setif 1 ;2025.
- [7] Ramos LT, Casas E, Rivas-Echeverría F. Synthetic generated data for intelligent corrosion classification in oil and gas pipelines. Intelligent Systems with Applications. 2025 Mar 1; 25:200463.
- [8] Landolt D. Corrosion and surface chemistry of metals. EPFL press; 2007 May 2.
- [9] Umoren SA, Solomon MM, Obot IB, Suleiman RK. A critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2019 Aug 25 ; 76 :91-115.
- [10] Abdllah M, Abd Almajeed A. Synthèse, Caractérisation de nouveaux ligands bases de Schiff en vue d'application dans la protection contre la corrosion et en biologie (Doctoral dissertation) ; université ferhat Abas_ setif 1 ;2021.

- [11] Mezhoud B, Chibani A. Inhibiteurs de corrosion d'acier et d'alliage d'aluminium (Doctoral dissertation, Université Frères Mentouri-Constantine 1) ;2019.
- [12] Landolt D. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. EPFL Press ; 2003.
- [13] Rahma Amina R. Synthèse et étude de l'effet anti corrosif d'une série de bases de Schiff symétrique sur acier doux ;Doctoral dissertation, Université Frères Mentouri-Constantine 1) ;2019.
- [14] Thacker H, Ram V. Results in Surfaces and Interfaces <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2024.100364>,.
- [15] Zakariae B. Extraction, caractérisation et potentiel inhibiteur des huiles essentielles contre la corrosion d'aciers doux dans une solution chlorhydrique molaire ; Doctoral dissertation ; Université Sidi Mohamed Ben Abdellah ; 2018.
- [16] Quraishi MA, Chauhan DS, Ansari FA. Development of environmentally benign corrosion inhibitors for organic acid environments for oil-gas industry. Journal of Molecular Liquids. 2021 May 1 ;329 :115514.
- [18] عبد القادر بن منين. Étude de l'effet inhibitrice des extraits de plantes sur la corrosion de l'acier CX52 (Doctoral dissertation, جامعة قاصدي مرباح ورقلة),2017.
- [19] Daoud D. Etude du pouvoir complexant et inhibiteur de nouveaux ligands bases de schif (Doctoral dissertation) ;université ferhat Abas_ setif 1 ;2018.
- [20] Mattsson E. Basic corrosion technology for scientists and engineers. CRC Press; 2023 Apr 21.
- [21] Devikala S, Kamaraj P, Arthanareeswari M, Pavithra S. Green Corrosion inhibition of mild steel by Asafoetida extract extract in 3.5% NaCl. Materials Today: Proceedings. 2019 Jan 1; 14:590-601.
- [22] Wei H, Heidarshenas B, Zhou L, Hussain G, Li Q, Ostrikov KK. Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: state of art. Materials Today Sustainability. 2020 Dec 1; 10:100044.
- [23] Hamdani I, Mokhtari O, Lamri L, Zaoui S, Bouknana D, Aouniti A, Berrabah M, Bouyanzer A, Hammouti B. Bibliographic review on the problem of corrosion and their protection by green inhibitors. Arabian Journal of Chemical and Environmental Researches. 2018 ;5(2) :101-23.

- [24] Rahmouni H. Extraits de feuilles de figuier et d'olivier comme inhibiteurs verts de corrosion de l'acier doux en milieu acide : Approche expérimentale et théorique (Doctoral dissertation) ;Université de guelma ;2024.
- [25] Faustin M. 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) (Doctoral dissertation, Université des Antilles et de la Guyane (UAG)) ;2013.
- [26] Ismail, Boukrioua, and Benslim. Naoui. « Effet inhibiteur des extraits de coloquinte sur la corrosion d'Aciers C38 en milieu acide chlorhydrique (HCl) 0.5 M ». Thèse de doctorat. Université de Djelfa (2014).
- [27] Ituen EB, Akaranta O, James OA. 5-hydroxytryptophan : A novel eco-friendly corrosion and oilfield microbial inhibitor. InSPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition 2015 Aug 4 (pp. SPE-178370). SPE.
- [28] Dehghani A, Bahlakeh G, Ramezanzadeh B. A detailed electrochemical/theoretical exploration of the aqueous Chinese gooseberry fruit shell extract as a green and cheap corrosion inhibitor for mild steel in acidic solution. *Journal of Molecular Liquids*. 2019 May 15; 282:366-84.
- [29] Aljamali NM, Khdur R, Alfatlawi IO. Physical and chemical adsorption and its applications. *International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics*. 2021;7(2):1-8.
- [30] Aljamali NM. Experimental Methods for Preparation of Mannich Bases, Formazan, Normal and Cyclic Sulfur Compounds. Evince pub Publishing House. 2018.
- [31] Dub PA, Gordon JC. The role of the metal-bound N–H functionality in Noyori-type molecular catalysts. *Nature Reviews Chemistry*. 2018 Dec;2(12):396-408.
- [32] Aljamali NM, Hassen HS. Review on azo-compounds and their applications. *Journal of Catalyst & Catalysis*. 2021;8(2):8-16.
- [33] Ogunleye OO, Arinkoola AO, Eletta OA, Agbede OO, Osho YA, Morakinyo AF, Hamed JO. Green corrosion inhibition and adsorption characteristics of *Luffa cylindrica* leaf extract on mild steel in hydrochloric acid environment. *Heliyon*. 2020 Jan 1;6(1).
- [34] Ituen E, Akaranta O, James A. Evaluation of performance of corrosion inhibitors using adsorption isotherm models: an overview. *Chem. Sci. Int. J*. 2017 Jan 10;18(1):1-34.

- [35] BENARIOUA M. Etude de l’Inhibition de la Corrosion d’un Acier Doux en Milieu Acide par l’Emploi d’Inhibiteurs à Base de Plantes (Doctoral dissertation, Université de Batna 2).
- [36] Chen L, Lu D, Zhang Y. Organic compounds as corrosion inhibitors for carbon steel in HCl solution: a comprehensive review. *Materials*. 2022 Mar 9;15(6):2023.
- [37] Fouda AE, Nazeer AA, El-Khateeb AY, Fakih M. Cinnamon plant extract as corrosion inhibitor for steel used in waste water treatment plants and its biological effect on *Escherichia coli*. *Journal of the Korean Chemical Society*. 2014;58(4):359-65.
- [38] Al Juhaiman LA, Al-Shihry RA, Al Hazmei HM. The Inhibition effect of cinnamon extract on leaching of aluminum cook wares in NaCl solutions at quasi-cooking condition. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*. 2015 Oct 1;5(4):177-89.
- [39] Bouraoui MM, Chettouh S, Chouchane T, Khellaf N. Inhibition efficiency of cinnamon oil as a green corrosion inhibitor. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*. 2019 Mar; 5:1-9.
- [40] Loto RT. Evaluation of the corrosion inhibition effect of the combined admixture of rosemary and cinnamon cassia oil on mild steel in weak acid electrolyte. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2020 Sep 1; 17:100298.
- [41] Abdallah M, Al-Fahemi JH, Soliman KA, Al-Gorair AS, Al-Sharif MS, Al-Juaid SS, Abd El Wanees S, Sobhi M. Exploring cinnamon extract’s potential as a green corrosion inhibitor for X65 carbon steel in sulfuric acid: a comprehensive investigation. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2024 Mar 22:1-5.
- [42] Mirhoseini BS, Niazi R. Investigation of the power between cinnamon essential oil macro and nanoemulsions as green corrosion inhibitors. *Colloid & Nanoscience Journal*. 2024 Jul 1;2(1):261-9.
- [43] El El Assiri H, Lazrak J, Saffaj T, Abdellaoui A, Hammouti B, Taleb M. Exploring the Corrosion Resistance of Mild Steel Using *Cinnamomum Cassia* Extract as a Corrosion Inhibitor. Jamila and Salim, rajae and Hjouji, kaoutar and Rais, zakia and Saffaj, Taoufiq and Abdellaoui, A and Hammouti, Belkhir and Taleb, Mustapha, Exploring the Corrosion Resistance of Mild Steel Using *Cinnamomum Cassia* Extract as a Corrosion Inhibitor.2024.

الفصل الثاني: المواد والدراسة

التجريبية لها عليتها التثبيطية

II. 1. المقدمة

في هذا الفصل سوف نتناول تحضير عينات الفولاذ والمحاليل المدروسة المتمثلة في مستخلص مائي للقرفة وحمض الهيدروكلوريك والطريقة المستعملة للدراسة تتمثل في تقنية الكتلة الضائعة وتحليل السطح استعملنا المجهر الالكتروني و الأشعة السينية .

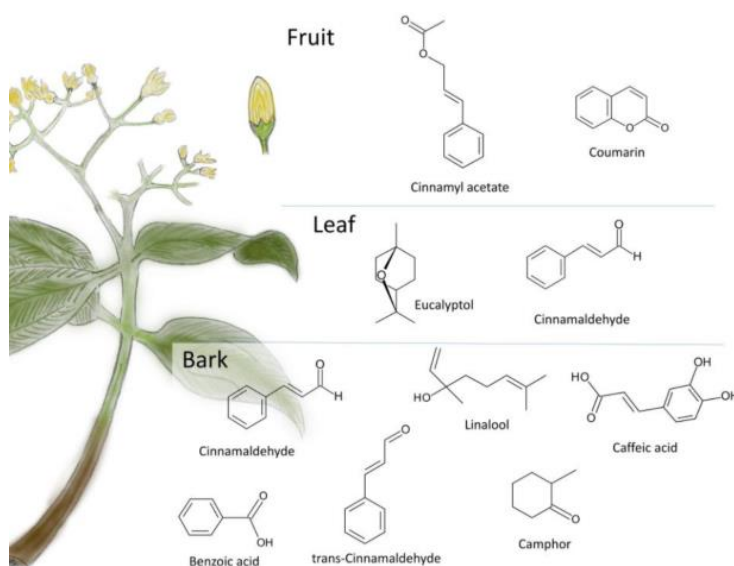
II. 2. المادة النباتية أعواد القرفة

القرفة هي نوع من التوابل يتم الحصول عليها من اللحاء الداخلي المجفف لأشجار السيناموم التي تنتمي إلى فصيلة اللوراسيا والتي تنشأ أساساً من جنوب شرق آسيا [1]. يعود تاريخ استخدام القرفة وأهميتها إلى العالم القديم، حيث كانت من أوائل التوابل التي تم تداولها وتسويقها. وقد استخدم المصريون القرفة بالفعل منذ حوالي 3600 عام في عملية التحنيط، كما تم تسجيل استخدامها كتوابل في العصور التوراتية [2]. القرفة الحقيقية (C. verum) ، تأتي من سريلانكا، وطعمها ورائحتها حلوة وسلسة، وأغصانها رقيقة، ولها لون بني فاتح وملمس ناعم، مع طبقات رقيقة متعددة تتكسر بسهولة عند كسرها. القرفة الصينية (C. cassia) تأتي أساساً من الصين وأمريكا الجنوبية وبورماي وفيتنام وسومطرة وإندونيسيا. نكهتها أقوى ، وكذلك رائحتها، والغصن أغرق قليلاً وأكثر سمكاً، مع طبقة واحدة صلبة جداً وصعبة الكسر. من السهل جداً التمييز بين كلا النوعين على الغصن، ولكن في المسحوق لا يكاد يكون الفرق ملحوظاً. ومع ذلك، وبغض النظر عن خصائصها الحسية، فإن الفرق الأساسي بين نوعي القرفة هو محتواها من الكومارين والكومارين التجاري الكومارين هو مستقلب ثانوي طبيعي موجود في العديد من النباتات مثل أصناف القرفة [3].



الشكل (II-1): شجرة القرفة [4].

مستخلصات القرفة زيوت حيوية تحتوي على مركبات نشطة بيولوجيًا، مثل ألدheid القرفة، وكحول السيناميك، وحمض السيناميك، والسينامات. تتميز بخصائص مضادة للأكسدة وهذا ما يوضحه الشكل الآتي [5]:



الشكل (II-2): المركبات الحيوية النشطة المختارة للقرفة في أجزاء مختلفة من النبات [6].

تشتمل القرفة على مجموعة متنوعة من المكونات وقد تم الإبلاغ عن أن هذه المكونات تمنع بشكل فعال التسبب في العديد من المشاكل وكما انها هي المسؤولة عن التأثيرات المضادة للتآكل. وتحتوي على العديد من الجزيئات المهمة بيولوجيًا بما في ذلك السينامالديهيد والبنزالديهيد والكومينالديهيد والترينينات في لحاء القرفة . بينما، لوحظ وجود أسيتات السيناميل العابرة للسيناميل بوفرة في الفواكه والأزهار. الكومارين هي مستقلبات ثانوية[7].



الشكل (II-3): أعواد القرفة.

II. 3. العينات المدروسة

تم في هذا العمل استخدام قطع من الفولاذ من نوع C45 وقد قمنا بتحليله لمعرفة تركيبه الكيميائي باستخدام جهاز التحليل الطيفي للمعادن حيث يظهر الجدول التالي التركيب الكيميائي للعينات المدروسة:

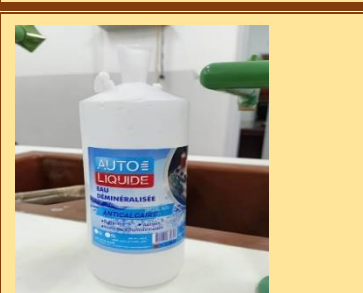
الجدول (II-1): التركيب الكيميائي للفولاذ C45.

العناصر	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	Ni%	MO%	Cr+MO+NI%
Wt %	0.45	0.40	0.80	0.045	0.045	0.40	0.40	0.10	0.63

4.11. الأجهزة المستعملة

	القدم القنوية الالكترونية
	الميزان الالكتروني ذو الحساسية 0.0001
	جهاز تسخين و مرج كهرومغناطيسي
	جهاز الصقل الميكانيكي
	فرن التجفيف
	ميزان الحرارة

II. 5. الأدوات و المواد المستعملة

	دورق، بيشر، قمع، مخبار مدرج
	الورق الكاشط (400، 800، 1000، 1200)
	ورق الترشيح
	حمض الهيدروكلوريك
	ماء مقطر



40 غرام من القرفة مطحونة

II. 6. تحضير العينات

II. 1.6. قطع العينات

في تجربتنا قمنا بدراسة الفولاذ C45 حيث نقوم بتقطيع العينة (السبيكة) إلى عدة قطع تكون متوازي المستطيلات أبعاد سطحها المدروس حوالي (1cm،3cm) في هذه الطريقة (عدم الدقة) وذلك باستخدام المنشار الكهربائي.

II. 2.6. صقل العينات

نصقل العينات قبل وضعها في الحمض باستخدام آلة الصقل المزودة بالورق الكاشط والماء لتجنب الاحتكاك والذي يستعمل للتخلص من الحرارة المنطلقة من العينة حيث تبدأ الصقل بالورق الكاشط القابل للتغيير من الرقم الأدنى إلى الأعلى (400-600-800-1000-1200) ويتم الانتقال من ورق الصنفرة بتدوير العينة حتى تمحى كل الخدوش و العيوب السطحية الناتجة عن الورق السابق حتى نتحصل على سطح املس و متجانس عند الانتقال من مرحلة إلى أخرى تغسل العينات بالماء المقطر لتنظيف السطح وإزالة الشوائب وتجفف جيدا ثم تحفظ في مكان جاف بعيد عن الرطوبة لتقادي حدوث التآكل الشكل (4.II)



الشكل (II-4): عينات الفولاذ بعد الصقل.

II. 7. تحضير المحاليل

II. 1.7. تحضير الوسط الآكل (محلول حمض الهيدروكلوريك)

نحضر محلول حمض الهيدروكلوريك بتركيز 1M من حمض الهيدروكلوريك التجاري كثافته 37% .

II. 2.7. المثبط تحضير المحلول الأم

يتم تحضير المستخلص المائي لأعواد القرفة حسب الخطوات التالية:

1. اقتناء المادة النباتية

تم شراء أعواد القرفة من محلات الأعشاب و التوابل من سوق ولاية بسكرة .

2. غسلها وتجفيفها

تغسل أعواد القرفة بالماء المقطر لتنظيفها من الأوساخ جيدا ،بعد ذلك تجفف في الظل ومكان جاف لمدة

ثلاث أيام حتى تصبح جافة تماما،وهي مرحلة مهمة للحفاظ على المكونات لمنعها من تفاعلات.

3. طحنها

يحضر مسحوق الأعواد بطحن المادة الجافة في مطحنة كهربائية حتى نتحصل على مسحوق ناعم ، ويتم الاحتفاظ به في علب زجاجية محكمة الإغلاق إلى حين إستعمالها.

4. مزج المواد

وضع 40g من المسحوق مع 400 ml من الماء المقطر ، نحركه جيدا حتى يتمازج الخليط ونقوم بتغطيته بغلاف شفاف . نسخنه عند 60°C لمدة 3 h ، بعد التسخين نتركه يبرد وبعدها يتم الترشيح مستخلص المائي وتصفيته باستعمال ورق ترشيح. تم وضع المحلول ناتج في فرن تحت 55°C حتى التبخر التام لمدة 68 h

حتى يجف.ثم كشط المادة المترسبة في اناء وسحقها والحفاظ عليها في مكان مناسب. تحضير تركيزات المثبط (0 و 0.1 و 1 و 2.5) بوحدة g/l.



الشكل (II-5): مخطط يوضح خطوات العمل لتحضير المستخلص المائي للقرفة.

II. 8. تقنية دراسة سرعة التآكل

لشرح ظاهرة التآكل و إبرازها توجد عدة طرق من بينها طريقة الكتلة الضائعة، الطريقة الإلكتروكيميائية، ومن هذه الطرق قمنا بإختيار طريقة الكتلة الضائعة وهيا التي انجزنا بها عملنا في المذكرة.

II. 1.8. تعريف تقنية الكتلة الضائعة

إن طريقة الغمس أو ما يسمى أيضاً بفقدان الكتلة أو فقدان الوزن هي طريقة يدوية كلاسيكية تتطلب منك التحلي بالصبر للحصول على النتائج الصحيحة التي يمكن تحليلها [8]. وهي عبارة عن حساب وزن العينات التي يتم حسابها قبل تعريضها لبيئة التآكل، ثم تعريضها لبيئة التآكل لبعض الوقت، وبعد ذلك يتم أخذ بيئة التآكل وإزالة نواتج التآكل ثم وزنها، ويتم التعبير عن فرق الوزن على أنه فقدان الوزن بسبب التآكل.

Δm هو التغير في وزن العينات قبل وبعد الغمر في المحلول المتآكل التي حدثت في منطقة محددة S خلال وقت معين t وفقاً لقوانين التالية [9]:

$$\Delta m = m_1 - m_2 \dots \dots \dots (1 - II) [10]$$

Δm : الفرق بين الأوزان.

m_1 : وزن العينة قبل الغمس.

m_2 : وزن العينة بعد الغمس.

قُدِّر معدّل التآكل من خلال المعادلة [11]:

$$T_{corr} = \frac{\Delta m}{st} \dots \dots \dots (2 - II)$$

T_{corr} : معدّل التآكل.

t: زمن الغمس.

S: المساحة السطحية المغموسة.

$$S = L \times D \dots \dots \dots (3 - II)$$

L: طول الجزء المغمور من العينة.

D: عرض الجزء المغمور من العينة.

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

غياب المانع ووجوده. ويعطى بالعلاقة التالية [12]:

$$E_i\% = \frac{T_0 - T_{inh}}{T_0} \times 100 \dots \dots \dots (4 - II)$$

T_0 : معدل التآكل بدون مثبط.

T_{inh} : معدل التآكل في وجود مثبط.

II. 2.8. طريقة العمل

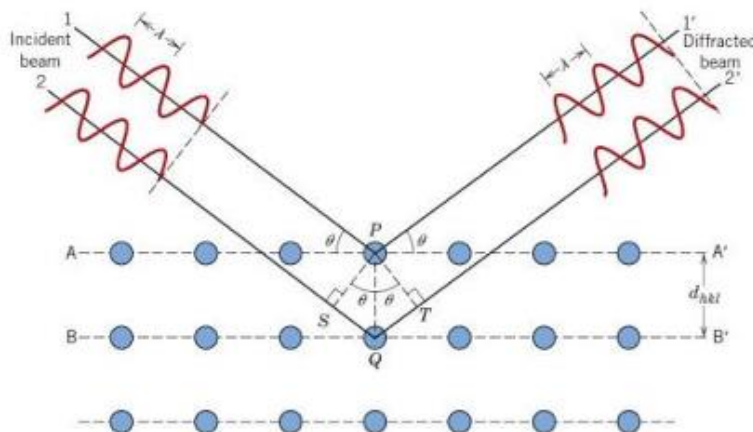
نصل العينات ونغسلها بالماء المقطر ونجففها جيدا نقوم بقياس أبعاد العينة الطول و العرض و حساب مساحة سطح العينة S ثم نقوم بوزن كل عينة لتؤخذ كتلتها قبل التآكل m_1 مع تغطية الأجزاء التي لا نريدها أن تتعرض لتآكل يتم غمر العينة في المحلول الحمضي ذو التركيز 1M في غياب المثبط و وجوده وذلك بإضافة تراكيز مختلفة منه في الوسط الحمضي. وبعد مدة زمنية محدّدة يتم إخراج العينات من المحلول وتغسل بالماء المقطر وتترك لتجف ثم نزنها (يسجل وزنها بعد التآكل (m_2)) وهذا لتحديد الكتلة المفقودة ومعدل التآكل. نكرر نفس العملية السابقة مع تغيير كل من درجة الحرارة و الزمن كل مرة .

II. 9. طرق التوصيف

II. 1.9. حيود الأشعة السينية (XRD)

وهي إحدى تقنيات التوصيف القادرة على الكشف عن بيانات عن التركيب البلوري للمواد وتحديد خصائصها البلورية مثل النسيج ودرجة التبلور [13]. وهي تنطبق فقط على المواد البلورية التي لها بنية دورية ومرتبطة من الذرات في مستويات ثلاثية الأبعاد. افترض بلورة ذات مستويين متوازيين A و B كما هو

موضح في الشكل (6.11) التباعد بين المستويين يُعطى بواسطة d_{hkl} ، حيث h و k و l هي مؤشرات ميلر للمستوى. تضرب حزمة من الأشعة السينية المتماسكة أحادية اللون ذات الطول الموجي λ هذه المستويات بزاوية θ . تنتشت موجتان بواسطة الذرتين P و Q وتتركبان البلورة بنفس الزاوية θ [14].



الشكل (6-11): حيود الأشعة السينية حسب المستويات البلورية [15].

ولفهم آلية تثبيط التآكل بشكل أفضل، تم إجراء تحليل حيود الأشعة السينية على عينات من الفولاذ الطري التي تم غمرها في محلول تآكل 1M HCl في غياب ووجود التركيز الأمثل لمستخلص القرفة. تم تحليل الطبقة المتكونة على سطح الفولاذ باستخدام مقياس حيود الأشعة السينية (مقياس حيود الأشعة السينية de type BRUKER-AXS-D8 باستخدام إشعاع $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15405$ نانومتر) من وحدة مخابر البحث العلمي CRABC لجامعة محمد خيضر الحاجب... سُجِّلَت أنماط الحيود التي تم الحصول عليها في نطاق 2 درجة مئوية من 10 درجات إلى 90 درجة مع سرعة مسح 5 درجات/دقيقة.



الشكل (II-7): جهاز حيود الأشعة السينية .

II. 2.9. المجهر الإلكتروني الماسح الضوئي (SEM)

الفحص المجهر الإلكتروني بالمسح الضوئي (SEM) هو تقنية تصوير توفر معلومات عن سطح العينات، كما توفر إمكانية دراسة حجم وشكل الحبيبات الأولية أو التكتلات اعتمادًا على مستوى التكبير المختار [16]. يجمع SEM بين دقة تصوير عالية مع عمق مجالويغزى ذلك إلى الأطوال الموجية القصيرة للإلكترونات وتركيزها من خلال العدسات الكهروستاتيكية والكهرومغناطيسية. وبالإضافة إلى ذلك، يولد تفاعل الإلكترونات مع المادة مجموعة واسعة من الإشارات، مما يكشف عن مجموعة متنوعة من التفاصيل حول بنية المادة على النطاق المجهرى وحتى النانوي. وبالإضافة إلى ذلك، يحظى جهاز SEM بتقدير كبير لقدرته القيمة على فحص سطح العينات في نفس الموقع، مما يتيح إمكانية تصور السمات الطبوغرافية والحصول على بيانات كمية. بالنسبة للتطبيقات التي تتطلب على مواد معدنية، يكون تحليل وتصوير SEM

بشكل عام مباشر نسبياً، شريطة أن يتم تفسير النتائج بشكل صحيح وفهم العوامل التي يمكن أن تؤثر عليها، مثل نظافة السطح وخشونته، وتكوين من الأكاسيد [17].

تمت دراسة التشكل السطحي للصلب الطري في غياب ووجود المثبطات باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح مع التحليل الطيفي المشتت للطاقة: Thermo scientific في مختبر CRABC بسكرة التابع لجامعة الحاجب.



الشكل (II-8): جهاز المجهر الإلكتروني الماسح.

- [1] Suriyagoda L, Mohotti AJ, Vidanarachchi JK, Kodithuwakku SP, Chathurika M, Bandaranayake PC, Hetherington AM, Beneragama CK. "Ceylon cinnamon": Much more than just a spice. *Plants, People, Planet*. 2021 Jul;3(4):319-36.
- [2] Pages-Rebull J, Pérez-Ràfols C, Serrano N, Díaz-Cruz JM. Analytical methods for cinnamon authentication. *Trends in Food Science & Technology*. 2024.
- [3] Cantarelli MÁ, Moldes CA, Marchevsky EJ, Azcarate SM, Camiña JM. Low-cost analytic method for the identification of Cinnamon adulteration. *Microchemical Journal*. 2020.
- [4] Bouraoui MM, Chettouh S, Chouchane T, Khellaf N. Inhibition efficiency of cinnamon oil as a green corrosion inhibitor. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*. 2019.
- [5] Błaszczyk N, Rosiak A, Kałużna-Czaplińska J. The potential role of cinnamon in human health. *Forests*. 2021.
- [6] Wariyapperuma, W.A.N.M.; Kannangara, S.; Yasanandana, S. In vitro anti-diabetic effects and phytochemical profiling of novel varieties of *Cinnamomum zeylanicum* (L.) extracts. *Biochem. Biophys. Mol. Biol*. 2020.
- [7] Almatroodi SA, Alsahli MA, Almatroudi A, Anwar S, Verma AK, Dev K, Rahmani AH. Cinnamon and its active compounds: A potential candidate in disease and tumour management through modulating various genes activity. *Gene Reports*. 2020
- [8] 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 doctorat, Université de Batna 2, 2019.
- [9] Shahmirzadi MA, Azadi M. A new study on the corrosion inhibition mechanism of green walnut husk extract as an agricultural waste for steel protection in HCl solution. *Heliyon*. 2024 May 15;10(9).
- [10] Fouda AS, Hegazi MM, El-Azaly A. Henna extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solution. *International Journal of Electrochemical Science*. 2019 May 1;14(5):4668-82.
- [11] Zakariae B. Extraction, caractérisation et potentiel inhibiteur des huiles essentielles contre la corrosion d'aciers doux dans une solution chlorhydrique molaire ;2018.

- [12] Bouali I. Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaire fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications (Doctoral dissertation, Université de Lorraine ; Université Caddi Ayyad, Marrakech (Maroc)) ;2018.
- [13] Rahmouni H. Extraits de feuilles de figuier et d'olivier comme inhibiteurs verts de corrosion de l'acier doux en milieu acide : Approche expérimentale et théorique (Doctoral dissertation) ;2024.
- [14] HASSAINIA A. OBTENTION DU BIOPOLYMERE « CHITINE » A PARTIR DU CHAMPIGNON « AGARICUS BISPORUS » : EXTRACTION ET CARACTERISATION (Doctoral dissertation) ;2018.
- [15] Callister WD, Rethwisch DG. Fundamentals of materials science and engineering. John Wiley & Sons ; 2022.
- [16] Sahli M. Synthèse, élaboration et caractérisation des nano composites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène (Doctoral dissertation, Université des Frères Mentouri de Constantine (Algérie)) ;2018.
- [17] Hafsi. Z , Etude du comportement du faisceau d'électrons dans un MEB à pression variable –Conséquences sur les électrons rétrodiffusés, thèse de doctorat, Université de Djillali Liabes. Sidi Bel-Abbès, Algerie, (2017).

الفصل الثالث: النتائج

والمناقشة

III.1. المقدمة

يهدف هذا الفصل إلى تقديم دراسة تجريبية شاملة لفاعلية مستخلص المائي لأعواد القرفة كمثبط طبيعي للتآكل على أسطح الفولاذ، من خلال تقييم كفاءته في ظروف مختلفة وتحليل النتائج باستخدام تقنيات علمية دقيقة مثل طريقة الكتلة الضائعة والأشعة السينية والفحص المجهرى لسطح المعدن. كما يناقش الفصل العلاقة بين تركيز المثبط ودرجة الحرارة والزمن ومدى تأثيرها على أداء القرفة كمثبط.

III.2. دراسة قياسات الكتلة الضائعة

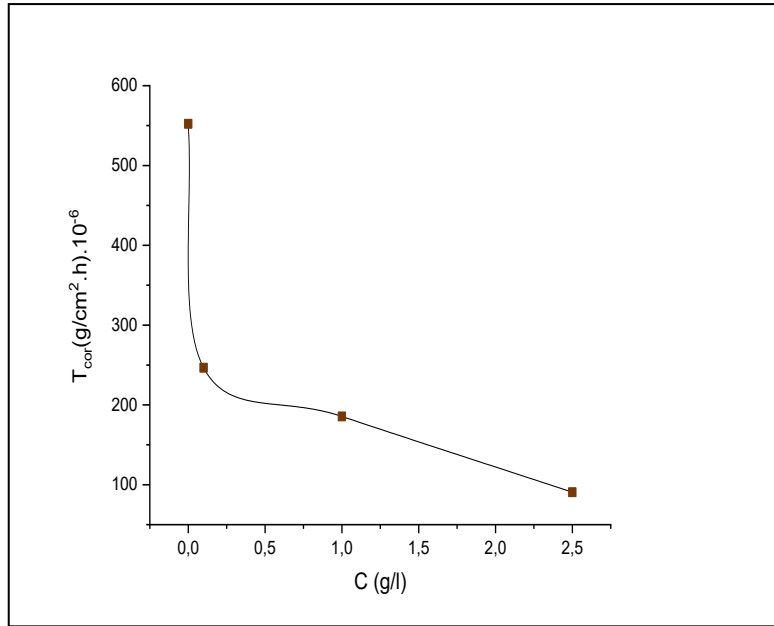
III.2.1. تأثير التركيز

بهدف تحديد تأثير تركيز المثبط على تآكل فولاذ C45، تم قياس معدل التآكل وكفاءة التثبيط باستخدام تقنية الكتلة الضائعة. وقد شملت التجربة غمر عينات الفولاذ لمدة ساعتين في محلول حمض الهيدروكلوريك عند درجة حرارة الغرفة، وذلك في غياب ووجود تراكيز مختلفة من المثبط. تم تدوين النتائج في الجدول (III-1) أدناه.

الجدول (III-1): تغيرات معدل التآكل وكفاءة التثبيط للفولاذ C45 خلال ساعتين من زمن ودرجة حرارة الغرفة بدلالة

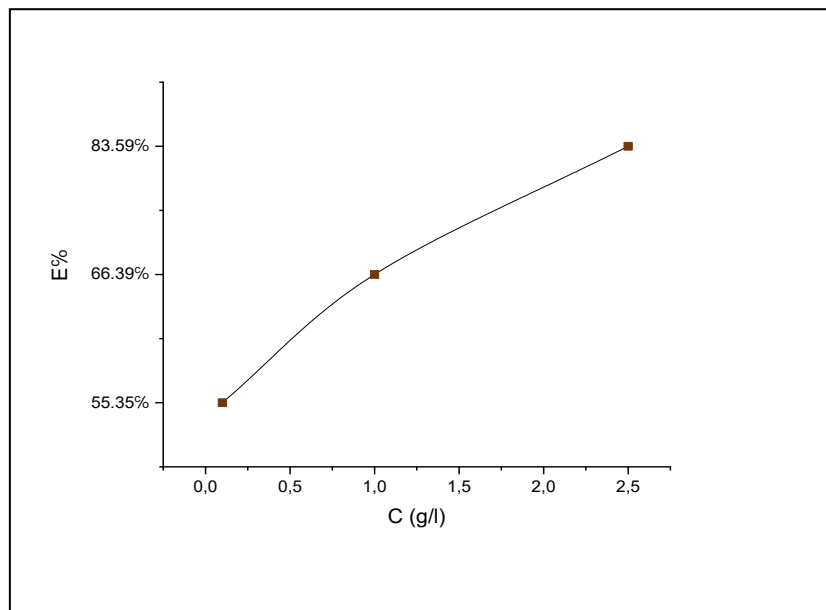
تغيير تركيز المثبط.

C(g/l)	$\Delta m(g)$	S(Cm ²)	t(h)	T _{cor} (g/Cm ² .h)	E%
0	0.0037	3.3460	2	552.289×10 ⁻⁶	
0.1	0.0016	3.2442	2	246.593×10 ⁻⁶	55.35%
1	0.0012	3.23268	2	185.604×10 ⁻⁶	66.39%
2.5	0.0006	3.31151	2	90.593×10 ⁻⁶	83.59%



الشكل (1-III): منحنى تغيرات سرعة التآكل بدلالة تركيز المثبط.

حسب المنحنى (1-III) الذي يمثل معدّل التآكل بدلالة تركيز المادة المثبطة (المستخلص المائي للقرفة) يلاحظ أنه كلما زاد تركيز المادة المثبطة المضافة للحمض قلّ معدّل التآكل، وبذلك تتحسن الحماية مع زيادة تركيز المادة المثبطة أي أن المستخلص المائي للقرفة عمل كمثبط جيّد للتآكل. وبشكل عام، تشير النتائج إلى أن المثبط المستخدم يساهم بفاعلية في تقليل التآكل وهذا دليل على تكوين طبقة حماية أكثر سماكة وكثافة كلما زدنا تركيز المادة المثبطة [1,3].



الشكل (2-III): منحنى تغيرات الكفاءة التثبيطية بدلالة تركيز المثبط.

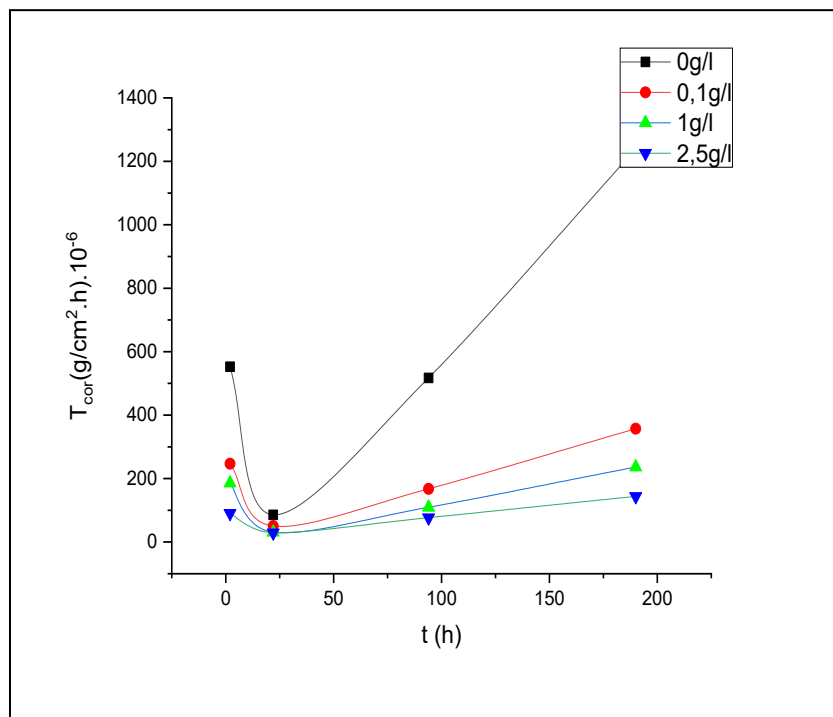
يوضح المنحنى (III-2) العلاقة بين تركيز المثبطة وكفاءة التثبيط، من خلال النتائج يلاحظ أن كفاءة التثبيط تزداد بزيادة تركيز المثبط، فعند غياب المثبط 0g/l، تسجل الكفاءة قيمة منخفضة تقدر ب 41.06% مما يدل على أن التآكل يحدث بمعدل أقل. مع إضافة المثبط، تعتبر هذه النسبة صغيرة لأن الزمن غير كاف لامتصاص جميع أيونات المثبط المردود بشكل ملحوظ لتصل إلى 66.31% توضح هذه النتائج أن زيادة تركيز المثبط يؤدي إلى تحسين كفاءة الحماية ضد التآكل غير أن الزيادة بين التركيزين 1(g/l) و 2.5(g/l) كانت أقل مقارنة بالزيادة الأولية، ينتج عنه امتزاز الجزيئات على سطح المعدن [4-5].

III. 2.2. تأثير زمن الغمر على الفعالية التثبيطية

يؤثر زمن الغمر بشكل كبير على أداء المثبط وعلى معدل التآكل. لذلك، تم إجراء تجارب غمر لعدة عينات لمدة 2، 22، 94، و 190 ساعة، وذلك في ظروف خالية من المثبط وأخرى تحتوي على المثبط بتركيز مختلفة، وكل ذلك عند درجة حرارة الغرفة. وقد تم عرض النتائج المستخلصة من تقنية فقدان الكتلة في الجدول (III.2) والمنحنى (III.3)، والذي يبين قيم معدل التآكل وكفاءة التثبيط لفولاذ C45، محسوبة بدلالة زمن الغمر، سواء بوجود المثبط أو في غيابه.

الجدول (III-2): تغيرات معدل التآكل والكفاءة التثبيطية للفولاذ C45 في درجة حرارة الغرفة بدلالة زمن الغمر في غياب ووجود المثبط.

C(g/l)	t(h)	$\Delta m(g)$	S(Cm ²)	T _{cor} (g/Cm ² .h)	E%
0	2 h	0.0037	3.3460	552.289×10 ⁻⁶	/
	22 h	0.0063	3.3460	85.583×10 ⁻⁶	/
	94 h	0.1676	3.4491	516.94×10 ⁻⁶	/
	190h	0.8123	3.4521	1238.45×10 ⁻⁶	/
0.1	2 h	0.0016	3.2442	246.593×10 ⁻⁶	55.35%
	22 h	0.0036	3.2442	50.439×10 ⁻⁶	41.10%
	94 h	0.0543	3.4490	167.486×10 ⁻⁶	67.60%
	190h	0.2221	3.2721	357.246×10 ⁻⁶	95.37%
1	2 h	0.0012	3.23268	185.604×10 ⁻⁶	66.39%
	22 h	0.0022	3.23268	30.934×10 ⁻⁶	63.85%
	94 h	0.0336	3.27244	109.229×10 ⁻⁶	78.87%
	190h	0.1457	3.24420	236.373×10 ⁻⁶	71.15%
2.5	2 h	0.0006	3.31151	90.593×10 ⁻⁶	83.59%
	22 h	0.0021	3.31151	28.825×10 ⁻⁶	66.31%
	94 h	0.0246	3.42466	76.416×10 ⁻⁶	85.21%
	190h	0.0903	3.31151	143.518×10 ⁻⁶	88.41%

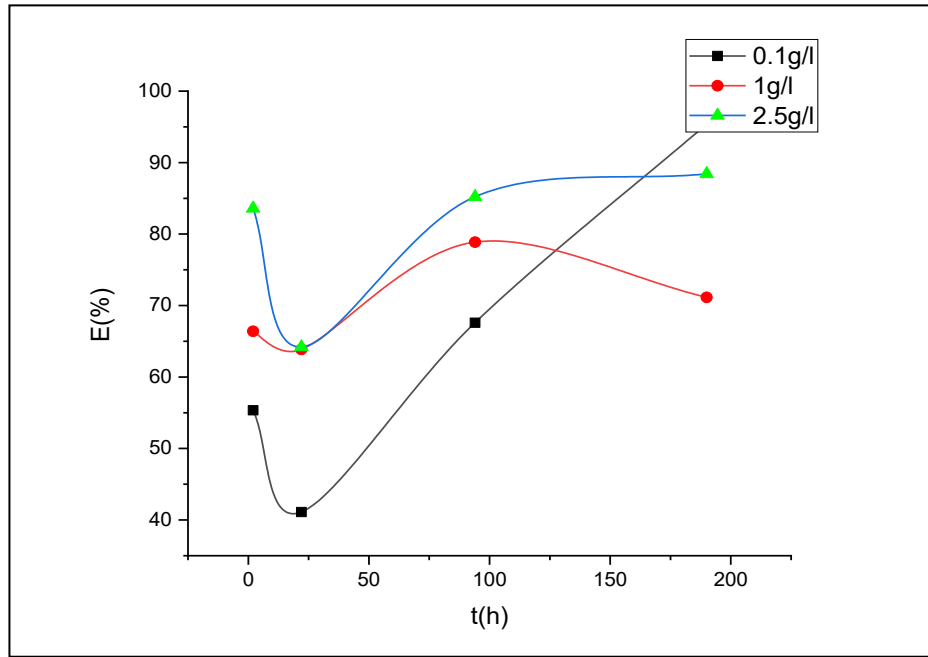


الشكل (III-3) : منحنى تغيرات معدل التآكل بدلالة زمن الغمر.

يوضح المنحنى (3.III) تأثير تركيز المستخلص المائي للقرفة على معدل التآكل (T_{Corr}) خلال فترة زمنية تمتد حتى 190 ساعة. تُظهر النتائج أن العينة التي لم يُضف لها أي تركيز 0 g/l سجلت أعلى معدلات للتآكل، حيث ازداد معدل التآكل مع مرور الوقت بشكل واضح، مما يدل على غياب أي حماية سطحية وقد يعود ذلك إلى تكسر موضعي لطبقة الاوكسيد لأن ايونات الكلوريد لها القابلية على التغلغل والحاق التلف بهذه الطبقة على سطح المعدن وإن زيادة قابلية التآكل في المحلول الحمضي ناتجة من تحفيز الذوبان الانودي للفولاذ وامتزاز الايونات المضادة للاستقطاب مثل (Cl^-). بالمقابل، أدى استخدام المستخلص المائي للقرفة بتركيزات مختلفة إلى تقليل ملحوظ في معدل التآكل، وخصوصاً مع تزايد التركيز. فعند تركيز 2.5 g/l، انخفض معدل التآكل بدرجة جيدة مقارنة بالعينة غير دون المثبط.

يرجع سبب انخفاض معدل التآكل إلى زيادة تراكم الجزيئات المثبط الممتصة على سطح المعدن وتشكيل فيلم واقى ضد هجوم تآكل الحمضي.

ومع ذلك، عندما يتم امتصاص المزيد من جزيئات المثبط على سطح الحديد، تصبح كثافة الامتزاز للمثبط عالية بما فيه الكفاية وتحدث التفاعلات بين جزيئات المثبط من خلال قوة فان دير فالس. ونتيجة لذلك، من المتوقع أن تترك بعض الجزيئات المثبطة السطح، مما يسبب انخفاضاً في مساحة السطح الفعالة التي يغطيها المثبط وبالتالي يسبب زيادة معدل التآكل (عند التركيز 1g/l وزمن 190h) [6] ، أو يمكن أن تكون هذه الملاحظة بسبب الامتصاص الجزئي لجزيئات المثبط الممتزة على سطح المعدن ونمو الفطريات في المثبط خلال فترة التخزين [7].



الشكل (III-4): منحنى تغيرات الفعالية التثبيطية على زمن الغمر.

يعرض هذا المنحنى تغيرات الفعالية التثبيطية (E%) المستخلص المائي للقرفة بتركيزات مختلفة 0.1g/l, 1 g/l, 2.5 g/l على مدى زمن التعرض. من خلال تحليل المنحنى، نلاحظ أن الفعالية التثبيطية تختلف باختلاف كل من التركيز والزمن. بوجه عام، ترتفع الفعالية مع زيادة التركيز، حيث أن التركيز الأعلى 2.5 g/l حقق أعلى نسب تثبيط خلال مختلف مراحل التعرض، متجاوزاً 90% في الساعات الأخيرة، مما يدل على قدرة عالية للمستخلص المائي للقرفة على حماية السطح المعدني من التآكل.

في المقابل، لوحظ أن الفعالية عند التركيز 0.1 g/l كانت الأقل، حيث انخفضت بشكل حاد بعد 24 ساعة، ما يشير إلى ضعف استقرار الطبقة الحامية أو انخفاض تركيز المادة المثبطة النشطة على السطح بمرور الوقت. أما تركيز 1 g/l فأظهر فعالية جيدة نسبيًا وثابتة على مدى الزمن، وإن كانت أقل قليلًا من تركيز 2.5 g/l .

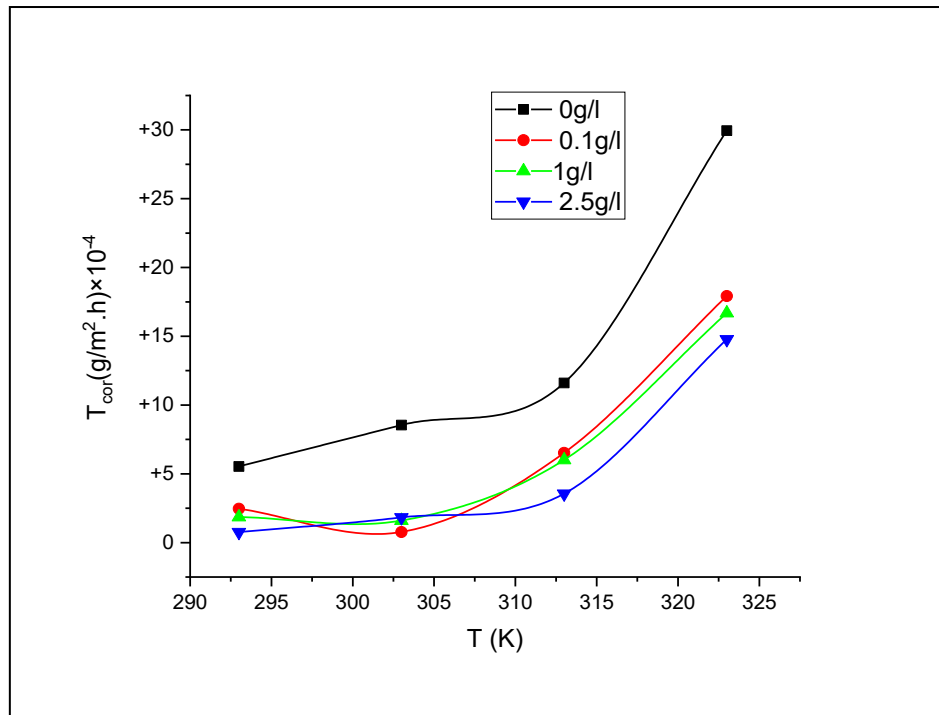
تشير هذه النتائج إلى أن أداء المثبط يرتبط مباشرة بتركيزه، حيث إن التركيزات والأزمنة الأعلى توفر تغطية أفضل للسطح المعدني وتؤدي إلى تقليل أكبر لمعدل التآكل، وبالتالي الفعالية التثبيطية أعلى وأكثر استقرارًا [8-9].

III. 3.2. تأثير درجة الحرارة

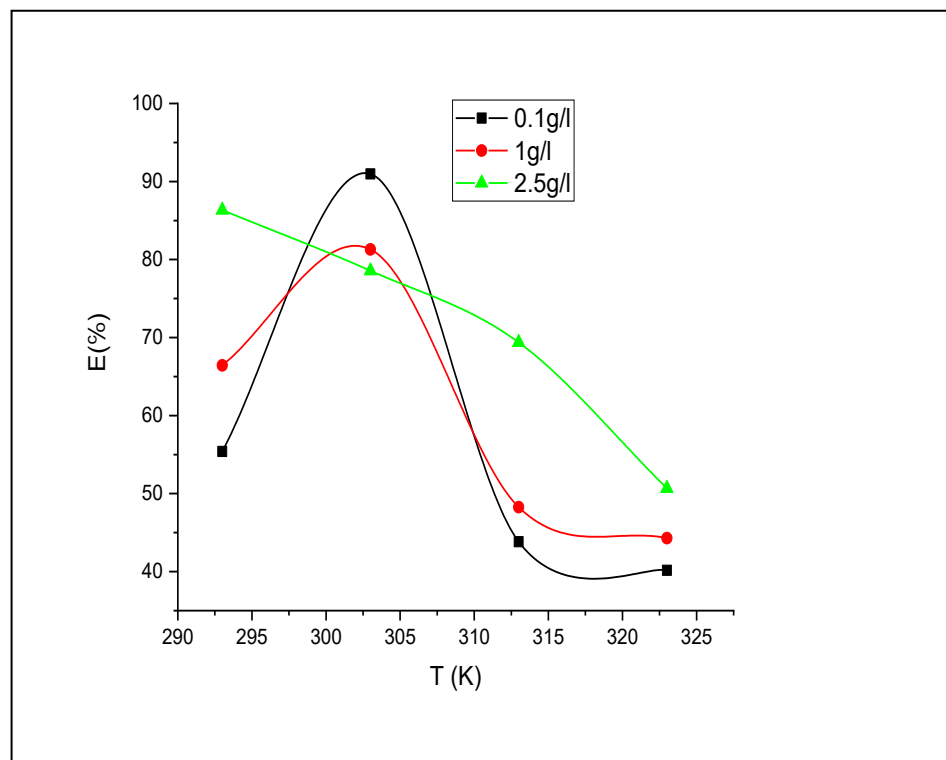
لفهم سلوك المادة بشكل أفضل في المستخلص وطبيعة تفاعل المعدن مع المستخلص المائي للقرفة، من الضروري دراسة تأثير درجة الحرارة. لهذا الغرض، تم إجراء تجارب عند درجات حرارة مختلفة تتراوح بين 293 و 323 كلفن، وذلك لمدة ساعتين من الغمر في وسط حمضي (حمض الهيدروكلوريك) في حالة غياب وحضور المثبط بتركيزات مختلفة. تهدف هذه الدراسة إلى تحديد معدل تآكل العينة كدالة لدرجة الحرارة. النتائج المحصّلة عليها مدونة في الجدول (III-3).

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

C(g/l)	T(K)	$\Delta m(g)$	S(Cm ²)	T _{cor} (g/Cm ² .h)	Θ	E%
0	293	0.0037	3.3460	5.5289×10 ⁻⁴		/
	303	0.0057	3.3350	8.5457×10 ⁻⁴		/
	313	0.0078	3.3604	11.6057×10 ⁻⁴		/
	323	0.0196	3.2724	29.9474×10 ⁻⁴		/
0.1	293	0.0016	3.2441	2.4660×10 ⁻⁴	0.5539	55.39
	303	0.0005	3.2166	0.7721×10 ⁻⁴	0.9096	90.96
	313	0.0045	3.4515	6.5189×10 ⁻⁴	0.4383	43.83
	323	0.0121	3.3761	17.920×10 ⁻⁴	0.4757	40.16
1	293	0.0012	3.2326	1.8560×10 ⁻⁴	0.6643	66.43
	303	0.0011	3.4397	1.5989×10 ⁻⁴	0.8129	81.29
	313	0.0039	3.4279	6.0038×10 ⁻⁴	0.4826	48.26
	323	0.0115	3.4468	16.6821×10 ⁻⁴	0.4429	44.29
2.5	293	0.0005	3.3115	0.7549×10 ⁻⁴	0.8634	86.34
	303	0.0012	3.2735	1.8329×10 ⁻⁴	0.8391	78.55
	313	0.0023	3.2357	3.5540×10 ⁻⁴	0.9637	69.37
	323	0.0096	3.2492	14.7728×10 ⁻⁴	0.5067	50.67



الشكل (III-5): منحنى تغيرات معدل التآكل بدلالة درجة الحرارة في وجود وغياب المثبط.



الشكل (III-6): منحنى تغيرات كفاءة التثبيطية بدلالة درجة الحرارة.

يُظهر منحني (III-5) العلاقة بين معدّل التآكل ودرجة الحرارة في وجود وغياب المثبط عند تراكيز مختلفة. يتبيّن أنه في غياب المثبط، يزداد معدل التآكل مع ارتفاع درجة الحرارة، ويُعزى ذلك إلى تسارع التفاعلات الكيميائية، وانخفاض ذوبانية الأكسجين، مما يُعزز التفاعلات الكاثودية. بالإضافة إلى ذلك، يؤدي انخفاض حجم المحلول مع ارتفاع درجة الحرارة إلى زيادة انتشار أيونات الحديد، مما يُحسن من ديناميكية تفاعل المواد المتفاعلة على سطح المعدن. أما في وجود المثبط، فيلاحظ انخفاض نسبي في معدل التآكل، ويُعزى ذلك إلى تكوين جزيئات المثبط طبقة رقيقة واقية تغطي سطح الفولاذ، مما يحد من تفاعل حمض الهيدروكلوريك مع المعدن [10-11].

فيما يتعلق بالكفاءة التنشيطية، يُظهر (III-6) أن أعلى قيمة لها سُجلت عند درجة حرارة 303 K، حيث بلغت 90.96% بتركيز 0.1 g/l ومع ارتفاع درجة الحرارة، بدأت الكفاءة في الانخفاض تدريجيًا. يُعزى هذا الانخفاض إلى زيادة حركة جزيئات المثبط والتي بدورها تقلل من التفاعل بين السطح المعدني وجزيئات المثبط [12].

ويمكن أيضًا تفسير الانخفاض في كفاءة التنشيط ((%) E) عند درجة الحرارة 313K كنتيجة للتفاعلات الفيزيائية من نوع Van Der Waals بين السطح المعدني والمثبط [13].

III.3. تحديد طاقة التنشيط

لتحديد طاقة التنشيط (E_a)، أنطالبي التنشيط (ΔH^*)، وأنثروبي التنشيط (ΔS^*) لعملية التآكل، يمكن استخدام معادلة أرهينيوس وتحليل البيانات التجريبية المستخلصة من قياسات معدل التآكل عند درجات حرارة مختلفة، سواء بوجود أو عدم وجود مثبط. تُظهر هذه المعادلة العلاقة بين معدّل التفاعل ودرجة الحرارة، مما يسمح بحساب طاقة التنشيط من خلال رسم العلاقة بين اللوغاريتم الطبيعي لمعدل التآكل ومقلوب درجة الحرارة ($\frac{1}{T}$) من هذا الرسم، يمكن استخراج طاقة التنشيط عن طريق حساب ميل الخط المستقيم الناتج. لقد ذكرنا سابقًا أن عامل درجة الحرارة يؤثر على تآكل الفولاذ والمعرفة ذلك قمنا بدراسة

تأثير درجة الحرارة على تآكل الفولاذ C45 في درجات حرارة بدأ من 293K إلى 323K وكذلك العلاقة $\log$

(T_{cor}) و $1/T$ تستخدم لحساب طاقة التنشيط E_a من المعادلة (1-III) [15-14].

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

حيث:

T_{cor} : يمثل معدل التآكل.

R : يمثل ثابت العام للغازات $8.31 \frac{J}{mol} \cdot K$.

T : درجة الحرارة المطلقة ب (K).

A : معامل التردد.

E_a : طاقة التنشيط.

وتستخدم كذلك العلاقة بين $\log(\frac{T_{cor}}{T})$ و $1/T$ في معادلة إيكينغ (2-III) لحساب: . تغير الأنطالبي

التنشيط ΔH^* وتغير الأنطالبي ΔS^* [16].

$$\log\left(\frac{T_{cor}}{T}\right) = -\frac{\Delta H^*}{2.303.R.T} + \frac{\Delta S^*}{2.303.R} + \log\left(\frac{R}{N_A \cdot h}\right) \dots \dots \dots (2 - III)$$

حيث:

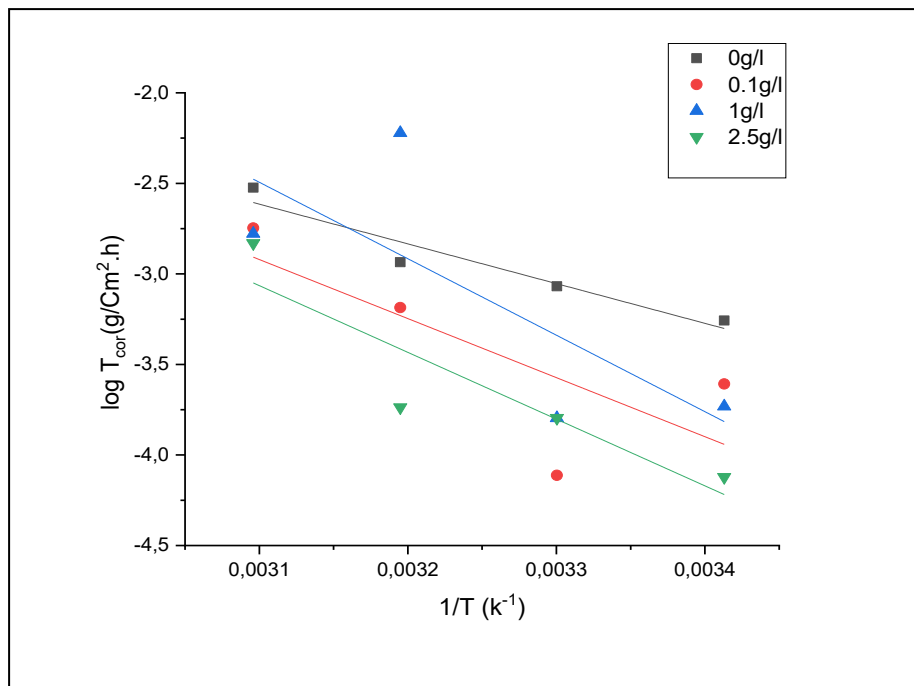
N_A : عدد أفوجادرو ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

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

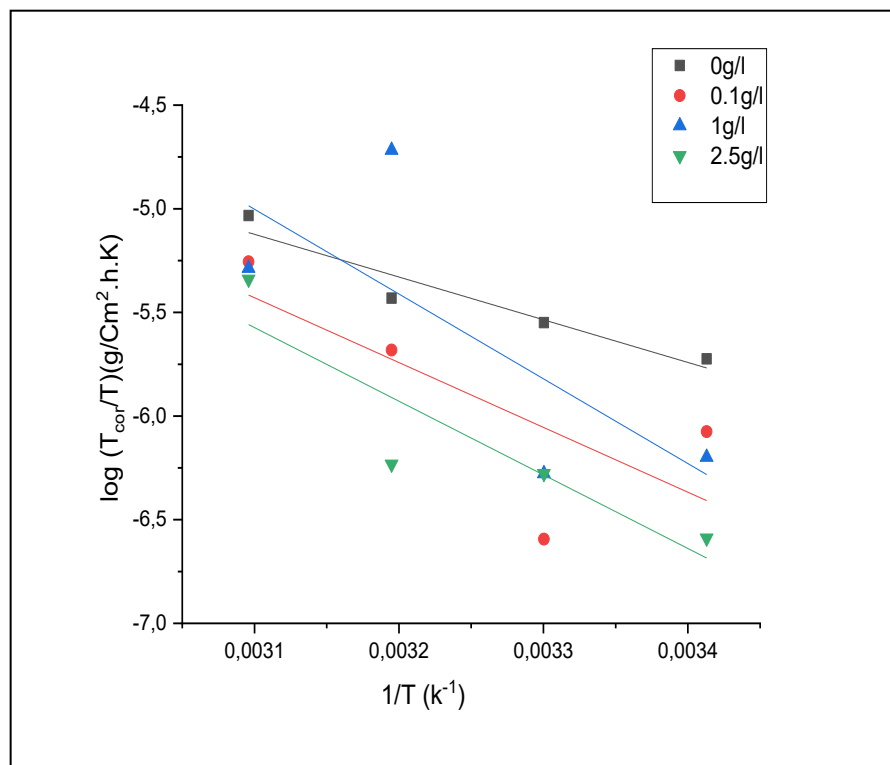
ΔH^* : هو أنطالبي التنشيط.

ΔS^* : أنطالبي التنشيط.

حيث يمثل الميل: $-\frac{\Delta H^*}{2.303.R}$ ، والتقاطع مع محور الترتيب يمثل: $\log(\frac{R}{N_A}) + \frac{\Delta S^*}{2.303.R}$ [17].



الشكل (7-III): يوضح تغيرات $\log T_{cor}$ بدلالة $1/T$.



الشكل (8-III): يوضح تغيرات $\log(\frac{T_{cor}}{T})$ بدلالة $1/T$.

المنحنيات البيانية السابقة (III-7) تربط بين علاقة درجة الحرارة المقلوبة مع ثابت اللوغاريتمي لمعدل التآكل $\log(T_{cor}/T)$ عند تراكيز مختلفة من المستخلص المائي لأعواد القرفة كمثبط للتآكل، و لقد لاحظنا أن يتناقص مع زيادة درجة الحرارة في معظم الحالات تناقص طفيف ومعدل التآكل ينخفض وهذا دليل على فعالية المثبط تستخدم في درجات حرارة أعلى فمع زيادة تركيز المثبط مستخلص المائي لأعواد القرفة، لوغاريتم معدل التآكل ينخفض تدريجيا ما يدل على أن المثبط يحد من التآكل بشكل واضح، كما أن المنحنيات تميل إلى أن تكون خطية جزئيا ما يسمح بحساب طاقات التنشيط من الميل، و منه يمكن حساب الخصائص الترموديناميكية من المنحنيات.

الجدول (III-4): يمثل قيم E_a ، ΔH^* ، ΔS^* في وجود وغياب المثبط (المستخلص المائي لأعواد القرفة الصينية).

C(g/l)	$E_a(KJ.mol^{-1})$	$\Delta H^*(KJ.mol^{-1})$	$\Delta S^*(J.mol^{-1}. K^{-1})$
0	41.990	39.435	-64,434913
0.1	62.410	59.855	-50,7254368
1	80.82	78.266	-34,6764401
2.5	70.53	67.98	-52,439438

من خلال تحليل نتائج طاقة التنشيط E_a فيلاحظ أنها تزداد تدريجيا مع ارتفاع تركيز المثبط ، و هذا يدل على فعالية الامتزاز التدريجية لجزيئاته على سطح المعدن و ترافق هذه الزيادة تراجع في عدد المواقع النشطة المتاحة لتفاعل التآكل نتيجة تراكم جزيئات المثبط على السطح مما يؤدي إلى رفع الحاجز الطاقي اللازم لبدء عملية التآكل ويمكن تفسير ذلك بشكل متكرر على أنه اقتراح لتشكيل غشاء امتزازي عن طريق آلية الامتصاص الفيزيائي [18-19] ، إلا أن هذه الزيادة لا تستمر حيث لاحظنا عند التركيز 2.5g/l انخفاض مفاجئ في قيمة طاقة التنشيط ، و يفسر ذلك ببلوغ السطح حالة التشبع حيث تكون جميع المواقع

النشطة تقريبا مغطاة بجزيئات المثبط في هذه المرحلة ، كما قد تؤدي الزيادة المفرطة غير مدروسة في تركيز المثبط إلى تراكم غير منتظم أو تكتل للجزيئات ما يضعف تماسكها على السطح مجدداً لبعض المواقع النشطة للظهور ،مما يخفض فعالية التثبيط و يقلل من الحاجز الطاقي اللازم للتآكل.

في حين يتم تفسير انخفاض قيمة التفعيل عند مقارنتها بالمحلول غير المثبط كدلالة على التماسك الكيميائي [20]. وهذا الانخفاض يبين أن وجود تركيز مثالي للمثبط يحقق فيه أقصى كفاءة وبعده قد تنعكس التأثيرات، ما يدعو إلى ضرورة تحديد التركيز المناسب للحصول على أفضل حماية.

تدل القيمة الموجبة لـ ΔH^* في الجدول السابق أن الامتزاز المثبط هو عملية ماصة للحرارة [21]. وتدل القيم السالبة لـ ΔS^* في وجود المثبط إلى الزيادة في الاضطراب أثناء تكوين معقد الجزيئات المعدنية المتمزة ينتج مثل هذا الاضطراب عن امتصاص العديد من جزيئات الماء على سطح المعدن عن طريق امتصاص جزء واحد من المثبط [3]، كما تشير هذه النتيجة إلى حدوث انخفاض في الاضطراب الانتقال من المواد المتفاعلة إلى المركب المنشط [22].

يلاحظ أن قيمة E_a ، أعلى من قيمة ΔH^* ، هذا يدل على أن تفاعلات التآكل كانت مصحوبة بإنتاج غاز الهيدروجين [23].

من خلال النتائج المتحصل عليها نجد متوسط القيمة السابقة حوالي $(2.55 \text{ KJ.mol}^{-1})$ وهي تساوي بالتقريب القيمة النظرية $(R.T)$.

$$E - \Delta H^* = R.T \dots \dots \dots (3 - III)$$

III. 4. أنواع متساوي الامتزاز

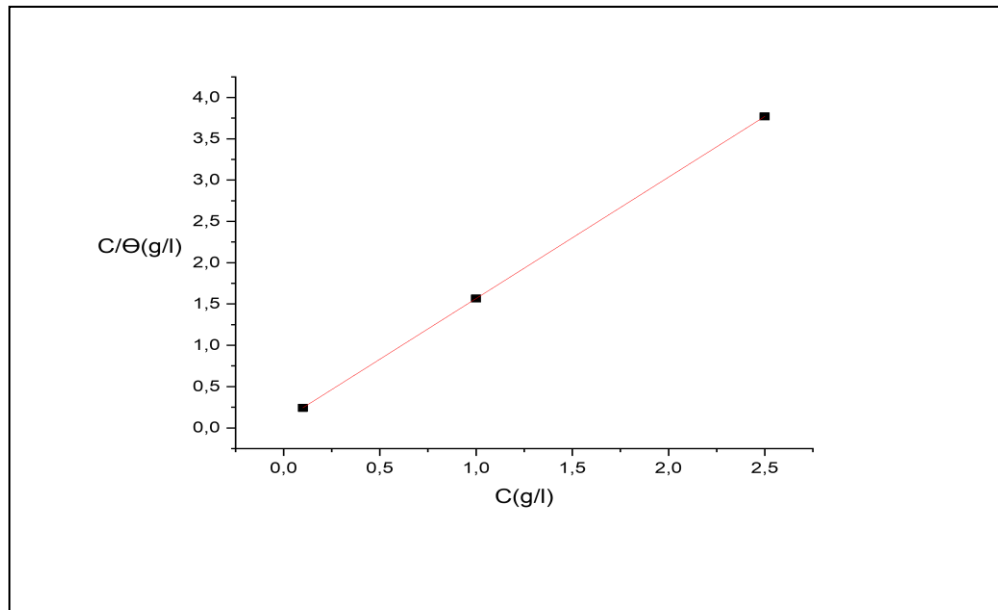
الامتزاز الفيزيائي هو نوع من الامتزاز الذي يرتبط فيه الممتز بالسطح فقط بقوى فاندر فالس (ضعيفة بين الجزيئات). ويعتبر الامتزاز الكيميائي هو الآلية الأكثر شيوعاً بحيث يؤدي إلى كفاءة أعلى للمثبط. وينطوي الامتزاز الكيميائي على نقل الكتروني بين المدارات في المعدن وجزيء المثبط، مما يؤدي إلى تكوين روابط كيميائية مستقرة [24]. سنقوم باختبار متساوي الحرارة الامتزازي مختلفة تشمل لانجوميير،

تمكن فركمين، الاودو، فروندليش، وفلوري هو جينز لتحديد متساوي الحرارة الامتزازي المناسب لعملية الامتزاز.

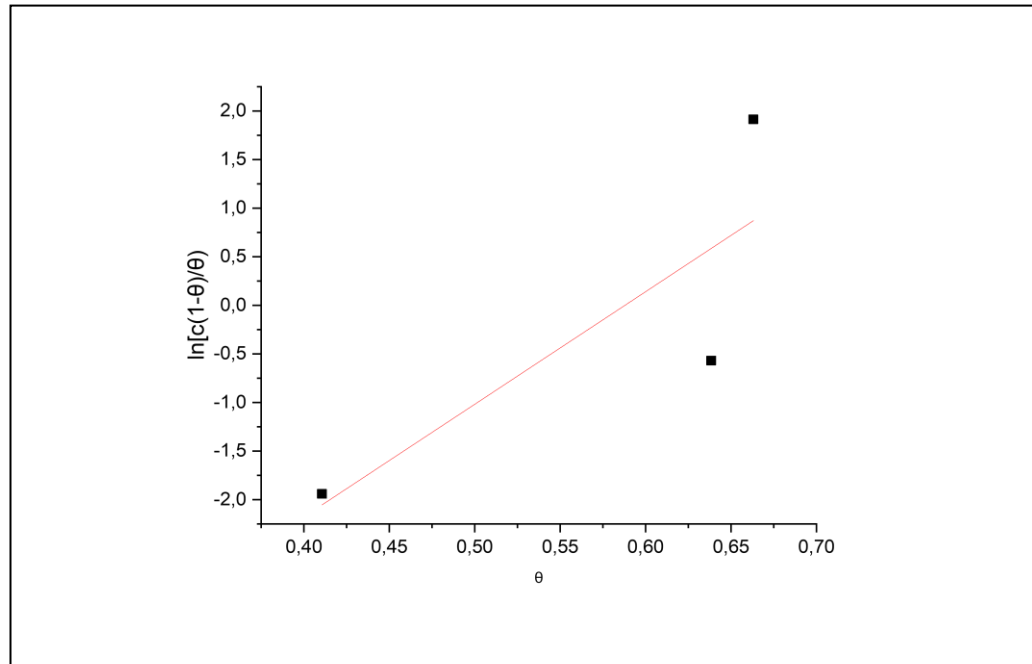
لتقييم فعالية المثبطات في تقليل معدّل التآكل [25]، يتم استخدام بيانات معدل الاسترداد (θ) المستخلصة من قياسات فقدان الوزن عند درجات حرارة مختلفة لتركيزات محددة من المثبط. يُستخدم هذا النهج لتحديد متساوي الحرارة الامتزازي الأنسب الذي يصف سلوك امتزاز جزيئات المثبط على سطح المعدن [26]. تُعد قدرة جزيئات المثبط على الامتزاز على السطح المعدني عاملاً حاسماً في فعاليتها الوقائية ضد التآكل. لذلك، فإن فهم متساوي الحرارة الامتزازي المناسب يوفر رؤية مهمة حول طبيعة تفاعل المثبط مع سطح المعدن، مما يساعد في تحسين استراتيجيات الحماية من التآكل.

الجدول (III-5): تغيرات تغطية السطح θ ببلالة تركيز المثبط.

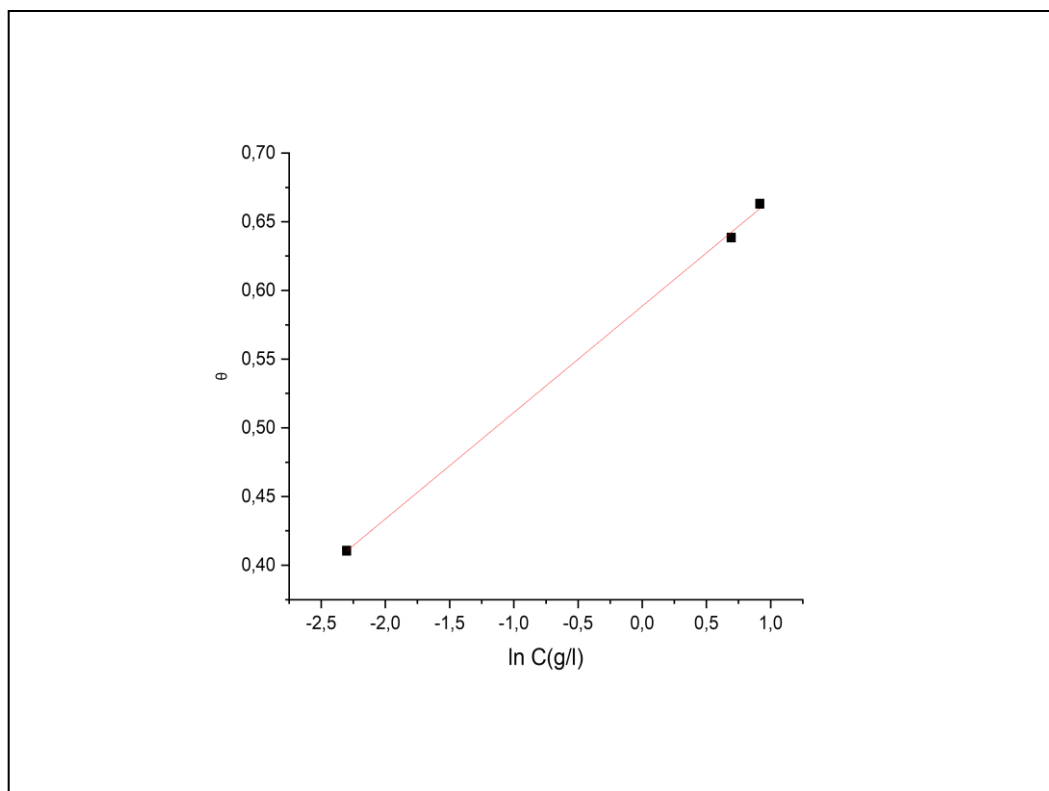
$C(g/l)$	θ
0,1	0,4106
1	0,6385
2,5	0,6631



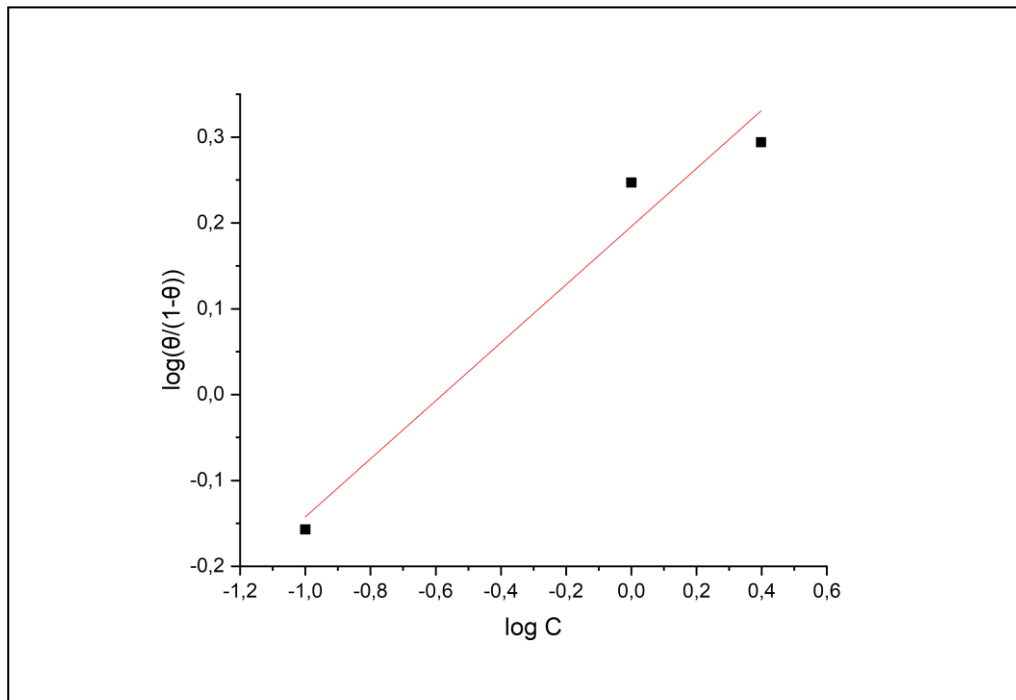
الشكل (III.9): متسوي امتصاص مستخلص مائي للوقفة وفقاً لنموذج لانجوميير.



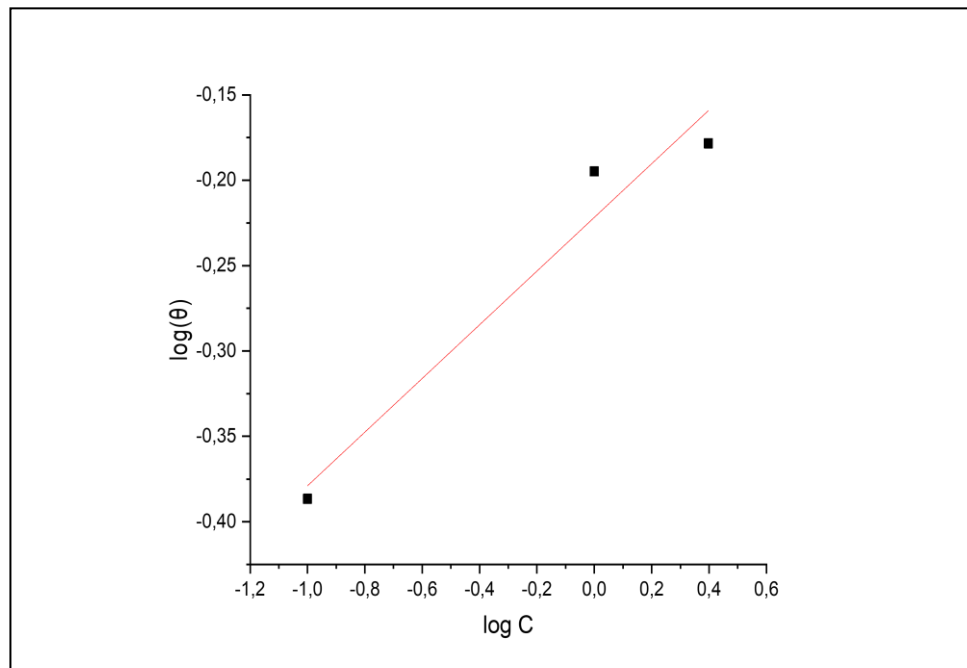
الشكل (10.111): متسوي امتصاص مستخلص مائي للقفوة وفقا لنموذج Fumkin.



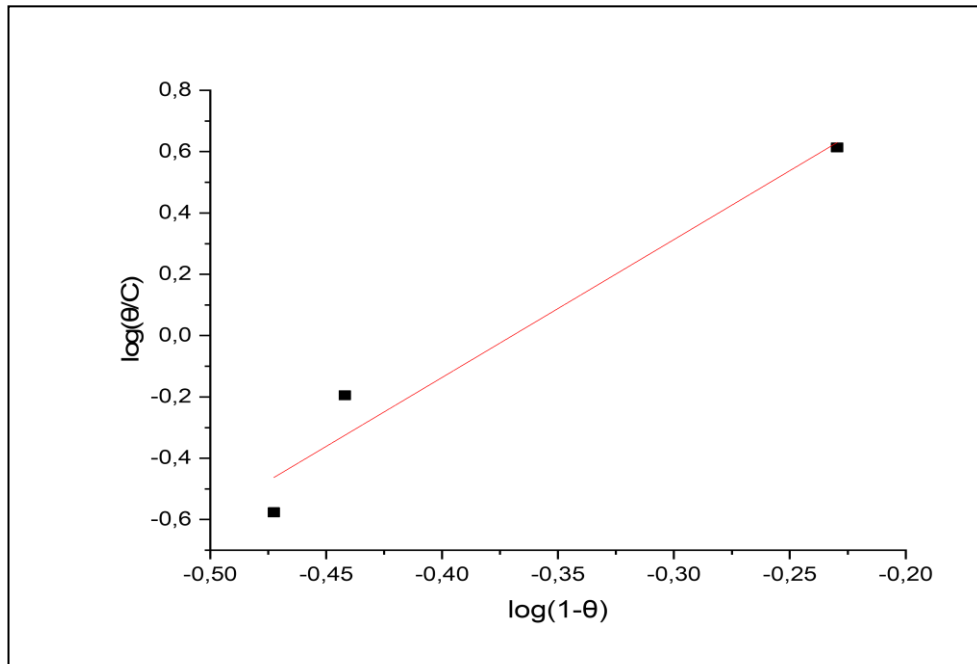
الشكل (11.111) : متسوي امتصاص مستخلص مائي للقفوة وفقا لنموذج Temkin.



الشكل (12.III): متسوي امتصاص مائي للقفوة وفقا لنموذج El-Alwado.



الشكل (13.III): متسوي امتصاص مستخلص مائي للقفوة وفقا لنموذج Freundlich.



الشكل (14. III): متسوي امتصاص مستخلص مائي للقوة وفقاً لنموذج Flory Huggins.

انطلاقاً من المنحنيات السابقة تم استخراج الميل لكل معادلة متساوي الحرارة وتوضح هذه النتائج في

الجدول (6. III).

الجدول (6-III): قيم معامل الارتباط لجميع نماذج متساوي الحرارة الامتزاجي.

R^2	نموذج متساوي الحرارة
1	لانجوميير
0,6813	فركمين
0,9662	الاولدو
0,9411	تمكين
0,9592	فلوري هيجنس
0,975	فرونديش

النتائج المتحصل عليها نلاحظ أفضل معامل ارتباط يساوي 1 الجدول (6.III) مما يدل على ان امتزاز المثبط على سطح الفولاذ في وسط HCl ملائم لامتزاز لانجوميير، وأن امتزاز المثبط على سطح المعدن من المحتمل ان يتكون من أكثر طبقة يفترض هذا الازوتارمان الجزيئات الممتزة تشغل موقعا واحدا فقط ولا توجد تفاعلات بين الانواع الممتزة [27]. وبالتالي من المتوقع أن يتم امتصاص الجزيء المثبط لمستخلص المائي لأعواد القرفة على سطح معدني لتكوين طبقة مثبطة واحدة.

ويرجع ذلك أنه من خلال نموذج لانجوميير تمتص جزيئات المثبط في طبقة كثيفة أحادية الجزيء على سطح المعدن، ونجد من خلال مقالة Bouhlal et al أن نموذج لانجوميير يعتمد في تفاعل جزيئات المثبط على سطح المعدن عن طريق التنافر حيث تمت وتتكتف هذه الجزيئات على سطح المعدن [28]. ومنه فإن امتزاز هذه المثبطات العضوية يمنع الذوبان أو العودة للمعدن ويؤدي إلى توزيع موحد الطاقات الارتباط، حتى الحد الأقصى لطاقة الارتباط.

أما فيما يخص اختلاف قيمة الميل R^2 عن الوحدة يمكن تفسير ذلك بسبب التغيرات في حرارة الامتزاز وتغطية السطح، أو يمكن تفسير اقتراب قيمة الميل من الواحد إلى التداخل البيني بين مكونات المثبط الممتز وأن امتزاز المثبط على سطح المعدن من المحتمل ان يتكون من أكثر طبقة [29].

استنادا على معادلة لانجوميير نستنتج قيمة ثابت اتزان المعدل الامتزاز Kads.

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

C_{inh}: تركيز المثبط.

K_{ads}: قيمة ثابت لتوازن عملية الامتزاز.

III. 5. طاقة جيبس للامتزاز

طاقة جيبس الحرة (Gibbs Free Energy) تُعد من الدوال الترموديناميكية الأساسية التي تُستخدم لتحديد مدى عفوية التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة وضغط ثابتين. يُعبر عنها بالمعادلة:

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \dots \dots \dots (5 - III)$$

حيث ΔG_{ads} هي طاقة جيبس الحرة، ΔH_{ads} هو الإنثالبي، T درجة الحرارة بالكلفن، و ΔS_{ads} الإنتروبي. عندما يكون التغير في طاقة جيبس ΔG_{ads} (سالبًا، فإن التفاعل يكون تلقائيًا، أما إذا كان موجبًا، فالتفاعل غير تلقائي).

لاحظ العالم الأمريكي جوزيا ويلارد جيبس أن تركيز مادة مذابة في سائل يمكن أن يكون أعلى على سطح السائل مقارنةً بداخل السائل. هذا السلوك يُوصف بمعادلة جيبس للامتزاز (Gibbs Adsorption Isotherme)، التي تربط بين تغيرات التركيز عند السطح وتغيرات التوتر السطحي، مما يسمح بتحديد نوع التفاعل الحاصل بين الجزيئات المثبطة و سطح المعدن، سواء كان تفاعلاً كهروستاتيكيًا، كيميائيًا، أو مزيجًا من الاثنين، معادلتها من الشكل [26]:

$$\Delta G_{ads} = -R. T. \ln(1000. K_{ads}) \dots \dots \dots (6 - III)$$

حيث

K_{ads} : قيمة ثابت لتوازن عملية الامتزاز ، R : يمثل ثابت الغازات مثالية $8.314 \text{ J.k}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

T : درجة الحرارة المطلقة بالكلفن.

الجدول (III-7): قيم طاقة جيبس ΔG_{ads} ومعامل الامتزاز K_{ads} لجميع التراكيز حسب نموذج لانجوميير.

$C(g/l)$	$K_{ads} (l/g)$	ΔG_{ads}
0.1	6.9664	-21.555
1	1.7662	-18.212
2.5	0.7872	-16.244

III. 6. معلمات الامتزاز الديناميكي الحراري

إن رسم منحنى تغطية السطح بدلالة تركيز المثبط وحده ليس كافياً لوصف عملية الامتزاز لذلك يجب

معرفة معلمات امتزاز الديناميكي.

الجدول (III-8): قيم ثابت الامتزاز K_{ads} عند تغيرات درجة الحرارة.

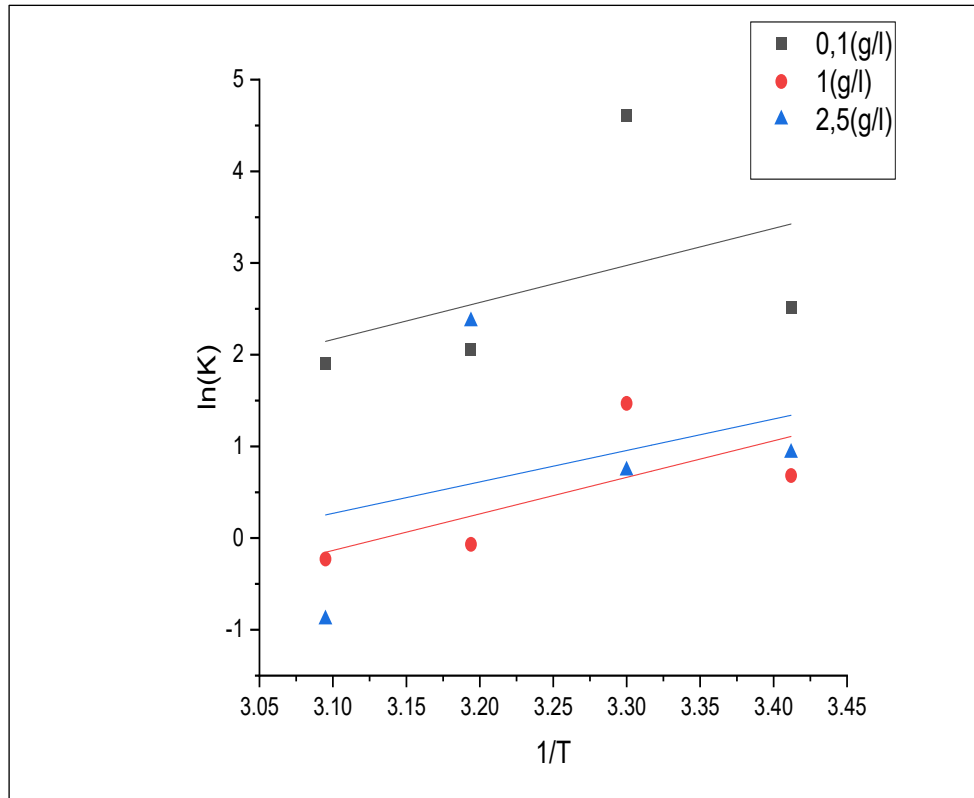
$K_{ads}(l/g)$	T (K)	C(g/l)
12.4164	293	0.1
100.61	303	
7.8030	313	
6.7112	323	
1.9788	293	1
4.3447	303	
0.9327	313	
0.7950	323	
2.5282	293	2.5
2.0860	303	
10.6192	313	
0.41086	323	

يمكن حساب الأنطالبي للامتزاز (ΔH_{ads}) باستخدام معادلة Van 't Hoff [30]:

$$\frac{d \ln(K_{ads})}{dT} = \frac{\Delta H_{ads}^*}{RT^2} \dots \dots \dots (7 - III)$$

ان المنحنى البياني (III.15) ل $\ln(K_{ads})$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة ($1/T$) هو خط مستقيم ميله

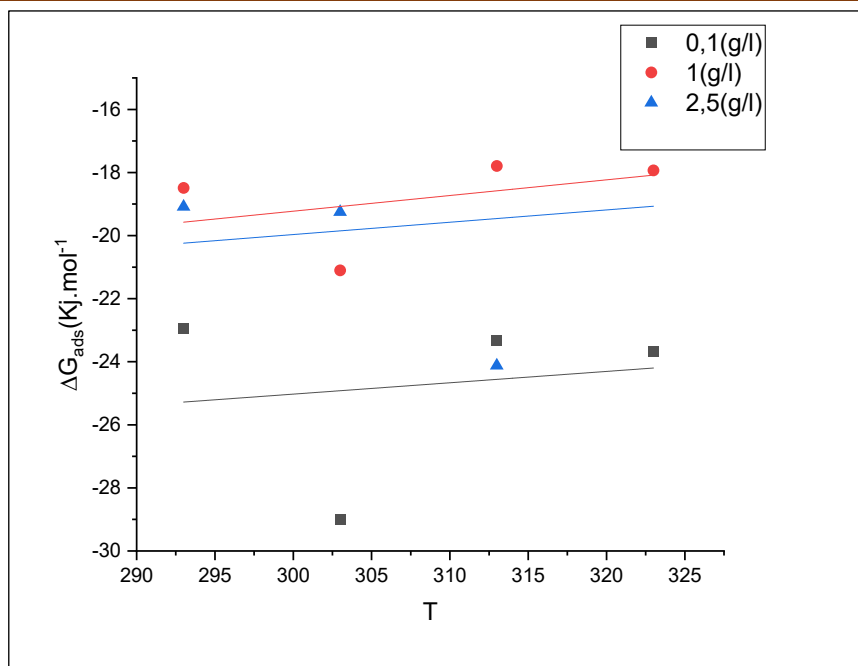
$$(-\Delta H_{ads}/R)$$



الشكل (15.111): منحنى تغيرات K_{ads} بدلالة مقلوب درجة الحرارة.

الجدول (III-9): يوضح قيم معلمات الامتزاز الديناميكي الحراري للمستخلص في 1M HCl بدلالة تغيرات درجة الحرارة.

C (g/l)	T(K)	K _{ads} (l/g)	ΔG_{ads}^0 (Kj. mol ⁻¹)	ΔH_{ads}^0 (KJ.mol ⁻¹)	ΔS_{ads}^0 (kJ.mol ⁻¹ .k ⁻¹)
0.1	293	12,4164985	-22,9526101	-0.03359	0,07822191
	303	100,619469	-29,0042901		0,09561287
	313	7,80309774	-23,311149		0,0743692
	323	6,71122995	-23,6513122		0,07311988
1	293	0,98942508	-16,7933245	-0.03313	0,05720203
	303	2,17236772	-19,3466989		0,06374115
	313	0,46637031	-15,9832773		0,05095894
	323	0,39750494	-16,0650746		0,0496345
2.5	293	2,52825769	-19,0775886	-0.02851	0,06501395
	303	1,46480186	-18,3543885		0,06048148
	313	0,90590924	-17,7102549		0,05649123
	323	0,4108656	-16,1538087		0,04992356



الشكل (16.111): منحنى تغيرات ΔG_{ads}^0 بدلالة درجة الحرارة $\Delta G_{ads}^0 = f(T)$.

يمثل المنحنى السابق منحنى تغيرات ΔG_{ads}^0 بدلالة درجة الحرارة $\Delta G_{ads}^0 = f(T)$ للتركيزات الثلاث المستعملة، وتظهر القيم السالبة ΔG_{ads}^0 لكل التركيزات وهذا يدل على أن عملية الامتزاز تلقائي وكلما كانت ΔG_{ads}^0 أكثر سلبية تدلّ على أن الامتزاز أقوى والمثبت أكثر فعالية.

عند التركيز 0.1g/l يظهر أقل قيمة لـ ΔG_{ads}^0 عند درجة الحرارة 303 K، ثم تزداد مع ارتفاع درجة الحرارة، أي أن فعالية المثبط تقل عند درجات الحرارة أعلى مما يدل على أن نوع الامتزاز هو فيزيائي حيث تضعف قوى فان دير فولس [31].

عند تركيز 1g/l منحنى شبه مستقر مع انخفاض طفيف عند درجة 303K، وهذا دليل على استقرار نسبي في فعالية المثبط ضمن هذا التركيز مع تغير درجة الحرارة وهذا يعني أن الامتزاز فيزيائي مستقر نسبياً، عند تركيز 2.5g/l يلاحظ انخفاض في ΔG_{ads}^0 عند الدرجة 303K أي أن فعالية التثبيط تزداد مع ارتفاع درجة الحرارة حتى نقطة معينة وهذا دليل على امتزاز كيميائي حيث تساعد الحرارة في تعزيز الروابط بين جزيئات المثبط وسطح المعدن.

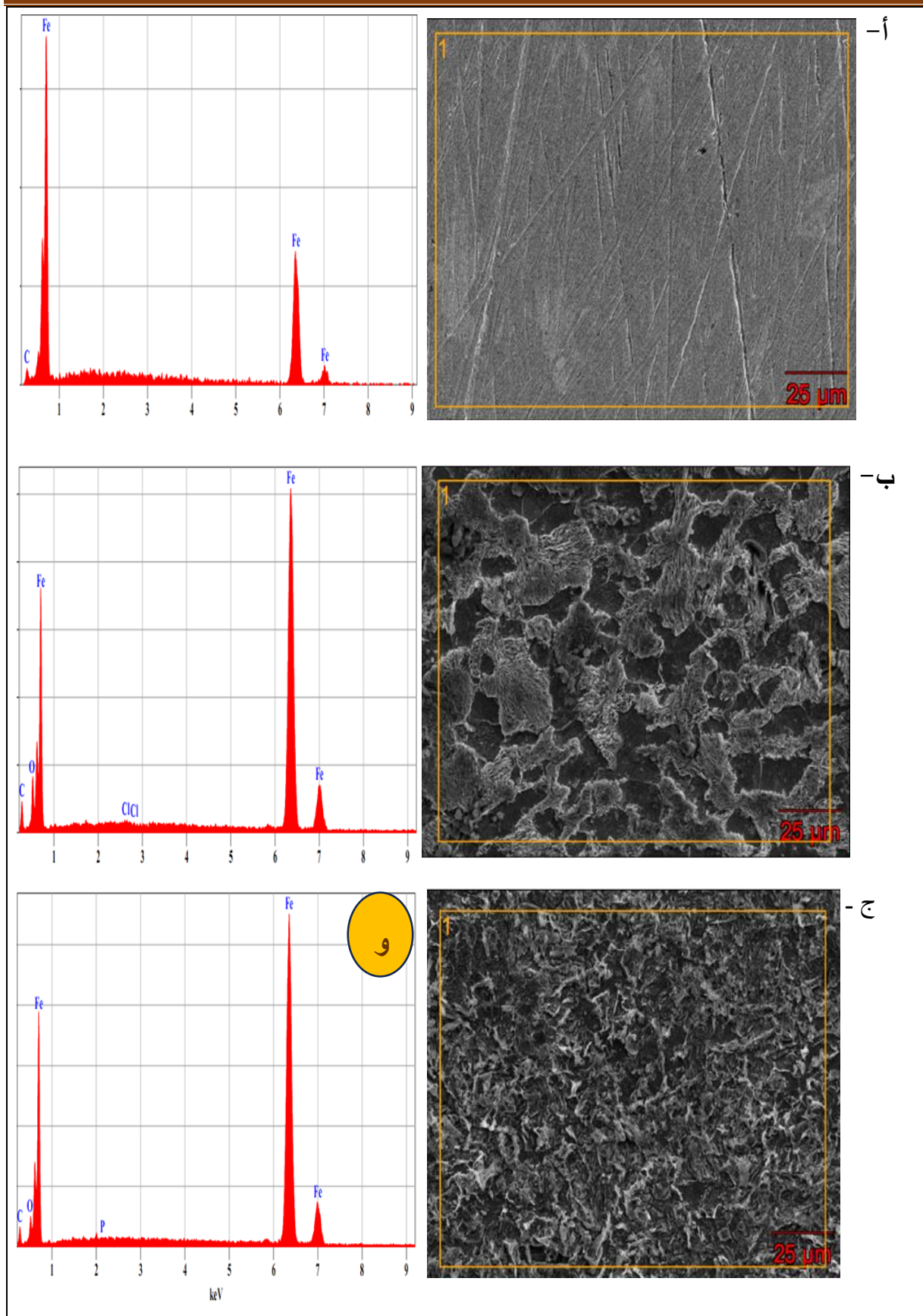
عندما تكون ΔG_{ads}^0 أقل سلبية مع ارتفاع درجة الحرارة فهذا دليل على أن الامتزاز فيزيائي، وإذا كانت أكثر سلبية فقد يكون الامتزاز كيميائي [32].

ومنه نستنتج أن فعالية المثبط تتأثر بالحرارة والتركيز معا. فعند التركيز العالي 2.5g/l يحقق المثبط أفضل نتيجة عند 303 K، وهذه النتائج تدعم كفاءة المستخلص المائي لأعواد القرفة كمثبط طبيعي فعال للتآكل ويبين أهمية ضبط العوامل المؤثرة فيه كدرجة الحرارة والتركيز المناسب.

III. 7. نتائج الفحص المجهرى

III. 1.7. البنية المورفولوجية

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



الشكل (17.111): صور SEM و EDS لعينات من الفولاذ (أ، د) فارغ (ب، هـ) غياب المثبط (ج، و) وجود المثبط.

تم التقاط صور SEM لثلاث عينات الفولاذ (C45) تحت ظروف مختلفة من أجل دراسة تأثير المستخلص المائي لأعواد القرفة كمثبط للتآكل في وسط حمضي.

الصورة (أ): تمثل سطح الفولاذ بعد عملية الصقل دون أن نعرضه لأي وسط آكل، ويلاحظ أنه أملس خال من العيوب أو الشقوق فقط خطوط رفيعة نتيجة عملية الصقل التي لم تكن كافية للتخلص منها مما يعكس الحالة الأصلية للسطح.

الصورة (ب): توضح سطح العينة بعد غمرها في وسط حمضي (HCl) 1M لمدة محددة 24 h دون استخدام أي مثبط، يظهر على سطح تآكل شديد مع وجود ثقوب واضحة تظهر على سطح العينة والذي يبين أن نوع التآكل بالنقر.

الصورة (ج): يظهر سطح العينة بعد غمرها في نفس الوسط الحمضي ولكن بإضافة المستخلص المائي لأعواد القرفة، ذو التركيز 2.5(g/l) لمدة 24h، فعند مقارنتها بالصورة (ب) نجد انخفاض واضح، في شدة التآكل مع سطح أكثر انتظام وأقل شقوق وهذا دليل على تكوّن طبقة واقية من المركبات الفعّالة الموجودة في المستخلص المائي لأعواد القرفة حيث تشكّلت هذه الطبقة عن طريق الامتزاز الفيزيائي. وشكّلت حاجزا يحدّ من تفاعل المعدن مع الوسط الحمضي.

تم إجراء وفحص التحليل الطيفي للأشعة السينية من الطاقة EDS ، وكانت النتائج كالآتي:

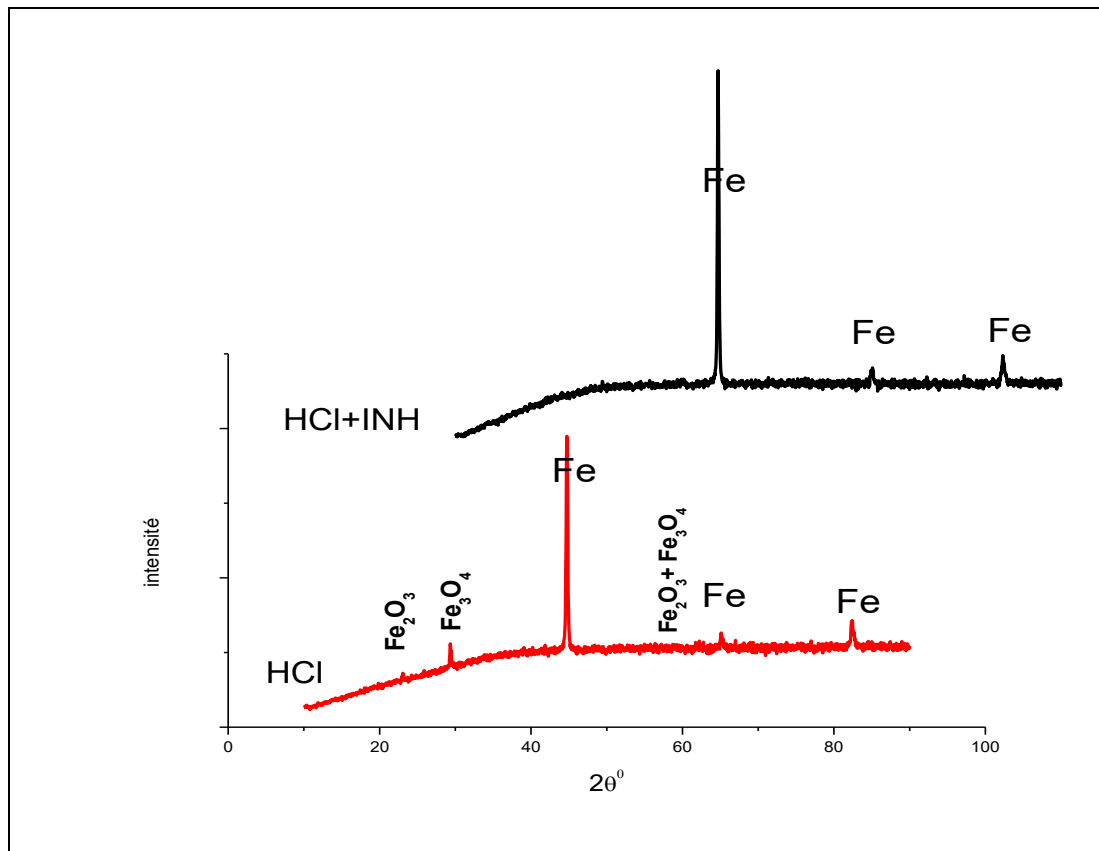
الصورة (د): السطح نضيف ومصقول يُظهر الطيف عناصر الحديد Fe ، بشكل واضح مع نسب قليلة من الكربون أو عناصر أخرى ممكن أن تكون ناتجة عن التلوث السطحي، وغياب الأكسجين يدل على عدم وجود أكسدة أو تآكل.

الصورة (هـ): السطح يظهر تآكل واضح وتشققات، وجود قوي لعنصر الأكسجين O بالإضافة إلى الحديد مما يشير إلى تكون طبقة من أكسيد الحديد (ناتجة عن التآكل في الوسط الحمضي)، كما يظهر عناصر من مكونات المحلول الحمضي مثل الكلور Cl .

الصورة (و): السطح أكثر تجانسا من العينة الثانية وأقل تضررا، يلاحظ وجود الأكسجين لكن بنسب أقل من العينة الثانية، وهذا يدل على أن التفاعل بين سطح الفولاذ والوسط الحمضي قد قلّ.

III. 2.7. حيود الأشعة السينية RX

لتحديد طبيعة نواتج التآكل المتكونة على سطح الفولاذ، تم غمر العينات في حمام حمض الهيدروكلوريك وبوجود المانع لمدة من الزمن 24 ساعة تم تعريض اختبار الغمر للهواء وبعد ذلك، يتم فحص جميع العينات بالأشعة السينية.



الشكل (III.18): صور للأشعة السينية لعينات من الفولاذ في غياب المثبط ووجود المثبط.

تم إجراء تحليل حيود الأشعة السينية لعينتين من الفولاذ بعد غمرهما لمدة 24 h، في وسط حمضي 1M HCl، احدهما بدون مثبت والثانية بـ مثبت المستخلص المائي لأعواد القرفة ذات التركيز 2.5 g/l. يُظهر المنحنى الأحمر الخاص بالعينة المغمورة في الحمض فقط دون مثبت قَمَمًا واضحة تشير إلى وجود أكاسيد الحديد مثل Fe_2O_3 و Fe_3O_4 ، مما يدل على حدوث التآكل على سطح الفولاذ. وبالمقابل يُظهر المنحنى الأسود للعينة الموضوعة في الوسط الحمضي بالـ مثبت (HCl + INH). قَمَمًا حادة ونقية تعود إلى الحديد دون ظهور ملحوظ لقمم الأكاسيد مما يشير إلى أنَّ المثبط قد شكّل طبقة حماية فعالة حالت دون تفاعل المعدن مع الوسط الحمضي. هذه النتائج تؤكد كفاءة المثبط في تقليل التآكل والحفاظ على سلامة البنية البلورية للفولاذ.

المراجع

- [1] O. A. Akinbulumo et al ,Thermodynamics and adsorption study of the corrosion inhibition of mild steel by Euphorbia heterophylla L. extract in 1.5 M HCl ,Results in Materials 5 ,2020, 100074.
- [2] R. S. Chaudhary, S. Sharma, The influence of auramine O on the corrosion behaviour of mild steel, Indian J. Chem. Technol. 6, 202-206 (1999).
- [3] [20] M.Hayat ,Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par Utilisation des inhibiteurs Thèse de Doctorat ,Université Mohamed Khider- Biskra,2017.
- [4] H.Lee Yun Sin et al ,Aquilaria subintergra leaves extracts as sustainable mild steel corrosion inhibitors in HCl ,Journal of Measurement334, 2017 ,109 ,
- [5] BEGUM A, Rosmarinus officinalis L.herb as corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid medium,Int.j.Pharm.Sci.Res,2011,vol.10,no 1,p.167-9.
- [6] A. Alamiery et al, A study of acidic corrosion behavior of Furan-Derived schiff base for mild steel in hydrochloric acid environment: Experimental, and surface investigation, Materials Today: Proceedings,44,(2021),2337-2341.
- [7] S. Ying Honget, P. Loo Kiew, The Inhibitive and Adsorptive Characteristics of Orange Peel Extract on Metal in Acidic Media, Progress in Energy and Environment 11 (2019) 1-14.
- [8] A. Alamiery et al, A study of acidic corrosion behavior of Furan-Derived schiff base for mild steel in hydrochloric acid environment: Experimental, and surface investigation, Materials Today: Proceedings,44,(2021),2337-2341.
- [9] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, M. Traisnel, F. Bentiss, Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in normal hydrochloric acid solution by some new macrocyclic polyether compounds, Corros. Sci, Volume 49, Issue 5, May 2007, Pages 2254-2269.
- [10] ALAMIERY, AhmedA, Study of Corrosion Behavior of N'-(2-(2-oxomethylpyrrol-1-yl)Ethyl) piperidine for Mild Steel in the Acid Environmen ,Biointerface Research in Applied Chemistry,2022,vol.12,no 3,p.3641.

- [11] O. A. Akinbulumo, O. J. Odejebi, E. L. 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.
- [12] M. T. Saeed, M. Saleem, S. Usmani, I. A. Malik, F. A. Al-Shammari, K. M. Deen, Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl by sweet melon peel extract, *Journal of King Saud University – Science* 31, (2019), 1344–1351.
- [13] S. Tazi, I. Raissouni, F. Chaoukat, D. Bouchta, A. Dahdouh, R. Elkhamlichi, H. Douhri, L'effet Inhibiteur d'Eugénol sur la corrosion du Laiton dans NaCl 3% (The Inhibition effect of Brass corrosion in NaCl 3% by Eugenol) , *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (5) (2016) 1642-1652.
- [14] Hamdy AB. Matter, Tariq M. Ayad Abdulrhman A.I. Alkatly Grape Leaves and Ziziphus Spina-Christi, Extracts as a Green Inhibitors Corrosion for The Carbon Steel and Oil Pipelines in 1M H₂SO₄, *Almanara Scientific journal* ,2024,
- [15] B.lan Lin et al, Adsorption and corrosion of renewable inhibitor of Pomelo peel extract for mild steel in phosphoric acid solution, *Arabian Journal of Chemistry*, 14, (2021), 103114.
- [16] M.A. Bidi, M. Azadi, M. Rassouli, An enhancement on corrosion resistance of low carbon steel by a novel bio-inhibitor (leech extract) in the H₂SO₄ solution, *Surface. Interfac.* 24 (2021) 101159.
- [17] Abd El-Aziz S. Fouda Ayman Y. El-Khateeb, Nabila M. Elbahrawi, Cupressus sempervirens extract as green inhibitor for corrosionof carbon steel in hydrochloric acid solutions, *Zastita Materijala* 58 (2) 131 - 143 (2017)
- [18] B. Zakariae ,Extraction ,caractérisation et potentiel inhibiteur des huiles essentielles contre la corrosion d'aciers doux dans une solution chlorhydrique molaire these de doctorat ,université sidi mohamed ben abdellah ,2018.
- [19] R. Idouhli, Y. Koumya. M.Khadiri, A. Aityoub , A. Abouelfida, , A. Benyaich, Inhibitory effect of *Senecio anteuphorbium* as green corrosion inhibitor for S300 steel ,*Journal of Industrial Chemistry*143-133 ,2019 ,.
- [20] R. Tolulope Lotoa et al , Synergistic effect of sage and jojoba oil extracts onthecorrosion inhibition of mild steel in dilute acid solution, *procedia Manufacturing* ,35(2019,)310–314.

- [21] A. S. Fouda¹, M. M.Hegazi, Ali. El-Azaly, Henna Extract as Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 14 (2019) 4668 – 4682.
- [22] X.Li, L.Tang , Synergistic inhibition between OP and NaCl on the corrosion of cold rolled steel in phosphoric acid., *Mater. Chem. Phys.*, 90, (2005) 286-297. A.H. Al-Moubaraki, S.D. Al-Malwi, Experimental and theoretical evaluation of aqueous black mustard seeds extract as sustainable-green inhibitor for mild steel corrosion in H₂SO₄ acid solutions, *J. Adhes. Sci. Technol.* 36 (2022) 23 24.
- [23] A.H. Al-Moubaraki, S.D. Al-Malwi, Experimental and theoretical evaluation of aqueous black mustard seeds extract as sustainable-green inhibitor for mild steel corrosion in H₂SO₄ acid solutions, *J. Adhes. Sci. Technol.* 36 (2022) 23 24.
- [24] R. Solmaz, G. Kardaş, B. Yazıcı, M. Erbil, *Colloid. surf. A* 312 (2008) 7 17.
- [25] Mezhoud, B. Mémoire de Magister. Université Mentouri-Constantine ; 2011.
- [26] Aziz, IAA. Abdul Kareem, MH. Annon, IA. Hanoon, MM. Al-Kaabi, MHH. Shaker, LM. Alamiery, AA. Isahak, WN. Takriff, MS. Weight Loss, Thermodynamics, SEM, and Electrochemical Studies on N-2 Methylbenzylidene-4-antipyrineamine as an Inhibitor for Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid. *Journal of Lubricants*, 2022.
- [27] MESMOUDI.S,MARMI.R,Corrsion inhibition of C45 steel in 0.5 M HCl medium by rosemary extact,Thèse Master, Université Mohamed Khider de Biskra,2022.
- [28] F. Bouhlal et al, Chemical and electrochemical studies of the inhibition performanceofhydro-alcoholic extract of used coffee grounds (HECG) for the corrosion of C38 steel in1M hydrochloric acid, *Egyptian Journal of Petroleum*, 29,(2020),45-52.
- [29] A.Deighani Bahlakeh, G. & Ramezanzadeh, B, A detailed electrochemical/theoretical exploration of the aqueous Chinese gooseberry fruit shell extract as a green and cheap corrosion inhibitor for mild steel in acidic solution, *Journal of Molecular Liquids*, 282, (2019), 366-384.
- [30] M.H. Ahmed, A. Al-Ghaban, A. Hiba Abdullah, Rana, A. Anaee, Shaimaa Naser, Anees A. Khadomc, Expired butamirate drug as eco-friendly corrosion inhibitor for aluminum in seawater: Experimental and theoretical studies, *Journal of Engineering Research*, 2023. [31] M. Abdallah, M. Alfakeer, Mubark Alshareef, H. Hawsawi, Salih S. Al-Juaid, R.S.
- [31] M. Akbari Shahmirzadi, M. Azadi, A new study on the corrosion inhibition mechanism of green walnut husk extract as an agricultural waste for steel protection in HCl solution, *Faculty*

of Materials and Metallurgical Engineering, Semnan University, Semnan, Iran, Heliyon10(2024) e29962.

[32] Stephen Ifeanyi Ezugha, Chiedozie Chukwuemeka AraluEvaluation of adsorption and corrosion inhibition properties of Solanum Macrocarpon leaves extract on mild steel in sulphuric acid solutions, SN Applied Sciences, (2023) 5:381.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

المستخلصات النباتية مثبتات ممتازة للتآكل ويجب استغلالها خاصة لأنها طبيعية وصديقة للبيئة ومتوفرة، اقتصادية، ومتجددة. تندرج هذه الأطروحة في إطار العمل البحثي الذي يتمثل أحد أهدافه في تطوير الموارد الطبيعية ذات الأصل النباتي.

في هذا السياق، أجرينا دراسة على المستخلص المائي لأعواد القرفة بهدف استخدامه كمانع لتآكل الفولاذ C45 في وسط حمض هيدروكلوريك (1M HCl). لإجراء هذه الدراسة استخدمنا طريقة الكتلة الضائعة من خلال تغيير التركيز وزمن الغمس ودرجة الحرارة وتمت دراسة السطح باستعمال المجهر الإلكتروني والأشعة السينية يمكن تلخيص النتائج كالتالي:

• درسنا تأثير المثبط باستعمال ثلاث تراكيز مختلفة (g/l) (0، 0.1، 1، 2.5) وأظهرت النتائج من خلال دراستنا أن التركيز 2.5 g/l حقق نتائج جيدة حيث لوحظ أن معدل التآكل ينخفض وكفاءة تثبيط تزداد عند 2.5 g/l.

• تكشف النتائج عند تغير زمن الغمر أن أعلى كفاءة عند الزمن 190h عند تركيز 0.1g/l حيث تظهر هذه النتائج امتزازا جيدا لمكونات مستخلص المائي للقرفة على سطح المعدن وتوفر منعا لانهلال الفولاذ. ويرجع ذلك الى تشكيل فيلم واقى ضد تآكل الحمضي.

• من خلال تغير درجة الحرارة أظهرت النتائج أن كفاءة التثبيط تزداد مع زيادة درجة الحرارة، أي أن المثبط يمتلك استقرار حراري حيث قدرت أعلى كفاءة تثبيط عند التركيز 0.1g/l قدرت بـ 90.96% خلال درجة حرارة 303.

الخاتمة العامة

والقيم الموجبة لـ ΔH^* تدل على أن الامتزاز المثبط ماصة للحرارة والقيم السالبة لـ ΔS^* في حالة وجود غياب المانع تبين الزيادة في الاضطراب أثناء تكوين معقد الجزيئات المعدنية الممتزة.

قيمة Ea أعلى من القيمة لـ ΔH^* . هذا يدل على أن تفاعلات التآكل كانت مصحوبة إنتاج غاز الهيدروجين.

كما أوضحت معادلات متساوي الحرارة أن جزيئات المثبط (المستخلص مائي لأعواد القرفة)، تمتاز على سطح المعدن وفقا لنموذج لا نجومير، وتكشف قيم الطاقة الحرة ΔG_{ads} أن آلية الامتزاز الحاصلة هي فيزيائية.

أما فيما يخص نتائج الفحص المجهرى الالكتروني (SEM) يبين مدى تأثير المثبط على حماية سطح المعدن من تآكل حيث ظهرت طبقة على السطح المعدني أدى إلى اختفاء بعض المناطق المتأكلة.

أما بالنسبة لحيود الأشعة السينية فقد لاحظنا أنه إذا غمس الفولاذ في حمض الهيدروكلوريك فإن نواتج التآكل Fe_2O_3 و Fe_3O_4 وتختفي إذا أضيف مثبط إلى الوسط.

الملخص

الهدف من هذا العمل هو اجراء دراسة تفصيلية عن فعالية المثبط لتحسين مقاومة التآكل للفولاذ C45. المثبط المستخدم في هذا العمل هو مثبط عضوي (مستخلص المائي للقرفة) في وسط تآكل 1 M HCl. تم الاعتماد على تقنية الكتلة الضائعة لدراسة تأثير عدّة عوامل هي: تركيز المثبط، زمن. الغمر ودرجة الحرارة على معدّل التآكل. يتم إجراء التحليل السطح بواسطة ماسح المجهر الإلكتروني (SEM) واشعة X .

مستخلص المائي للقرفة يقلل من معدل التآكل وكفاءة التنشيط تزداد مع تركيز لتصل إلى 95% عند. 0.1 g/l تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على سلوك الفولاذ مع وبدون المثبط في درجة حرارة من 293 إلى 323K، وكانت طاقة التنشيط مرتبطة بها وأظهرت أن المثبط يعمل على سطح الفولاذ بواسطة تأثير كهروستاتيكية كما تم توضيح امتصاص المثبط المدروس على سطح المعدن مع ربطها بالمنحنيات متساوية الحرارة المعينة مع حساب المقادير الديناميكية الموافقة.

أكدت صور المجهر الإلكتروني (SEM) وجود طبقة واقية على سطح المعدن، فيما أوضحت تحاليل الأشعة السينية (DRX) اختفاء نواتج التآكل (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) عند إضافة المثبط.

الكلمات المفتاحية: مثبط، الفولاذ C45، التآكل، الامتزاز، طاقة التنشيط.

ABSTRACT

The aim of this work is to conduct a detailed study on the effectiveness of an inhibitor to improve the corrosion resistance of 45C steel. The inhibitor used in this work is an organic inhibitor (aqueous extract of cinnamon) in 1 M HCl corrosion medium. The lost mass technique was used to study the effect of several factors: Inhibitor concentration, time.

immersion time and temperature on the corrosion rate. Surface analysis is performed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray.

Aqueous extract of cinnamon reduces the corrosion rate and the inhibition efficiency increases with concentration reaching 95% at. The effect of temperature on the behavior of steel with and without the inhibitor was studied at a temperature from 293 to 323 K. The activation energy was correlated and showed that the inhibitor acts on the steel surface by an electrostatic effect. The adsorption of the studied inhibitor on the metal surface was clarified and correlated with the given isothermal curves with the corresponding dynamic magnitudes calculated.

Scanning electron microscopy (SEM) images confirmed the presence of a protective layer on the metal surface, while X-ray analysis (DRX) showed the disappearance of corrosion products (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) upon addition of the inhibitor.

Keywords: Inhibitor, C45 steel, corrosion, adsorption, activation energy.



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): بن تركي نورة

الصفة: طالب سنة ثانية ماستر

تخصص: فيزياء المادة المكثفة

الصادرة بتاريخ: 2018.07.30

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 203224350

قسم: علوم المادة

المسجل بكلية: العلوم الدقيقة

والمكلف بإنجاز أعمال بحث: مذكرة

عنوانها: تثبيط تآكل الفولاذ في وسط حمض الهيدرو كلوريك بواسطة مستخلص مائي لأعواد القرفة الصينية

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: 22 ماي 2025

إمضاء المعني بالأمر