

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



مذكرة ماستر

ميدان علوم المادة
فرع فيزياء
تخصص فيزياء مواد
رقم:

إعداد الطالب:
بوزيدي حسبية
يوم: 20/06/2023

تنشيط التآكل النحاس في وسط حمض الهيدروكلوريك بواسطة مستخلص مائي لأوراق الكاليتوس

لجنة المناقشة:

رئيس اللجنة	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. د.	سعيد حنان
المؤطر	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. مح أ	مرمي سعيدة
الممتحن	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. مح أ	نواجي مليكة

السنة الجامعية: 2022/2023

شكر وعرّفان

الحمد لله حمدا يليق بجلال وجهه وعظيم سلطانه على توفيقه لنا على إتمام هذا العمل المتواضع، والصلاة والسلام على صفوة الخلق أجمعين نبينا محمد، وعلى آله وصحبه، ومن سار على نهجه... ومن اقتدى بسنته إلى يوم الدين.

نتقدم ببالغ الشكر الجزيل والعرّفان الجميل إلى التي أنارتنا بإشرافها على هذه المذكرة

الأستاذة الفاضلة "مريم سعيدة"، وعلى مقدمته لنا من نصح وإرشاد وتوجيه

ومتابعة مكثفة طوال فترة إعداد المذكرة دون كلل أو ملل، فجزاها الله كل الخير وجعلها في خدمة العلم والوطن.

كما أن الشكر موصول للأساتذة الكرام أعضاء لجنة المناقشة لتفضلهم بقبول مناقشة هذه المذكرة

ونأمل أن تكون ملاحظاتهم نبهنا لنا لكي نرقى بها إلى أرفع الدرجات العلمية

كل الشكر والتقدير لكل الأحابب والأصدقاء من قريب ومن بعيد

كل الشكر والتقدير لكل أساتذة كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة دون استثناء

شكر خاص لمخابر الفيزياء والكيمياء والزملاء الذين قدموا لنا يد العون والمساعدة في هذا البحث وجزّاهم الله

كل الخير

الإهداء

الحمد والشكر لله أولاً ثم

اهدي ثمرة عملي إلى من قال عز وجل فيهم:

"وقضى ربك ألا تعبدوا إلا إياه وبالوالدين إحساناً"

إلى فخري واعتزازي الذي كلله الله بالهبة والوقار إلى من وهبني كل ما يملك حتى أحقق له أماله، إلى من كان يدفني قدما نحو الأمام لنيل المبتغى، فحلم أن يراني في مثل هذا اليوم أطال الله في عمرك

"والدي الغالي "

إلى التي تحت أقدامها الجنة إلى الشمعة التي أنارت طريقي فكان دعائها سر نجاحي، إلى من ارتحت كلما تذكرت ابتسامتها إلى نبع الحنان أطال الله في عمرك لتري ثمارا حان قطفها.

"أمي الحبيبة "

إلى من كانت بمثابة الأم التي رافقتني في كامل مساري الدراسي دون كلل أو ملل ذات القلب الطهور

أختي فاطمة الزهراء

إلى سندي ومرشدي في الحياة في الحياة أطال الله في عمره أخي محمد

إلى نور بيتنا أخي مراد

إلى من سررنا سويا ونحن نشق الطريق معا نحو النجاح والإبداع إلى من تكاتفنا يدا بيد ونحن نقطف زهرة تعلمنا

أخواتي

سميرة، نجاة، أمال، سعيدة، عبير وآخر العنقود ووردة البيت أية وفقها الله في شهادة البكالوريا

ولا أنسى زوجات وأزواج إخوتي وأخواتي وأولادهم الذين شاركوني فرحتي إليهما اهدي هذا العمل المتواضع لأدخل على قلوبهم شيئا من السعادة.

فهرس المحتويات

I.....	شكر وعرفان
II.....	الإهداء
III.....	فهرس المحتويات
VI.....	قائمة الجداول
VII.....	قائمة الأشكال
1.....	المقدمة:

الفصل الأول: دراسة نظرية حول التآكل

4.....	1.1. المقدمة
4.....	2.1. مفاهيم حول التآكل
5.....	3.1. أنواع التآكل
8.....	4.1. العوامل المؤثرة على التآكل
8.....	1.4.1. العوامل الداخلية
8.....	2..4..1. العوامل الخارجية
10.....	5.1. أشكال التآكل
16.....	6.1. المثبطات
16.....	1.6.1. مقدمة
16.....	2.6.1. مفهوم المثبطات
17.....	7.1. تصنيفات المثبطات
17.....	1.7.1. المثبطات غير العضوية

18	2.7.1. المثبطات العضوية
19	8.1. آلية عمل المثبطات
20	1.8.1. آليات الإمتزاز لمثبطات التآكل
20	9.1. أنواع الإمتزاز
20	1.9.1. الإمتزاز الفيزيائي
21	2.9.1. الإمتزاز الكيميائي
21	3.9.1. الإمتزاز متساوي الحرارة

الفصل الثاني: دراسة الفعالية التطبيقية

27	1.1. المقدمة
27	2.1. الأدوات والمواد
27	2.1.1. الأجهزة المستعملة
28	2.2.1. الأدوات المستعملة
29	3.1. تحضير العينات
29	1.3.1. العينات المدروسة
29	2.3.1. قطع العينات
29	3.3.1. الصقل الميكانيكي
30	4.1. تحضير المحاليل
30	1.4.1. تحضير محلول حمض الهيدروكلوريك (الوسط الأكالي)
31	2.4.1. إعداد المحلول المانع (المثبط)
32	5.1. دراسة تجريبية لطريقة المستخدمة
32	1.5.1. تقنية الكتلة الضائعة (طريقة فقدان الوزن)

33.....6.ii. طريقة عمل:

الفصل الثالث: مناقشة وتفسير النتائج

36.....1.iii. المقدمة.....

36.....2.iii. دراسة قياسات الكتلة الضائعة.....

36.....1.2.iii. تأثير التركيز

38.....2.2.iii. تأثير درجة الحرارة

40.....3.iii. تحديد حركية تفاعلات التآكل

47.....4.iii. نتائج متساوي الامتزاز

47.....5.iii. طاقة جيبس للامتزاز

51.....الخاتمة.....

52.....قائمة المراجع.....

.....الملخص.....

قائمة الجداول

- الجدول (1.ii): النسب المئوية للعناصر المكونة للنحاس المستعمل.....29
- الجدول (2.ii): الخصائص الميكانيكية.....29
- الجدول (1.iii): تغيرات معدل التآكل والكفاءة التثبيطية للنحاس.....36
- الجدول (1.iii): يوضح قيم سرعة التآكل وكفاءة المثبط، بدالة درجة الحرارة في غياب المثبط.....38
- الجدول (2.iii): يوضح قيم سرعة التآكل وكفاءة المثبط، بدالة درجة الحرارة في وجود المثبط.....38
- الجدول (3.iii): يوضح مستوى التآكل اللوغاريتمي (بدون وجود المثبط وبوجوده) ودرجة الحرارة المقلوبة المقابلة لتركيز.....41
- الجدول (4.iii): يوضح قيم $\text{Log}(T_{\text{corr}}/T)$ للمعدن بدلالة درجة الحرارة المقلوبة في وجود وعدم وجود المثبط.....42
- جدول (5.iii): يوضح نتائج كل من E_a ، ΔH_{ads} ، ΔS_{ads} في وجود وغياب المثبط.....43
- الجدول (6.iii): يوضح قيم معامل الارتباط (الميل) لجميع معادلات متساوي الحرارة...47
- الجدول (7.iii): يوضح قيم طاقة جيبس ΔG_{ads} ومعامل الامتزاز K_{ads} لجميع درجات الحرارة حسب نموذج لانجومير.....48
- الجدول (8.iii): يوضح قيم طاقة جيبس ΔG_{ads} ومعامل الامتزاز K_{ads} لجميع التراكيز حسب نموذج لانجومير.....48

قائمة الأشكال

- الشكل (1.أ): قطعة تم إزالتها من سفينة التايتنك تعرضت لتآكل البيولوجي. 7
- الشكل (2.أ): صورة التآكل البكتيري. 7
- الشكل (3.أ): التآكل المنتظم. 11
- الشكل (4.أ): التآكل الموضعي. 11
- الشكل (5.أ): التآكل الغلفاني. 12
- الشكل (6.أ) : التآكل ما بين الحبيبات. 12
- الشكل (7.أ): تآكل الشقوق أو التصدعي. 13
- الشكل (8.أ) : تآكل الإجهاد. 13
- الشكل (9.أ): التآكل بالتعرية. 14
- الشكل (10.أ): التآكل بالتعرية. 14
- الشكل (11.أ) : التآكل الخيطي. 15
- الشكل (12.أ): السلوك الكهروكيميائي للمعدن في وجود مثبت أنوديك (a) مقابل بدون مثبت (b) 17
- الشكل (13.أ) السلوك الكهروكيميائي للمعدن في وجود مثبت كاثوديك (a) مقابل بدون مثبت (b) 18
- الشكل (14.أ): السلوك الكهروكيميائي للمعدن في وجود مثبت عضوي (a) مقابل بدون مثبت (b) 19
- الشكل (15.أ) : منحنى امتصاص لمثبط وفقا لنموذج لانجومير. 22
- الشكل (16.أ) : منحنى امتصاص لمثبط وفقا لنموذج تمكين. 22
- الشكل (17.أ): منحنى امتصاص لمثبط وفقا لنموذج فرنديش. 23
- الشكل (18.أ) : منحنى امتصاص لمثبط وفقا لنموذج فركمين. 23
- الشكل (19.أ) : منحنى امتصاص لمثبط وفقا لنموذج فركمين. 24
- الشكل (1.ب) : قدم قنوية. 27
- الشكل (2.ب) : ميزان الكتروني. 28

- الشكل (3.11): جهاز الصقل الميكانيكي 30
- الشكل (4.11): عينات النحاس 30
- الشكل (5.11): مخطط يوضح خطوات العمل 31
- الشكل (6.11): الية عمل طريقة فقدان الوزن 33
- الشكل (1.111): منحنى تغير سرعة التآكل بدلالة تركيز المثبط 36
- الشكل (2.111): منحنى تغير سرعة التآكل بدلالة كفاءة المثبط 37
- الشكل (3.111): يوضح قيم سرعة التآكل وكفاءة المثبط، بدلالة درجة الحرارة في وجود غياب المثبط 39
- الشكل (4.111): يوضح تباين كفاءة المثبط بدلالة درجة الحرارة 39
- الشكل (5.111): يمثل تباين مستوى التآكل اللوغاريتمي بوظيفة درجة حرارة المقلوبة في وجود وغياب للمثبط. 41
- الشكل (6.111): يوضح قيم $\text{Log}(T_{\text{corr}}/T)$ للمعدن بدلالة درجة الحرارة المقلوبة في وجود وعدم وجود المثبط 42

قائمة الرموز

الاسم	الرمز
معدل (سرعة) التآكل	T_{corr}
معدل التآكل في غياب المثبط	T_0
معدل التآكل في وجود المثبط	T_{inh}
مساحة السطح المغمور	S
زمن الغمر	T
كتلة العينة قبل الغمر	m_1
كتلة العينة بعد الغمر	m_2
التغير في الكتلة	Δm
كفاءة التثبيط	EI
درجة الحرارة المطلقة	T
ثابت العام للغازات	R
ثابت بلانك	H
معامل الامتزاز عند الاتزان	K_{ads}
تغطية السطح	θ
تركيز المثبط	C_{inh}
تركيز المذيب	$T_{solvent}$
عدد أفوغادرو	N_A
طاقة التنشيط	E_A

الطاقة الحرة (طاقة جيبس)	ΔG_{ads}
انتالبي التنشيط	ΔH_{ads}
انتروبي التنشيط	ΔS_{ads}

المقدمة

النحاس هو معدن يستخدم على نطاق واسع، ولا سيما في صناعات الإلكترونيات والميكانيك بسبب خصائصه المذهلة. يتم استخدام حمض الهيدروكلوريك في العديد من قطاعات الصناعة، حيث يؤثر تأكله على خصائص النحاس[1].

ونظرًا لقدرته الجيدة على التوصيل الكهربائي، يجد النحاس استخدامه في صناعة الكهرباء والإلكترونيات (تصنيع الكابلات الكهربائية والمكونات الإلكترونية) كما تقدر قدرته الحرارية على التوصيل (تصنيع الغلايات ومبادلات الحرارة) ، ومع ذلك يستخدم النحاس بنسبة قليلة في صناعة المنزل لتصنيع الأواني (المقالي) بسبب سعره المرتفع[2].

تآكل المعادن مشكلة طبيعية كبيرة وصفت بأنها سبب تدهور المعدن و خصائصه بسبب التفاعل الكيميائي أو الكهروكيميائي بين المعدن وبيئته فتأثير هذه الظاهرة مكلف للغاية من خسائر مادية وبشرية[3]. فالتآكل عند عامة الناس هو صورة الصدأ الناتج عن المنتجات الحديدية وكأن الحديد هو المعدن الذي يستطيع أن يبرز هذه الظاهرة[4].

إلا أن جميع المعادن تعاني من ذلك، فهو عبارة عن تلف المعدن بواسطة تفاعل كيميائي أو إلكترو كيميائي مع الوسط المحيط به، حيث يكون في حالة تلامس مباشر معه سواء أكان الوسط الهواء الجوي أو محيط كيميائي[5].

تستعمل المحاليل الحمضية القائمة على حمض الهيدروكلوريك في العديد من الأنشطة الصناعية مثل تخليط التنظيف الكيميائي وكذلك إزالة الترسبات ويتبعه عادة انحلال كبير للمعدن بسبب عدوانية المحاليل الحمضية[6].

حمض الكبريتيك هو أحد أكثر العوامل المستخدمة على نطاق واسع في القطاع الصناعي، يتسبب هذا الحمض في تحلل المعادن، إما عن طريق التفاعلات الكيميائية أو الكهروكيميائية. هناك العديد من الطرق المتاحة لحماية المعادن من التآكل في هذه البيئة، مثل استخدام الحاجز الواقي، الحماية الكاثودية، واستخدام محاليل مقاومة الصدأ أو مثبطات التآكل[7].

ويعتبر استخدام المثبطات العضوية واحدة من أكثر الطرق العملية والاقتصادية لتقليل تعرض المواد المعدنية للتآكل. يتم عادة امتصاص هذه المثبطات على سطح المعدن عن طريق تكوين رابطة

المقدمة

تساهمية (امتزاز كيميائي) أو عن طريق التفاعل الكهربائي بين المعدن والجزئيات العضوية (امتزاز فيزيائي)[8].

تعددت الأبحاث حول دراسة الفعل التثبيطي للمركبات العضوية والمستخلصات النباتية وذلك مع أوساط مختلفة وباستعمال معادن مختلفة ولا تزال هذه الأبحاث مستمرة في مجال التثبيط والبحث عن مثبطات اقتصادية وآمنة بيئيا وذلك عن طريق دراسة مردودها التثبيطي.

وفي هذا السياق ينصب هذا البحث والذي ينطلق من الإشكالية التالية: ما مدى فعالية التثبيط للمستخلص المائي لنبات الكاليتوس لتأكل معدن النحاس Cu في وسط حمض الهيدروكلوريك؟ ويشتمل البحث على ثلاث فصول تتمثل في:

الفصل الأول: عموميات حول التآكل أين تطرقنا إلى تعريف التآكل، ومن ثم أنواعه وبعد ذلك التعرف على العوامل المؤثرة على عملية التآكل، وأخيرا التعرف على المثبطات لعملية التآكل.

الفصل الثاني: دراسة الفعالية التثبيطية بحيث قمنا بوصف طريقة تحضير المحلول مع ذكر الأدوات والأجهزة المستعملة.

الفصل الثالث: مناقشة نتائج الدراسة وتفسيرها وأجريت هذه الدراسة باستخدام طريقة الكتلة الضائعة للمثبط العضوي.

الفصل الأول:

دراسة نظرية حول التآكل

1.1. المقدمة

بالرغم من التطور الكبير الذي وصل إليه العالم إلا أن هناك مشكلة تضل تلاحقهم ألا وهي التآكل.

التآكل هو علم من العلوم التكنولوجية الذي يهتم بدراسة المادة ومحيطها الخارجي فيعتبر من أهم المشاكل الاقتصادية الكبرى التي تواجه النمو والتطور الاقتصادي وللحد من مخاطر وأضرار هذه الظاهرة توصل العلماء إلى استخدام المثبطات وهي من أهم الطرق الوقائية من التآكل خاصة في الأوساط الحمضية وشهد استخدام المثبطات تطورا ونجاحا باهرا.[9]

2.1. مفاهيم حول التآكل

هو تلف المعادن والسبائك التلقائي الذي يحدث بسبب تفاعلات كيميائية أو كهروكيميائية أو حيوية بين المعادن والسبائك من جهة والبيئة المحيطة بهما من جهة أخرى كما يمكن تعريف التآكل أيضا بأنه انحلال المعدن بسبب تفاعله مع الوسط الخارجي، وتعرفه بعض المراجع الأخرى بأنه رد فعل كهروكيميائي للمعادن المحاطة بمواد كيميائية مثل التربة أو الماء.....الخ، ونتيجة فرق في الكمون الطبيعي بين المعادن تتشكل خلايا توصيل تولد الكهرباء.[10]

التآكل هو عبارة عن انهيار المواد بسبب التفاعل مع البيئة المحيطة.[11]

يعرف بأنه تغير في الخواص أو انحلال المادة (المعدن) نتيجة التفاعل مع محيطه. حيث أن القوة الدافعة التي تجعل المعدن يتآكل هي عبارة عن عملية طبيعية تعيد المعدن إلى الحالة التي وجد عليها في الطبيعة أي الحالة الخام. وفي النظام الدولي ISO8044 يعرف على أنه تأثير متبادل كيميائي وفيزيائي بين الوسط المحيط والمعدن، ينتج عنه تغيير في الخواص المميزة للمعدن.[12]

التآكل هو تفاعل لاعكسي قابل للتراجع بين مادة وبيئتها، مما يؤدي إلى فقدان المادة أو ذوبان أحد المكونات في المادة.[13].

التآكل يُعبّر عن التفاعلية لمعظم المواد الصناعية تجاه البيئات التي يتعرضون لها أثناء استخدامهم. يُقدّر أن التآكل يُدمّر رُبْع إنتاج الفولاذ العالمي السنوي، وهو ما يعادل حوالي 150 مليون طن سنويًا أو 5 أطنان في الثانية[14].

3.1. أنواع التآكل

حسب طبيعة البيئة المحيطة التي تتفاعل معها المادة ينقسم التآكل إلى ثلاثة أنواع:

1.3.1. التآكل الكيميائي Chemical Corrosion : هو التآكل الذي يحدث بسبب التفاعل المباشر بين الفلز (السبيكة) والبيئة المحيطة [15]. ويحدث بواسطة التأثير الكيميائي المباشر عندما يدخل المعدن في تفاعل كيميائي مع عناصر أو مزيج غير معدني مثل بخار الماء، الأوكسجين والكلور وما شابه ذلك ليكون مركبا غير معدني [16] و يحصل التآكل الكيميائي بحدوث أكسدة المعدن وإرجاعه للوسط المؤكسد في نفس المكان وبأبعاد من رتبة قطر الذرة (انغستروم)، ولا ينشأ تبادل للإلكترونات لعدم وجود الكتروليت ناقل فهو يحصل في الأوساط غير الناقلة أو ضعيفة الناقلية الكهربائية. تميل اغلب المعادن للارتباط مع الأوكسجين فهي تتفاعل مع الأوكسجين الموجود في الهواء وبوسط جاف تماما وفق المعادلة الكيميائية التالية:



حيث Me صيغة المعدن.

يتشكل الأوكسيد على سطح المعدن ويغطي الطبقة السطحية، وتكون طبقة الأوكسيد نفوذه مما يسمح بمتابعة الأوكسدة [17].

2.3.1. التآكل الكهروكيميائي Electro Chemical Corrosion : عبارة عن تخریب سطح المعدن عند تلامسه مع عنصر كيميائي مع ظهور تيار كهربائي في المعدن. ويتلخص جوهر التآكل الكهروكيميائي في انه نتيجة للتأثر المتبادل بين المعدن والوسط المحيط به (طين، ماء) حيث يحدث تخریب للمعدن مع ظهور تيار كهربائي فعند تلامس المعدن مع الماء المستقطب فان الذرات السطحية للمعدن تنتزح من مكانها بتأثير قوة حقل جزيئات الماء والتي بمساعدة حجمها الصغير تتغلغل في جسم المعدن [18]. ما يميز هذا النوع من التآكل انه يجرى من خلال تفاعلات كهروكيميائية تحصل دوما على حدود الأطوار ويمكن تقسيمها إلى تفاعل مصعدي ومهبطي.

تحصل على المصعد أكسدة المعدن، هذا يعني أن المعدن ينحل في المحلول على شكل شوارد مطلقا عدد من الالكترونات التي تبقى على المعدن وذلك حسب المعادلة التالية:

الفصل الأول: دراسة نظرية حول التآكل



تنتقل هذه الالكترونات إلى المهبط لإرجاع الوسط المحيط به وعندها سوف يحصل التفاعل المهبط حسب الوسط المحيط باليتين مختلفتين وهما:

في المحاليل الحمضية وغير المؤكسدة كحمض الكبريت أو حمض كلور الماء وفي وسط شديد الحموضة $pH \leq 5$ ولا يحوي الأكسجين يحصل التفاعل بإرجاع شوارد H^{+} وانطلاق غاز الهيدروجين ويسمى هذا التآكل بالتآكل الهيدروجيني وذلك حسب التفاعل التالي:



أما في المحاليل المعتدلة فإنه يحصل تفاعل تفكك للماء حسب المعادلة التالية:



وفي المحاليل الحمضية الممددة أو المعتدلة أو القلوية والحاوية على الأكسجين المنحل يجري التآكل بالآلية تسمى التآكل الأكسجيني.

ففي المحاليل الحمضية الممددة يرجع الأكسجين مشكلاً الماء حسب المعادلة التالية:



أما في المحاليل القلوية يرجع الأكسجين مشكلاً شوارد الهيدروكسيد OH^{-} حسب المعادلة:



ويمكن التمييز بشكل عام ثلاثة أسباب رئيسية للتآكل وهي:

1- تآكل ناتج عن وجود معادن مختلفة (التآكل الغلفاني).

2- تآكل ناتج عن اختلاف التركيز.

3- تآكل ناتج عن اختلاف درجات الحرارة [17].

3.3.1. التآكل البيولوجي Biological Corrosion: يتواجد هذا التآكل في الأتربة و الآبار البترولية ، وهو عبارة عن عملية إتلاف بواسطة كائنات حية مجهرية (micro-Organisme)، ويمثل اقل من ربع التآكل الإجمالي. وأغلبية هذه الكائنات الحية المجهرية عبارة عن بكتريا (les bactéries)،

الفصل الأول: دراسة نظرية حول التآكل

فطريات(champignon)ومحار(les coquillages).وتعتبر الحرارة والرطوبة والغذاء من أهم متطلبات هذه الكائنات لاختلاف الوسط الملائم للإتلاف.

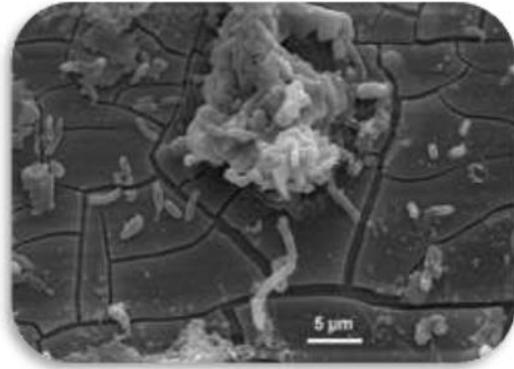
ويوجد نوعان من هذه الكائنات الحية المجهرية الأكلة:

- هوائية(le micro-organismes aérobie) : تنشط في وسط به أكسجين وتكون من بكتريا الكبريت، الحديد.

- اللاهوائية (le micro-organismes anaérobie): تنشط في وسط خالي من الأكسجين وتتضمن بكتيريا تقلل من سلفات ونترات[16].



الشكل (1.1): قطعة تم إزالتها من سفينة التايتنك تعرضت لتآكل البيولوجي[17].



الشكل (2.1): صورة التآكل البكتيري[19].

4.1. العوامل المؤثرة على التآكل

1.4.1. العوامل الداخلية

1.1.4.1. البنية الكيميائية والفيزيائية للمعادن:

تتصف المعادن ذات النقاوة العالية بمقاومة عالية للتآكل. إن وجود شوائب في المعادن يؤدي إلى تسريع عملية التآكل سواء كانت هذه الشوائب معدنية أم لا معدنية ولكن هذا ليس دائما فالتطعيم بالكروم والسيليوم وعناصر أخرى يرفع من مقاومة المعدن للتآكل.

إلا أن الحصول على معدن نقي مكلف بالاطافة إلى انه غير مناسب من ناحية الاستخدام فالحديد النقي مثلا طري جدا لذلك لا يستخدم لتصنيع الهياكل والمعدات.

الخلاط المعدنية نوعان: وحيدة الطور وثنائية الطور. الأولى هي الأفضل لان الثانية تكون غير متجانسة في البنية الكيميائية والفيزيائية وهذا يؤدي إلى تسريع التآكل [18].

2.1.4.1. المعالجة الكيميائية والحرارية

تتبع هذه المعالجة لإكساب المعدن خواص وصفات محددة فمثلا تقسية الفولاذ لزيادة متانته وقساوته (تسخين + تبريد سريع) تحصل عند المعالجة الحرارية تغيرات غير مرغوب فيها في بنية المعدن الأمر الذي يؤدي إلى تطوير أو تسريع التآكل البنيوي (بين بلورات المعدن). المعالجة بالقطع لا تسبب اجهادات كبيرة، لكنها تحدد نقاوة ودرجة صقل المعدن المعالج وكلما كان سطح المعدن مصقولا بشكل جيد كلما زادت مقاومة المعدن للتآكل. يعود السبب في حصول التآكل الناتج عن الاجهادات الداخلية إلى تشكل مناطق بلورية غير منتظمة نتيجة للاجهادات تفصل بين مناطق بلورية منتظمة حيث تشكل المناطق البلورية غير المنتظمة المصعد الذي يتآكل [18].

2.4.1. العوامل الخارجية

1.2.4.1. تأثير الأوساط الحمضية

إن الشوارد الهيدروجينية في الوسط الأكال ذات تأثير كبير على تآكل المعادن وهذا الأمر وثيق الصلة بتغير آلية العملية [18]. إن درجة حموضة الوسط كالتربة أو الماء في خلية التآكل الالكتروكيميائية

الفصل الأول: دراسة نظرية حول التآكل

تؤثر على سرعة التآكل بأن تبطئ أو تسرع التفاعل على المصعد أو المهبط تقسم كل المعادن إلى خمس مجموعات طبقاً لمقاومتها للتآكل ولقيم درجة الحموضة pH :

(1) قيمة ال pH لا تؤثر على معدل التآكل أي لا تتأثر بالتآكل مثل الذهب، الفضة و البلاتين حيث تعتبر مقاومة للتآكل عند $pH=(0-14)$.

(2) عند $pH<4$ تتآكل معادن الحديد، الكروم و المغنيزيوم بمعدل عالٍ في المحاليل الحمضية حيث وفي المحاليل القلوية حيث $pH>13.5$ وعند درجات الحرارة حوالي $80^{\circ}C$ أيضاً تتآكل بمعدل منخفض في الوسط المعتدل حيث $pH=(6-8)$ ومقاومة للتآكل عند $pH=(9-13)$.

(3) تتآكل معادن المغنيزيوم، التيتانيوم والفانديوم بمعدل عالٍ عند pH منخفض (المحاليل الحمضية) وتكون مقاومة في المحاليل المعتدلة والقلوية (pH مرتفع).

(4) تكون معادن الموليبدان والتنغستان مقاومة في المحاليل الحمضية والمعتدلة، لكن تتآكل في الأوساط القلوية.

(5) تتآكل المجموعة الأخيرة البيريليوم، الألمنيوم، النحاس، الزنك، الكاديوم، القصدير، الرصاص، الكوبالت، النيكل، الزركونيوم و الغاليوم و الانديوم تتآكل في الأوساط الحمضية والقلوية وتكون مقاومة فقط في الأوساط المعتدلة [17].

2.2.4.1. تأثير سرعة جريان الالكتروليت

إن تأثير سرعة جريان الالكتروليت على سرعة تآكل المعادن ذو طبيعة معقدة ويختلف باختلاف طبيعة المعدن ولكن عموماً يزداد التآكل بازدياد السرعة [18].

3.2.4.1. تأثير الأملاح المنحلة

الأملاح المنحلة في الماء تركيزها يؤثر وبشكل مختلف على سرعة تآكل المعادن وذلك حسب طبيعة هذه الأملاح الكيميائية ولكن بشكل عام زيادة تركيز الأملاح تؤدي إلى زيادة الناقلية الكهربائية وبالتالي زيادة التآكل [18].

الفصل الأول: دراسة نظرية حول التآكل

4.2.4.1. تأثير درجة الحرارة

درجة الحرارة تؤثر على التارموديناميك والقوى المحركة لتآكل المعدن وأن زيادة درجة الحرارة عادة تزيد من التفاعلات المصعدية و المهبطية حيث تقلل انحلال الأكسجين الغازي في الأوساط وتسرع من انتشار الشوارد، تغير أيضا من انحلال وانتقال نواتج التآكل المتشكلة على سطح المعدن [17].

5.2.4.1. تأثير الأكسجين

الأكسجين هو العنصر الأساسي والمحرك للتآكل في الأوساط الأيونية وهو مؤكسد منتشر ووجوده يمكن أن يؤثر بطريقتين على ظاهرة التآكل

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



ثانيا: تواجده يمكن أن يعطي مكان تشكيل الأكاسيد المعدنية المتصلة على السطح وتؤدي إلى حماية ضد التآكل للمعدن [9].

5.1. أشكال التآكل

يأخذ التآكل أشكالا متعددة تتحكم في نوعها المواد المتآكلة والظروف التي توجد فيها:

1.5.1. التآكل المنتظم

يمكن أن يكون التآكل العام متساويا أو غير متساو وهو أكثر أشكال التآكل شيوعا، إنه يتميز بتفاعل كيميائي أو كهروكيميائي يحدث على سطح مكشوف. يصبح المعدن أرق ويؤدي في النهاية إلى ثقبه . يمثل التآكل العام أكبر خسارة للمعادن على أساس الحمولة، هذا النمط من التآكل لا يشكل تهديدا كبيرا من الناحية الفنية نظرا لأنه يمكن تقدير معدلات التآكل التي تم الحصول من العينة المنغمرة في الوسط [20].



الشكل (3.1) : التآكل المنتظم [21].

2.5.1. التآكل الموضعي (بالنقر)

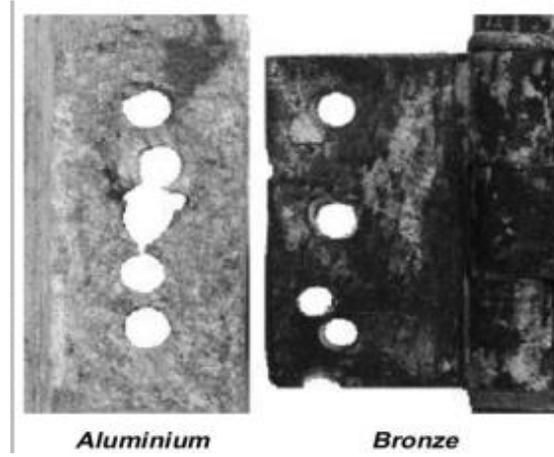
يحدث هذا التآكل داخل الشقوق والمناطق المحمية الأخرى على الأسطح المعدنية المعرضة للبيئة العدوانية [22].



الشكل (4.1) : التآكل الموضعي [19].

3.5.1. التآكل الغلفاني أو ثنائي المعدن

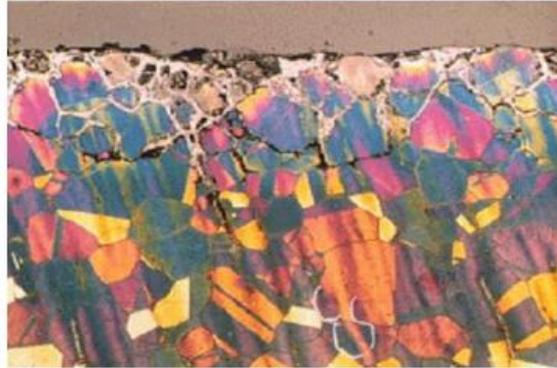
يصنف هذا النوع من التآكل ضمن أنواع التآكل الموضعي الذي يكون تأثيره محدودا بمنطقة محددة، وسبب تكونه هو وجود اتصال بين معدنيين مختلفين في وسط التآكل، وكلما كان فرق الجهد بينهما متباعدة كان التآكل اشد على المعدن الأقل جهدا [13].



الشكل (5.1) : التآكل الغلفاني [23].

4.5.1. التآكل ما بين الحبيبات

هو شكل من أشكال التآكل الذي ينتشر في المعدن يحدث في المناطق المرتبطة بمحدود الحبيبات حيث حدود بلورات المواد أكثر عرضة للتآكل من دواخلهم [22].

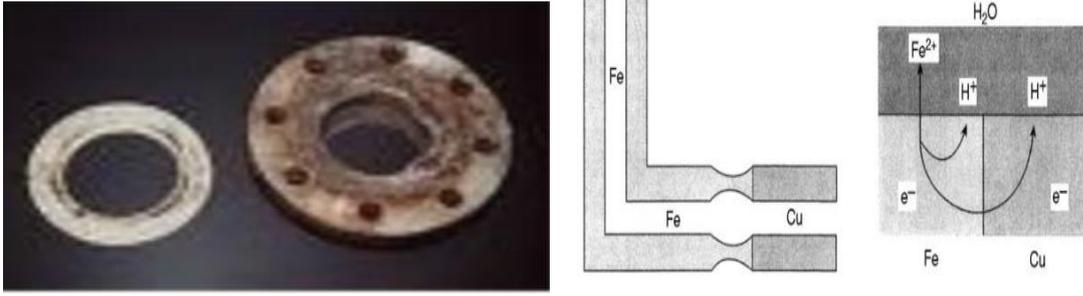


الشكل (6.1): التآكل ما بين الحبيبات [21].

5.5.1. تآكل الشقوق أو التصدعي

يحدث تآكل الشقوق عادة داخل الشقوق والمناطق المحمية على الأسطح المعدنية في اتصال مع الوسائط المسببة للتآكل. يرتبط هذا النوع من التآكل بشكل عام بكميات صغيرة من المحلول الراكد المحاصرين في الثقوب، أسطح الحشوية، مفاصل اللفة، الرواسب السطحية، والشقوق تحت رؤوس الترياس. آلية الشق يتكون التآكل من أكسدة المعدن وتقليل الأكسجين، مما ينتج عنه أيون الهيدروكسيل. بعد مرور بعض الوقت، يتم استهلاك الأكسجين الموجود في الشق وتحويله في أيون الهيدروكسيل [20].

الفصل الأول: دراسة نظرية حول التآكل



الشكل (7.1) : تآكل الشقوق أو التصدعي [20] [25].

6.5.1. تآكل الإجهاد

هو تكسير المعدن الناتج عن العمل المشترك لإجهاد الميكانيكي والتفاعل الكهروكيميائي [21].



الشكل (8.1) : تآكل الإجهاد [21].

7.5.1. التآكل بالتعرية

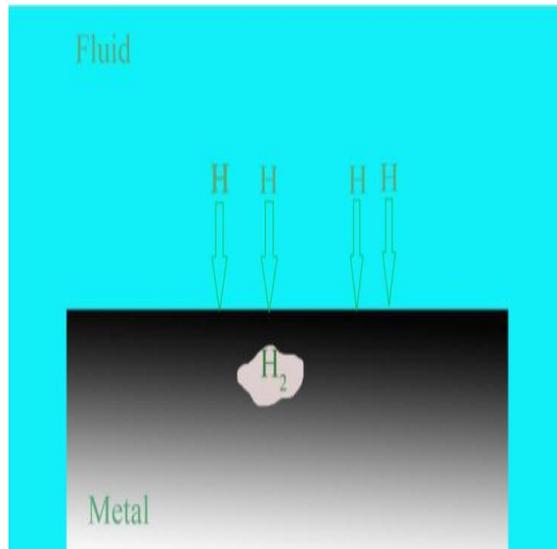
هو حركة نسبية بين وسط التآكل وسطح المعدن بسبب سرعة التدفق على سطح المعدن وتسبب هذه الحركة تأثيرات تآكل ميكانيكية أو تعرية، حيث تتم إزالة ذرات المعدن من السطح كأيونات مذابة و تتشكل نواتج تآكل الصلب تتجرف ميكانيكياً من سطح المعدن ويتميز بظهور أخاديد أو شقوق أو ثقوب مستديرة، عادة تآكل التعرية يحدث بوقت قصير نسبياً، ومثال على ذلك تآكل الفولاذ المقاوم للصدأ في المبادلات الحرارية [26].



الشكل (9.1) : التآكل بالتعرية [27].

8.5.1. تآكل التقصف الهيدروجيني

فقدان ليونة وقوة الشد للمادة في وجود الهيدروجين يدعى بتقصف الهيدروجين، يحدث بسبب التفاعل بين الهيدروجين والسبيكة ويلاحظ تقصف الهيدروجيني عندما تتعرض المعادن مثل الفولاذ و النحاس للهيدروجين عند درجة حرارة مرتفعة مما يخلق فراغات داخلية وتشققات في المعدن، هذا يجعل المعدن أكثر هشاشة وتنتج تقرحات الهيدروجين عن تغلغل الهيدروجين الذري في فراغات المعدن مما يسبب التشوه الموضعي. يحدث التقصف الهيدروجيني أثناء تعرض المعدن لعمليات تكرير البترول، ويمكن معالجته من خلال عمليات كيميائية، كهروكيميائية أو فيزيائية [26].



الشكل (10.1) : التآكل بالتعرية [26].

9.5.1. التآكل الخيطي

يحدث هذا النوع من التآكل تحت الأسطح المدهونة أو المصفحة عندما تخترق الرطوبة الطلاء ويبدأ عادة بعيوب صغيرة، وتكون أحيانا ميكروسكوبية [9].



الشكل (11.1) : التآكل الخيطي [9].

6.1. المثبطات

1.6.1. مقدمة

من الصعب تحديد الأصل الزمني للتثبيط بالضبط لكن بدأت دراسة التآكل فعليا في القرن 19. كانت ظاهرة التآكل معروفة من قبل الرومان الذين ذكروا بعض طرق الحماية القائمة على التثبيط لمنع تآكل بعض المعادن تم نشر العديد من المقالات المتعلقة بتثبيط التآكل خلال الفترة من 1945 إلى 1954. تبقى هذه المقالات شاهدة على التطور التكنولوجي الكبير في مسألة التثبيط على مدى الأربعين سنة الماضية، تزايد عدد الأوراق والكتب التي تتناول هذا. تم تحديد في عام 1970 حوالي 647 مقالة تتعلق بتثبيط التآكل تم تعدادها وتناول ما يقارب من 17000 مقالة تثبيط التآكل في عام 2012 [28]. وقد درست أعداد كبيرة من المركبات العضوية وتجري دراستها للتحقيق في إمكانية تثبيطها للتآكل، وتكشف جميع هذه الدراسات أن المركبات العضوية وخاصة المركبات التي تحتوي على N و S، O أظهرت فاعلية تثبيط كبيرة [29].

2.6.1. مفهوم المثبطات

مثبطات التآكل هي مواد توفر حماية للمعادن فتعمل على تقليل معدل تآكل المعدن دون التأثير على الخصائص الفيزيائية [30].

مثبط التآكل هو وسيلة أصلية لمكافحة تآكل المعادن تأتي الأصالة من حقيقة أن العلاج المضاد للتآكل لا يتم على المعدن نفسه ولكن من خلال وسط التآكل

يتم اختيار مثبطات التآكل بناء على قابلية الذوبان أو التشتت في السائل الذي يتم فيه عمل المثبط [31].

مثبطات التآكل (المانع) لها تعريف عديدة والتعريف المعتمد عليه من طرف الرابطة الوطنية لمهندسي التآكل "NACE"، هو مادة كيميائية عند إضافتها بتركيزات صغيرة تقلل أو تمنع تفاعل المعدن مع البيئة.

ووفقا لمعيار ISO 8044 فان المانع هو مادة كيميائية بتركيز تم اختياره لفعاليتها وكفاءته، وهذا يؤدي إلى انخفاض معدل تآكل المعدن [32].

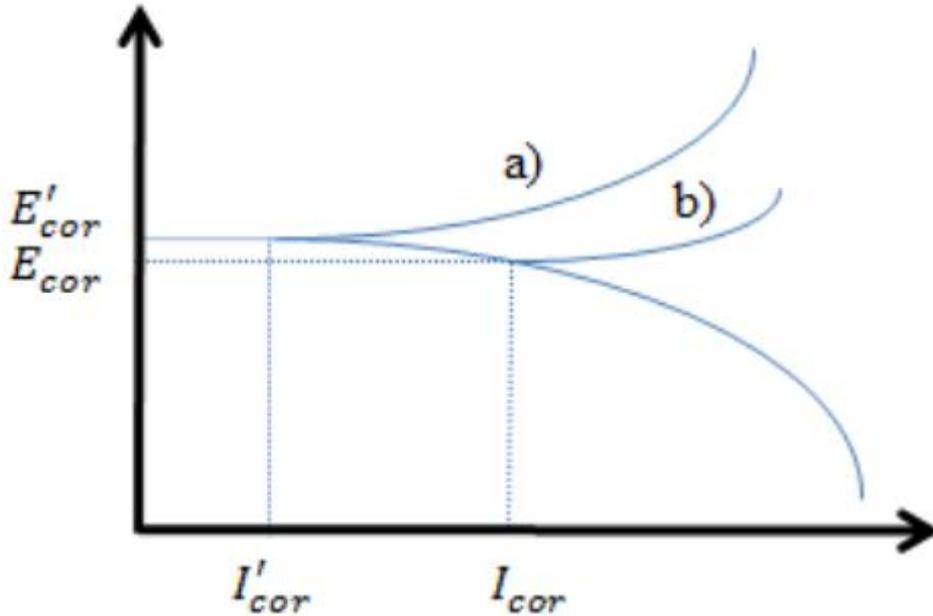
7.1. تصنيفات المثبطات

1.7.1. المثبطات غير العضوية

وتنقسم إلى قسمين:

1.1.7.1. المثبطات الأنودية: وتسمى أيضا بمثبطات التخميل. تتفاعل هذه المثبطات مع نواتج التآكل التي تتشكل في البداية مما يؤدي إلى تشكل طبقة متماسكة وغير قابلة للذوبان على سطح المعدن وبذلك تحميه من الاستمرار في عملية التآكل.

الشكل 12.1: مخطط بياني لمنحنيات الاستقطاب لمحلول به مثبط وآخر بدون مثبط. حيث نلاحظ تأثر التفاعل الأنودي بمثبطات التآكل. فقيمة الكمون التي يحدث عندها التآكل تتزاح إلى قيم أكثر إيجابية. كذلك قيمة التيار في المنحنى تتناقص مع وجود مثبط التآكل.



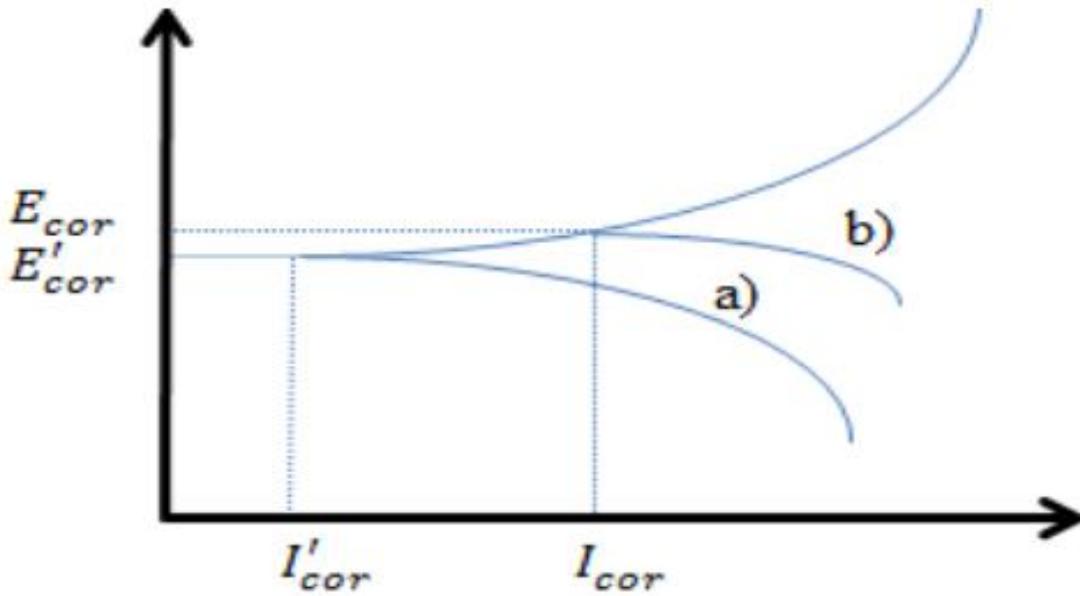
الشكل (12.1): السلوك الكهروكيميائي للمعدن في وجود مثبط أنودي (a) مقابل بدون مثبط (b) [34].

تتفاعل مثبطات الأنوديك مع الأيونات المعدنية Me^{n+} المنتجة على سطح المعدن، وتشكل بشكل عام هيدروكسيدات غير قابلة للذوبان تترسب على سطح المعدن ومنه تصبح غير نفوذة للأيونات المعدنية. عند تفاعل المثبط مع هيدروكسيد المعدن تتشكل أيونات $[33]OH^-$.

2.1.7.1. المثبطات الكاثودية:

تقوم هذه المثبطات بمنع التفاعل الكاثودي للمعدن، هذه الأخيرة لديها ايونات معدنية قادرة على إنتاج تفاعل كاثودي وهذا بسبب قلويتها العالية، وبالتالي إنتاج مركبات غير قابلة للذوبان، في المواقع الكاثودية يحدث هذا بشكل تلقائي.

يوضح الشكل 13.1 مخطط بياني لمنحنيات الاستقطاب في المحلول بوجود المثبط وأخر بدون مثبط حيث نلاحظ في الشكل أن التفاعل يتأثر بوجود المثبط حيث نرى تناقص كثافة التيار إلى قيم أقل كما نلاحظ أيضا أن قيمة الكمون الذي يحدث عنده التآكل تناقصت هي الاخرى نحو قيم أقل [33].



الشكل (13.1) : السلوك الكهروكيميائي للمعدن في وجود مثبط كاثودي (a) مقابل بدون مثبط (b) [34].

2.7.1. المثبطات العضوية

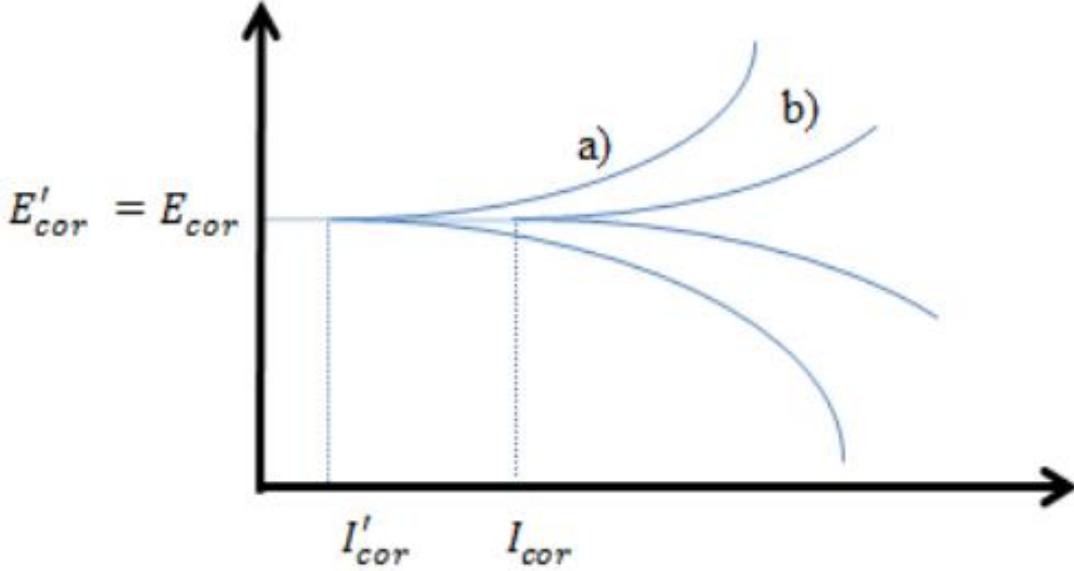
تعتمد كفاءة المثبط على التركيب الكيميائي [34]. في المثبطات العضوية فإنه أحيانا يمكن مشاهدة كلا التأثيرين الانودي والكاثودي ولكن المثبطات العضوية بشكل عام تؤثر على سطح المعدن المعرض للتآكل عندما تتواجد بنسب كافية. وبالاعتماد على جهد المعدن الناتج من التفاعل على السطح المعدني يمكن تصنيفها إلى كاثودية وانودية من ملاحظة أي الجهدين يتأثر عند إضافة المثبط.

الفصل الأول: دراسة نظرية حول التآكل

المثبطات العضوية تستخدم بشكل واسع لحماية المعدن من التآكل في الأوساط الحمضية. [35]

الشكل 14.1: مخطط بياني لمنحنيات الاستقطاب لمحلول به مثبط وآخر بدون مثبط.

حيث نلاحظ من الشكل أن التفاعل يتأثر بوجود المثبط حيث تتزاح قيم كثافة التيار إلى أقل قيم ونلاحظ حدوث هذا دون أن تتأثر قيمة الكمون الذي يحدث عندها التآكل.



الشكل (14.1): السلوك الكهروكيميائي للمعدن في وجود مثبط عضوي (a) مقابل بدون مثبط (b) [33].

8.1 آلية عمل المثبطات

لا توجد آلية واحدة عامة يمكن أن تصف سلوك وآلية عمل المثبطات وذلك لان آلية التثبيط تتغير مع عدة عوامل مثل تركيز المثبط، درجة (pH) المحلول، طبيعة ايونات المحلول، وجود ايونات أو مواد دخيلة في المحلول وإمكانية حصول تفاعل لتكوين مثبط ثانوي وطبيعة المعدن [35].

آلية عمل المثبطات بشكل عام هي واحدة أو أكثر من ثلاثة من ثلاثة آليات المذكورة أدناه:

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

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

3- ينتج عن تفاعل المثبط مع الوسط المائي وسط معقد يمنع تآكل المعدن فيه. [33]

1.8.1. آليات الإمتزاز لمثبطات التآكل

يعتمد مبدأ عمل مثبطات التآكل على الإمتزاز المباشر أو غير المباشر لجزيئات المثبطات على سطح المعدن، مما يقلل من ملامسة سطح المعدن مع الوسط العدواني فالمواد المعدنية أغلبيتها بشكل طبيعي غير مستقرة بحيث تميل إلى التفاعل كيميائيا، كهروكيميائيا مع عوامل عدوانية للبيئة مثل Cl^- ، H^+ ينتج عن تطبيق مثبطات التآكل في الوسائط المسببة للتآكل إمتزازهم على المواقع النشطة (مناطق الطاقة العالية) من سطح المعدن بعد تشكيل طبقة واقية تعزل السطح المعدني عن البيئة العدوانية وبالتالي منعه من التآكل.

الإمتزاز هو ظاهرة تحدث على السطح العام لأن كل سطح مكون من ذرات ليس لها روابط كيميائية كافية هذا السطح له قابلية تعويض هذا النقص بإستمالة ذرات الجزيئات الموجودة بجانبها ونستطيع تمييز نوعان من الإمتزاز [13].

يتم تحديد آلية إمتزاز "طاقة إمتزاز المثبط" وفق المعادلة التالية [23].

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln C_{solvent} K_{ads} \dots \dots \dots (9-1)$$

حيث:

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

K_{ads} : قيمة التوازن ثابت لعملية الإمتزاز.

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

T: قيمة درجة الحرارة المطلقة ب K.

9.1. أنواع الإمتزاز

1.9.1. الإمتزاز الفيزيائي

الإمتزاز الفيزيائي ويدعى هذا النوع أيضا إمتزاز فاندرفال وهو عبارة عن قوى فيزيائية ضعيفة أو قوى تجاذب طبيعية تحدث بين السطح الماز وبين الذرات أو الايونات التي تمتز على السطح. الجزيئة أو الذرة التي يتم إمتزازها على السطح الماز لا ترتبط بالسطح الماز ارتباطا كيميائيا لكن تشغل مساحة

الفصل الأول: دراسة نظرية حول التآكل

محددة من السطح، وهذه المساحة تعتمد على حجم الجزيئات أو الذرات أو الايونات الممتزة، لذلك الإمتزاز الفيزيائي لا يتميز بأي خصوصية [36].

2.9.1. الإمتزاز الكيميائي

يعتبر الإمتزاز الكيميائي أهم أنواع التفاعل بين المانع و سطح المعدن. في هذه الحالة تتلامس الأنواع الممتصة مباشرة مع سطح المعدن. إن عملية الإمتزاز الكيميائي تتضمن نقل أو تجميع الالكترونات بين جزيئات المثبط والمدارات الشاغرة من سطح المعدن. هذا يجعل من الممكن تكوين روابط كيميائية تساهمية بشكل جيد أكثر استقرارا لأنها تستند إلى طاقات ربط أعلى [37].

3.9.1. الإمتزاز متساوي الحرارة

إن معادلات الإمتزاز متساوي الحرارة تشرح تفاعل جزيئات المثبطات المختلفة مع سطح المعدن، نظرا لان تثبيط التآكل باستخدام مثبط يعمل على تطوير أغشية واقية ناتجة عن الجزيئات الممتصة على الأسطح المعدنية، تم استخدام معادلات متساوي الحرارة لتأكيد آلية التثبيط هي إمتزاز حقا ومن السهل تطبيق متساوي الحرارة، والمعدلة الآتية تعبر عن متساوي حرارة الإمتزاز [38]:

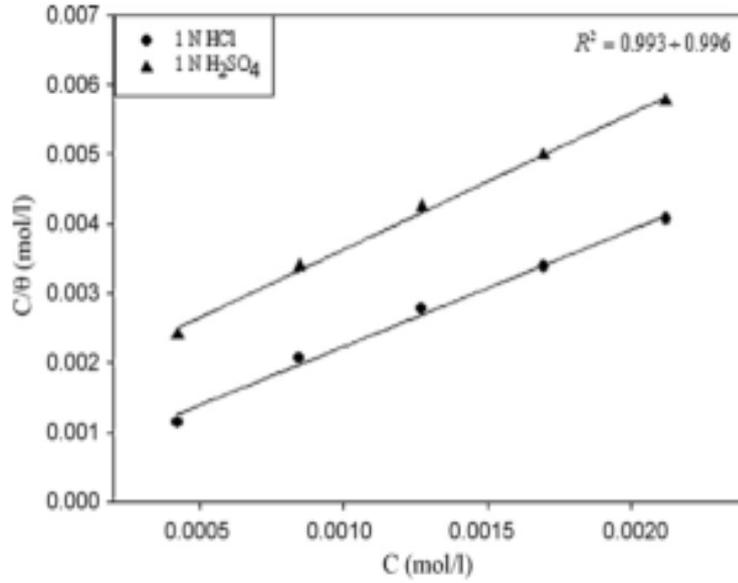
$$f(\theta, x) * \exp(-\alpha\theta) = kc \dots \dots \dots (10-1) [39]$$

قادت الملاحظات التجريبية الباحثين إلى تطوير العديد من نماذج نظرية لوصف متساوي الحرارة الإمتزاز. أشهرها لانجومير، تمكين وفرنديش، فركمين [38].

لانجومير: افترض أن هناك عددا ثابتا من المواقع على السطح. يمكن للمواقع امتصاص جسيم واحد فقط. يتم إهمال التفاعلات بين الجسيمات الممتصة، تكون طاقة الإمتزاز ثابتة

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ad}} + C_{inh} \dots \dots \dots (11-1) [23].$$

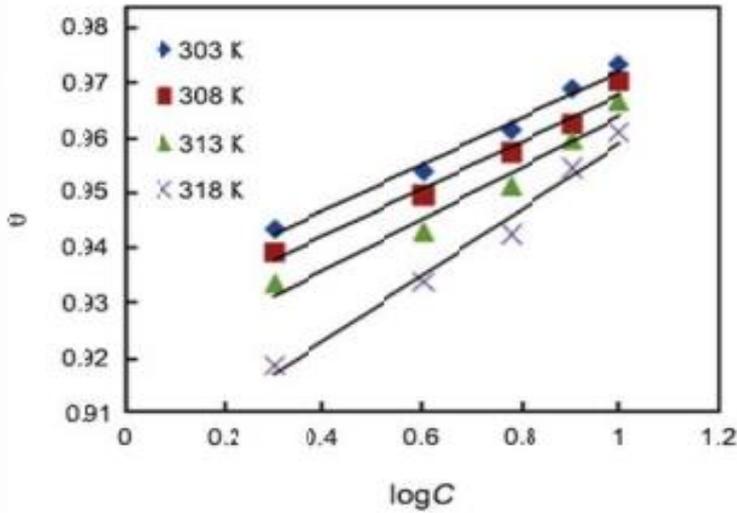
الفصل الأول: دراسة نظرية حول التآكل



الشكل (15.1): منحنى امتصاص لمثبط وفقا لنموذج لانجومير. [39]

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

$$\exp(-2a\theta) = K_{ads}C_{inh} \dots \dots \dots (12-1)[39].$$

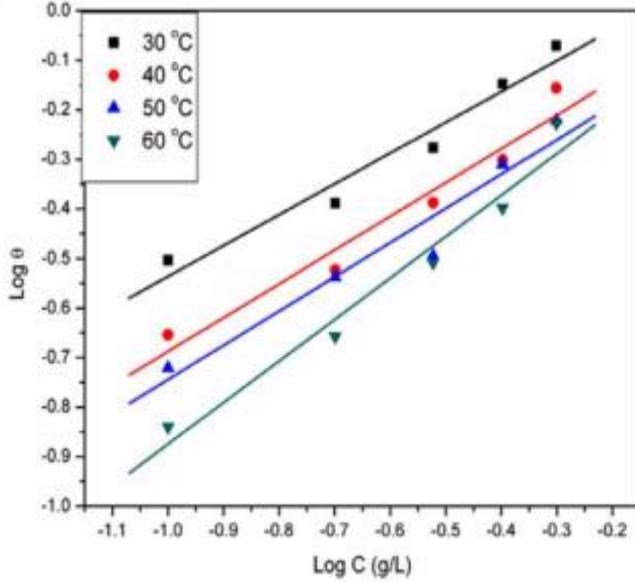


الشكل (16.1) : منحنى امتصاص لمثبط وفقا لنموذج تمكين [39].

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

الفصل الأول: دراسة نظرية حول التآكل

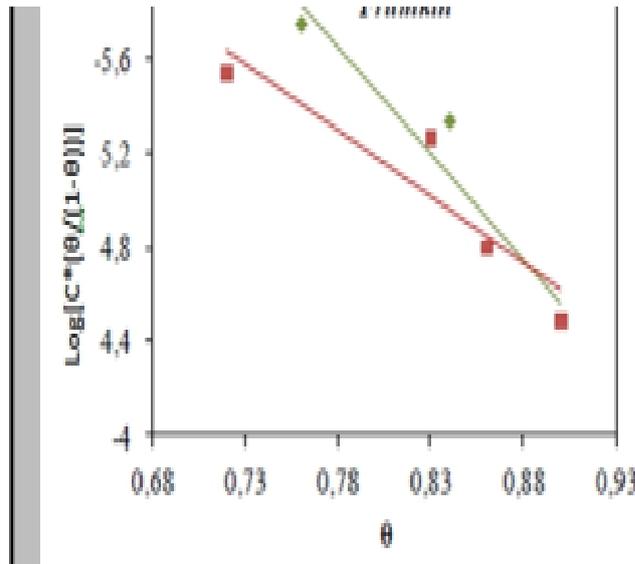
$$\log(\theta) = n \log(C_{inh}) + \log(K_{ads}) \dots \dots \dots (13-1)[38].$$



الشكل (17.ا) : منحنى امتصاص لمثبط وفقا لنموذج فرنديش [39] .

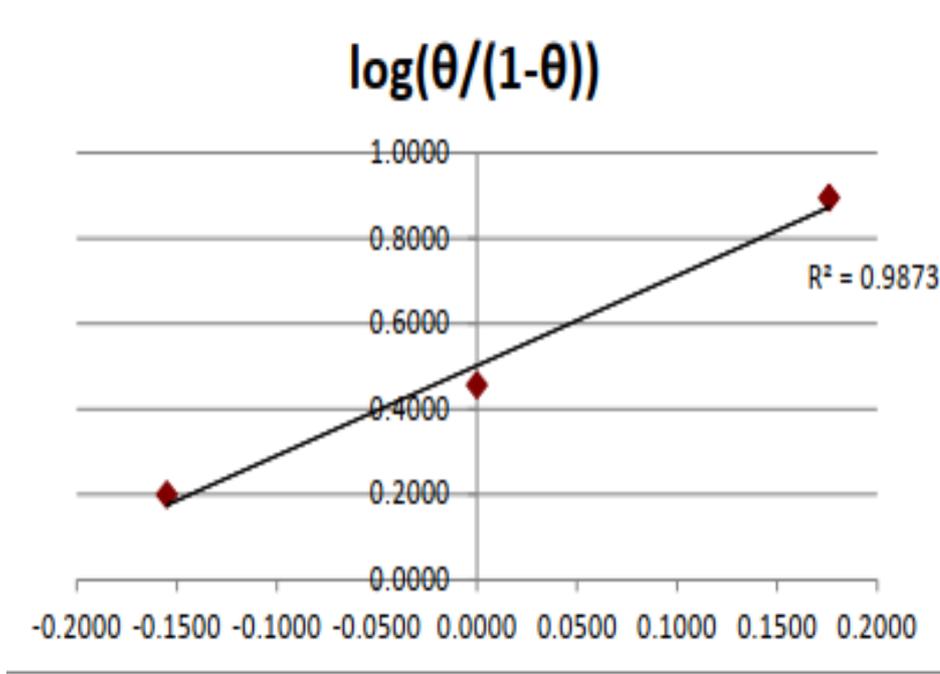
فركمين: يتم تمثيل هذا النموذج بعد إعادة ترتيبه وفق العلاقة المعطاة حيث a هي ثابت التفاعل بين الجسيمات الممتصة

$$\ln \left[\frac{\theta}{(1-\theta)C_{inh}} \right] = \ln(K_{ads}) + 2a\theta \dots \dots \dots (14-1)[40].$$



الشكل (18.ا) : منحنى امتصاص لمثبط وفقا لنموذج فركمين [38].

$$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \log K_{ads} + n \log C_{inh} \dots\dots\dots(15-1)[41].$$



الشكل (19.1) : منحنى امتصاص لمثبط وفقا لنموذج فركمين [41].

1.3.9.1. معادلة فان ليس هوف

$$\ln K_{ads} = \frac{-\Delta H_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}}{R} + \ln \frac{1}{55} \dots\dots\dots(16-1)[41].$$

ΔS_{ads} إنتروبيا الإمتزاز القياسية.

ΔH_{ads} المحتوى الحراري للامتزاز القياسي:

2.3.9.1. معادلة الديناميكا الحرارية

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \dots\dots\dots(17-1)[41]$$

1. طاقة التنشيط E_a

طاقة التنشيط هي الحد الأدنى من الطاقة اللازمة لبدء التفاعل ويشار إليها باسم حركية التفاعلات

الفصل الأول: دراسة نظرية حول التآكل

يمكن حساب طاقة التنشيط (Ea) للمعدن في وجود مثبطات باستخدام معادلة أرهينيوس [33]:

$$CR = A. \exp\left(\frac{E_a}{Rt}\right) \dots\dots\dots(17.1)[41]$$

حيث:

C_R : معامل معدل التفاعل

A: عامل التردد للتفاعل،

E: العدد غير النسبي (يساوي تقريبا 2.718)

Ea: طاقة التنشيط

R: ثابت الغاز العالمي

T : درجة الحرارة المطلقة (كلفن).

الفصل الثاني:

دراسة الفعالية التطبيقية

1.11. المقدمة

في هذا الفصل سوف نتناول تحضير عينات النحاس والمحاليل المدروسة المتمثلة في مستخلص مائي لأوراق الكاليتوس وحمض الهيدروكلوريك والطريقة المستعملة لدراسة تتمثل في تقنية الكتلة الضائعة.

2.11. الأدوات والمواد

2.11.1. الأجهزة المستعملة

- جهاز الصقل الميكانيكي
- الميزان الالكتروني ذو الحساسية 0.0001.....FA2004G
- ميزان الحرارة الالكتروني
- جهاز التسخين مع شريط التحريك
- ميزان الحرارة
- قدم قنوية



الشكل (1.11) : قدم قنوية



الشكل (2.11): ميزان الكتروني

2.2.11. الأدوات المستعملة

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

3.2.11. المواد

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

الفصل الثاني: دراسة الفعالية التطبيقية

3.11. تحضير العينات

1.3.11. العينات المدروسة

المادة التي قمنا بالدراسة عنها هي سبائك النحاس، وهو معدن ذو جودة ممتازة في الأداء الميكانيكي والعناصر الداخلة في تركيبه موضحة في الجدول التالي:

الجدول 1.11: النسب المئوية للعناصر المكونة للنحاس المستعمل

Cu%	As%	Sb%	Bi%	Se%	Te%	Fe%	Ni%	Zn%	Sn%	Pb%
96.95	0.4	0.4	0.1	0.2	0.1	0.8	0.7	0.1	0.05	0.2

الجدول 2.11: الخصائص الميكانيكية

الاستطالة	حمولة الكسر	مقاومة كهربائية
45%	235 n/mm ²	0.3514Ω/km

2.3.11. قطع العينات

قمنا بتقطيع العينة إلى عدة قطع اسطوانية الشكل بطول حوالي 2cm (عدم الدقة) بواسطة المنشار الكهربائي.

3.3.11. الصقل الميكانيكي

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



الشكل (3.11): جهاز الصقل الميكانيكي



الشكل (4.11): عينات النحاس

4.11. تحضير المحاليل

4.11.1. تحضير محلول حمض الهيدروكلوريك (الوسط الأكال)

تم تحضير محلول حمض الهيدروكلوريك بتخفيف 37% عن طريق تخفيف حمض الهيدروكلوريك بالماء المقطر للحصول على 0.5M HCl .

2.4.11. إعداد المحلول المثبط (المانع)

لتحضير محلول أوراق الكاليتوس نقوم بما يلي:

1. نأخذ فقط أوراق الكاليتوس ونقوم بغسلها جيدا ونجففها بعيدا عن الشمس لمدة أسبوع أو أكثر.
2. بعد أن تجف، نطحنه في خلاط كهربائي حتى نحصل على مسحوق ناعم.
3. نزن 10 غرام من مسحوق أوراق الكاليتوس.
4. في بيشر 1000ml, نضع 10g من مسحوق أوراق الكاليتوس في 500ml من الماء المقطر نحره جيدا حتى يتمازج الخليط ونقوم بتغطيته بغطاء شفاف.
5. نقوم بتسخين الخليط عند 60 درجة مئوية مع الخلط لمدة 3 ساعات تقريبا.
6. بعد الانتهاء نتركه لمدة 24 ساعة.
7. بعد ذلك نقوم بالترشيح بواسطة ورق الترشيح.
8. تحضير تراكيزات المثبط 0.3 (g/l) و 0.5 (g/l) و 0.7 (g/l)



الشكل 2.4.11. مخطط يوضح خطوات العمل

5.11. دراسة تجريبية للطريقة المستخدمة

1.5.11. تقنية الكتلة الضائعة (طريقة فقدان الوزن)

1.1.5.11. المبدأ

تقنية الكتلة الضائعة تعتمد وترتكز على وزن العينة قبل وبعد غمسها في المحلول [42].

2.1.5.11. تعريف

طريقة الكتلة الضائعة من الطرق الأساسية البسيطة التي يتم من خلالها حساب سرعة التآكل لمعدن ما، ويتم ذلك عن طريق وزن السبيكة (العينة) قبل وضعها في محلول التآكل، ثم تغمر في بيئة التآكل وعند نزعها تحسب الكتلة مرة أخرى، إن سرعة التآكل تحسب من مقدار الوزن الذي يفقده المعدن المتآكل بسبب تفاعله مع الوسط المغمور فيه بالنسبة لوحدة مساحة سطح المعدن بوحدة الزمن [26] ، تتميز هذه الطريقة بكونها سهلة التنفيذ ولا تتطلب معدات كبيرة. يتم إعطاء معدل التآكل T_{corr} بالتعبير التالي:

$$T_{corr} = \frac{\Delta m}{s.t} \dots \dots \dots (1.11) [43]$$

T_{corr} : معدل التآكل ب (g /cm².h).

S: مساحة السطح المغمور (cm²).

Δm : التغير في الكتلة قبل وبعد الغمر

$$\Delta m = m_i - m_f \dots \dots \dots (2.11) [43]$$

$$S = 2(L \times D + L \times H) + (H \times D) \dots \dots \dots (3.11)[41]$$

L: طول الجزء المغمور من العينة.

D: عرض الجزء المغمور من العينة .

H: ارتفاع الجزء المغمور من العينة.

$$EI\% = \frac{T_0 - T_{inh}}{T_0} * 100 \dots \dots \dots (4.11)[41]$$

El: كفاءة التثبيط.

T₀: معدل التآكل بدون مانع.

T_{inh}: معدل التآكل في وجود مثبط.

6.11. طريقة العمل

أجريت طريقة الكتلة الضائعة عند درجة حرارة عند T=296k, 301k, 308k, 318k عن طريق غمر عينات النحاس التي سبق وزنها بدقة بواسطة ميزان الكتروني في 200ml من محلول الهيدروكلوريك ذو تركيز 0.5mol وفي وجود المثبط المستخلص من أوراق الكاليتوس عند أحجام مختلفة (7ml, 5ml, 3ml) لمدة ساعتين (الشكل 5.11). بعد ساعتين من التفاعل تم اخذ العينات وغسلها بالماء وتجفيفها وإعادة وزنها واخذ أبعاد السطح المغمور .



الشكل(6.11): الية عمل طريقة فقدان الوزن

الفصل الثالث:

مناقشة وتفسير النتائج

1.1.1. المقدمة

في هذا الفصل، سنناقش ونشرح النتائج التي تم الحصول عليها من دراسة تجريبية لعملية تثبيط التآكل في معدن النحاس Cu باستخدام مستخلص مائي من أوراق الكاليتوس تحت تأثير التركيز ودرجة الحرارة باستخدام طريقة الكتلة الضائعة .

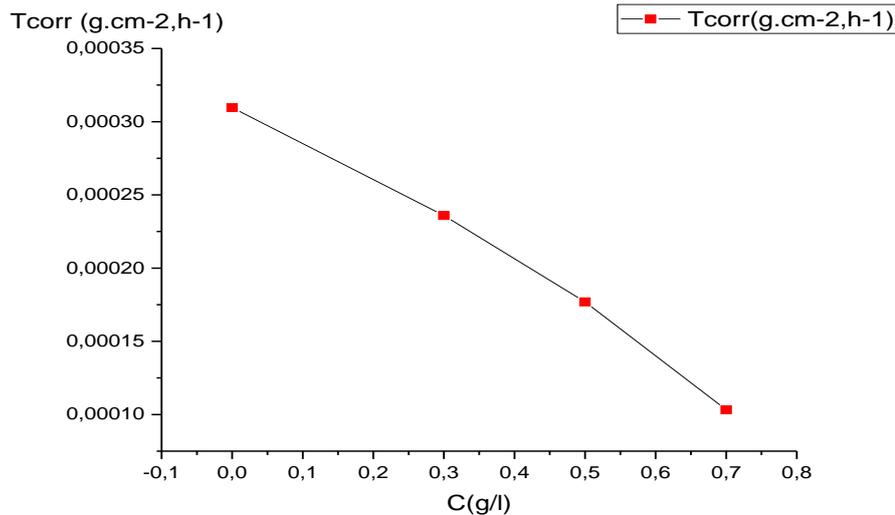
2.1.1. دراسة قياسات الكتلة الضائعة

1.2.1. تأثير التركيز

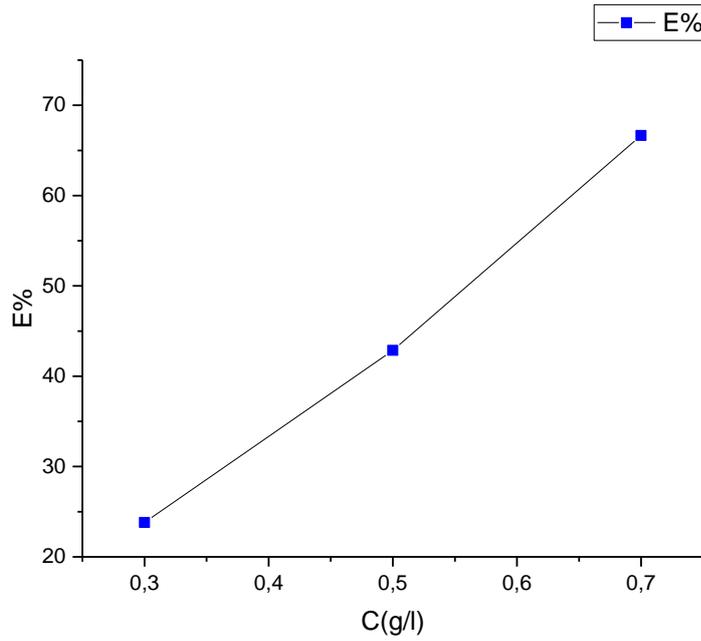
لقد قمنا بتعديل تركيز المثبط لدراسة تأثيره، ومن ثم حساب معدل التآكل وكفاءة المثبط، وقد أظهرت نتائج الدراسة ما يلي:

الجدول (1.1.1): تغيرات معدل التآكل والكفاءة التثبيطية للنحاس

c (g/l)	S (cm ²)	Δm(g)	Tcorr (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	T	E%
0	3,3912	0,0021	0,0003096249	2	
0,3	3,3912	0,0016	0,0002359046	2	23,8095
0,5	3,3912	0,0012	0,0001769285	2	42,8571
0,7	3,3912	0,0007	0,0001032083	2	66,66



الشكل (1.1.1): منحنى تغير سرعة التآكل بدلالة تركيز المثبط



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

من خلال الشكلين والجدول السابقين نلاحظ بأنه عند دراسة التأثيرات الناتجة عن تغيير تركيز المثبط على معدل التآكل، فإن قيمة معدل التآكل تصل إلى ذروتها عند $0,0003096249(g.cm^{-2}.h^{-1})$ في حالة عدم وجود مثبط، ثم تبدأ بالانخفاض مع إضافة المثبط الذي يظهر فعالية معتدلة عند التركيزات الصغيرة، مثل عند التركيز $0.3(g/l)$ حيث تصل قيمة معدل التآكل إلى $(g.cm^{-2}.h^{-1})$ الصغيرة، ومن ثم تقل أكثر هذه القيمة مع زيادة تركيز المثبط إلى $(g.cm^{-2}.h^{-1})$ $0,0002359046$ ، أما آخر قيمة فقد وصلت $0,0001769285$ عند التركيز $0.5(g/l)$ ، وذلك أعلى تركيز للمثبط $0.7(g/l)$.

أما بالنسبة للشكل الثاني، فهو يمثل التغير في كفاءة المثبط كدالة للتركيز، حيث لوحظ وجود علاقة متناسبة بين كفاءة المثبط والتركيز، وقد بلغت كفاءة المثبط في التركيزات الضعيفة $23,80\%$ عند $0.3(g/l)$ وزادت حتى تبلغ إلى 66.66% عند $0.7(g/l)$.

بالنسبة للنتائج التي تم تسجيلها فيمكن تفسير ذلك حسب ما ذكره Helen Lee Yusin بأن الزيادة في كفاءة المثبط وما يقابله من نقصان في معدل التآكل سببه تثبيط التآكل عن طريق امتصاص جزيئات المثبط على سطح النحاس وتغطية المواقع النشطة مما تشكل طبقة حاجزة تقلل من التفاعل بين المعدل ومحلول التآكل [23].

الفصل الثالث: مناقشة وتفسير النتائج

يمكن أن يرجع عملية الامتصاص هذه إلى وجود روابط متعددة في المثبط. وتساهم هذه العوامل في تعزيز قدرة المثبط على الامتصاص على سطح المعدن بصورة أفضل مع زيادة التركيز [41].

2.2.2. تأثير درجة الحرارة

وتعتبر درجة الحرارة واحدة من أهم العوامل الفيزيائية الخارجية التي تؤثر على معدل تآكل النحاس. وسنقوم في هذا العنصر بدراسة تأثير ارتفاع درجة الحرارة على معدل التآكل وكفاءة التثبيط في الغياب والحضور للمثبط. كما هو موضح في النتائج التالية:

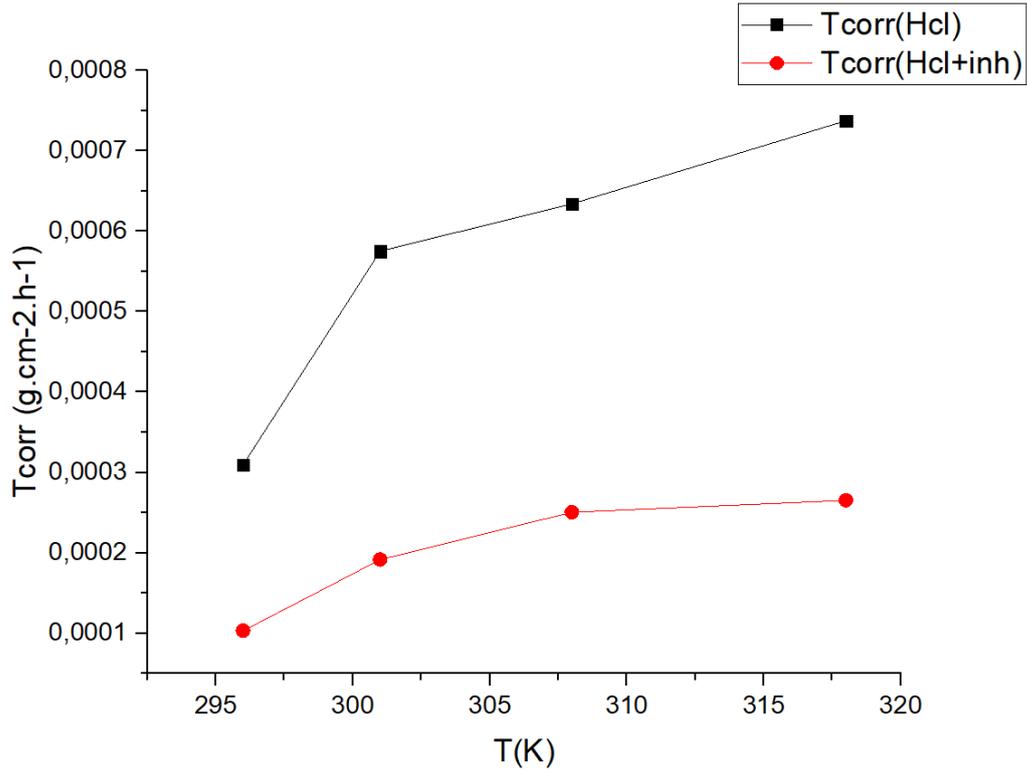
الجدول (2. III): يوضح قيم سرعة التآكل وكفاءة المثبط، بدالدرجة الحرارة في غياب المثبط

T(K)	S (cm ²)	Δm(g)	t	Tcorr(g.cm ⁻² .h ⁻¹)
296	3,3912	0,0021	2	0,000309624
301	3,3912	0,0039	2	0,00057501
308	3,3912	0,0043	2	0,0006339938
318	3,3912	0,005	2	0,000737202

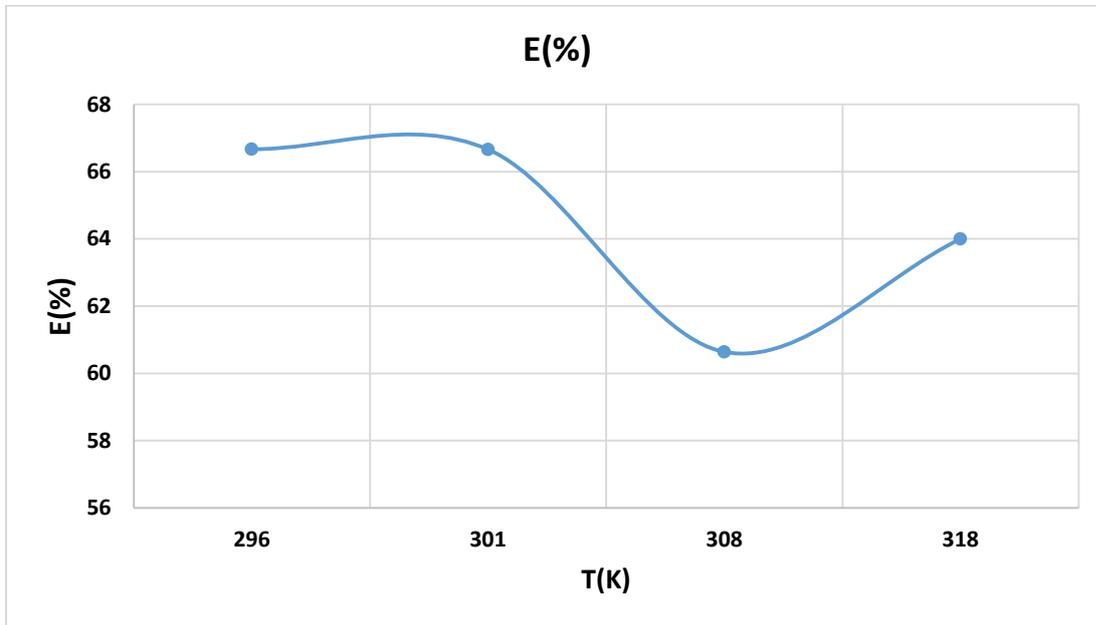
الجدول (3. III): يوضح قيم سرعة التآكل وكفاءة المثبط، بدالدرجة الحرارة في وجود المثبط

T(K)	S (cm ²)	Δm(g)	Tcorr (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	E(%)
296	3,3912	0,0007	0,0001032083	66.666
301	3,3912	0,0013	0,0001916725	66.66
308	3,3912	0,0017	0,0002506487	60.64
318	3,3912	0,0018	0,0002653927	64.00

الفصل الثالث: مناقشة وتفسير النتائج



الشكل (3.III): يوضح قيم سرعة التآكل وكفاءة المثبط، بدالة درجة الحرارة في وجود غياب المثبط



الشكل (4.III): يوضح تباين كفاءة المثبط بدالة درجة الحرارة

تمثل المنحنى الأول النتائج التي تم الحصول عليها لمعدل التآكل في حالة عدم وجود مثبط وفي حالة وجود مثبط بتركيز (0.5 g/l) ونلاحظ من ذلك:

الفصل الثالث: مناقشة وتفسير النتائج

في حالة عدم وجود مثبت تزداد قيمة التآكل من $0,000309624(g.cm^{-2}.h^{-1})$ عند $T=296(k)$ لتبلغ ما قيمته $0,000737202(g.cm^{-2}.h^{-1})$ عند $T=318 (k)$.

أما في حالة وجود المثبط فنجد أن ازدياد قيمة التآكل يبدأ بالقيمة $(g.cm^{-2}.h^{-1})$ عند $T=296(k)$ ليبلغ ما قيمته $0,0002653927(g.cm^{-2}.h^{-1})$ عند $T=318(k)$.

ومن خلال الشكل (4.III) والذي قيم سرعة التآكل وكفاءة المثبط، بدالة درجة الحرارة في وجود وغياب المثبط، لاحظنا فعالية جيدة للمثبط منذ $T=296(k)$ حيث كانت كفاءة المثبط 66.66% ، وقد حافظت على هذه القيمة عند $T=301(k)$ من وقت الغمر، نلاحظ بعدها انخفاض إلى 60.46% عند $T=308 (k)$ ، ومن ثم رجوع في الارتفاع ليصل عند $T=318(k)$ قيمة 64% .

نستنتج من خلال ما سبق أنه بازدياد درجة الحرارة يزداد معها معدل التآكل ولكن تختلف درجة الزيادة بوجود المثبط وذلك لأن المثبط يعمل حتى في درجات حرارة مرتفعة ونرى ذلك أيضا من خلال الشكل (4.III) بحيث يتضح أن كفاءة المثبط حتى ولو انخفضت بارتفاع درجة الحرارة إلا أنها ارتفعت من جديد، ونفسر ذلك بأنه وبشكر عام تزيد درجة الحرارة من سرعة حدوث عمليات التآكل بتقليل مجالات الاستقرار للمعادن وتسريع حركية التفاعلات والنقل [44].

وتؤكد معظم الدراسات على أن زيادة درجة الحرارة تعزز التآكل للمعدن وتؤثر سلبًا على أداء المثبط. ومن ناحية أخرى، وجدت دراسات قليلة أن تثبيط التآكل يتحسن مع زيادة درجة حرارة المحلول، ويتعلق هذا بالمثبطات التي تتم الامتصاص الكيميائي على سطح المادة، كما أن سرعة التآكل في وجود المثبط أقل منها في عدم وجوده مما يشير إلى أن عملية انحلال المثبطات غير كاملة بسبب درجة الحرارة [43].

3.III. تحديد حركية تفاعلات التآكل:

من خلال ما توصلنا إليه سابقا أن عامل درجة الحرارة يؤثر على تآكل النحاس وتحديد قيم طاقة التنشيط في وجود وغياب المثبط. لمعرفة قوة تأثير هذا العامل على نسبة التثبيط، يجب تحديد قيم حركية تفاعلات التآكل من خلال (ΔS_{ads}^0) و (ΔH_{ads}^0) بعد اختيار تركيز مناسب.

وسنقوم بحساب طاقة التنشيط بوجود وعدم وجود المثبط من العلاقة الأرينية (Arrhenius) حيث يوجد ارتباط بين معدل التآكل ودرجة الحرارة ويتم التعبير عن ذلك بالمعادلة التالية:

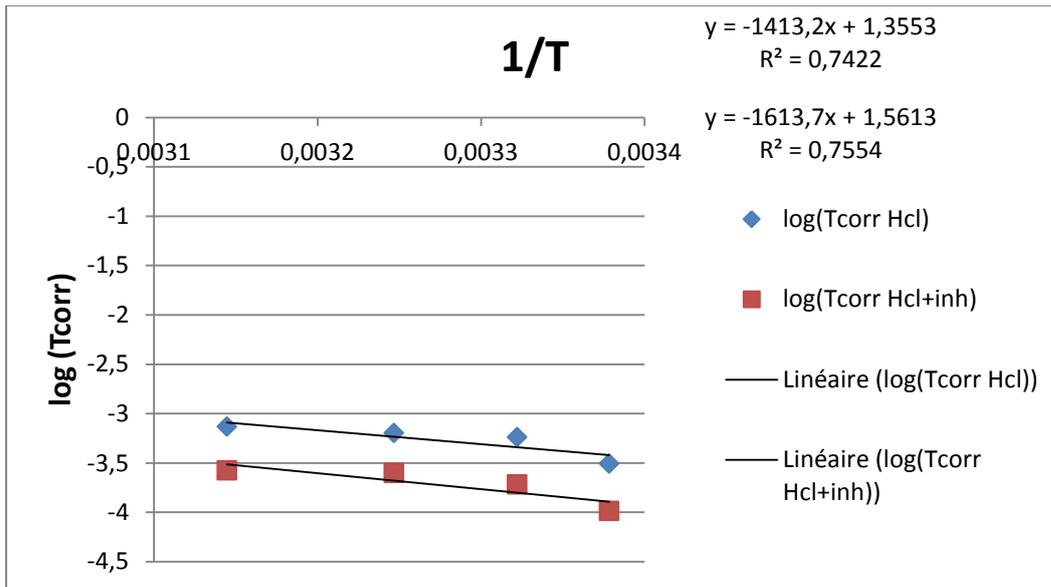
الفصل الثالث: مناقشة وتفسير النتائج

$$\log(T_{\text{corr}}) = \frac{-E_a}{2 \cdot 303 \cdot RT} + \log(A)$$

حيث: 2.303 تمثل قيمة التحويل من اللوغاريتم الطبيعي (Ln) إلى اللوغاريتم العشري (Log).

الجدول (4.III): يوضح مستوى التآكل اللوغاريتمي (بدون وجود المثبط وبوجوده) ودرجة الحرارة المقلوبة المقابلة لتركيز.

1/T (k ⁻¹)	log (Tcorr Hcl)	log (Tcorr Hcl+inh)
0,00337838	-3,50995383	-3,98628538
0,00332226	-3,2403246	-3,71744019
0,00324675	-3,19791499	-3,60093454
0,00314465	-3,1324135	-3,57611103



الشكل (5.III): يمثل تباين مستوى التآكل اللوغاريتمي بوظيفة درجة حرارة المقلوبة في وجود وغياب للمثبط.

تم حساب قيمة E_a بشكل رسمي باستخدام رسم القيم (Log Tcorr) بدلالة (1/T)

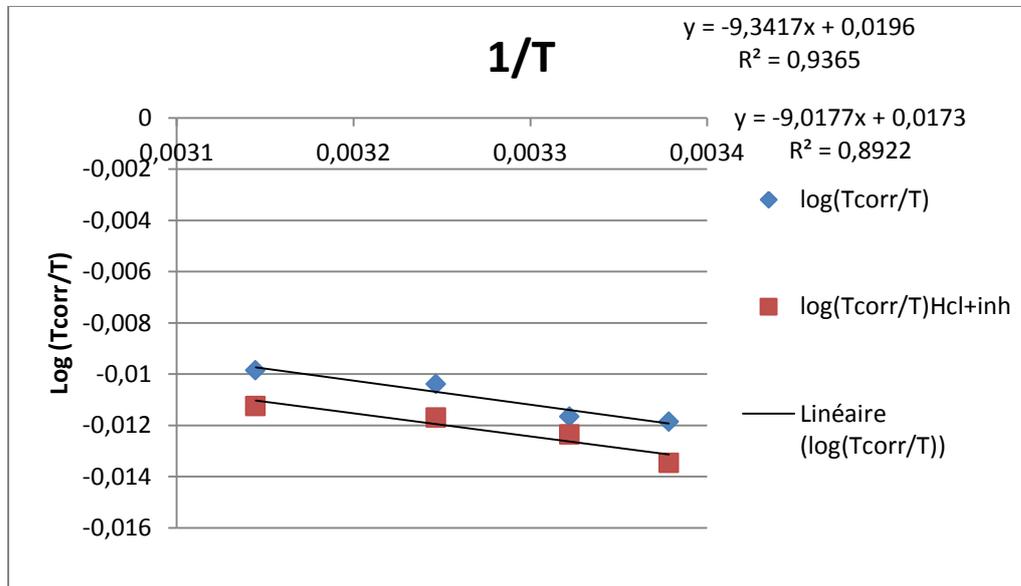
حيث نحصل على خط مستقيم يتم تساوي قيمته من الشكل: $y = ax + b$

حيث: $a = \frac{-E_a}{2.303R}$ و $b = \log(A)$ كما هو موضح في المنحنى الشكل السابق.

الفصل الثالث: مناقشة وتفسير النتائج

الجدول 4.III: يوضح قيم Log (Tcorr/T) للمعدن بدلالة درجة الحرارة المقلوبة في وجود وعدم وجود المثبط.

$1/T(k^{-1})$	log (Tcorr/T)	$\text{log (Tcorr/T)Hcl+inh}$
0,00337838	-0,01185795	-0,01346718
0,00332226	-0,01166098	-0,0123503
0,00324675	-0,01038284	-0,01169135
0,00314465	-0,00985036	-0,01124563



الشكل (6.III): يوضح قيم Log (Tcorr/T) للمعدن بدلالة درجة الحرارة المقلوبة في وجود وعدم وجود المثبط

من خلال الشكل السابق، يتضح أن لدينا منحنيين، واحد في غياب المثبط والآخر في وجوده، وهما خطوط مستقيمة لا تقطع الصفر ومعادلتها هي:

$$\log\left(\frac{CR}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

وبما أن ΔH_{ads} , ΔS_{ads} يتم حسابها من الشكل باستعمال المعادلة:

$$\log\frac{CR}{T} = \frac{-\Delta H_{ads}}{2.303R} \left(\frac{1}{T}\right) + \left(\log\frac{R}{Nh} + \left(\frac{\Delta S_{ads}}{2.303R}\right)\right)$$

حيث

الفصل الثالث: مناقشة وتفسير النتائج

ΔH_{ads} : وهو أنتالبي التنشيط

R: ثابت العام للغازات

h: ثابت بلانك

N: عدد أفوجادرو

ΔS_{ads} : أنتروبييا التنشيط

جدول 5. III: يوضح نتائج كل من E_a ، ΔS_{ads} ، ΔH_{ads} في وجود وغياب المثبط

	HCL	HCL +Inh
E_a (kJ.mol ⁻¹)	65,10915165	75,54889247
ΔH_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	-0,264352227	-0,311144466
ΔS_{ads} (J.mol ⁻¹ .k ⁻¹)	-10,75233928	-10,52900823

من خلال الجدول السابق نلاحظ زيادة في قيمة طاقة التنشيط بوجود المثبط وانخفاضها في غيابه، والتي تفسر هذا بأن المثبط يسبب ارتفاعاً في قيمة تنشيط طاقة عند مقارنته بالمحلول غير المثبط، ويمكن تفسير ذلك بشكل متكرر على أنه اقتراح لتشكيل غشاء امتزازي عن طريق آلية الجذب الفيزيائي. في حين يتم تفسير انخفاض قيمة التفعيل عند مقارنتها بالمحلول غير المثبط كدلالة على التماسك الكيميائي.

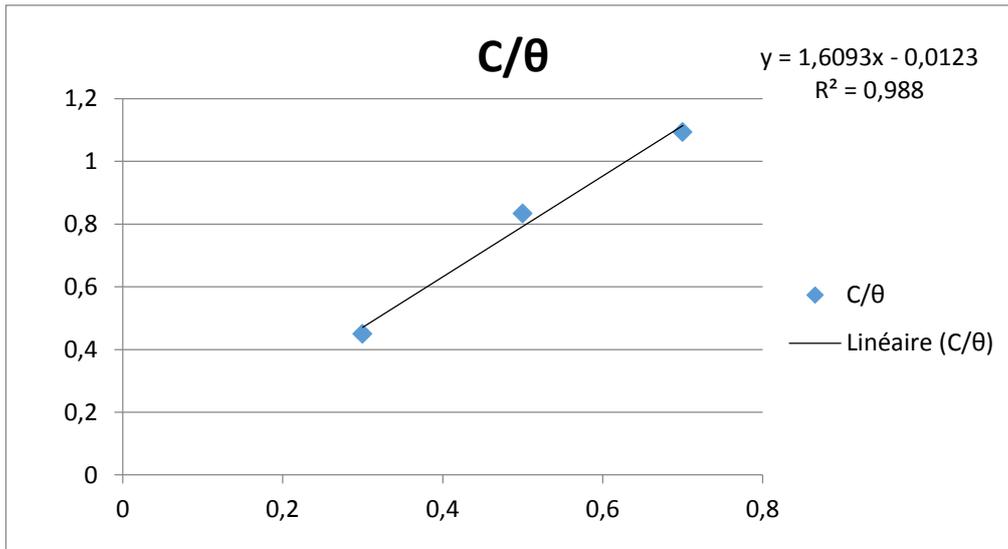
كما يتضح من خلال الجدول أن التناقض الموضح في كل من ΔH_{ads} ، ΔS_{ads} دلالة على أن تفاعل التآكل ناشر للحرارة، كما تدل القيم السالبة إلى الزيادة في الاضطراب أثناء تكوين معقد الجزيئات المعدنية الممتازة ينتج مثل هذا الاضطراب عن امتصاص العديد من الجزيئات المائية على سطح المعدن وذلك طريق امتصاص جزيء واحد من المثبط[45].

يعتبر الامتزاز الكيميائي هو الآلية الأكثر شيوعاً بحيث يؤدي إلى كفاءة أعلى للمثبط. وينطوي الامتزاز الكيميائي على نقل إلكتروني بين المدارات في المعدن وجزيء المثبط، مما يؤدي إلى تكوين روابط كيميائية مستقرة[48]. سنقوم باختبار متساوي الحرارة الامتزازي مختلفة تشمل لانغمير، تمكين، فرومكين، الأودو، فرويندليش، وفلوري-هوجينز لتحديد متساوي الحرارة الامتزازي المناسب لعملية

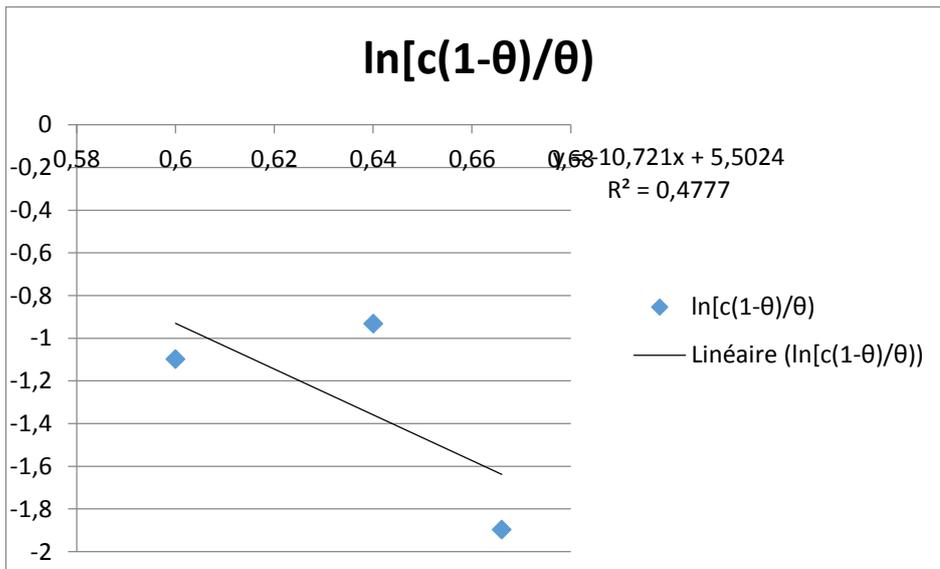
الفصل الثالث: مناقشة وتفسير النتائج

الامتزاز [49]. بحيث سنقوم باستخدام قيم معدل الاسترداد (θ) لتركيز المثبط حسب قياس فقدان الوزن في نطاق درجة الحرارة المدروسة لتحديد متساوي الحرارة الامتزازي المتوافق مع عملية امتزاز المثبط.

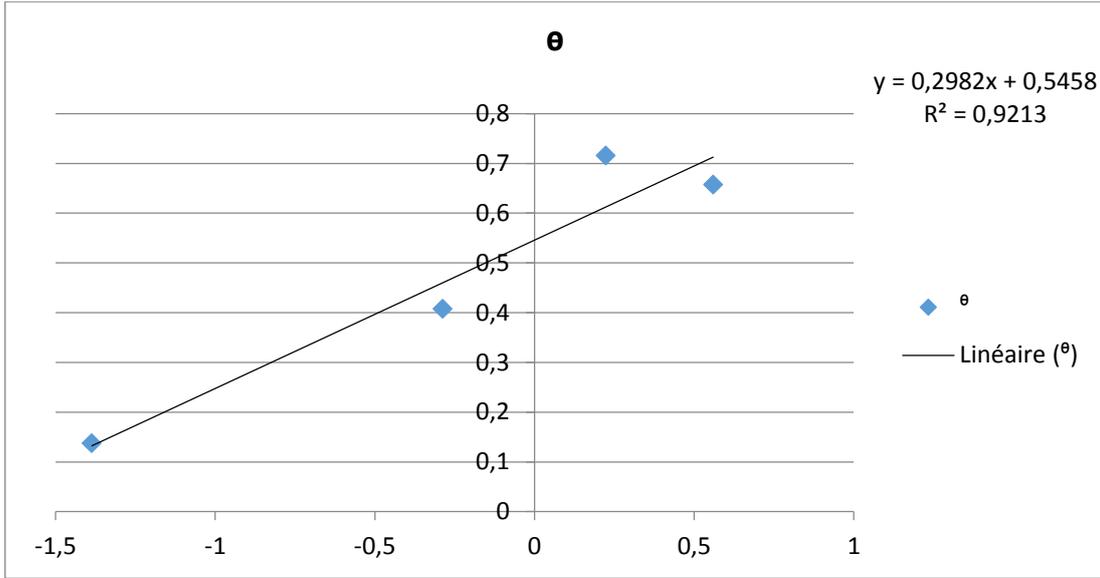
عمومًا، تحدد قدرة جزيئات المثبط المستقصى على الامتزاز على السطح المعدني فعاليتها الوقائية. ونتيجة لذلك، من الضروري فهم متساوي الحرارة الامتزازي، الذي يقدم معلومات حاسمة حول تفاعل جزيئات المثبط مع سطح المعدن [50].



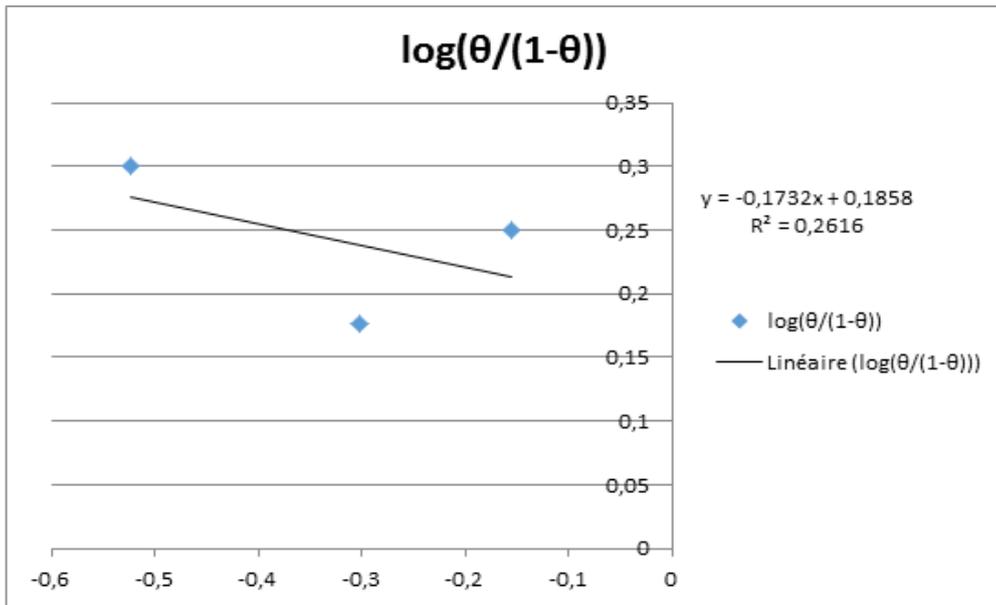
الشكل (7.iii) : منحنى امتصاص لمثبط وفقاً لـ langmuir



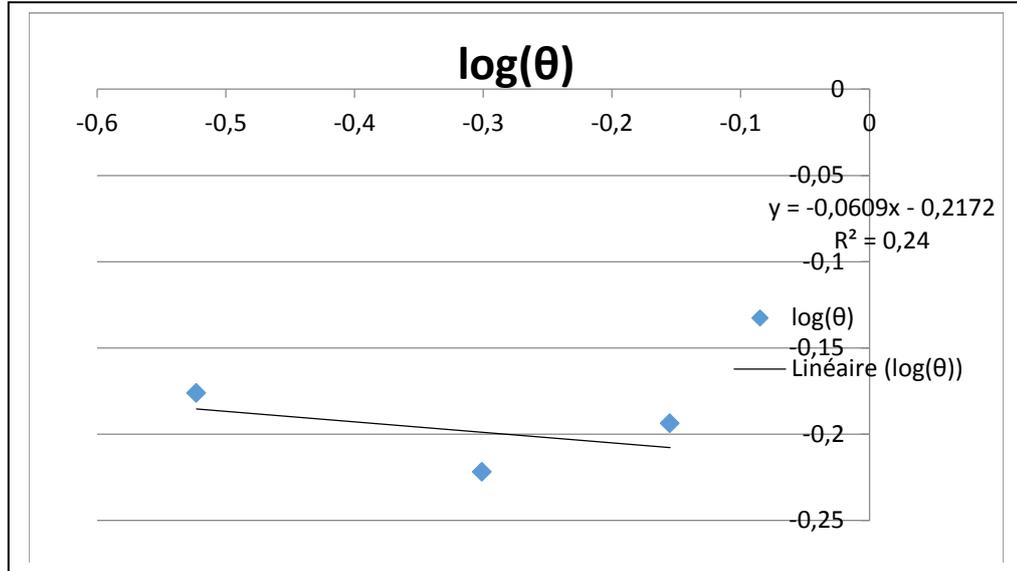
الشكل (8.iii) : منحنى امتصاص لمثبط وفقاً لـ Fumkin



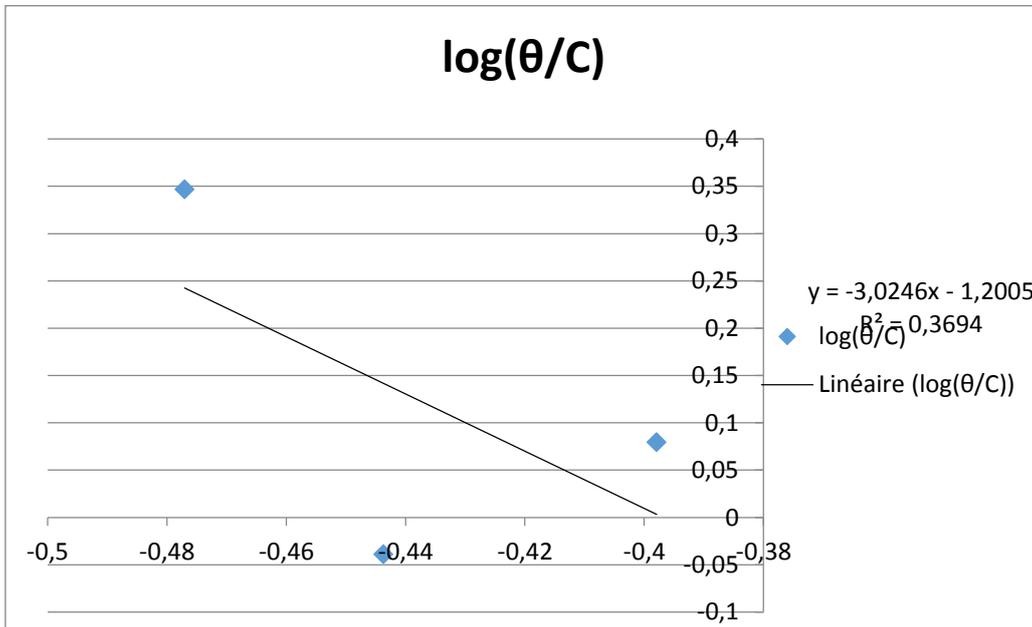
الشكل (9.iii) : منحنى امتصاص لمثبط وفقاً لـ Temkin



الشكل (10.iii) : منحنى امتصاص لمثبط وفقاً لـ El-Alwado



الشكل (11.III) : منحنى امتصاص لمثبط وفقاً لـ Freundlich



الشكل (12.III) : منحنى امتصاص لمثبط وفقاً لـ Flory Huggins

4. III. نتائج متساوي الامتزاز

الجدول 6. III: يوضح قيم معامل الارتباط (الميل) لجميع معادلات متساوي الحرارة.

R ²	متساوي الامتزاز
0.988	Langmuir
0.4777	Fumkin
0.9213	Temkin
0.2616	El-Alwado
0.24	Freundlich
0.3694	Flory Huggins

انطلاقاً من نتائج الجدول السابق، نجد أن المثبط يتبع متساوي حرارة Langmuir، ويرجع ذلك أنه من خلال نموذج Langmuir تمتص جزيئات المثبط في طبقة كثيفة أحادية الجزيء على سطح المعدن، ونجد من خلال مقالة F. Bouhlal et al أن نموذج لانجوميير يعتمد في تفاعل جزيئات المثبط على سطح المعدن عن طريق التناثر حيث تمت وتكتنف هذه الجزيئات على سطح المعدن [46].

ومنه فإن امتزاز هذه المثبطات العضوية يمنع الذوبان أو العودة للمعدن ويؤدي إلى توزيع موحد لطاقات الارتباط، حتى الحد الأقصى لطاقة الارتباط [47].

5. III. طاقة جيبس Gibbs للامتزاز

لاحظ العالم جيبس Gibbs أن تركيز مادة مذابة في سائل يمكن أن يكون على سطح السائل أكثر مما في داخل السائل والعلاقة التيرموديناميكية التي تصف هذا السلوك تسمى بمعادلة جيبس Equation Gibbs [51].

تعتبر طاقة جيبس Gibbs (G) هي كمية حرارية تتعلق بالانتقالية والتوازن لتفاعل كيميائي. وهي تعتبر مقداراً يتغير في مجرى التفاعل الكيميائي ويكون مساوياً لتغير الطاقة الداخلية للنظام. معادلتها كما يلي:

الفصل الثالث: مناقشة وتفسير النتائج

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55.5K_{ads})$$

يقدم متساوي حرارة الامتزاز معلومات مهمة حول تفاعل المثبط مع سطح المعدن. في هذه الدراسة، تمثل θ التغطية السطحية للمثبط وذلك بناءً على قياسات الكتلة الضائعة. كما هو موضح في الجدول التالي:

الجدول رقم 7.iii: يوضح قيم طاقة جيبس ΔG_{ads} ومعامل الامتزاز K_{ads} لجميع درجات الحرارة حسب نموذج لانجوميير.

$\Delta G_{ads}(\text{KJ.mol}^{-1})$	K_{ads}	T(k)	متساوي حرارة الامتزاز
-12.38	2.77	296	Langmuir
-12.59	2.77	301	
-12.22	2.14	308	
-13.07	2.54	318	

انطلاقاً من النتائج في الجدول أعلاه، نستطيع حساب قيمة الثابت التوازني لسرعة الامتزاز من معادلة لانغمير، وفقاً لمعادلتيهما:

$$K_{ads} = \frac{1}{C_{inh}} \frac{\theta}{1 - \theta}$$

تظهر النتائج أن امتزاز المثبط على سطح المعدن يتناسب بشكل كبير مع متساوي الحرارة الامتزازي لانغمير. [52]

الجدول 8.iii: يوضح قيم طاقة جيبس ΔG_{ads} ومعامل الامتزاز K_{ads} لجميع التراكيز حسب نموذج لانجوميير

$\Delta G_{ads}(\text{KJ.mol}^{-1})$	K_{ads}	C(g/l)	متساوي حرارة الامتزاز
-10.04	1.04	0.3	Langmuir
-10.39	1.49	0.5	
-12.53	2.84	0.7	

الفصل الثالث: مناقشة وتفسير النتائج

يعتقد أن القيم السالبة العالية لطاقة جيبس تشير إلى امتزاز قوي للمثبط على سطح المعدن. بحيث أن القيم لتغير الجيبس ΔG في النطاق (من -20 إلى -40 كيلوجول/مول) تتوافق مع آلية مشتركة تتألف من الامتزاز الفيزيائي والكيميائي.

ومن خلال نتائج الجدول يتضح أن القيم لتغير الجيبس ΔG محصورة في النطاق (بين -10.04 و-12.53)، ومنه فإن القيم المقاربة لـ ΔG_{ads} والتي تكون حوالي (-20 كيلوجول/مول) أو أقل، ترتبط بتفاعلات كهروستاتيكية بين الجزيئات المشحونة والمعدن (امتزاز فيزيائي) [49].

الخاتمة

التآكل ظاهر لا مفر منها لكن يمكن التحكم بها بعدة طرق مختلفة من بينها استخدام المثبطات العضوية الصديقة للبيئة لحماية المعدن من التآكل بسبب فعاليتها القوية واتساع تواجدها وعدم سميتها. تعتبر مستخلصات النباتات مثبطات ممتازة لعملية التآكل، ويجب استغلالها خصوصاً لأنها وطبيعية وصديقة للبيئة وغير سامة، بالإضافة إلى كونها متوفرة ورخيصة. ولهذا السبب، قمنا بعمل مستخلص مائي من أوراق الكاليتوس بهدف استخدامه كمثبط للتآكل على النحاس Cu في وسط حمض الهيدروكلوريك بتركيز 0.5 مولار.

وقد تم التحصل على هذا المستخلص المائي بعد عملية تجفيف أوراق الكاليتوس وطحنها في خلاط كهربائي للتحصل على مسحوق ناعم ومن ثم خلطه مع ماء مقطر وتسخينه، وأخيراً نقوم بعملية الترشيح. ثم قمنا بدراسة الأثر التنبيطي لهذا المستخلص المائي، ولذلك لإجراء هذه الدراسة، وقد استخدمنا طريقة فقدان الوزن عن طريق التلاعب في التركيز ووقت الغمر والحرارة.

كما قد قمنا بدراسة سلوك النحاس في وسط حمض الهيدروكلوريك بمفرده، بالإضافة إلى العوامل التي تؤثر في سرعة تآكل النحاس، بما في ذلك درجة الحرارة وتركيز الحمض. لتنفيذ هذه الدراسة استخدمنا طريقة الكتلة الضائعة. تشير النتائج المتحصل عليها إلى أن سرعة التآكل تزداد مع زيادة درجة الحرارة وتقل مع زيادة التركيز.

قائمة المراجع

المراجع باللغة اللاتينية:

- [1] Rim Laggoun et al, Etude de l'inhibition de la corrosion du cuivre par quelques molecules a base d'amine dans un milieu acide, icemaep2016, October 30-31- 2016, Constantine, Algeria.
- [2] Harkat Ala Eddine, Sia Chihab, étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre par l'extrait des pétales de la plante de coquelicot (*Papaver rhoeas*) en milieu acide nitrique (1M), Memoire de master en Chimie, Universite Larbi Ben M'hidi (Oum el Bouaghi), 2021.
- [3] H. M. Abd El-Lateef et al, Synthesis, experimental, and computational studies of water soluble anthranilic organoselenium compounds as safe corrosion inhibitors for J55 pipelinesteel in acidic oilfield formation water, *Colloids and Surfaces a: Physicochemical and Engineering Aspects*, 625, (2021) 126894.
- [4] J.J. Lamourex. (1994). Précis de corrosion. editions beau chemin itée, Paris. p : 25
- [6] Akhil Saxena al, investigation of corrosion inhibition effect and adsorption activities of *Cuscuta reflexa* extract for mild steel in 0.5 M H₂SO₄, *Bioelectrochemistry*, 124, (2018), 156-164
- [7] D. Benmessaoud left, M. Zertoubi, a. Irhzo, M. Azzi. Revue: Huiles et extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique. (Review: oils and extracts plants as corrosion inhibitors for different metals and alloys in hydrochloric acid medium). *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (6) (2013) 855-866
- [8] C.M. Goulart, a. Esteves-Souza, C.A. Martinez-Huitle, C.J.F. rodrigues, M.A.M. Maciel, A. Echevarria, *Corros. Sci.* 67 (2013) 281–291.
- [13] Moddoura ‘N. etude de l’efficacité inhibitrice de quelques hétérocycles soufrés et azotés ‘thèse de doctorat. Université Kasdi Merbah-Ouargla ; 2020.
- [14] Touafri Lasnoumi ‘emploi d’acides aminés dans la lutte contre la corrosion d’un acier au carbone en milieux aqueux de NaCl 3% et d’acide H₂SO₄ 1mol.M⁻¹ ‘these de doctorat ‘Université Mouloud Mammeri ‘Tizi-Ouzou ‘ 2009.
- [20] V.S. SASTRI ‘Green corrosion inhibitors ‘Wiley ‘Canada ‘2011. P 11-13.

- [21] Habchi Abderrahmane 'étude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondant dans un milieu H₂SO₄ 20% 'mémoire de master 'université Kasdi Merbah 'Ouargla ' 2013.
- [22] Saviour a. Umoren 'Moses M. Solomon 'Ime B. Obot 'Rami K. Suleiman ' a critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals 'Journal of industrial and engineering chemistry ' volume 76 '25 August 2019 'Pages 91-115.
- [24] Tahar Abid 'étude et caractérisation des Tôles en Alliages Al-Mg-Si(Cu) ' thèse de doctorat 'université de Constantine 1 '2017.
- [25] R.salaghi et al 'acta Chim. Slov '2003 'P491-504.
- [27] M.A Quraishi et al 'materials chemistry and physics '2002 '78 'P 425-431.
- [28] Zerrouki Hayat 'synthèse et caractérisation de nouveaux composés organiques contenant du phosphore ; études de leur effet inhibiteur sur la corrosion 'thèse de doctorat 'université Kasdi Merbah 'Ouergla '2019.
- [29] Pandian Bothi Raja 'Mathur Gopalakrishnan Sethuraman 'Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review ' Materials Letters 'Volume 62 'Issue 1 '15 January 2008 'Pages 113-116.
- [30] Oulabbas Amel 'effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires da 's deux milieu acides 'these de doctorat 'université Badji Mokhtar ' Annaba '2019.
- [31] Srisuwan Nakarin 'Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amonnes grasses et de sébcate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone 'thèse de doctorat 'institut national polytechnique 'Toulouse '2008.
- [32] Sara Chakri 'comprehension des mecanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique ' these de doctorat 'Université Pierre et Marie Curie 'Paris '2015.
- [33] Camila G. Dariva and Alexandre F. Galio 'Corrosion 'Inhibitors – Principles 'Mechanisms and Applications 'Publisher: InTech '2014.
- [34] A.Kadhim et al 'A mini review on corrosion 'inhibitors and mechanism types of mild steel inhibition in an acidic environment 'Int. J. Corros. Scale Inhib. '2021 '10 'no. 3 '861–884

- [37] Djamel Daoud 'étude du pouvoir complexant et inhibiteur de nouveaux ligands bases de schiff 'doctorat en sciences 'Université Ferhat Abas 'Sétif 1 ' 2016.
- [38] O.O. Ogunleye 'green corrosion inhibition and adsorption characteristics of luffa cylindrical leaf extract on mild steel in hydrochloric acid environment ' heliyom 'volume 6 'Issue 1 'January 2020 'e03205.
- [39] Hamza Bentrah 'corrosion des ouvrages pétroliers : utilisation de la gomme arabique comme inhibiteur environnemental pour l'acier API 5L X42 ' thèse de doctorat 'Université Mohamed Khider Biskra '2015.
- [40] Benarioua Mokhtar '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.
- [41] Nesrin Boughezala 'Fatma Zohra Lourabi 'inhibition of the corrosion of C45 steel in the middle of hydrochloric acid 0.5M HCl by a water extract of mint leaves 'Master memory 'University Mohamed khider of Biskra '2022.
- [43] Benarioua Mokhtar, 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.
- [44] Boumeguet Fatima & Iabbassen Djohra, etude de l'inhibition de la corrosion de zinc dans l'acide chlorhydrique par l'extrait de la plante d'Ortie, mémoire de Master, Université A.Mira, Bejaia, 2017.
- [45] R. Tolulope Lotoa et al , Synergistic effect of sage and jojoba oil extracts on the corrosion inhibition of mild steel in dilute acid solution, procedia Manufacturing ,35(2019,)310–314.
- [46] F. Bouhlal et al, Chemical and electrochemical studies of the inhibition performance of hydro-alcoholic extract of used coffee grounds (HECG) for the corrosion of C38 steel in 1M hydrochloric acid, Egyptian Journal of Petroleum, 29,(2020),45-52
- [47] Moddoura, N. etude de l'efficacité inhibitrice de quelques hétérocycles soufrés et azotés, Thèse de doctorat. Université Kasdi Merbah-Ouargla ; 2020.
- [48] R. Solmaz, G. Kardaş, B. Yazıcı, M. Erbil, Colloid. surf. a 312 (2008) 7-17.

- [49] Mezhoud, B. Mémoire de Magister. Université Mentouri-Constantine ; 2011.
- [50] 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.
- [52] Zhang, L.; He, Y.; Zhou, Y.; Yang, R.; Yang, Q.; Qing, D.; Niu, Q. A novel imidazoline derivative as corrosion inhibitor for P110 carbon steel in hydrochloric acid environment. Petroleum 2015, 1, 237–243.

المراجع باللغة العربية:

- [5] د قحطان خلف محمد الخرزجي-عبد الجواد محمد أحمد الشريف "التآكل أسبابه انواعه طرق الحماية منه، جامعة بغداد، 1988.
- [9] صياد عائشة، تقدير الفعل المضاد للتآكل لمستخلص فينولي لنبات البطمة وثنائي ثيول الحلقي، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرياح ورقلة، 2012.
- [10] أحلام جلال الجوجة، دراسة تآكل الحديد وكيفية حمايته باستخدام طرائق كيميائية وكهركيميائية، مذكرة ماجستير، جامعة البعث، الجمهورية العربية السورية، 2015.
- [11] عيسى مسعود بغني، أساسيات هندسة التآكل، دار الكتب الوطنية، بنغازي، ليبيا، الطبعة الأولى، 2006.
- [12] دقموش مسعودة، تحضير وتحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن، أطروحة كتوراه، جامعة قاصدي مرياح، ورقلة، 2014.
- [15] خالد عثمان شرف، دراسة سلوك تآكل الفولاذ الكربوني في الأوساط المائية، مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسية، المجلد 28، العدد 01، 2012.
- [16] غيابة زينب، المساهمة في تحضير بعض مشتقات 4-اريل-1، 2-ثنائي ثيول-3-ثيون و4-أريل-1، ثنائي ثيول-3-ون، ودراسة فعالية تثبيطها لتآكل الفولاذ الكربوني X52 في وسط حامضي وماء صناعي، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرياح، ورقلة، 2004.
- [17] رهف قطاش، دراسة تآكل أهم المعادن المستخدمة في الصناعات الكيميائية اللاعضوية، مذكرة ماجستير، جامعة حلب، الجمهورية العربية السورية، 2015.
- [18] رشيد الخولي، حماية معدات التحميص للآبار النفطية من التآكل، على الموقع <https://sites.google.com/site/peetroly>
- [19] ملوح سماح، بجرة أم الخير، المساهمة في دراسة تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني بواسطة زيت النعناع في وسط حمضي، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرياح، ورقلة، 2022.

قائمة المراجع

- [23] مغني نور الهدى، وانيس نور الهدى، تثبيط تآكل الفولاذ C45 في وسط حمض الهيدروكلوريك M HCl 0.5 بواسطة مستخلص مائي من قشور البرتقال، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2021.
- [26] سجي أحمد عبد الكريم عبد الرحيم عبد الرضا، تثبيط التآكل لسبيكة الفولاذ الكربوني في الوسط الحامضي باستخدام مستخلص جذور نبات زهرة النيل، مذكرة ماجستير، جامعة كربلاء، جمهورية العراق، 2012.
- [35] التجاني يحي نموسة، دراسة الأثر التثبيطي لنباتات *Pulicaria crispa* *Tamarix gallica* *Zygophyllum album* لفولاذ كربوني X52 في وسط حامضي H₂SO₄
- [36] اسراء محمد توفيق، دراسة قابلية وحركية امتزاز بعض الصبغات العضوية على سطح مسحوق الصخور السليسية العراقية، مذكرة ماجستير، جامعة بغداد، جمهورية العراق، 2019.
- [42] منال معلول، تقدير الفعالية التثبيطية للمستخلص المائي للنبات الصحراوي *Moltikia Ciliata* تجاه تآكل الفولاذ الكربوني XC70 في أوساط حمضية، مذكرة ماستر، جامعة الشهيد حمة لخضر، الوادي، 2017.
- [51] محمد مجدي واصل، أسس كيمياء السطوح، الأكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي، القاهرة، مصر، 2007.

الملخص:

التآكل مشكلة تؤثر على معظم القطاعات وتتسبب في خسائر عظيمة، وفي هذا العمل نهدف إلى محاولة معرفة فعالية المانع من خلال إجراء دراسة تفصيلية عن فعالية المثبط العضوي المتمثل في مستخلص مائي لأوراق الكاليتوس في وسط 0.5 M HCl لتحسين مقاومة التآكل للنحاس، والطريقة المستخدمة في الدراسة التجريبية هي تقنية الكتلة الضائعة.

تم الأخذ بعين الاعتبار كل تأثير تركيز المثبط ودرجة الحرارة والمدة الزمنية لغمس النحاس ومدى فعاليته على سطح المعدن عن طريق ربطها بالمنحنيات متساوية الحرارة وحساب المقادير الديناميكية الموافقة، نستنتج مما سبق أن نوع الامتزاز هو امتزاز فيزيائي .

الكلمات المفتاحية:التآكل، المانع، مثبط طبيعي، تقنية الكتلة الضائعة، متساوي الحرارة.

Résumé :

La corrosion est un problème qui affecte la plupart des secteurs et entraîne d'importantes pertes. Dans ce travail, notre objectif est d'évaluer l'efficacité d'un inhibiteur à travers une étude détaillée sur l'efficacité de l'inhibiteur organique représenté par un extrait aqueux de feuilles de Calotropis dans un milieu de 0,5 M HCl pour améliorer la résistance à la corrosion du cuivre. La technique expérimentale utilisée dans l'étude est la méthode de perte de poids. La concentration de l'inhibiteur, la température, le temps d'immersion du cuivre et son efficacité sur la surface métallique ont été pris en compte en les corrélant avec des courbes isothermes et en calculant les paramètres cinétiques correspondants. Il en ressort que le type d'adsorption est une adsorption physique.

Mots clés : Corrosion, inhibiteur, inhibiteur naturel, méthode de perte de poids, courbes isothermes.

Abstract:

Corrosion is a problem that affects most sectors and leads to significant losses. In this work, we aim to assess the effectiveness of an inhibitor through a detailed study on the effectiveness of the organic inhibitor represented by an aqueous extract of Calotropis leaves in 0.5 M HCl medium to improve the corrosion resistance of copper. The experimental technique used in the study is the weight loss method. The concentration of the inhibitor, temperature, immersion time of copper, and its effectiveness on the metal surface were considered by correlating them with isothermal curves and calculating the corresponding kinetic parameters. From the above, it can be concluded that the type of adsorption is physical adsorption.

Keywords: Corrosion, inhibitor, natural inhibitor, weight loss method, isothermal curves.