

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

في الكيمياء

التخصص: كيمياء المحيط

من إعداد: غطاس سورية، خمقاني زينب، بلعشي سميرة .

بـعـنـوان

دراسة الفعالية التثبيطية لتآكل الفولاذ X70 في الوسط الحمضي
باستعمال مستخلصات نبات الحميض (*Rumex vesicarius* L)

نوقشت علنا يوم: الاثنين 11/06/2018 أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	أستاذ مساعد (أ)	شاوش خولة
مناقشا	أستاذ محاضر (ب)	بن منين عبد القادر
مقررا	أستاذ محاضر (أ)	علاوي مسعودة

السنة الجامعية : 2017 / 2018

الاهداء

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات شيء جميل أن
يسعى الإنسان إلى النجاح فيحصل عليه ولكن أن يتذكر من كان السبب في ذلك
إلى فيض الحنان ومنبع الحب
وموفور العناية إلى من سهرت الأنام
ومن تعبت لأرتاح ومن شارفت الموت
لأقبل على الحياة أهدي ثمرة جهدي
إليك أمي الغالية
إلى من كان سببا في وجودي
إلى من تحمل الصعاب ليدلل الأسباب
إلى من لم يجحد علي بصغيرة وكبيرة حتى
أوصلني إلى ما أنا فيه
اهدي ثمرة جهدي
إليك أبي الغالي
وإلى كل الأفراد أسرة، كبيرا وصغيرا

شكر و عرفان

نحمد الله عز وجل على ما هدانا ووقفنا إليه في هذا العمل المتواضع ولمن أعاننا على انجاز هذه المذكرة، كما يسرنا أن نتقدم بكثير من الشكر والاحترام والتقدير للأستاذة المشرفة

[علاوي مسعودة] التي فسحت لنا من وقتها وتفضلت بكل أنواع النصائح ... كما نتقدم بجزيل الشكر و الاحترام إلى لجنة المناقشة الأستاذ بن منين عبد القادر و الأستاذة شاوش خولة و كل الأساتذة الذين رافقونا أثناء المشوار إلى الأستاذة الفاضلة-رحيم أم الخير- وجدير الشكر إلى
الطالبة:

-بالأعور ابتسام-

وأخيرا نشكر جميع الأساتذة في جميع الأطوار فمن علمني حرفا صرت بيه عبدا وكل الطاقم الإداري لكلية الرياضيات وعلوم المادة وجزيل الشكر
لدفعة ماستر كيمياء 2018.

4	التآكل المنتظم	الشكل (1-I)
4	التآكل بين الحبيبات	الشكل (2-I)
4	التآكل الغلفاني	الشكل (3-I)
5	التآكل الإجهادي	الشكل (4-I)
5	التآكل بالنقر	الشكل (5-I)
5	التآكل بالتعرية	الشكل (6-I)
6	التآكل الشقي	الشكل (7-I)
8	منحنى الاستقطابية	الشكل (8-I)
17	استجابة الجملة لتغير في الكمون	الشكل (1-II)
18	استجابة الجملة لتغير في التيار	الشكل (2-II)
19	في وسط مائي 25 C° لمعدن الحديد عند درجة حرارة $E = f(\text{pH})$ منحنى	الشكل (3-II)
20	TAFEL منحنى	الشكل (4-II)
22	الإثارة الجيبية لكمون المسرى	الشكل (5-II)
22	منحنى نيكويست لدارة بسيطة مكافئة لخلية الكترولوكيميائية	الشكل (6-II)
23	نموذج يبين حالة معدن متآكل	الشكل (7-II)
23	دارة بسيطة مكافئة	الشكل (8-II)
30	صورة فيتوغرافية لنبات الحميض	الشكل (1-III)
33	طريقة الصقل الميكانيكي	الشكل (1-IV)
33	طريقة الصقل اليدوي	الشكل (2-IV)
34	التركيب التجريبي لتجربة فقدان الوزن	الشكل (3-IV)
37	التركيب التجريبي لدرجة الحرارة الباردة	الشكل (4-IV)
37	التركيب التجريبي لدرجة الحرارة الساخنة	الشكل (5-IV)
49	جهاز Potentionostat- Galvanostat من نوع PGZ 301	الشكل (6-IV)
49	الالكترود المساعد	الشكل (7-IV)
49	الإلكترود المرجع	الشكل (8-IV)
50	الالكترود العمل	الشكل (9-IV)
51	منحنى الإستقطاب في غياب المثبط	الشكل (10-IV)
51	منحنى تافال في غياب المثبط	الشكل (11-IV)
51	منحنى الاستقطاب عند التركيز 1 مل	الشكل (12-IV)
51	منحنى تافال عند التركيز 1 مل	الشكل (13-IV)
51	منحنى الاستقطاب عند التركيز 5 مل	الشكل (14-IV)
51	منحنى تافال عند التركيز 5 مل	الشكل (15-IV)
52	منحنى نيكويست في غياب المثبط	الشكل (16-IV)
54	منحنى الاستقطاب في غياب المثبط	الشكل (17-IV)
54	منحنى تافال في غياب المثبط	الشكل (18-IV)

قائمة المخططات

3	مختلف أنواع التآكل	المخطط (1- I)
10	تصنيف المثبطات	المخطط (2-I)
34	خطوات تحضير المستخلصات النباتية	المخطط (1-IV)

قائمة الجداول

29	يمثل التصنيف العلمي لنبتة الحميض	الجدول(III-1)
35	تغير سرعة التآكل بدلالة الزمن في غياب المثبط	الجدول(IV-2)
35	نتائج تأثير تركيز المستخلص على تثبيط سرعة تآكل الفولاذ	الجدول(IV-3)
37	يمثل نتائج المردود بدلالة تغيرات درجة الحرارة	الجدول(IV-4)
40	-تغير سرعة التآكل بدلالة الزمن في غياب المثبط للمستخلص -أ	الجدول(IV-5)
41	- نتائج تأثير تركيز المستخلص-أ- على تثبيط سرعة تآكل الفولاذ	الجدول(IV-6)
42	-يمثل نتائج تغيرات درجة الحرارة على فعالية التثبيط للمستخلص-أ	الجدول(IV-7)
44	تغير سرعة التآكل بدلالة الزمن في غياب المثبط (المستخلص-ب-)	الجدول(IV-8)
45	تأثير تركيز المستخلص -ب- على تثبيط سرعة تآكل الفولاذ	الجدول(IV-9)
46	تأثير درجة الحرارة على فعالية التثبيط للمستخلص-ب-	الجدول(IV-10)
48	نتائج مقارنة فعالية التثبيط بين المستخلصات	الجدول(IV-11)
52	نتائج الفعالية التثبيطية لمنحنيات تافال للمستخلص (HCl)	الجدول (IV-12)
53	نتائج الممانعة لل HCl	الجدول(IV-13)
55	نتائج الفعالية التثبيطية لمنحنيات تافال للمستخلص-أ-	الجدول(IV-14)
56	نتائج الفعالية التثبيطية لطريقة الممانعة للمستخلص-أ-	الجدول(IV-15)

قائمة المنحنيات

35	تغير سرعة التآكل بدلالة الزمن في غياب المثبط	المنحنى(1-IV)
36	تغير سرعة التآكل بدلالة تركيز المثبط	المنحنى(2-IV)
36	تغير فعالية التثبيط بدلالة تركيز المثبط	المنحنى(3-IV)
38	تغير سرعة التآكل بدلالة درجة الحرارة	المنحنى(4-IV)
38	تغير فعالية التثبيط بدلالة درجة الحرارة	المنحنى(5-IV)
39	امتزاز لانغمير باستعمال طريقة فقدان الوزن	المنحنى(6-IV)
39	امتزاز تمكين باستعمال طريقة فقدان الوزن	المنحنى(7-IV)
40	تغير سرعة التآكل بدلالة الزمن في غياب المثبط للمستخلص-أ-	المنحنى(8-IV)
41	تغير سرعة التثبيط بدلالة تركيز المثبط (المستخلص-أ-)	المنحنى(9-IV)
42	تغير فعالية التثبيط بدلالة تركيز المثبط (المستخلص-أ-)	المنحنى(10-IV)
43	تغير سرعة التآكل بدلالة درجة الحرارة بتثبيط المستخلص-أ-	المنحنى(11-IV)
43	تأثير تغير درجة الحرارة على فعالية التثبيط للمستخلص-أ-	المنحنى(12-IV)
43	امتزاز لانغمير باستعمال طريقة فقدان الوزن	المنحنى(13-IV)
44	امتزاز تمكين باستعمال طريقة فقدان الوزن	المنحنى(14-IV)
45	تغير سرعة التآكل بدلالة الزمن في غياب المثبط (المستخلص-ب-)	المنحنى(15-IV)
46	تغير سرعة التثبيط بدلالة الحجم في وجود المثبط (المستخلص-ب-)	المنحنى(16-IV)
46	تغير فعالية التثبيط بدلالة تركيز المثبط (المستخلص-ب-)	المنحنى(17-IV)
47	تغير سرعة التآكل بدلالة درجة الحرارة بتثبيط المستخلص-ب-	المنحنى(18-IV)
47	تأثير تغير درجة الحرارة على فعالية التثبيط للمستخلص-ب-	المنحنى(19-IV)
48	امتزاز تمكين باستعمال طريقة فقدان الوزن	المنحنى(20-IV)
48	امتزاز تمكين باستعمال طريقة فقدان الوزن	المنحنى(21-IV)
52	منحنيات تافال لكل التراكيز	المنحنى(22-IV)
53	منحنى نيكويست لكل التراكيز	المنحنى(23-IV)
54	منحنيات تافال لتراكيز المستخلص-أ-	المنحنى(24-IV)
55	منحنى نيكويست لكل التراكيز	المنحنى(25-IV)

1	المقدمة.....
3	المراجع.....
الفصل الأول عموميات حول التآكل	
4	1-I. تمهيد.....
4	2-I. مفهوم التآكل.....
4	3-I. أنواع التآكل.....
4	1-3-I. التآكل الكيميائي.....
4	2-3-I. التآكل البكتيري(البيولوجي).....
4	3-3-I. التآكل الالكتروكيميائي.....
5	4-I. أشكال التآكل.....
5	1-4-I. التآكل المنتظم المعمم.....
5	2-4-I. التآكل الموضعي.....
7	5-I. المخاطر والخسائر الناجمة عن التآكل.....
7	6-I. أساسيات التآكل.....
7	1-6-I. جهد القطب.....
7	2-6-I. جهد القطب القياسي E^0
8	3-6-I. خلية التآكل الكهروكيميائية.....
8	4-6-I. الاستقطاب.....
8	1-4-6-I. أنواع الاستقطاب.....
9	2-4-6-I. منحنى الاستقطاب.....
9	5-6-I. شروط حدوث التآكل.....
10	7-I. العوامل المؤثرة على التآكل الالكتروكيميائي.....
10	1-7-I. تأثير الوسط.....
10	2-7-I. تأثير pH.....
10	3-7-I. تأثير الأوكسجين.....
10	4-7-I. تأثير درجة الحرارة.....
10	8-I. الحماية من التآكل.....
10	1-8-I. الحماية الالكتروكيميائية.....
11	2-8-I. الحماية باستعمال المثبطات.....
11	1-تعريف المثبطات.....
11	2-تصنيف المثبطات.....
14	المراجع.....
الفصل الثاني: الدراسة الحركية والترموديناميكية للتآكل	
16	II- طريقة فقدان الوزن.....
16	1-II. تعريفها.....
16	2-II. مبدؤها.....

17 Langmuir. 3-II ايزوتارم
17 Temkin. 4-II ايزوتارم
17 5-II محاسن طريقة فقدان الوزن
18 6-II مساوى طريقة فقدان الوزن
18 7-II الجانب الترموديناميكي والحركي لتفاعلات التآكل
18 1-7-II التوازن الاكتروكيميائي
19 2-7-II المراحل المحددة لتفاعلات التآكل
19 3-7-II الطرق الاكتروكيميائية
20 4-7-II منحنيات بوربي
21 8-II حساب سرعة التآكل
21 1-8-II قانون Tafel
23 2-8-II دراسة سرعة التآكل اعتماد على معادلته Bulter-Volmer
23 3-8-II بالطريقة الاكترو كيميائية
27 المراجع
الفصل الثالث: الدراسة النظرية للنبته	
29 1-III تعريف العائلة الرواندية
29 2-III وصف النبته
29 3-III التصنيف العلمى لنبته
31 4-III التوزيع الجغرافى
31 5-III الاستعمالات التقليديه للنبات
31 6-III المسح الكيمايى لنبات
32 المراجع
الفصل الرابع : الجانب العملي	
33 1-V طريقة فقدان الوزن
33 1-1-IV خطوات العملية المطبقة في تجربة فقدان الوزن
37 3-1 دراسة تأثير درجة الحرارة على فعالية التثبيط
39 2-1-V ايزوتارم الادمصاص
49 2-V الطريقة الاكتروكيميائية
49 1-2-V الالكترودات المستعملة
50 2-2-V الشروط العملية المطبقة
50 3-2-V نتائج دراسة فعالية التثبيط للمستخلص الحمضى HCl
52 4-2-V نتائج الفعالية التثبيطية لطريقة الممانعة (منحنيات نيكويست) لمستخلص HCl
53 5-2-V نتائج دراسة فعالية التثبيط للمستخلص المائى
54 نتائج منحنيات تافال للمستخلص-أ-
54 نتائج منحنيات الممانعة للمستخلص-أ-
60 المراجع

مقدمة

يعد التآكل من الظواهر التي تصيب المعدات المعدنية خاصة الحديدية، حيث يتسبب في تلفها بواسطة التفاعل الكيميائي أو الكهروكيميائي مع الوسط المحيط بها والذي يكون في حالة تلامس مباشر معها، و في درجات حرارة مختلفة [1-2].

و السبب الأساسي لتآكل المعادن يعود إلى منشأ أو أصل هذه المعادن، وخاصة المعادن غير الثمينة مثل الحديد والفولاذ...، فإنها لا تتواجد في الطبيعة ك معدن نقي ولكن على شكل مركبات كيميائية مثل الأكسيد و الكربونيك، والتي تدعى عادة بخامات المعادن لذا استخلاص المعادن النقية لا بد من بذل مقدار من الطاقة، وبذلك فإن المعدن النقي سوف يكون مجبرا على التواجد في حالة تختلف عن حالته الطبيعية، لذا قد يدعي إلى ترك هذه الحالة الجديدة والمفروضة عليه والعودة إلى أصله الخام، وتسمى هذه العملية بالتآكل [2].

مع التقدم السريع وتطور التقنيات الصناعية ظهرت العديد من المشاكل والمخاطر بخصوص التآكل حيث قدرت تكلفة التآكل في الدول الصناعية المتقدمة بين (3-5%) من الدخل الوطني؛ فمثلا في بريطانيا وصلت إلى 4 مليار جنيه إسترليني ، بنسبة 5% سنة 1980، فالدراسات الأولية لتكاليف التآكل بالمنشآت الصناعية و النفطية في ليبيا تقدر ب 150 مليون دولار سنويا حسب تقديرات سنة 1980، و في الولايات المتحدة بلغت 286 مليون دولار سنة 2001 [3-4]. أما في الجزائر لا توجد إحصائيات رسمية حول تقدير تكلفة التآكل.

ونظرا لتعدد واختلاف أنواع التآكل والظروف المساعدة على حدوثه استوجب إيجاد أساليب حماية فعالة للحد منه، منها استعمال المثبطات الصناعية و لأنها لا تستعمل في جميع الأنظمة التي لها علاقة بصحة الإنسان لأنها سامة و ملوثة، في الآونة الأخيرة ظهرت فكرة استعمال المستخلصات النباتية كمثبطات للتآكل نظرا لغناها بالمواد العضوية [1].

وبما أن أكثر المواد استعمالا هو الفولاذ لأنه يتآكل في معظم الأوساط لا بد من دراسته وحمايته بعدة طرق منها المثبطات الطبيعية؛ فقمنا باستخلاص نبات الحميض أو الحميضة (**Rumex vesicarius**) وذلك بإتباع طريقتين في الدراسة :

أولا: طريقة الضياع في الكتلة (الطريقة الكلاسيكية).

ثانيا: الطريقة الإلكتروكيميائية (طريقة المنحنيات).

ومن هنا تم هندسة هذا البحث على النحو التالي:

❖ الجزء النظري يحوي على ثلاث فصول عنونت كالتالي:

الفصل الأول: عموميات حول التآكل

الفصل الثاني: الطرق العملية لدراسة التآكل

الفصل الثالث: الدراسة النظرية للنبينة

❖ الجزء العلمي يحوي فصل:

الفصل الرابع: الجانب التجريبي.

المراجع باللغة العربية:

- [1] س.شحي " دراسة الفعالية التثبيطية للمستخلص الفلافونيلنبات Euphorbia guyoniana على تآكل الفولاذ في وسط حمضي"مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماجستير، جامعة ورقلة، 2009، ص 24-7.
- [2] د.قطحان خلف محمد الخزرجي، د. عبد الجواد محمد و أحمد الشريف، "التآكل، أسبابه، طرق الحماية منه" جامعة بغداد 1988، ص 21-22.
- [3] د.ع.م. بغني " أساسيات هندسة التآكل" دار الكتب الوطنية- بنغازي- ليبيا، الطبعة الأولى 2006، ص 13

المراجع باللغة اللاتينية:

- [4] G. schmitt(2009) the world corrosion organisation.

الفصل الأول

عموميات حول التآكل

I. عموميات حول التآكل

1-I. تمهيد:

يعتبر التآكل مشكلة العصر، فهو يسبب خسائر سنوية تقدر بملايين الدولارات، لذلك فهو أحد العوامل الإتلافية التي يجب علينا مواجهتها، وهو موضوع صعب التحليل بسبب المتغيرات الكثيرة التي يتضمنها [1]، فالتآكل عبارة عن انهيار المنشآت الفلزية بفعل تفاعلها مع الجو المحيط بها، وبشكل أدق فهو فقدان للخواص الفيزيائية و الكيميائية عن طريق تفاعل كيميائي يحدث على سطوح المعادن عندما تكون على صلة بالوسط الخارجي مثل المحاليل المائية و غيرها [2-3].

2-I. مفهوم التآكل:

التآكل هو انحلال أو تفكك للمعدن نتيجة تفاعل إلكتروكيميائي مع الوسط الذي يحيط به، فيؤدي إلى تلف و خسارة المعدن. كما عرفه العلماء بأنه ظاهرة معقدة درست علميا سنة 1830، في جميع التخصصات: الفيزيائية، الكيميائية، الإلكتروكيميائية و كذلك الترموديناميكية [4-5].

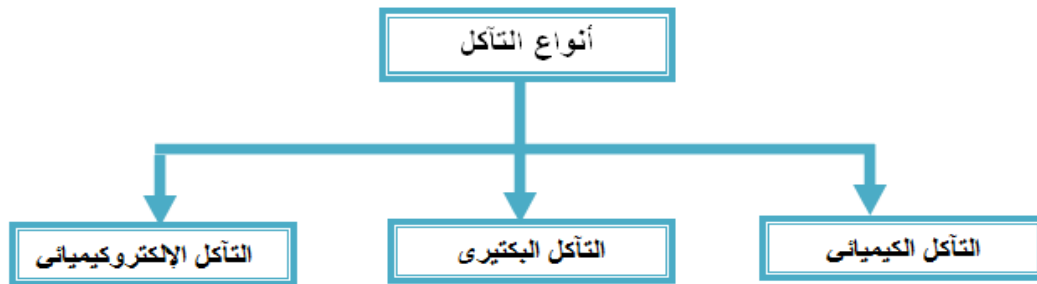
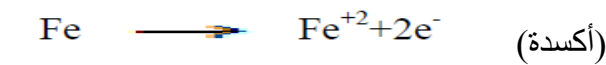
3-I. أنواع التآكل: يمكن تقسيمه إلى الأنواع التالية [2]:

1-3-I. التآكل الكيميائي: يحدث بتفاعل المعدن مع عناصر أخرى مثل الأكسجين والكلور وغيرها.



2-3-I. التآكل البكتيري (البيولوجي): يحدث نتيجة للنشاط الحيوي للكائنات الحية الدقيقة عند قيامها بوظائفها الحيوية حيث تفرز نواتج مثل كبريتيد الهيدروجين الذي يسبب التآكل، كما أن تراكم البكتيريا ينشط التآكل أثناء غياب الأكسجين في الوسط.

3-3-I. التآكل الإلكتروكيميائي: يتطلب وجود معدن في محلول الكتروليتي حيث تحدث فيه أكسد للمعدن وإرجاع للإلكتروليت مثال:



المخطط (1-I): مختلف أنواع التآكل

I-4. أشكال التآكل:

I-4-1. التآكل المنتظم (المعمم): تكون فيه سرعة التآكل ثابتة في جميع نقاط السطح ، و هو الأكثر شيوعا أين يحدث تفاعل كيميائي أو الكترولوكيميائي بانتظام على سطح المعدن كله [4][6].



الشكل (I-1): التآكل المنتظم

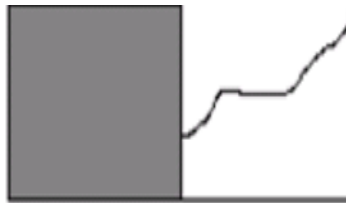
I-4-2. التآكل الموضعي: هو عكس التآكل المنتظم (المعمم) إذ يصيب مناطق محددة من السطح وله عدة أنواع [6]:

أ - التآكل بين الحبيبات: يحدث تحت ظروف معينة، كما ينتج بسبب تواجد شوائب عند حدود الحبيبة أو حدوث تغيرات في أحد مكونات عناصر السبيكة [2].



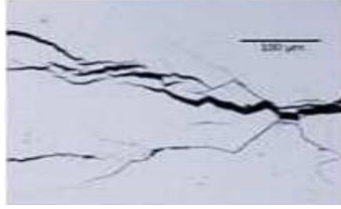
الشكل (I-2): التآكل بين الحبيبات

ب - التآكل الغلفاني: يحدث نتيجة تشكل بطارية الكترولوكيميائية بين معدنين مختلفين متصلين كهربائياً، في محلول أكال (توفر جميع العوامل المسببة للتآكل) يؤدي إلى إتلاف المعدن الأقل مقاومة [2].



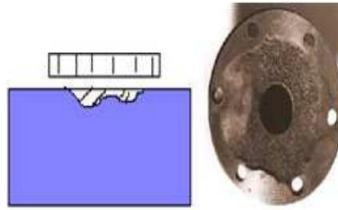
الشكل (I-3): التآكل الغلفاني

ج - التآكل الإجهادي: يحصل بسبب وجود إجهاد على الجزء المتآكل أو الموجود في وسط التآكل حيث تتكون شقوق على سطح المعدن تكبر مع الوقت بسبب إستمرار الإجهاد على سطح المعدن، ينتج في أغلب الأحيان بفعل التلحيم [2] [7].



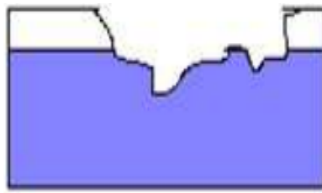
الشكل (4-I): التآكل الإجهادي

د - التآكل بالنقر(بالثقب): هو تآكل غير منتظم، حيث يؤدي تواجد الأيونات و الكاتيونات إلى إحداث ثقب متفاوتة العمق، يمكن أن تستغرق وقت لتظهر على السطح و في بعض الأحيان تخترق المعدن بسرعة [1][7].



الشكل (5-I): التآكل بالنقر

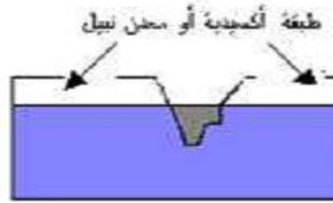
هـ - التآكل بالتعرية: هو الزيادة في معدل التآكل النسبي بين الوسط التآكلي و سطح المعدن و من أهم الأوساط التآكلية التي تسبب التآكل بالتعرية هي: المحاليل المذابة، أو المواد العضوية، أو المعادن المنصهرة [8][9].



الشكل (6-I): التآكل بالتعرية

و - التآكل الشقي (التجويفي): يحدث على سطح المعادن في المنطقة الضيقة التي يتعذر وصول الأكسجين إليها أو يصل بكميات ضئيلة جدا و يشكل بذلك أنودات، في حين تكون الكاتودات هي باقي

السطح المحيط بها والتي يتوفر فيها الأكسجين، ينتج هذا التآكل بتواجد شقوق تسمح بدخول السوائل و وصول الأكسجين بين الجزيئات ما يؤدي إلى تكون خلية غلفانية [1][7].



الشكل (I-7): التآكل الشقي

I-5. المخاطر و الخسائر الناجمة عن التآكل:

بما أن معظم المعادن المستخدمة في الصناعة وفي وسائل النقل معرضة للتآكل ومؤدية إلى مخاطر متفاوتة تمس مختلف المجالات نذكر منها:

✓ الناحية البيئية:

- تسرب المنتجات من الوحدات المتآكلة يؤدي إلى تلوث البيئة وتعرض صحة الإنسان للخطر.
- يؤدي الانهيار المفاجئ للوحدات الصناعية والمنشآت إلى الحرائق ووقوع انفجارات وإطلاق الأبخرة والمواد السامة مما يؤدي إلى الوفيات.

✓ الناحية الاقتصادية:

- كلفة المادة المتآكلة وتكاليف الصيانة.
- تعرض الوحدات المجاورة للدمار نتيجة انهيار الوحدات المتآكلة.
- الخسائر الناتجة عن توقف الإنتاج أثناء الصيانة [3].

I-6. أساسيات التآكل:

I-6.1. جهد القطب: الجهد الناشئ عند غمر معدن ما في محلول مائي بسبب تأينه أي ذوبانه على سطح الفلز ينتج جهد كهروكيميائي يعرف بجهد القطب، وهو خاصية تتغير مع تغير المعدن، و مع تركيز أيوناته في المحلول، و درجة الحرارة. إذا المقصود بالقطب هو المعدن المتآكل.

I-6-2. جهد القطب القياسي E° :

تعرف قيمة جهد القطب القياسي E° لمعدن ما عندما يكون تركيز أيوناته في المحلول يساوي 1 مغ أيون/لتر، عند $25^\circ C$ ، و تعطي القيمة دلالة على القوة الدافعة لتحويل المعدن من حالة متعادلة إلى حالة متأينة، حيث يمكن حساب مقدار التغير في الطاقة الحرة المصاحب لتفاعل التآكل كما يلي:

$$\Delta G^\circ = - n F E^\circ$$

حيث:

ΔG° : الطاقة الحرة

n : عدد الإلكترونات المتبادلة في التفاعل

F : ثابت فراداي

E° : فرق جهد الخلية

وتعطي القيمة E° إشارة نشاط المعدن وتكون المعادن النشيطة سالبة القيمة بالنسبة للجهد القياسي لقطب الهيدروجين، وتكون E° موجبة القيمة للمعادن غير النشيطة، وتزداد الفلزات خمولا في الاتجاه الموجب [7].

I-3-6. خلية التآكل الكهروكيميائية: هي العوامل الواجب توفرها لحصول التآكل، لكي يتم التآكل في

الأوساط الرطبة أو المائية لابد من:

- 1- **المصعد:** وهو المعدن الذي يتعرض للتآكل وهي عملية أكسدة تتحرر فيها الإلكترونات.
- 2- **المهبط:** هو الجزء من المعدن الذي يستقبل الإلكترونات الناتجة من المصعد ويستهلكها خلال التفاعل.
- 3- **الوسط:** هو المحلول الذي يتم فيه التآكل حيث تنتقل فيه إلكترونات المعدن والأيونات المتكونة.
- 4 - **وصلة كهربائية:** يتم وصل المصعد بالمهبط باستخدام سلك من مادة موصلة لكي تكتمل الدائرة الكهربائية لكون المصعد والمهبط منفصلين [7].

I-4-6. الاستقطاب:

الفرق في الجهد بين القطبين الموجب والسالب في أي خلية هو القوة الدافعة الكهربائية للخلية ويلاحظ بعد فترة من مرور التيار الكهربائي أن الفرق في الجهد بين القطبين يأخذ في التناقص إلى أن يتساوى جهدا القطبين، هذه الظاهرة تسمى بالاستقطاب [3].

I-4-6-1. أنواع الاستقطاب:

- 1- **الاستقطاب التنشيطي:** إن بطئ انتقال الشحنة إلى القطب، و بطئ تراكم ذرات الغاز لتكوين الجزيئات التي تبتعد عن سطح القطب، يؤدي إلى حدوث ظاهرة استقطاب تنشيطي [10].
- 2- **الاستقطاب التركيبي:** هذا الاستقطاب ينتج عند حدوث فرق في التركيز للأيونات المشتركة في العملية الكهروكيميائية عند سطح الفلز و الوسط الكتروليتي [3].

I-6-4-2. منحني الاستقطاب: تمتاز التفاعلات الكهروكيميائية بأنها تفاعلات تنشأ فيها تبادلات للإلكترونات، والذي ينتج عن هذا التبادل تيار كهربائي. وكذا لا ننسى دور الكيمياء الحركية التي من خلالها نحدد سرعة التفاعل الالكتروكيميائي.
من قانون فراداي:

$$V = \frac{I}{F \cdot nA}$$

V: سرعة التفاعل

n: عدد الالكترونات

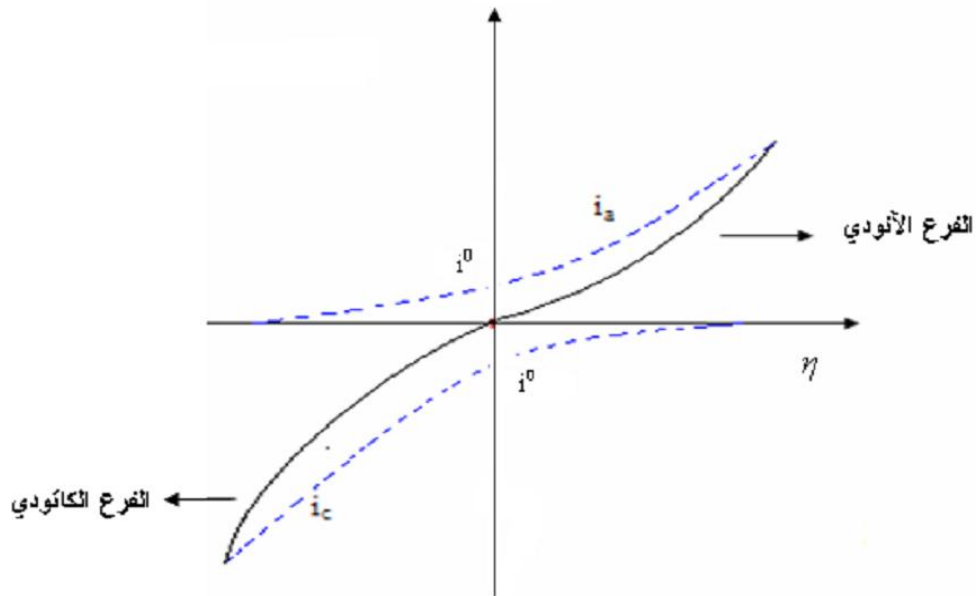
I: شدة التيار

F: ثابت فراداي

$$F = I / A$$

يمثل المقدار **i** بكثافة التيار $V = i/nF$

كثافة التيار مرتبطة بكمون الالكترود، إذ يمكن تتبع سرعة التفاعل الكهروكيميائي بواسطة دراسة تغير كثافة التيار بدلالة الكمون، ويمكن تمثيل منحنيات الاستقطابية $i = f(E)$ ، $E = f(i)$ [10].



الشكل (8-I): منحني الاستقطابية

I-6-5. شروط حدوث التآكل:

يجب أن يكون جهد الاتزان الكاثودي أكبر من جهد الاتزان الأنودي $E_c > E_a$ ، أما في حالة العكس لا يحدث تآكل [1][10].

I-7. العوامل المؤثرة على التآكل الإلكتروليتي:

يتأثر التآكل بعدة عوامل تتمثل في ما يلي [1][10]:

I-7-1. الوسط: يعتبر العنصر الأهم والأساسي لعملية التآكل التي ترتبط ارتباطاً وثيقاً بخصائص المعدن و طبيعة الوسط.

I-7-2. تأثير pH : يؤثر الـ pH كما يلي:

عندما يكون الوسط حامضياً ($pH < 4$) فإن سرعة التآكل ترتفع نظراً لتحرير غاز الهيدروجين (H_2) الناتج من تحلل أكسيد الحديد ($Fe(OH)$ ، أما عندما يكون الوسط قاعدياً ($pH > 10$) فإن سرعة التآكل تنخفض، لأن معدن الحديد يصبح أقل تأثراً بالأكسجين، أما في المجال ($4 < pH < 10$) فإن السرعة لا تتعلق بـ pH الوسط.

I-7-3. تأثير الأوكسجين: يؤثر بطريقتين:

1- يكون منشطاً ومحفزاً لعملية التآكل إذا بلغت نسبته المنحلة في الأوساط المائية (15-18 مغ/ل).
2- يكون مثبطاً للتآكل إذ زادت نسبته المنحلة في الأوساط المائية عن (15-18 مغ/ل)، وإذا وصلت نسبة الأوكسجين المنحلة 35 مغ/ل فقد ينعدم التآكل.

I-7-4. تأثير درجة الحرارة: كلما زادت درجة الحرارة تزداد سرعة التآكل إلا في بعض الحالات النادرة أين يكون العكس كحالة حذف الأوكسجين الذائب في المحلول، والتي تتعلق بخلائط النحاس والأكسدة في درجات حرارة عالية لفولاذ غير مؤكسد.

I-8. الحماية من التآكل:**I-8-1. الحماية الإلكتروليتية:**

تشمل الحماية الكاثودية أو الأنودية حسب طبيعة المعدن وشروط التآكل، يستخدم هذا النوع من الحماية في الصناعة، وذلك بإزاحة جهد القطب في الاتجاه الموجب أو السالب [1].

✓ **الحماية الكاثودية (المصعدية):** تستخدم هذه الحماية لمنع التآكل داخل الوسط الإلكتروليتي، حيث

تعمل على تحويل الأقطاب المهبطية إلى أقطاب مصعدية فيعاد المعدن إلى المنطقة المانعة ضد التآكل

و يكون التآكل مستحيلاً [1][10].

✓ الحماية الأنودية (المهبطية): تطبق هذه الطريقة على المعادن المقاومة للصدأ (لا تتأكسد)، حيث يتم تحويلها إلى أقطاب موجبة وهذا بإزاحة فرق جهدها إلى منطقة الخمولية [10].

I-2-8. الحماية باستعمال المثبطات:

1-تعريف المثبط: هو مركب كيميائي يضاف إلى الوسط بتراكيز صغيرة من رتبة ال ppm (جزء من المليون) [1][6][10]، فيؤدي إلى إعاقة تفاعلات التآكل و ذلك بخفض سرعتها، تعطى علاقة مردود التثبيط في هذه الحالة كما يلي:

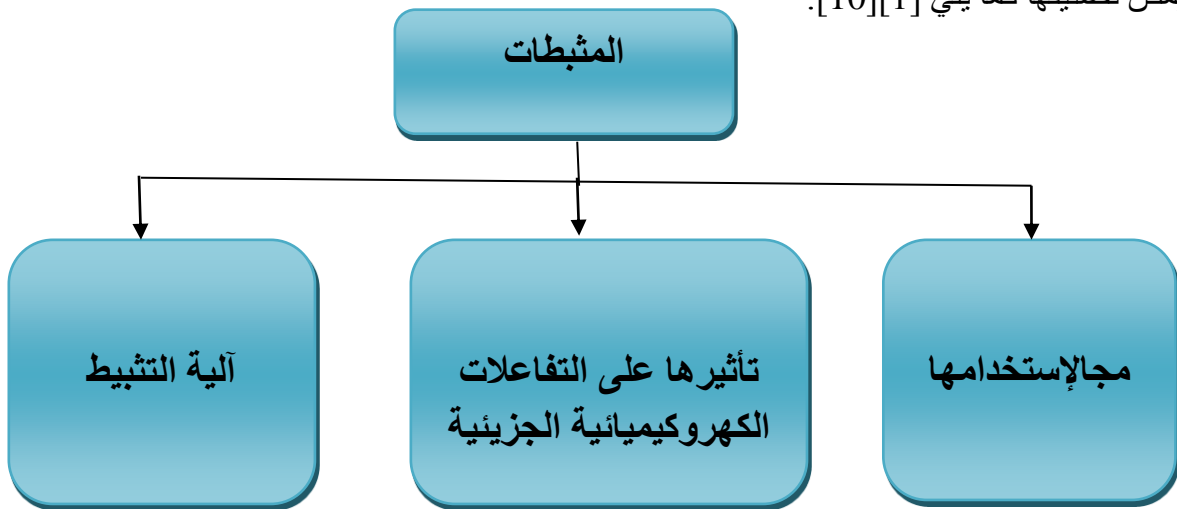
$$R \% = [(V_0 - V) / V_0] \times 100$$

حيث:

V_0 : سرعة التآكل في غياب المثبط. / V : سرعة التآكل في وجود المثبط.

2- تصنيف المثبطات:

يمكن تصنيفها كما يلي [1][10]:



المخطط (2-1): تصنيف المثبطات

✓ حسب وسط استعمالها:

يتم استعمال المثبطات حسب نوع الوسط كالتالي [2][11]:

- الأوساط المعتدلة: تضاف عادة إلى الماء المستعمل في دارات التبريد لمنع تأثير الماء وبعض الشوارد المنحلة فيه، حسب التركيب مثبطات عضوية ومثبطات معدنية.

- الأوساط الحامضية: في الغالب هي مركبات عضوية تحمل ذرات مغايرة كالأزوت والكبريت تضاف إلى الوسط الحمضي لوقاية الفولاذ من التآكل.
- الأوساط الغازية: تستخدم من أجل حماية القطع الإلكترونية أثناء نقلها أو تخزينها، لحمايتها من التآكل الذي تسببه الرطوبة.

✓ تأثيرها على التفاعلات الكهروكيميائية الجزئية:

يمكن تمييز ثلاثة حالات من المثبطات:

- **المثبطات الأنودية (المصعدية):** هي مركبات تؤدي إلى تغطية المناطق المصعدية في المعدن و ذلك بإتحادها معشوارد الحديد الثنائي Fe^{+2} لتشكل رواسب تؤدي إلى سد المناطق المتآكلة، عند إضافته إلى الوسط الأكال فإنه يخفض سرعة التفاعل الأنودي و ذلك بتخفيضه لكثافة التيار الأنودي ، و تزيح كمون التآكل إلى الاتجاه الموجب [1][6][10].
- **المثبطات الكاتودية (المهبطية):** هي مركباتتؤدي إضافتها إلى تغطية المناطق المهبطية من المعدن بامتزازها على هاته المناطق، أما الجزء الهيدروكربوني يشكل الطبقة الواقية للمنطقة المهبطية تؤدي إلى تخفيض شدة التيار الكاتودي، و تزيح كمون التآكل إلى الاتجاه السالب [1][6][10].
- **المثبطات المختلطة:** تعمل على تخفيض كثافة التيار للتفاعلين المصعدي و المهبطي معا مع تغيير طفيف في كمون التآكل [1][2][6][10].

✓ حسب آلية التفاعل:

أ - بالامتزاز: في هذا النوع تكون المثبطات عبارة عن مركبات عضوية تضاف إلى الوسط التآكلي، فتمتاز على سطح المعدن المعرض للتآكل فتمنعه من التفاعل مع الوسط المحيط به. و يكون الإمتزاز وفق نوعين [1][10]:

✓ **الامتزاز الفيزيائي:** تتشكل قوى تربط بين المعدن والمثبط تكون هذه القوى من نوع فاندر فالس، وهو ظاهرة تلقائية ناشرة للحرارة [12][13].

✓ **الامتزاز الكيميائي:** في هذه الحالة يتم تشكيل رابطة تكافؤية بين المعدن والمثبط، وهذا النوع من الامتزاز غير عكوس [12].

ب - بالخمولية: في هذه الحالة المثبطاتهي مركبات تتفاعل مع سطح المعدن مكونة أكاسيد خاملة كيميائيا اتجاه الوسط الفعال [1][13].

ج - بالترسيب: يتم تشكيل رواسب تتوضع على سطح المعدن و تكون رواسب لأملاح معدنية أو معقدات عضوية قليلة الذوبان في الوسط الأكال [1][13].

د - بإزالة العنصر الأكال: تتم بإزالة العامل المساعد على التآكل في الوسط، و ذلك بالتفاعل الكيميائي مع هذا العامل أو بامتصاصه، من أهم أنواع هذه المثبطات كبريتيد الصوديوم [1][13]، والمستخلصات النباتية كمثبطات للتآكل.

لقد أثبتت العديد من الأبحاث والدراسات الفعالية التثبيطية لهذه المستخلصات في الأوساط الحمضية، من بينها دراسات أجريت على مستوى جامعة ورقلة والتي تتكون من مركبات عضوية ويرجع ذلك إلى:

- احتوائها على ذرات مغايرة مثل: O،S،N

- خصائصها الفيز وكيميائية.

- وجود روابط π ترافق الحلقة العطرية.

المراجع باللغة العربية:

- [1] د. قحطان خلف محمد الخزرجي، د. عبد الجواد محمد وأحمد الشريف، "التآكل، أسبابه، طرق الحماية منه" جامعة بغداد 1988، ص 21-22.
- [2] د. إبراهيم سالم المنصور " هندسة لتآكل والطرق الفنية في التصدي له " دار الراتب الجامعية"، بيروت 1991، ص 230.
- [3] س.كودية "دراسة الفعالية التثبيطية لبعض المركبات الحلقية الكبريتية في وسط حمضي" مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، 2012، ص 4-14 .
- [6] ع.يكوشة،"دراسة فعالية التثبيط لبعض المركبات العضوية الكبريتية و الأزوتية " مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، 2008، ص 12-22.
- [7] "كتاب علم المواد التطبيقي و التآكل "-الوحدة4- أشكال التآكل، ص39-50"
- [9] ح. دندوقي، "دراسة الميتابوليزم الفلافونويدلنبات *Viscose Inula* "، مذكرة ماجستير في الكيمياء العضوية، جامعة قسنطينة، 1989، ص 12-34.
- [10] ن.التجاني يحي، "دراسة فعالية بعض النباتات الصحراوية كمثبط لتآكل في أوساط مائية " مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، 2007، ص 20-39.
- [11] أ.محمد احمد خليل "التآكل وتكنولوجيا المياه في حقول البترول و الغاز". دار الكتب العلمية للنشر و التوزيع. 2006.

المراجع باللغة اللاتينية:

- [4] j. j. Lamoureux, < précis de corrosion.> édition Beau- chemin
[7]
1994; p23
- [5] [8] - C. Rochaix .< Electrochimie - thermodynamique.
Cinétique>. Ed. Nathan.1996 .p180
- [8] -K.Dehak .< Extraction et analyse des flavonoides contenus

dans la Plante Retama ; Rtam de la Région d'Ouargla>.

Mémoire de magister dans la chimie organique université
d'Ouargla. Mars 2001.p (22-25).

- [12] C.VARGEL.CORROSION D,ALUMINIUM. Édition
.Dunod, paris, (1999) P 65-171

الفصل الثاني

الدراسة الحركية و الترموديناميكية للتآكل

II. طريقة فقدان الوزن:

II-1. تعريفها: تعد طريقة فقدان الوزن طريقة قديمة وهي الأكثر شيوعا كما تعتبر إحدى اختبارات لقياس أو لتحديد معدل التآكل [1].

II-2. مبدؤها: تعتمد هذه الطريقة على تغير الوزن، حيث يتم أخذ أبعاد العينة و وزنها قبل وبعد الغمس في المحلول الالكتروليتي [2]، وذلك بعد صقلها جيدا باستعمال الأوراق الزجاجية، والفرق في الوزن هو ما يعبر عن الوزن المفقود بسبب التآكل [3].
القوانين الرياضية:

-تحسب سرعة التآكل بطريقة النقص في الوزن بالعلاقة التالية [2]:

$$V = \frac{\Delta m}{S.t} \left(\frac{mg}{cm^2.h} \right)$$

$$\Delta m = m_1 - m_2 \text{ (mg)}$$

$$S = 2(LD + LH + DH) \text{ (cm}^2\text{)}$$

L: طول، D: العرض، H: الارتفاع

m₁ : كتلة الفولاذ قبل الغمس، m₂ : كتلة الفولاذ بعد الغمس

t: زمن الغمس ويمكن أن يكون بالثانية (s) أو الدقيقة (min) أو الساعة (h) أو السنة (an)

S: المساحة الكلية للعينة وحدتها (cm²)

Δm: تغير في الكتلة قبل وبعد الغمس وتأخذ ب (g)

حساب المردود R% = (v₀ - v/v₀) × 100

حيث: V₀: سرعة التآكل بدون مثبت

V: سرعة التآكل بالمثبت

R%: معدل الفاعلية التثبيطية

يتم التحويل من cm².min /g إلى mm/an بالعلاقة التالية:

$$V(\text{mm/an}) = K.V(\text{g/cm}^2.\text{mn})$$

حيث K هو ثابت التحويل [1] [4]:

$$K=673846.1538$$

3-II. ايزوتارم Langmuir: أول استعمال لنظرية لانغموير كان في وصف امتزاز جزيئات الغاز على سطح المعدن ، لكن هذا النموذج اوجد نجاحات تطبيقية عديدة في طرق الامتزاز، وتعطى المعادلة كالتالي [6]:

$$\begin{aligned} q &= R \times 100 \\ q / 1 - q &= kc \\ c / q &= 1 / K - a \cdot c \end{aligned}$$

حيث:

q_e : كمية المادة الممتزة / c_e : التركيز عند التوازن / k_L : ثابت .

4-II. ايزوتارم Temkin:

يعطى بالعلاقة الخطية التالية:

$$\log\left(\frac{\theta}{c}\right) = \log k - g \cdot \theta$$

θ : تغطية السطح و يمثل R / C: التركيز / K: ثابت التوازن

وتتعلق فعالية التثبيت بطريقة وطبيعة امتزاز المثبط على سطح المعدن، والتي تتمثل أساسا في عدة عوامل من بينها المثبط على سطح المعدن، و حجم الجزيء المثبط، حرارة الهدرجة، نوع تداخل الجزيء مع المعدن والمعدن المشكل، عدد مواقع الامتزاز، بحيث امتزاز هذه المثبطات العضوية يمنع ذوبان أو إرجاع المعدن [1].

5-II. محاسن طريقة فقدان الوزن:

- (1) سهولة إجرائها.
- (2) خلوها من التعقيدات.
- (3) لا تتطلب أجهزة خاصة [1].

II-6. مساوي طريقة فقدان الوزن:

من مساوئها لا تصلح لقياس معدل التآكل لجميع الفلزات سيما تلك التي تتعرض للتآكل عن طريق تكوين الثغرات أو الفجوات ذلك لأن مساحة انتقال الكتلة في هذه الحالة تكون مستمرة التغير إضافة إلى أن هذه الثغرات قد تكون عميقة إلى القدر الذي يسمح لها باحتواء قدر من الالكتروليت، مما يؤثر على دقة النتائج [1].

II -7. الجانب الترموديناميكي و الحركي لتفاعلات التآكل:**II-7-1. التوازن الإلكتروكيميائي:**

لكي يكون التفاعل ممكنا من الناحية الترموديناميكية يجب أن يكون التغير في مقدار الطاقة الحرة سالبا؛ يمكن التعبير عنه وفق العلاقة التالية:

$$\Delta G = -nFE$$

حيث:

n: هو عدد الإلكترونات المتبادلة أثناء التفاعل الكهروكيميائي.

F: ثابت فراداي (F=96485 C).

E: جهد الخلية.

لكون الطاقة الحرة سالبة فإن من شروط حدوث التفاعل أن يكون جهد الخلية **E** موجب و في النظام الإلكتروكيميائي، حيث تعبر الإلكترونات المتحررة من الأنود إلى الكاتود خلال تفاعل الأكسدة من أجل المشاركة في تفاعلات الإرجاع، و بذلك يتم تقديم عمل يسمى بالعمل الكهربائي و الذي يرمز له ب **We** و يعطى وفق العلاقة التالية:

$$We = - n.F .E_{rev}$$

حيث:

E_{rev}: الكمون العكوس لتفاعل الأكسدة و الإرجاع [5][6].

II-7-2. المراحل المحددة لتفاعلات التآكل:

في أغلب حالات التآكل، يكون التفاعل الأنودي عبارة عن أكسدة المعدن إلى أيوناته وفقا للمعادلة التالية [1]



- هناك العديد من التفاعلات الأنودية تحدث أثناء تآكل المعدن، بصفة أنية و يمكن التنبؤ بها؛
و عليه يمكن مراقبة تفاعل التآكل من خلال ثلاث حركيات تفاعلية من الناحية الحركية و هي:
- خصائص الشريط الحامي.
- التآكل يراقب من خلال سرعة انتقال المادة المؤكسدة أو النواتج.
- حركية تفاعلات الانتقال الأنودي والكاثودي على السطح الفاصل بين المعدن والإلكتروليت.
إذا فالتآكل يلاحظ بطريقة أنودية [5][7].

II-7-3. الطرق الالكتروكيميائية:

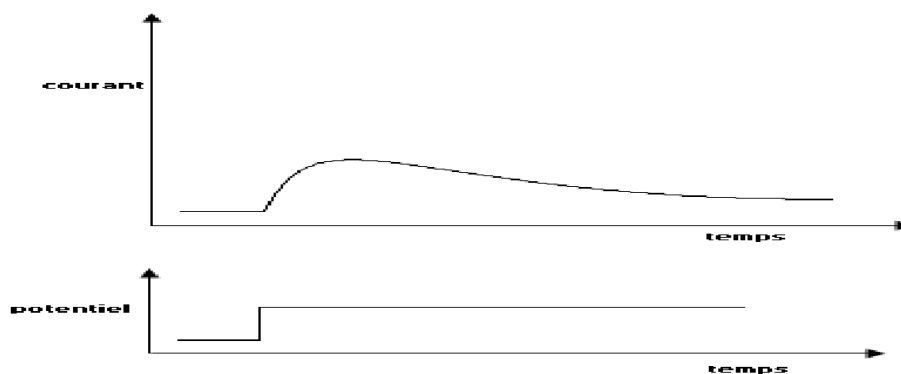
يؤثر على الجملة الالكتروكيميائية بمؤثر خارجي و هو عبارة عن إشارة (Signal) ذات طابع فيزيائي e (t) مثل: إشارة كهربائية ، ضوئية ، حرارية، كيميائية، مغناطيسية ثم نقوم بتسجيل استجابة الجملة S (t) لهذا التأثير [4].



غالبا ما تكون إشارة الدخول كهربائية، إما بإحداثيات تغير في الكمون E (t) أو تغير في التيار I (t) ثم تقاس الاستجابة الحاصلة والتي هي على الترتيب تغير في التيار أو في الكمون؛ على حسب كون إشارة الدخول e (t) ثابتة خلال الزمن أو متغيرة فإن الطرق الالكتروكيميائية تقسم إلى نوعين [4]:

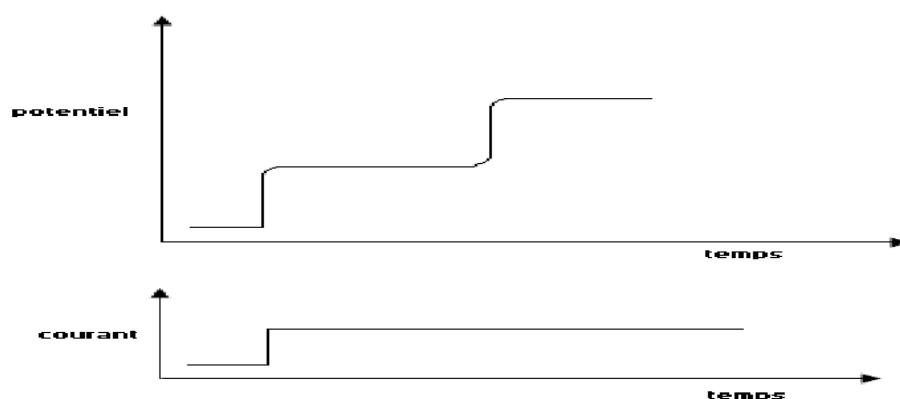
1- الطرق الالكتروكيميائية المستقرة: تشمل نوعان من الطرق:

الطريقة الأولى: حيث يفرض على الجملة كمنون ثابت ثم نقوم بقياس تغيرات التيار الحاصلة خلال الزمن.



الشكل (1-II) : استجابة الجملة لتغير في الكمون

تفيد هذه الطريقة في دراسة طرق نقل المادة داخل المحلول، أو لدراسة تكون طبقة خمولية.
2- الطريقة الثانية: حيث يفرض على الجملة تيار ثابت ثم نقيس تغيرات الكمون خلال الزمن.



الشكل (2-II) : استجابة الجملة لتغير في التيار

4-7-II. منحنيات بوربي:

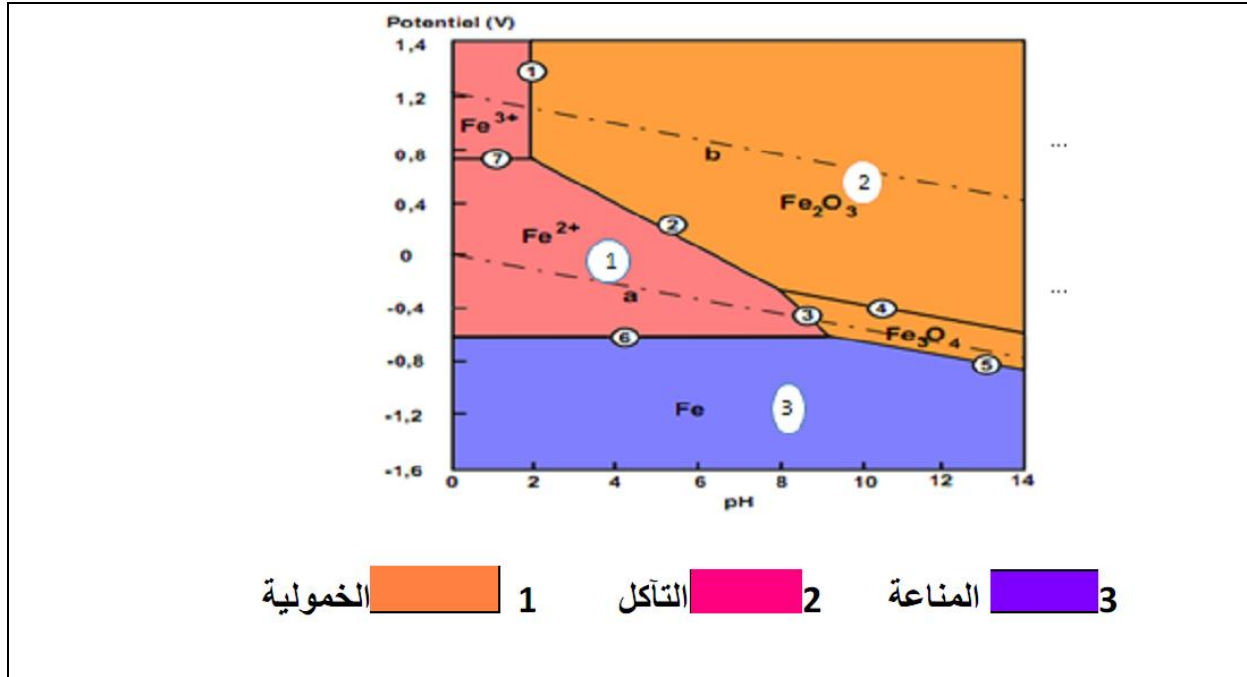
تختص هذه المنحنيات بدراسة التوازنات الكهروكيميائية للمحاليل المائية ، حيث توضح الحدود الترموديناميكية لاستقرار المعدن مقارنة مع ايوناته في الوسط و مع نواتج التفاعل استنادا إلى قيم ال pH و الجهد [5].

حيث يمكن لمخطط بوربي أن يعطينا تصور لما يحدث بين المعدن و الوسط الأكال؛ و قد تم إنشاء هذا المنحنى عند درجة الحرارة 25°C من أجل قيم مختلفة ل pH المقاس على سطح العينة. من خلال الشكل (3-II) نلاحظ ثلاث مناطق وهي:

✓ منطقة التآكل: وهي المنطقة التي يتفكك فيها الحديد إلى شوارد Fe^{2+} , Fe^{3+} وتكون عند الحديد إبتداءا من $E = -0.44$ V [1][8].

✓ منطقة الخمولية: في هذه المنطقة تتشكل طبقة واقية من الأكسيد (Fe_2O_3) تقوم بحماية المعدن من التآكل في وجود الأكسجين بتركيز عالية للحد من التآكل [5][1][10].

✓ منطقة الامتناع: في هذه المنطقة لا يحدث أي تفاعل بين المعدن والوسط المحيط [10].



شكل(II-3): منحنى $E = f(pH)$ لمعدن الحديد عند درجة حرارة $25\text{ }^\circ\text{C}$ في وسط مائي

8-II - حساب سرعة التآكل [5][10]:

1-8-II- قانون TAFEL: وضع العالم Tafel معاملين أنودي و كاتودي هما:

$$\beta_a = RT / a \cdot n \cdot f \quad \text{- معامل Tafel الأنودي:}$$

$$\beta_c = RT / (1 - a) n \cdot f \quad \text{- معامل Tafel الكاتودي:}$$

بتعويض هذه المعاملات في معادلة Butler – volmer مع اعتبار أن تركيز المتفاعلات و النواتج متساوي، تكتب المعادلة من الشكل :

$$i = i_0 \exp (\eta / \beta_a) - i_0 \exp (\eta / \beta_c)$$

η : فوق الجهد.

حيث:

$$\eta = E - E_{rev}$$

$$\beta_a = dE / d \ln i_a$$

$$\beta_c = dE / d \ln i_c$$

يمثل منحنى تفاعل تغير اللوغاريتم العشري لكثافة التيار بدلالة الكمون أو فرق الجهد و يقسم الى جانب أنودي و جانب كاتودي.

- الجانب الأنودي لمنحنى تفاعل $\eta/\beta_a > 1$:

بإهمال الجانب الكاتودي تكتب عبارة التيار من الشكل :

$$i = i_a = i_0 \exp (\beta_a)$$

بإدخال اللوغاريتم على العبارة و بوضع :

$$a_a = -2.303 B_a \text{ Log } i_0$$

$$b_a = -2.303 B_a$$

نجد عبارة مستقيم تفاعل الأنودي :

$$\eta = a_a + b_a \text{ Log } i$$

a_a, b_a : ثوابت تفاعل الأنودية .

- الجانب الكاتودي لمنحنى تفاعل $\eta/\beta_c < -1$:

بإهمال الجانب الأنودي تكتب عبارة كثافة التيار كما يلي :

$$i = i_c = - i_0 \exp (-\eta/\beta_c)$$

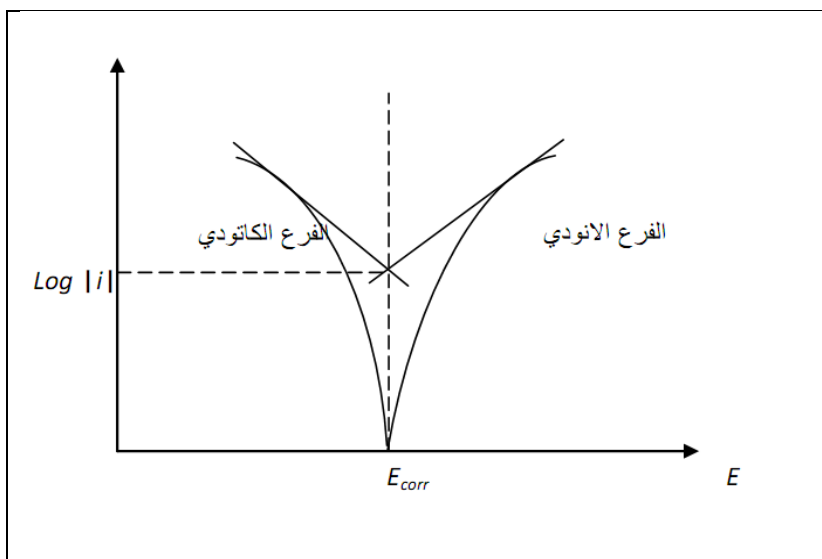
بإدخال اللوغاريتم على العبارة و بوضع :

$$a_c = -2.303 B_c \text{ Log } i_0$$

$$b_c = -2.303 B_c$$

نجد عبارة المستقيم الكاتودي :

$$-\eta = a_c + b_c \log | i |$$



الشكل (4-II): منحني TAFEL

2-8-II. دراسة سرعة التآكل اعتمادا على معادلة Butler - Volmer:

تهدف معادلة Butler-Volmer الى ايجاد علاقة بين كثافة التيار i المار في الخلية و الكمون E من خلال التفاعل الالكتروكيميائي الذي يسمح بالانتقال الكتروني (الكترود- محلول) [5][11].

3-8-II. بالطريقة الالكتروكيميائية:

أ-منحنى الاستقطابية: سرعة تفاعل الالكترود تتعلق بالكمون، بالإضافة إلى هذا فإنها تتغير مع كثافة التيار حسب قانون فارادي؛ هذه التغيرات تعطي منحنى $E = f(i)$ أو $i = f(E)$ [10][12]، و يعطى منحنى الاستقطابية في الشكل الموالي :

- عند المبدأ $i = 0$ أي أن $i_a = -i_c = i^0$ فعند التوازن لا يمر تيار في المسرى و بالتالي لا يعاني أي استقطاب [10].

ب-مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية:

هي واحدة من الطرق الالكتروكيميائية المتغيرة و هي الطريقة الأكثر استعمالا لدراسة التآكل، و آليات التفاعل، و تشكل الطبقات على المساري و قياس سرعة التفاعل المنظم [1][10].
تمثل الطريقة في قياس استجابة المسرى لتغيير جيبي في كمونه و ذلك بالتغيير في قيمة التواتر (f) يعطى بالعلاقة:

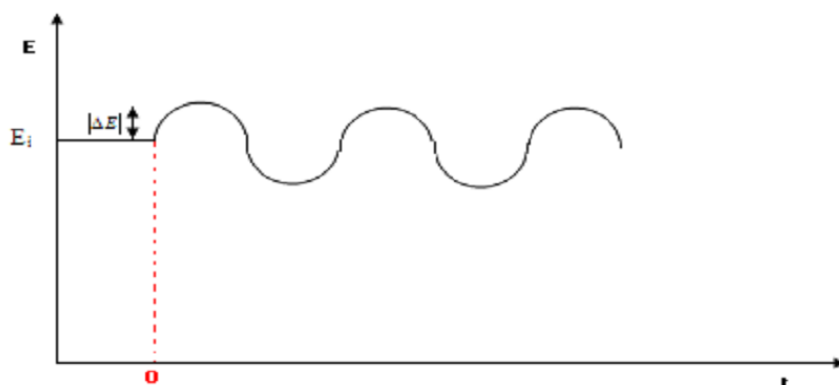
$$\Delta E = |\Delta E| \sin 2 \pi f t$$

$$|\Delta E| : \text{سعة التغيير و قيمتها ضعيفة لا تتجاوز } 10\text{mV}$$

هذا التغيير يحدثه على كمون المسرى الابتدائي E_i سواء كان مصعدا أو مهبطا في خلية تحليل كهربائي أو في بطارية كهربائية.

استجابة المسرى للتغيير في الكمون تكون على شكل تغير جيبي في التيار عبارته:

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(2\pi ft - \phi)$$



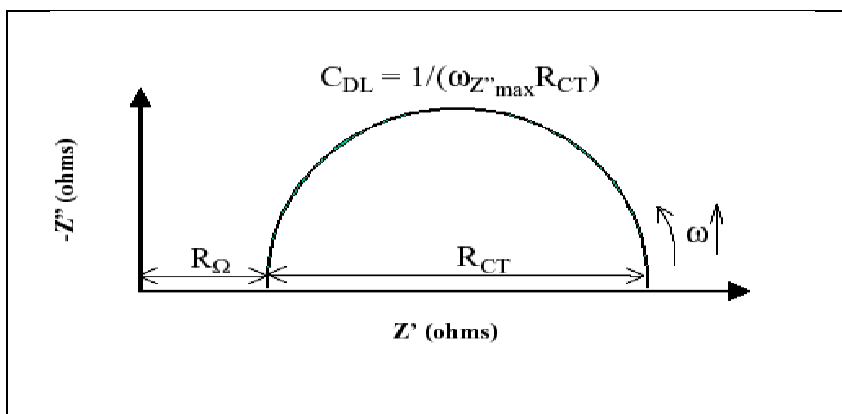
الشكل(II-5): الإثارة الجيبية لكمون المسرى [1][10]

نتيجة لذلك تنشأ داخل الجملة ممانعة Z تعطى بالعلاقة: $Z = \Delta E / \Delta I$

بتغيير قيم التواتر f بواسطة مولد الإشارات نحصل في كل مرة على قيمة للممانعة Z التي تكتب على

شكل عدد مركب بشقيه الحقيقي Z_{Re} و التخيلي Z_{im} : $Z = Z_{Re} + iZ_{im}$

- مجموع قيم الممانعة المتحصل عليها ترسم في المعلم المركب و ندعو المنحنى الناتج بمنحنى نيكويست .



الشكل (II-6): منحني نيكويست لدارة بسيطة مكافئة لخلية الكتروليمائية

❖ مصطلحات مفتاحية لفهم طريقة الممانعة الالكتروليمائية [1][10]:

✓ مقاومة الانتقال R_t :

أثناء تفاعلات الأكسدة و الإرجاع التي تحدث عند سطح التماس مسربالكتروليت، يحدث انتقال للشحنات (الالكترونات) من و إلى المسرى، و هو إنتقال مصحوب بنوع من الإعاقة أو المقاومة ندعوها مقاومة الانتقال بسببها تكون طبقة خمولية، طبقة طلاء، طبقة المثبط... الخ

✓ المقاومة الأومية $R_Ω$:

هي مقاومة الجزء من الالكتروليت المحصور بين مسرى العمل والمسرى المرجعي، ويتم تقليلها قدر الإمكان بتقريب المسافة بين المسريين السابقين وذلك باستعمال جسر ملحي.

✓ سعة الطبقة المضاعفة C:

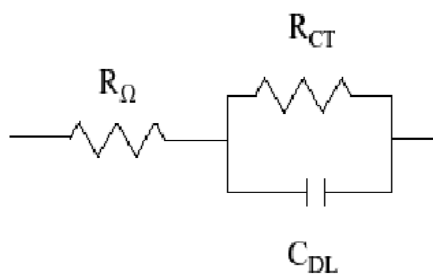
عند سطح التماس مسربالكتروليت تتكون طبقة مضاعفة من الشحنات، إحدى الطبقتين موجبة الشحنة نتيجة تجمع الشوارد الموجبة القادمة من المحلول بالانتشار، و الطبقة الثانية مشحونة بشحنة سالبة نتيجة تجمع الالكترونات المعطاة من طرف سطح المسرى تمثل الطبقة المضاعفة مكثفة مشحونة سعتها C بلبوسيتها الموجب و السالب، سمكها لا يتجاوز $10\mu\text{m}$ [1][10].

✓ الدارة الالكتروليمائية المكافئة:

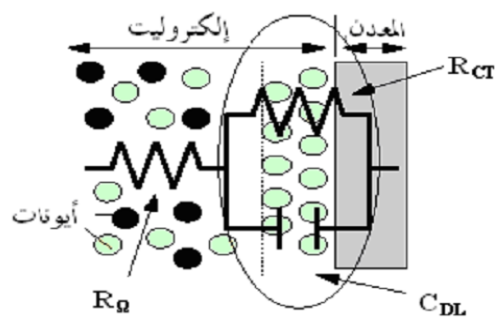
لفهم السلوك الكهربي داخل الخلية نلجأ إلى رسم دارات كهربية تكافئ تلك الموجودة داخلها والمكونة من أجزائها المختلفة (طبقة مضاعفة، مقاومة انتقال الشحنات، مقاومة الالكتروليت....) [1][10].

- تحليل معطيات مطيافية الممانعة الالكتروليمائية:

إن تمثيل نموذج فيزيائي لأي نظام إلكتروليمائي معقدا جدا، و هناك العديد من النماذج تعطى لتفسير الظواهر التي تحدث على سطح الإلكترود و أهمها الموضحة في الشكل (7)[1].



الشكل (8-II): دارة بسيطة مكافئة



الشكل (7-II): نموذج يبين حالة معدن متآكل

المراجع باللغة العربية:

- [1] س. كودية "دراسة الفعالية التثبيطية لبعض المركبات الحلقية الكبريتية في وسط حمضي" مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، 2012، ص 14-4.
- [2] ع بن منين، "دراسة الفعالية التثبيطية للتآكل لبعض مستخلصات الأعشاب الصحراوية"، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، 2007، ص 25.
- [5] س. شحي "دراسة الفعالية التثبيطية للمستخلص الفلافونوي لنبات *Euphorbia guyoniana* على تآكل الفولاذ في وسط حمضي" مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماجستير، جامعة ورقلة، 2009، ص 7-24.
- [7] دأحمد محم الجواد الخزرجي، د. عبد محمد خلف د. قطحان بغداد 1988، ص 21-54. منه". جامعة الحماية الشريف، "التآكل، أسبابه، طرق والأزوتية" مذكرة الكبريتية العضوية المركبات لبعض التثبيط فعالية ع. بكوشة، "دراسة ماجستير، جامعة ورقلة، 2008 ص 12-22.
- [10] مذكرة "الدراسة الفيتو كيميائية وتقدير الفعالية المضادة للتآكل للبكتيريا". في مساهمة أبوقرة، ماستر، جامعة ورقلة، 2013، ص 24.
- [11] ن. التجانيحي، "دراسة فعالية بعض النباتات الصحراوية كمثبطات لتآكل فبأوساط مائية"، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، 2007، ص 20-39.
- [12]

المراجع باللغة اللاتينية:

- [3] J.P.Diard;B. le Garrec; et c Montella; cinétique électrochimique, Ed, Hermann, 1996.
- [4] D, landolt, <Traité des matériaux corrosion et chimie des surfaces des métaux >, Ed; presses polytechniques et universitaires romandes, 1993 ; vol 12 ; p 496.
- [6] G. schmitt(2009) the world corrosion organisation.
- [8] j. j. Lamoureux, < précis de corrosion.> édition Beau- chemin
1994; p23

الفصل الثالث
الدراسة النظرية للنبته

III-1. تعريف العائلة الرواندية (Polygonaceae) :

الفصيلة الرواندية أو البطباطية (Polygonaceae) تشمل حوالي 1200 نوع من الأعشاب الحولية وثنائية الحول المعمرة تنتشر عبر كافة أنحاء العالم و أكثر تنوعا في المنطقة المعتدلة في نصف الكرة الشمالي. تزرع عدة أنواع منها كنباتات للزينة [2-1].

III-2. وصف النبتة:

الحميض نبات حولي، أخضر شاحب، ثنائي التفرع يتراوح طوله من 10 إلى 30 سم، له جذع سميك متفرع من القاعدة غالبا ما يتكون من زهرتين أو ثلاث تتجمعان في المنتصف وتكون ممدودة ومعكوسة في الثمرة والصمامات بيضاوية طولها من 10 إلى 20 سم [3-2-1].

- ❖ الأوراق: لحمية الملمس منحنية ذات لون أخضر محمر، سمكها خشن قليلا، ثلاثية الشكل تقريبا تتجمع في مجموعات تشبه العقب [3-2].
- ❖ الأزهار: تكون في شكل مجاميع دائرية عنقودية الشكل ذات لون وردي إلى محمر والبعض وردي إلى مبيض أو وردي إلى مخضر، تزهر في فترة من فيفري إلى أفريل [2-1].
- ❖ الثمار: بيضاء أو وردية حامضة المذاق [3-2-1].

III-3. التصنيف العلمي لنبتة [4-3]:

الجدول (III-1): يمثل التصنيف العلمي لنبتة الحميض

Règne :	Plantae	نباتية	المملكة
Embranchement:	Spermaphytes	حقيقياتالأوراق	الشعبة
Sous- Embranchement:	Angiosperme	البذريات	تحت الشعبة
Classe	Dicotylédones	النباتات الوعائية	القسم
Ordre :	Caryophyllale	القرنفليات	الرتبة
Famille :	Polygonacée	الرواندية	العائلة
Genre :	Rumex	الحماض	الجنس
Espèce :	<i>Rumex vesicarius</i>	رومكس فيزيكاريوس	النوع

❖ التسمية [5-6-7]:

الاسم العلمي: *Rumex vesicaius*

الأسماء الشائعة [3-5]:

✓ بالعربية: الحميض، الحمضية، الحماض

✓ بالفرنسية: *Homayd*

✓ بالانجليزية: *Bladder Dock, Sorrel, Humeidh*



الشكل (III-1): صور لنبات الحميض

III-4. التوزيع الجغرافي:

ينمو النبات في المناطق الجافة بين الحصى على المنحدرات الجبلية أو الصخرية وفي الأراضي الرملية السهول ، حيث يتواجد في أفريقيا خصوصا بالمناطق الجافة الموريتانية ومن مالي إلى السودان وإثيوبيا والصومال؛ أما خارج أفريقيا يتوزع من البحر الأبيض المتوسط إلى الهند، ولقد تم زراعته في مصر سوريا، العراق وفلسطين [8-10]

III-5. الاستعمالات التقليدية للنبات:

يملك النبات روجا كبير في معالجة مختلف الأمراض أهمها : أمراض الكبد، الإمساك، سوء الهضم اضطرابات الطحال، أمراض القلب، انتفاخ البطن، الربو، تنقية الدم، فاتح للشهية، مدر للبول وقابض، يهدئ عصيره ألم الأسنان ويوقف الغثيان، مضاد للدغات العقرب كما توصف البذور المحمصة لعلاج أثر لدغة الثعبان وتستعمل الأوراق والسيقان الطرية كالخضار لتحضير الحساء والسلطات [11-12]

III-6. المسح الكيميائي للنبات:

[13-14]: الدراسات العلمية المطبقة بنيت تواجد مركبات فعالة مختلفة أهمها

- مصدر لبيتا كاروتين (β carotenes) والانثراكينونات (Anthraquinones):
(Rumicine, Lapathine , Lutein, Emodin , Chrysophanol)
- الفلافونيدات (Flavonoids)
- (Naringenin, Naringenin7-O-glucoside, naringenin 4',7-O-diglucoside, Naringenin 5,7-Odiglucoside, Naringenin 7-O-gentiobioside, Naringenin 7-O-rutinoside, and 7-O-gentiobiosyl-4'-O-glucosylnaringenin)
- الليبيدات والأحماض العضوية والمعدنية: (Ascorbic Acid, Tocopherols)
- الفيتامينات: (Vitamin C)
- السكريات: (Vitexin, Isovitexin, Orientin, Iso-orientin)
- مصدر المعادن: K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu

المراجع باللغة الاتنية:

- [1] Dr .Abdelmadjid. Ch.«Catalogue des Plantes Spontanées du Sahara Septentrional Algérien » Dar Elhouda Ain M'lila: Algérie, juin 2006, p119
- [2] p.ozenda, flore, du Sahara, centre national de recherche scientifique Zemo Ed Pares, 1983, p196
- [4] Jafari SM.H, EL gadid A, 1983, -alfateh university- Libya
- [6] Adrienne Dean Russell, phylogenetic analysis and morphological study of the subfamily eriogonoideae (polygonaceae)with an emphasis on the genus *chorizanthe*, Master of Arts in Biology, San Diego State UniversitySpring 2003
- [7] R.C. Srivastava, *Indian Journal of Plant Sciences*, 2014 Vol. 3 (2) April -June, pp. 112-150.
- [8] Dr. Seham El Hawary Dr. kamilia Fouly Taha and Dr. Nadia Sokkar, Phytochemical and Biological Study of some *Rumex* Species(*Rumex vesicarius*) Family Polygonaceae, Pharmacognosy department Faculty of Pharmacy Cairo University 2012.
- [9] J. Y. Manure, N. S. Naikwade,*International Journal of Green Pharmacy* • Oct-Dec 2017, 11 (4), S742- S749.
- [10] Imran Ahmad Khan, Khalid Hussain Janbaz and Fatima Saqib, *Bangladesh Journal of Pharmacology*, 2016; 11, pp175-180.
- [11] Laouini S, Mohammed R. Ouahrani, *Scientific Study & Research Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*,2017, 18 (4), pp 367 – 376
- [12] Laouini S, Eddine, Ladjel Segni, Ouahrani M Redha, *Journal of Pharmacy Research* 2015,9(12),pp635-642
- [13] Perwez Alam, Nasir Ali Siddiqui, Adnan J. Al-Rehaily, Mohamed Fahad Alajmi, Omar Ahmed Basudan, and Tajdar Hussain Khan, *Journal of Planar Chromatography* 27, 2014, 3, pp204–209.
- [14] Sidanand and V. Kambhar, *Journal of Global Ecology and Environment*, 2014, 1(1), pp11-14.

المراجع باللغة العربية:

[3] د.بن عمار بن ع.العزیز، دليل النباتات الرياض، الطبعة الأولى مكتبة الملك الفهد الأولى ص 264

[5] ص 228-229 1997 د.ع. حلیمي، النباتات الطبية، وزارة السياحة والتقرير العلمي، يوليو

الفصل الرابع

الجانب العملي

1-IV. طريقة فقدان الوزن:

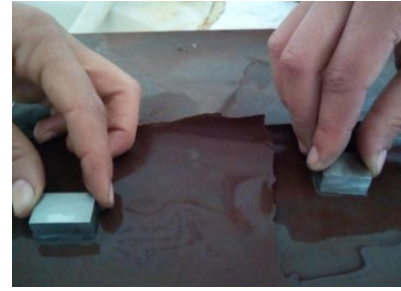
قبل البدء في العمل التجريبي لابد من إتباع الخطوات الموالية:

أ. تحضير العينة:

أجريت التجارب التالية في مخبر الالكتروكيميائي لجامعة قاصدي مرباح ورقلة – القطب 1- على عينات من الفولاذ X70 قطعت على البارد تحت ظروف مناسبة الى ثلاث قطع و يتم اختيار الشكل المناسب وفقا للطريقة المتبعة للدراسة؛ تصقل العينة ميكانيكيا و يدويا تحت تدفق الماء على الأوراق الكاشطة ذات الأرقام: 100، 400، 600، 800، 1000، 1500، 2000 [1][2][3].



الشكل (2-IV): طريقة الصقل اليدوي



الشكل (1-IV): طريقة الصقل الميكانيكي

✓ وزن العينة وأبعادها:

الكتلة (g)	الطول (mm)	العرض (mm)	الارتفاع (mm)	المساحة (mm ²)
$m_1=33.0934$	21.7	16.70	11.65	1619.5
$m_2=33.0761$	21.49	16.60	11.55	1593.347
$m_3=30.9251$	22.89	15.45	11.09	1557.682

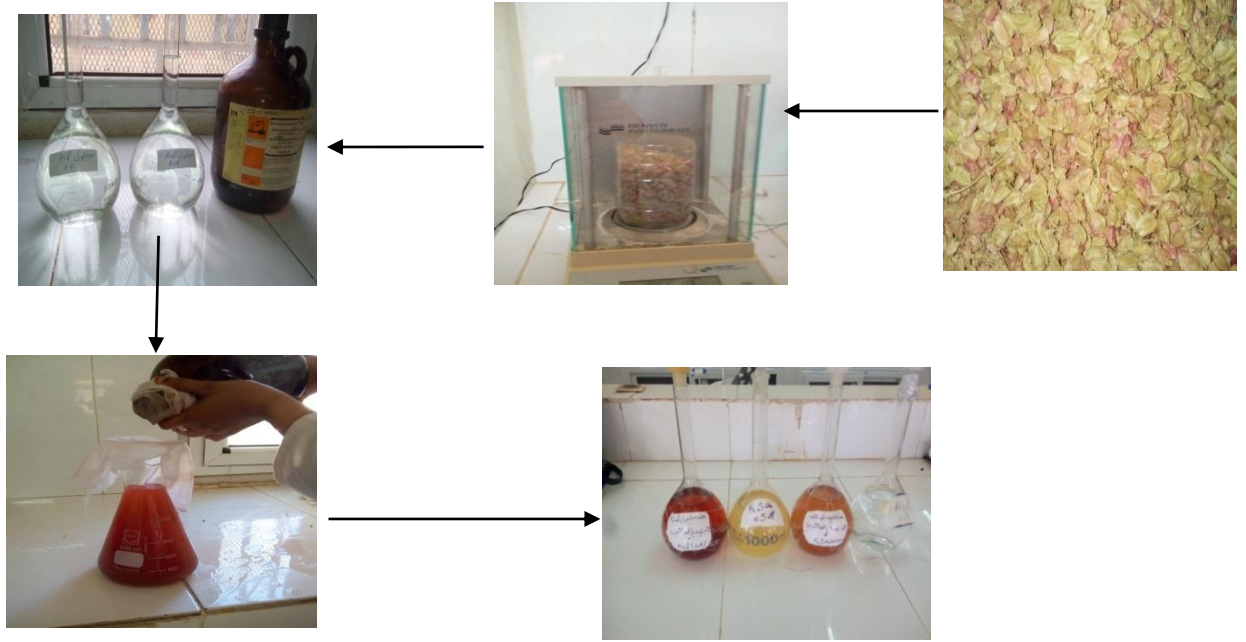
ب. تحضير المستخلص:

1- المستخلص الحمضي (HCl 1 M): نزن 100 غ من المسحوق النباتي في ميزان حساس؛ ثم تنقع في 2ل من HCl (1M) مدة 24 ساعة؛ ثم نقوم بعملية الترشيح و الراشح المتحصل عليه حضرنا منه محاليل الدراسة حسب التراكيز المطلوبة.

2- المستخلص المائي: نزن 200 غ من المسحوق النباتي في ميزان حساس، تنقع في 5لتر من الماء المقطر مدة 24 ساعة، ثم نقوم بعملية الترشيح و الراشح المتحصل عليه تم التحضير منه المحاليل التالية:

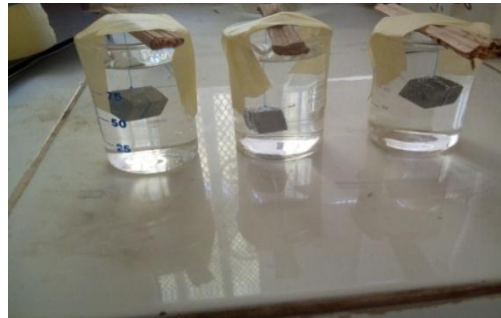
✓ **المحلول الأول:** تم إضافة (HCL 1M) في حوالة عيارية ذات سعة 1M بعد إضافة قليل من الماء المقطر و تخفيف الحمض بالمستخلص -أ-.

✓ **المحلول الثاني:** تم إضافة (0.5M) H₂SO₄ في حوالة عيارية ذات سعة 1M بعد إضافة قليل من الماء و تخفيف الحمض بالمستخلص -ب-.



مخطط (1-IV): خطوات تحضير المستخلصات النباتية

1-1-IV. خطوات العملية المطبقة في تجربة فقدان الوزن: نأخذ وزن العينة و مساحتها قبل غمسها في المحلول الحمضي؛ ثم يتم غمسها في 100 مل من محلول HCl، مع ربطها بخيط، بعد مدة زمنية معينة يتم إخراجها ثم تجفف ثم وزنها من جديد ليتم تحديد مقدار الضياع في الكتلة [4][5]. كما هو موضح في الصورة الموالية:



الشكل (3-IV): التركيب التجريبي لتجربة فقدان الوزن

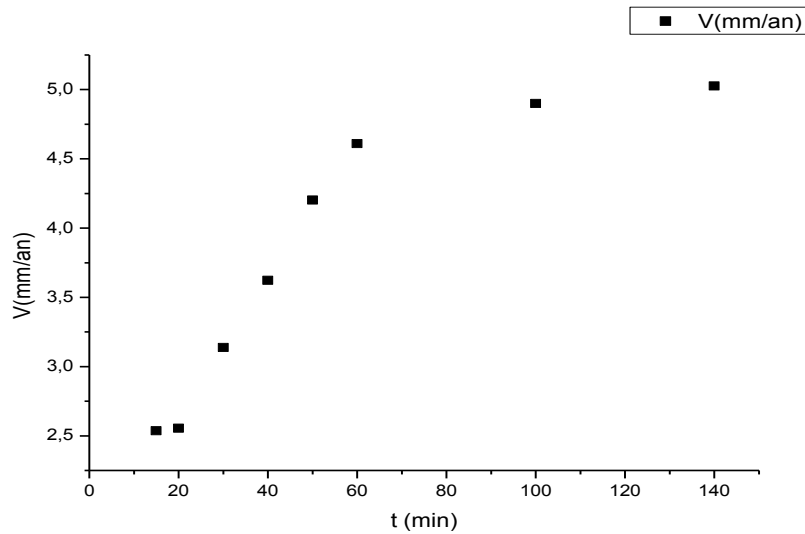
1. الطريقة الأولى: استخدام المستخلص الحمضي (HCl 1 M) كمنشط

1-1. دراسة تأثير الزمن على سرعة تآكل الفولاذ X70 في الوسط (HCl 1 M):

لتحديد زمن الغمس قمنا بتطبيق الخطوات العملية لتجربة ضياع الكتلة الموضحة أعلاه و تكرارها في عدة أزمنة مختلفة بدءا بالعد الزمني بالدقائق ثم الساعات ، فتحصلنا على ما يلي [6][7][8]:

الجدول (1-IV): تغيرات سرعة التآكل بدلالة الزمن في غياب المثبط

t(min)	Δm(g)	S(cm ²)	V(g/cm ² .min)x10 ⁻⁶	V(mm/an)
5	0.0007	16.195	8.64464	5.82516
10	0.0008	15.93347	5.02088	3.383299
15	0.0009	15.57682	3.85188	2.595572
20	0.0012	15.82579	3.79128	2.554739
30	0.0022	15.75031	4.65599	3.137423
40	0.0033	15.34251	5.37722	3.623416
50	0.0049	15.71184	6.23734	4.203004
60	0.0049	15.24355	5.35746	3.610101
70	0.0047	15.63602	4.29411	2.893572
80	0.0049	15.44515	3.96565	2.672235
90	0.0051	15.60424	3.63149	2.447067
100	0.005	15.16175	3.29777	2.222191
120	0.0047	15.2323	2.57129	1.732654
140	0.0048	15.52825	2.2096	1.487823



منحنى (1-IV): تغيرات سرعة التآكل بدلالة الزمن في غياب المثبط

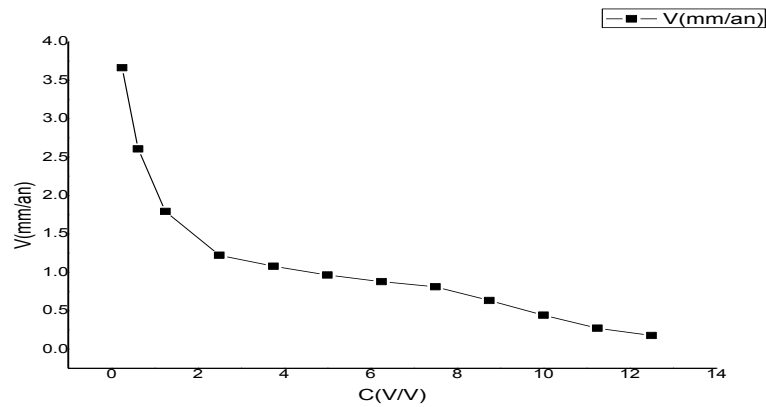
من خلال المنحنى نلاحظ أن سرعة التآكل تتخفض كلما زاد الزمن ثم تزداد إلى غاية وصولها إلى 50 دقيقة ثم تعود إلى الانخفاض.

2-1. دراسة تأثير المستخلص على تثبيط سرعة تآكل الفولاذ المدروس في الوسط (1M) HCl:

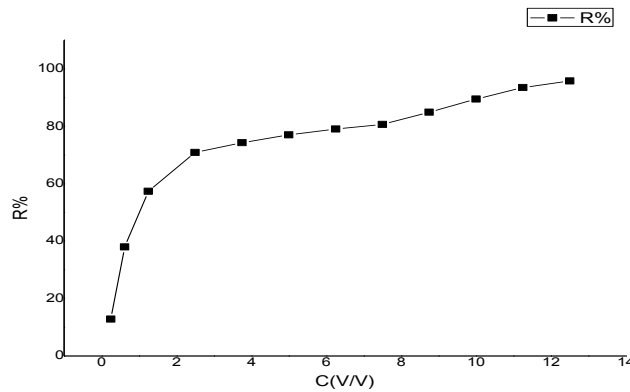
بعد تحضير المحاليل بتركيزات مختلفة من المثبط تكرر نفس الخطوات العملية السابقة بتطبيق زمن الغمس 50 دقيقة ، والنتائج المتحصل عليها موضحة فيما يلي:

الجدول(3-IV): نتائج تأثير تركيز المستخلص على تثبيط تآكل فولاذ

الحجم V(ml)	التركيز الحجمي C(v/v%)	الفرق في الكتلة Δm (g)	المساحة S(cm ²)	السرعة V (g/cm ² .min)x10 ⁻⁶	السرعة V (mm/an)	مردود التثبيط R%	نسبة تغطية السطح θ
0.25	0.25	0.0041	15.08638	5.43537	3.662600611	12.85755	0.163
0.62	0.62	0.003	15.50866	3.86881	2.606979843	37.97342	0.388
1.25	1.25	0.002	15.03756	2.66001	1.792435058	57.35348	0.592
2.5	2.5	0.0014	15.43939	1.81354	1.222048919	70.92439	0.714
3.75	3.75	0.0012	14.99027	1.60104	1.078853662	74.33137	0.755
5	5	0.0011	15.36273	1.43204	0.964972596	77.04088	0.776
6.25	6.25	0.001	15.31824	1.30563	0.879795906	79.06745	0.796
7.5	7.5	0.0009	14.92395	1.20611	0.812735847	80.66298	0.816
8.75	8.75	0.0007	14.87858	0.94095	0.63405546	84.91423	0.857
10	10	0.0005	15.26534	0.655079	0.441422187	89.49746	0.898
11.25	11.25	0.0003	14.84744	0.40411	0.272308052	93.52111	0.939
12.5	12.5	0.0002	15.2459	0.26236	0.17679404	95.79363	0.959



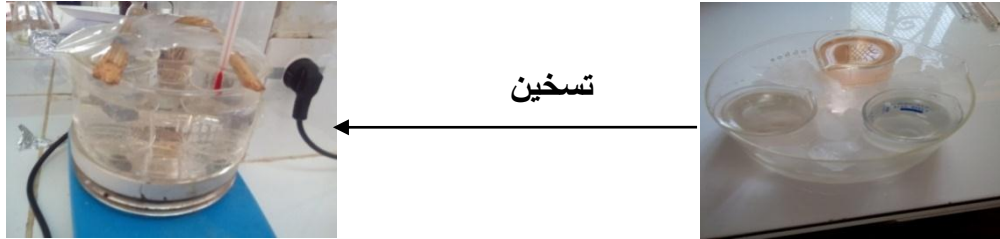
منحنى(2-IV): تغير سرعة التآكل بدلالة تركيز المثبط



منحنى(3-IV): تغير فعالية التثبيط بدلالة تركيز المثبط

3-1. دراسة تأثير درجة الحرارة على فعالية التثبيت:

من خلال دراسة تأثير تركيز المستخلص على سرعة التثبيت تم استنباط تركيز أحسن تثبيت و أقل تركيز الذي يعطي المرود الاقتصادي؛ حيث تم اختيارهما لدراسة تأثير درجة الحرارة على تثبيت سرعة تآكل الفولاذ.

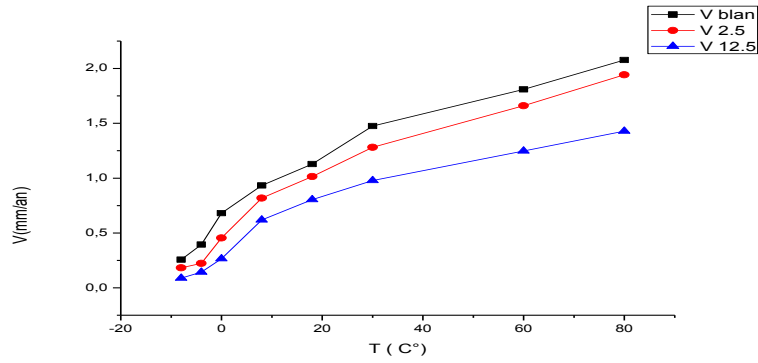


الشكل (IV-5): التركيب التجريبي لدرجة الحرارة الساخنة

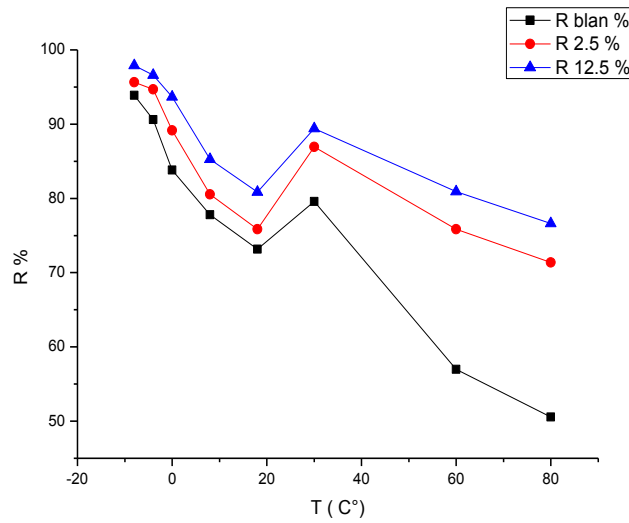
الشكل (IV-4): التركيب التجريبي لدرجة الحرارة الباردة

الجدول (IV-4): يمثل نتائج المرود بدلالة تغيرات درجة الحرارة

الحجم V (ml)	درجة الحرارة T (C°)	الفرق في الكتلة Δm (g)	المساحة S (cm ²)	السرعة V(g/cm ² .min) x10 ⁻⁶	السرعة V(mm/an)	المرود R%
Blanc	-8	0.0003	15.7597	0.3807	0.2565	93.9
	-4	0.0005	17.0799	0.5854	0.3945	90.6
	0	0.0008	15.8552	1.0091	0.6800	83.8
	8	0.0011	15.8804	1.3853	0.9335	77.8
	18	0.0013	15.5242	1.6748	1.1285	73.1
	30	0.0017	15.7003	2.1901	1.4758	64.8
	60	0.0021	15.6481	2.6840	1.8086	57
	80	0.0024	15.5689	3.0830	2.0775	50.6
	-8	0.0002	14.7608	0.2709	0.1826	95.7
2.5	-4	0.0003	18.0870	0.3317	0.2235	94.7
	0	0.0005	14.8088	0.6752	0.4550	89.2
	8	0.0009	14.8229	1.2143	0.8182	80.5
	18	0.0011	14.6021	1.5066	1.0152	75.8
	30	0.0014	14.7156	1.9027	1.2821	69.4
	60	0.0018	14.6051	2.4648	1.6609	60.4
	80	0.0021	14.5660	2.8834	1.9429	53.7
	-8	0.0001	15.18864	0.131677	0.08873	97.9
12.5	-4	0.0002	18.89427	0.211704	0.142656	96.6
	0	0.0003	15.21452	0.39436	0.265738	93.7
	8	0.0007	15.23394	0.919001	0.619265	85.3
	18	0.0009	15.07542	1.194	0.80457	80.9
	30	0.0011	15.15731	0.659748	0.444568	89.4
	60	0.0014	15.12602	1.8511	1.2473	76.7
	80	0.0016	15.09476	2.1199	1.4284	66



منحنى (4-IV): تغير سرعة التآكل بدلالة درجة الحرارة



منحنى (5-IV): تغير فعالية التثبيط بدلالة درجة الحرارة

من خلال المنحنى نلاحظ أن فعالية التثبيط تزداد كلما انخفضت درجة الحرارة، على عكس ذلك في درجات الحرارة المرتفعة حيث كلما ارتفعت درجة الحرارة تقل فعالية التثبيط.

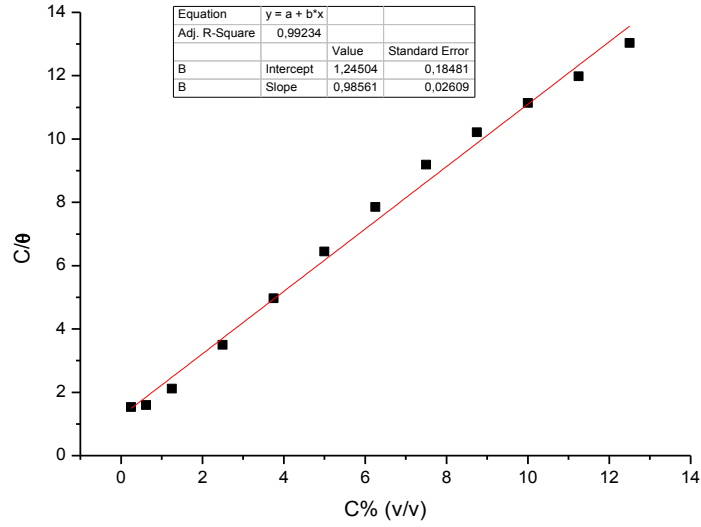
2-1-IV. ايزوتارم الادمصاص:

لأي معدن صلب عدد معين من المراكز الفعالة على سطحه و الذي ينتج عنه المقدار θ الذي يمثل نسبة تغطية السطح، و للربط بين التركيز الحجمي للمثبط $C(v/v_T)$ و نسبة التغطية θ المرتبطة بتركيز المثبط

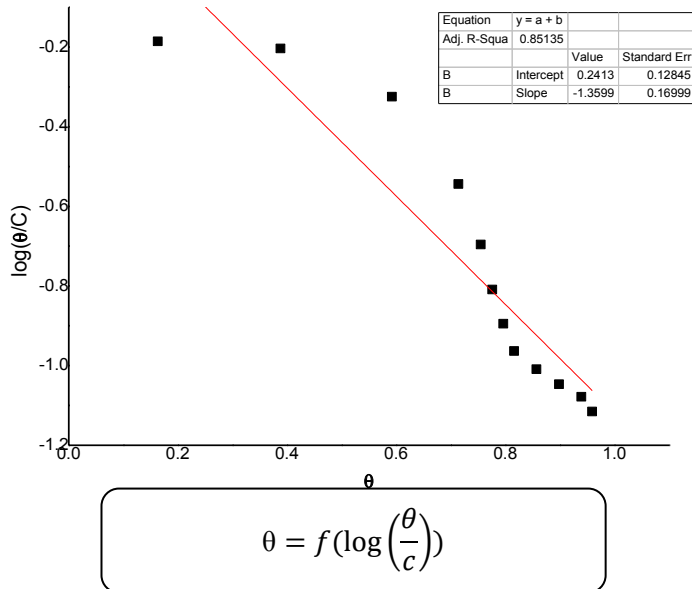
و ذلك برسم المنحنى $C/\theta = f(C)$.

امتزاز تمكين الذي يحدد نسب الترابط بين الجزيئات و ذلك برسم المنحنى

$$\theta = f(\log((\theta/C))) [9][10].$$



منحنى (6-IV): امتزاز لانغمير باستعمال طريقة فقدان الوزن



منحنى (7-IV): امتزاز تمكين باستعمال طريقة فقدان الوزن

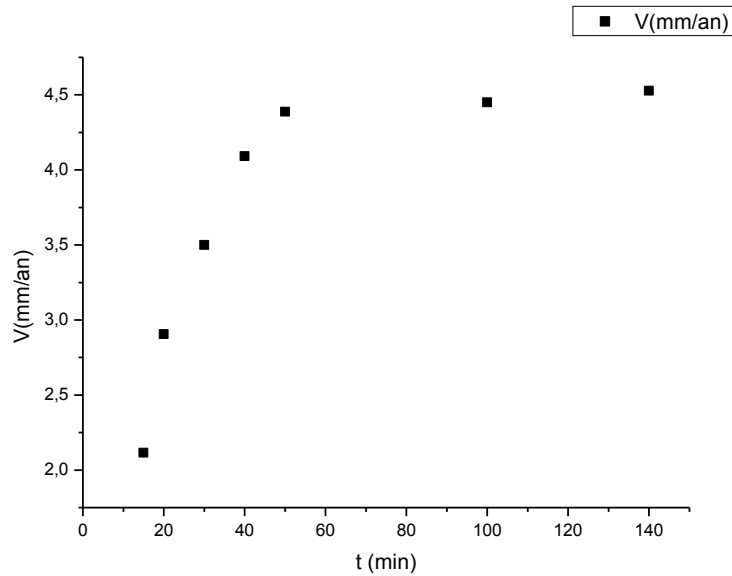
2. الطريقة الثانية: استخدام المستخلص المائي كمتبطن

تم تطبيق نفس الخطوات العملية للطريقة الأولى؛ حيث غمست العينة في محلول HCL (1M)، H₂SO₄ (0.5M)

1-2. دراسة تأثير الزمن على سرعة تآكل الفولاذ X70 في الوسط (HCl 1M):

الجدول (5-IV): تغيرات سرعة التآكل بدلالة الزمن في غياب المتبطن للمستخلص أ-

t(min)	Δm(g)	S(cm ²)	V(g/cm ² .min)×10 ⁻⁶	V(mm/an)
5	0.0005	14.88116	6.71991	4.528184
10	0.0006	13.94457	4.30275	2.899391
15	0.0007	14.86194	3.14001	2.115885
20	0.0012	13.91441	4.31208	2.905676
30	0.002	14.80769	4.50217	3.033768
40	0.0034	13.9986	6.07204	4.091618
50	0.0045	13.81927	6.51265	4.388521
60	0.0045	14.69578	5.10351	3.438978
70	0.0045	13.74692	4.67637	3.151155
80	0.0043	14.60571	3.68007	2.479799
90	0.0045	13.61589	3.67218	2.474485
100	0.0041	14.50652	2.82632	1.904502
120	0.0045	13.55531	2.76644	1.864157
140	0.0044	14.45594	2.17409	1.465005

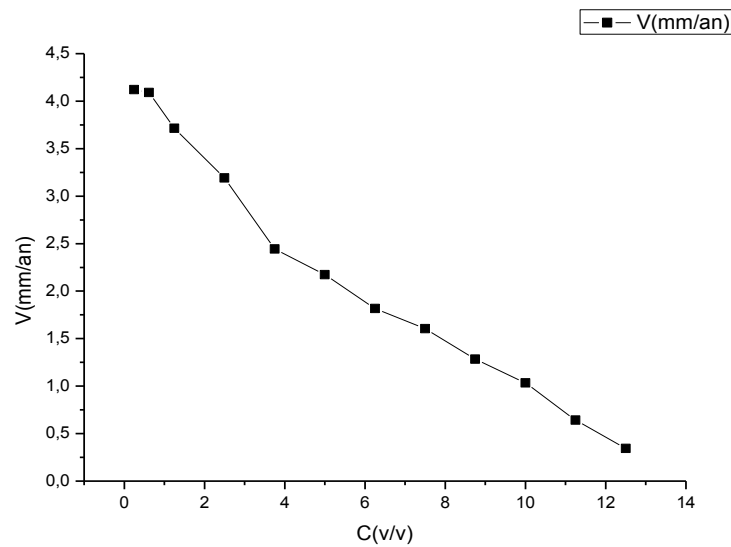


منحنى (8-IV): تغيرات سرعة التآكل بدلالة الزمن في غياب المتبطن للمستخلص أ-

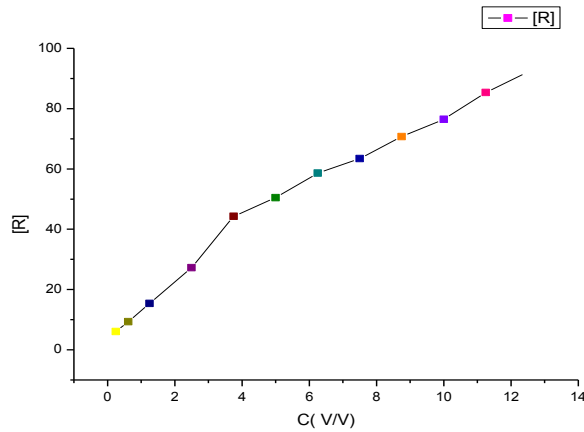
2-2. دراسة تأثير المستخلص-أ- على تثبيط سرعة تآكل الفولاذ المدروس في الوسط (1M)HCl:

الجدول (6-IV): نتائج تأثير تركيز المستخلص -أ- على تثبيط سرعة تآكل الفولاذ

الحجم V (ml)	التركيز الحجمي C (v/v)%	الفرق في الكتلة Δm (g)	المساحة S (cm ²)	السرعة V (g/cm ² .min) $\times 10^{-6}$	السرعة V(mm/an)	المردود R%	نسبة تغطية السطح θ
0.25	0.25	0.0039	12.75249	6.11645	4.121546734	6.08	0.133
0.62	0.62	0.0036	11.8586	6.07156	4.091297	6.77	0.2
1.25	1.25	0.0035	12.7031	5.51045	3.713194009	15.4	0.222
2.5	2.5	0.0028	11.82081	4.73741	3.192284438	27.3	0.378
3.75	3.75	0.0023	12.68059	3.62759	2.444439324	44.3	0.489
5	5	0.0019	11.77792	3.22638	2.174081149	50.5	0.578
6.25	6.25	0.0017	12.61024	2.69622	1.816838476	58.6	0.622
7.5	7.5	0.0014	11.75442	2.38208	1.605157781	63.4	0.689
8.75	8.75	0.0012	12.58889	1.90644	1.284649014	70.7	0.733
10	10	0.0009	11.7401	1.53321	1.033145703	76.5	0.8
11.25	11.25	0.0006	12.5846	0.953546	0.642543369	85.4	0.867
12.5	12.5	0.0003	11.73491	0.511295	0.344534005	92.1	0.933



منحنى (9-IV): تغير سرعة التثبيط بدلالة تركيز المثبط (المستخلص -أ-)

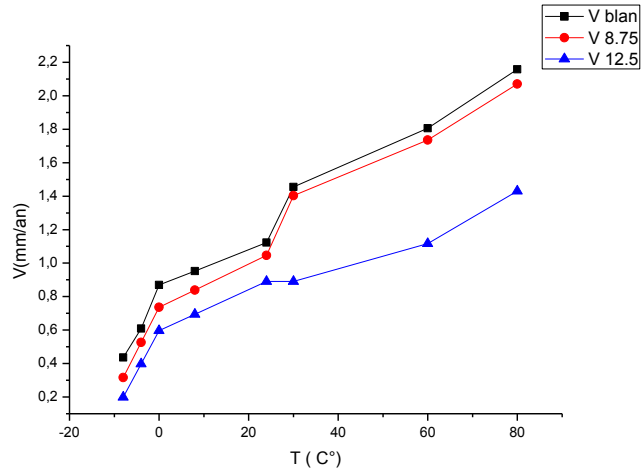


منحنى (10-IV): تغير فعالية التثبيت بدلالة تركيز المثبط (المستخلص-أ-).

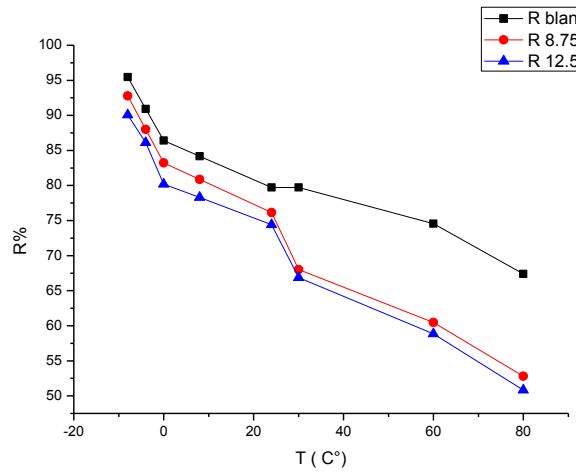
3-2. دراسة تأثير درجة الحرارة على فعالية التثبيت للمستخلص-أ-:

الجدول (7-IV): يمثل نتائج تغيرات درجة الحرارة على فعالية التثبيت للمستخلص-أ-.

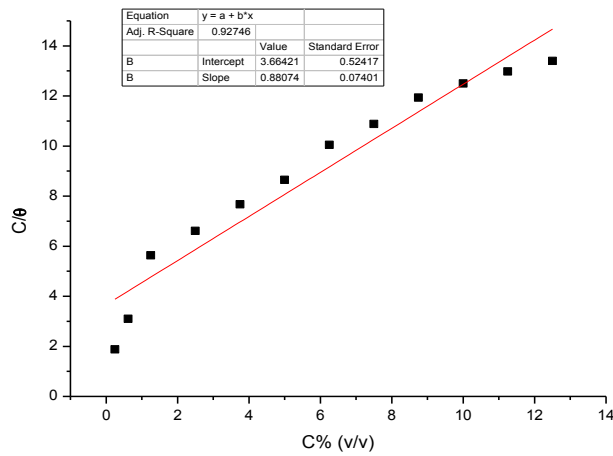
	درجة الحرارة T(C°)	الفرق في الكتلة Δm (g)	المساحة S (cm ²)	السرعة V(g/cm ² .min) x10 ⁻⁶	السرعة V (mm/an)	المردود R %
Blanc	-8	0.0005	15.46262	0.646721	0.43579	90.06977
	-4	0.0007	15.47694	0.904571	0.60954	86.11054
	0	0.001	15.50392	1.29	0.86925	80.19245
	8	0.0011	15.56428	1.41349	0.95247	78.29618
	24	0.0013	15.60901	1.6657	1.12242	74.42354
	30	0.0017	15.75044	2.15866	1.45461	66.85405
	60	0.0021	15.67682	2.67911	1.80531	58.8627
	80	0.0025	15.61228	3.2026	2.15806	50.82465
8.75	-8	0.0003	12.77583	0.469637	0.31646	92.78885
	-4	0.0005	12.79387	0.781624	0.52669	87.99836
	0	0.0007	12.80945	1.09294	0.73647	83.21815
	8	0.0008	12.84709	1.24542	0.83922	80.87693
	24	0.001	12.87856	1.55297	1.04646	76.15458
	30	0.0013	12.48573	2.08238	1.40320	68.02565
	60	0.0015	12.42617	2.57521	1.73529	60.45831
	80	0.0019	12.36577	3.073	2.07072	52.81491
12.5	-8	0.0002	13.5382	0.29546	0.19909	95.46328
	-4	0.0004	13.54945	0.59043	0.39785	90.9341
	0	0.0006	13.56070	0.88491	0.59629	86.41244
	8	0.0007	13.59227	1.02999	0.69405	84.1848
	24	0.0009	13.62614	1.32099	0.89014	79.71653
	30	0.0009	13.6261	1.32099	0.89014	79.7165
	60	0.0011	13.2739	1.65738	1.11682	74.5512
	80	0.0014	13.1859	2.12348	1.43089	67.3945



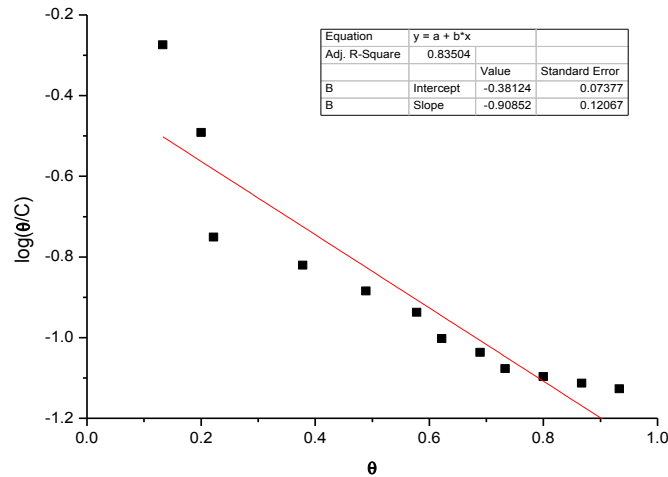
منحنى (11-IV): تغير سرعة التآكل بدلالة درجة الحرارة بتثبيت المستخلص-أ-



منحنى (12-IV): تأثير تغيرات درجة الحرارة على فعالية التثبيت للمستخلص-أ-



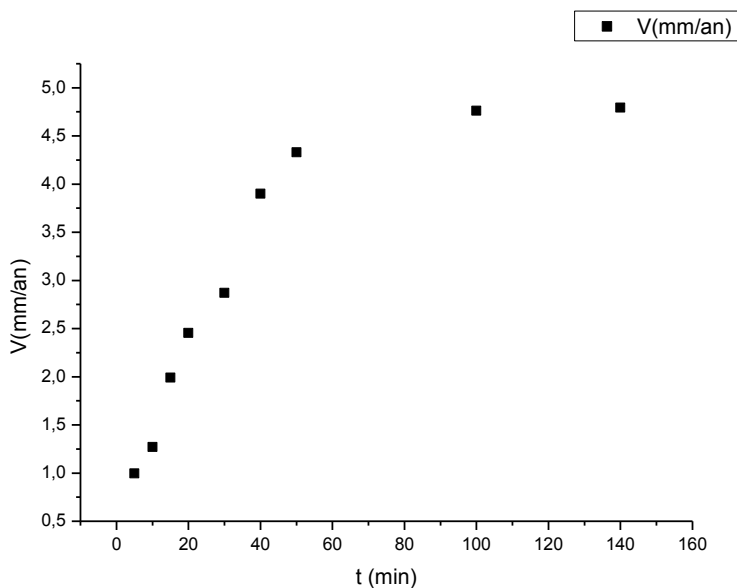
منحنى (13-IV): امتزاز لانغمير باستعمال طريقة فقدان الوزن



منحنى (14-IV): امتزاز تمكين باستعمال طريقة ضياع الكتلة

الجدول (8-IV): تغيرات سرعة التآكل بدلالة الزمن في غياب المثبط (المستخلص ب-).

t(min)	Δm(g)	S(cm ²)	v(g/cm ² .min)x10 ⁻⁶	V(mm/an)
5	0.0001	13.53041	1.4782	0.996047
10	0.0007	14.416	4.8557	3.272005
15	0.0012	13.5109	5.9211	3.989941
20	0.0019	14.37182	6.6102	4.454228
30	0.0028	13.4627	6.9327	4.671596
40	0.004	14.33509	6.9759	4.700675
50	0.0041	13.42092	6.1099	4.117109
60	0.0049	14.29308	5.7137	3.850168
70	0.005	13.38303	5.3372	3.596485
80	0.0053	14.24916	4.5617	3.132977
90	0.0051	13.33754	4.2487	2.862942
100	0.0052	14.16463	3.6711	2.473767
120	0.0054	13.28717	3.3867	2.282132
140	0.0056	13.20748	3.0286	2.040802

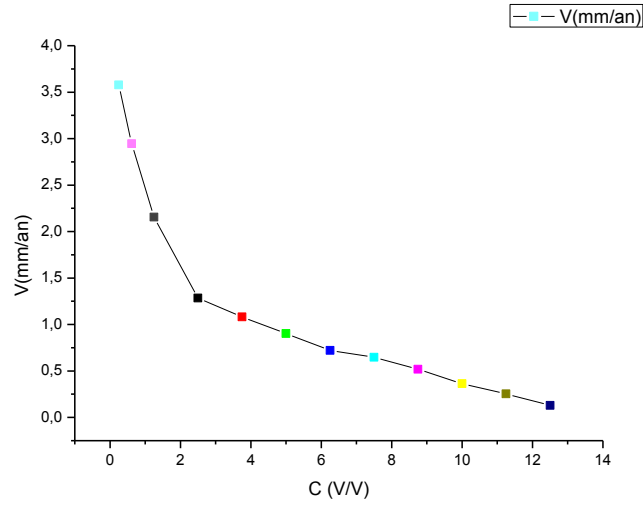


المنحنى (15-IV): تغيرات سرعة التآكل بدلالة الزمن في غياب المثبط (المستخلص-ب-).

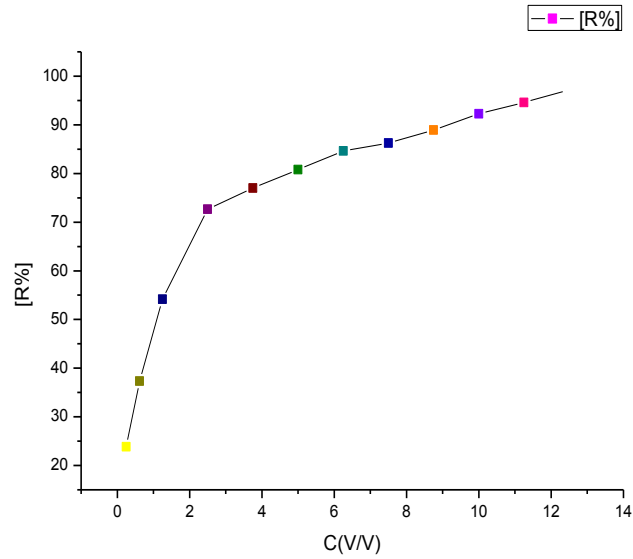
❖ دراسة تأثير المستخلص-ب- على تثبيط سرعة تآكل الفولاذ المدروس في الوسط H_2SO_4 (0.5M):

الجدول (9-IV): نتائج تأثير تركيز المستخلص-ب- على تثبيط سرعة تآكل الفولاذ

الحجم V (ml)	التركيز الحجمي C (v/v)%	الفرق في الكتلة Δm (g)	المساحة S (cm ²)	السرعة (g/cm ² .mi n)x10 ⁻⁶	السرعة V(mm/an)	المردود R%	نسبة تغطية السطح θ
0.25	0.25	0.003	14.12189	5.31	3.578733	23.86769	0.25
0.62	0.62	0.0023	13.15256	4.37	2.945903	37.33023	0.424
1.25	1.25	0.0018	14.06991	3.20	2.155172	54.15186	0.55
2.5	2.5	0.001	13.11222	1.91	1.284767	72.66846	0.75
3.75	3.75	0.0009	14.03144	1.60	1.08054	77.01309	0.775
5	5	0.0007	13.06569	1.34	0.90254	80.79979	0.825
6.25	6.25	0.0006	13.99203	1.07	0.722389	84.63222	0.85
7.5	7.5	0.0005	13.01634	0.960	0.647116	86.23356	0.875
8.75	8.75	0.0004	12.96998	0.771	0.519543	88.94748	0.9
10	10	0.0003	13.93913	0.538	0.362565	92.28695	0.925
11.25	11.25	0.0002	13.30373	0.376	0.253255	94.61238	0.95
12.5	12.5	0.0001	12.95182	0.193	0.130068	97.233	0.975



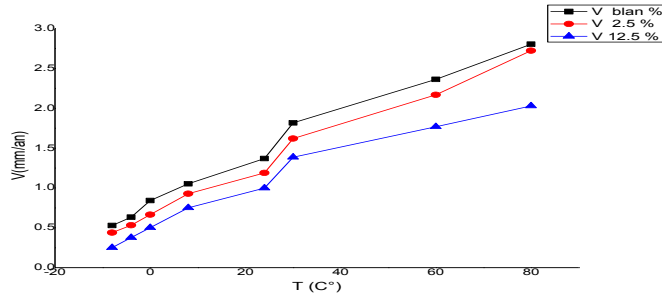
منحنى (16-IV): تغير سرعة التثبيت بدلالة الحجم في وجود المثبط (المستخلص ب-).



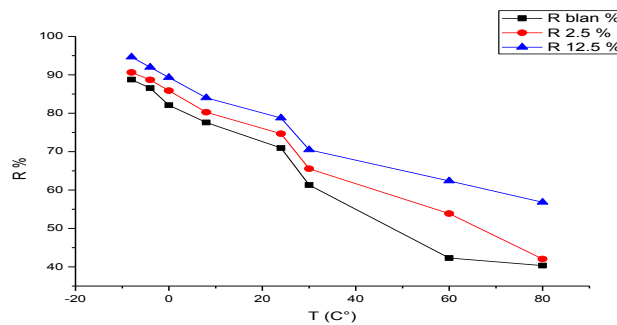
منحنى (17-IV): تغير فعالية التثبيت بدلالة تركيز المثبط (المستخلص ب-).

الجدول (10-IV): تأثير درجة الحرارة على فعالية التثبيت للمستخلص ب-

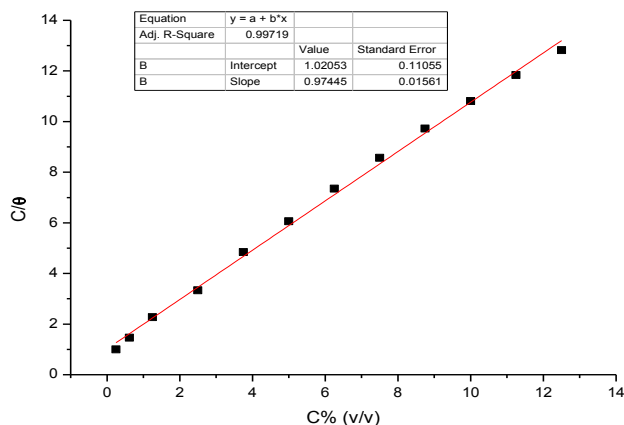
الحجم V(ml)	درجة الحرارة T(C°)	الفرق في الكتلة Δm (g)	المساحة S (cm ²)	السرعة V(g/cm ² .min) $\times 10^{-6}$	السرعة V (mm/an)	المرود R%
Blanc	-8	0.0005	15.92641	0.785	0.529	88.74896
	-4	0.0006	15.95379	0.940	0.634	86.52192
	0	0.0008	15.98613	1.25	0.843	82.06558
	8	0.001	15.99653	1.562	1.053	77.59656
	24	0.0013	16.0335	2.03	1.37	70.94268
	30	0.0017	15.75045	2.698	1.818	61.3191
	60	0.0022	15.67683	3.508	2.364	42.3011
	80	0.0026	15.61228	4.163	2.805	40.3191
2.5	-8	0.0002	7.653688	0.653	0.440	90.63517
	-4	0.0004	12.65703	0.790	0.532	88.67421
	0	0.0005	12.67349	0.986	0.665	85.86114
	8	0.0007	12.70944	1.38	0.928	80.26159
	24	0.0009	12.72743	1.77	1.19	74.65793
	30	0.0012	12.48574	2.40	1.62	65.55648
	60	0.0016	12.42617	3.22	2.17	53.85516
	80	0.0020	12.36578	4.043	2.724	42.0425
12.5	-8	0.0002	13.40308	0.373	0.251	94.65232
	-4	0.0003	13.41526	0.559	0.377	91.98576
	0	0.0004	13.4284	0.745	0.502	89.3248
	8	0.0006	13.46495	1.11	0.751	84.03066
	24	0.0008	13.48325	1.483	0.999	78.744
	30	0.0011	13.35251	2.059	1.387	70.489
	60	0.0014	13.32725	2.626	1.769	62.3617
	80	0.0016	13.26761	3.014	2.03	56.8085



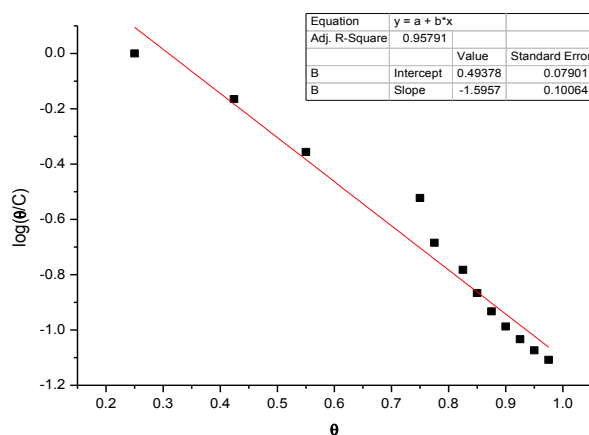
منحنى (18-IV): تغير سرعة التآكل بدلالة درجة الحرارة بتثبيت المستخلص ب-



منحنى (19-IV): تأثير تغيرات درجة الحرارة على فعالية التثبيت للمستخلص ب-



منحنى (20-IV): امتزاز تمكين باستعمال طريقة فقدان الوزن



منحنى (21-IV): امتزاز تمكين باستعمال طريقة فقدان الوزن

❖ المقارنة بين المستخلصات:

جدول (11-IV): نتائج مقارنة فعالية التثبيط بين المستخلصات

التراكيز	فعالية التثبيط للمستخلص (HCl)	فعالية التثبيط للمستخلص - أ	فعالية التثبيط للمستخلص - ب
0,25	12.85	6.08	23.88
0,62	37.97	9.36	37.34
1,25	57.36	15.38	54.15
2,5	70.92	27.25	72.68
3,75	74.33	44.29	77.02
5	77.04	50.45	80.81
6,25	79.06	58.60	84.64
7,5	80.68	63.42	86.23
8,75	84.91	70.72	88.95
10	90.14	76.45	92.29
11,25	93.52	85.35	94.61
12,5	95.81	92.14	97.23

2-IV. الطريقة الالكتروكيميائية:

للدراسة استعملنا جهاز Potentionstat- Galvanostat من نوع PGZ 301 حيث ان هذا الجهاز متصل بجهاز الكمبيوتر مزود ببرنامج خاص؛ و متصل بخلية زجاجية من نوع Pyrex ذات شكل اسطواني حجمها 500 مل بها فتحات تسمح لنا بادخال الالكترودات الثلاثة: الالكترود المساعد؛ الكترود العمل؛ الكترود المرجع.



الشكل (6-IV): جهاز Potentionostat- Galvanostat من نوع PGZ 301

1-2-IV. الالكترودات المستعملة:

1- الالكترود المساعد: و هو معدن من البلاتين؛ مساحته 1cm^2 يضمن مرور التيار الكهربائي.



الشكل (7-IV): الالكترود المساعد

2- الكترود المرجع: عبارة عن الكترود من الكالومال المشبع ب KCl؛ يتحمل درجة حرارة أقصاها 60°C .



الشكل (8-IV): الالكترود المرجع

3- إلكتروود العمل: عبارة عن قطعة اسطوانية الشكل من الفولاذ الكربوني X70 تثبت على حامل من البلاستيك؛ مساحة سطحها 1cm^2 .



الشكل (IV-9): الكترود العمل

2-2-IV. الشروط العملية المطبقة

سرعة المسح: 30 ملي فولط/دقيقة.

مدة غمر العينة: يتم الغمس مدة 40 دقيقة و تعتبر مدة كافية للحصول على استقرار مرضي للجهد الحر أي جهد الكترود العمل بالنسبة للكترود المرجع.

المجال المختار: من خلال التجارب التي قمنا بها تبين لنا المجال المناسب للتفاعلات المطلوب دراستها فكان المجال $[-800\text{mv}$ الى غاية $-200\text{mv}]$.

بعد ضبط كل الشروط التجريبية على جهاز الكمبيوتر؛ و تحضير الكترود العمل نسكب المحلول المحضر داخل الخلية؛ عند انطلاق التجربة يبدأ الجهاز برسم منحنى الاستقرار $E=f(t)$ ثم يليه منحنى الاستقطابية

$$i=f(E) \text{ وبعدها نحصل على منحنى Tafel } \log i=f(E)$$

وهذا الأخير يعطينا عدة قيم مهمة وهي :

✓ المقاومة الإستقطابية R_p

✓ تيار التآكل i_{corr}

✓ ميل المماس للفرع الكاثودي β_c

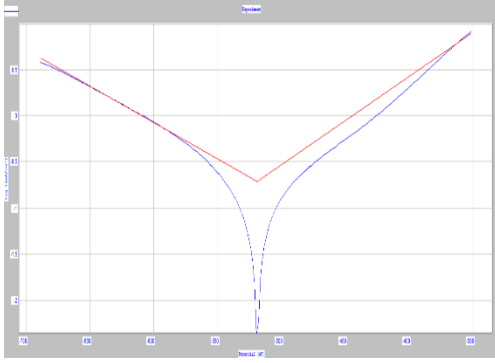
✓ ميل المماس للفرع الأنودي β_a

✓ سرعة التآكل V_{corr}

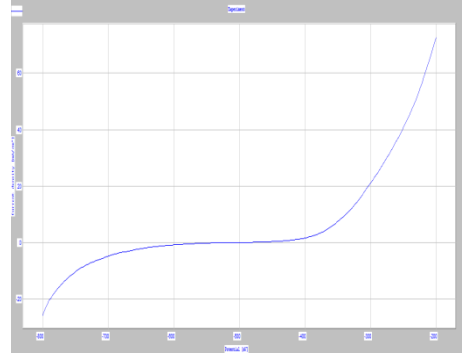
و عند إجراء تجربة الممانعة فإننا نغمر الإلكترود في المحلول الإلكتروليتي لمدة 30 دقيقة؛ ثم نضغط على مفتاح البدء و عندها يبدأ الجهاز برسم منحنى $E=f(t)$ ثم منحنى نيكويست $Z_{\text{im}}=f(Z_{\text{Re}})$.

3-2-IV. نتائج دراسة فعالية التثبيط للمستخلص الحمضي HCl:

❖ نتائج الفعالية التثبيطية لمنحنيات تافال

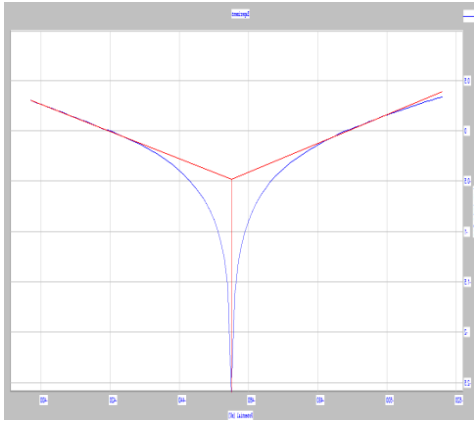


الشكل (IV-11): منحنى تافال في غياب المثبط

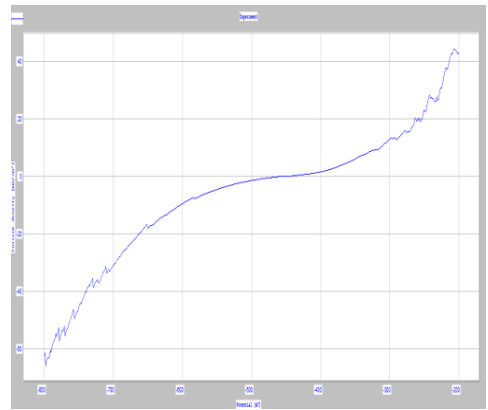


الشكل (IV-10): منحنى الإستقطاب في غياب المثبط

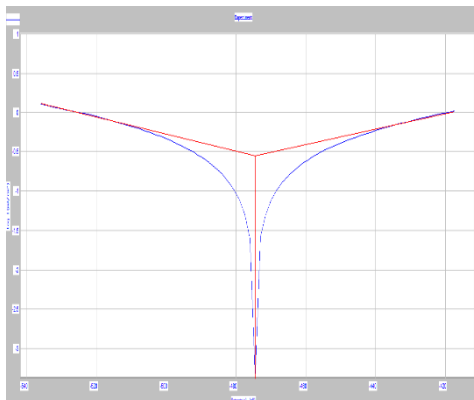
✓ في وجود المثبط بتراكيز مختلفة:
1- التركيز 1 مل:



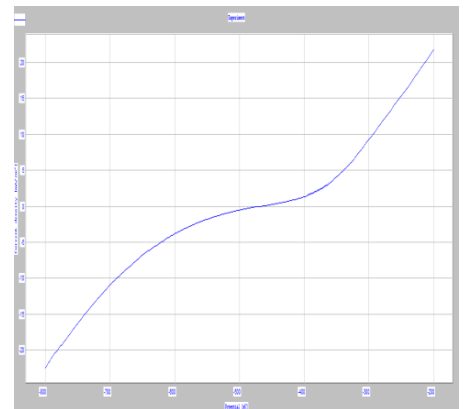
الشكل (IV-13): منحنى تافال



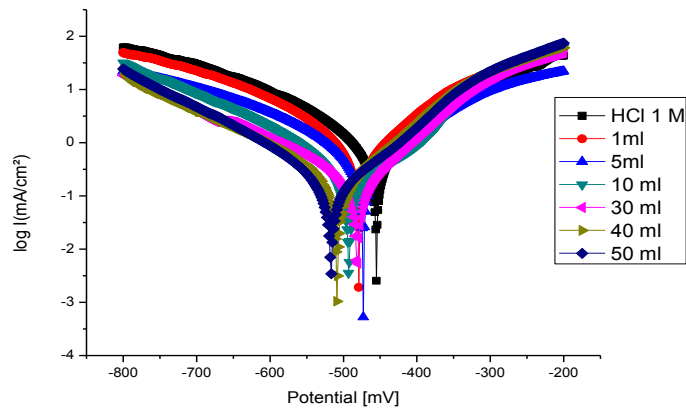
الشكل (IV-12): منحنى الاستقطاب
2 - التركيز 5 مل:



الشكل (IV-15): منحنى تافال



الشكل (IV-14): منحنى الاستقطاب



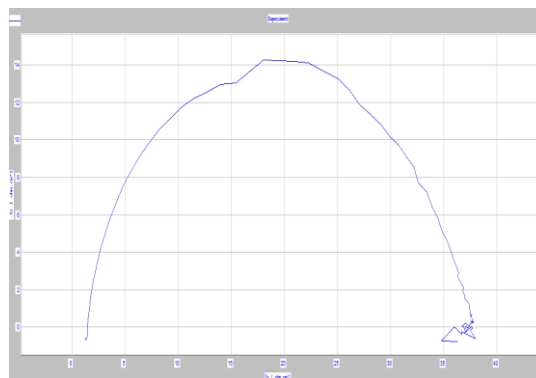
المنحنى (22-IV): منحنيات تافال لكل التراكيز

جدول (12-IV): نتائج الفعالية التثبيطية لمنحنيات تافال للمستخلص الحمضي (HCl):

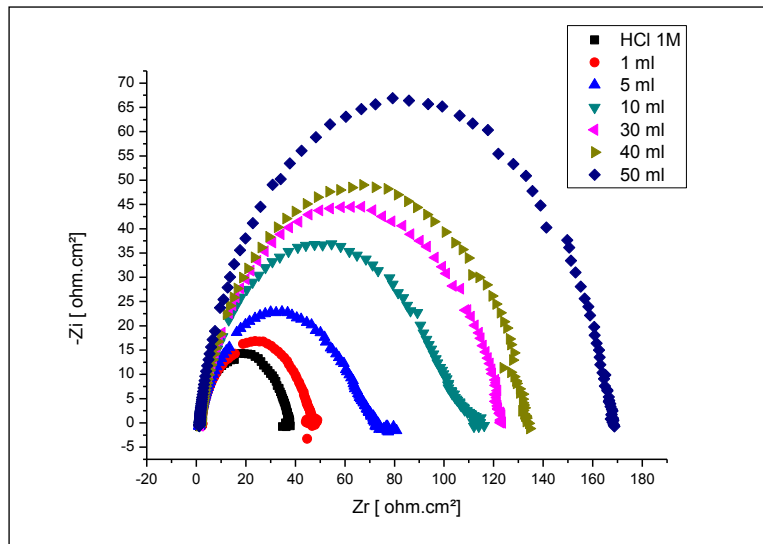
R %	V _{corr} (mm/an)	B _c (mV)	B _a (mV)	EI % (I _{corr})	I _{corr} (μA/cm ²)	IE _{RP} %	R _p (ohm.cm ²)	E _{Corr} (mv)	C (ml)	v (ml)
00	4.203	-66.3	75.1	0	0.420	0	37.30	-480.2	0	0
12.87	3.662	-51.3	53.9	12.85	0.366	1.91	38.03	-455.1	0.25	1
57.36	1.792	-73.4	80.1	57.38	0.179	36.86	59.08	-475.0	1.25	5
70.92	1.222	-85.3	136.8	70.95	0.122	65.61	108.47	-493.5	2.5	10
80.68	0.812	-100.3	100.6	80.71	0.081	70.80	127.76	-511.9	7.5	30
90.14	0.441	-90.2	106.8	89.52	0.044	71.13	129.21	-518.9	10	40
95.81	0.176	-66.7	58.7	95.95	0.017	73.78	142.29	-481.2	12.5	50

4-2-IV. نتائج الفعالية التثبيطية لطريقة الممانعة (منحنيات نيكويست) للمستخلص الحمضي (HCl):

في غياب المثبط



الشكل (16-IV): منحنى نيكويست في غياب المثبط



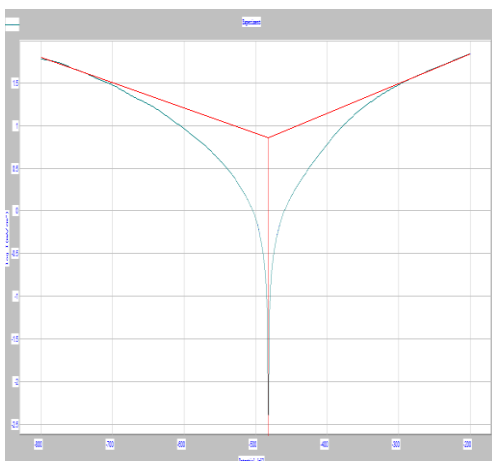
المنحنى (23-IV): منحنى نيكويست لكل التراكيز

الجدول (13-IV): نتائج الممانعة للHCl:

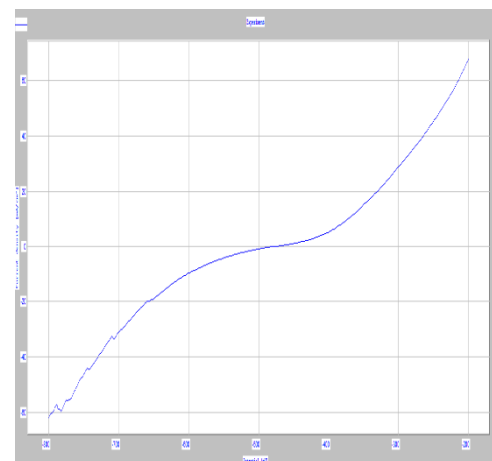
V (ml)	C (v/v)	R_p (Ohm .cm ²)	R_t (Ohm .cm ²)	IE_{Rt} %	سعة الطبقة المضاعفة C(μF /cm ²)	IE_C %
0	0	1.449	32.38	00	155.2	0
1	0.25	1.404	37.19	12.93	117.0	24.61
5	1.25	1.009	76.00	57.39	92.94	40.11
10	2.5	1.002	111.30	70.90	88.98	42.66
30	7.5	0.780	167.8	80.70	66.36	57.24
40	10	0.645	328.1	90.13	61.49	60.38
50	12.5	0.609	780.6	95.85	58.82	62.10

5-2-IV نتائج دراسة فعالية التثبيط للمستخلص المائي:

نتائج منحنيات تافال للمستخلص-أ:

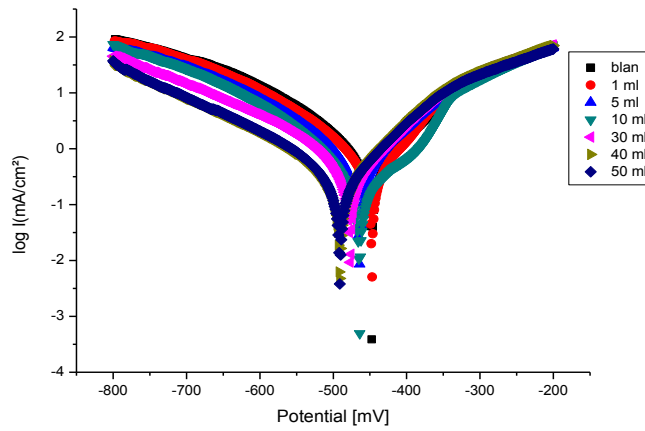


الشكل (18-IV): منحنى تافال في غياب المثبط



الشكل (17-IV): منحنى الاستقطاب في غياب المثبط

في وجود المثبط:

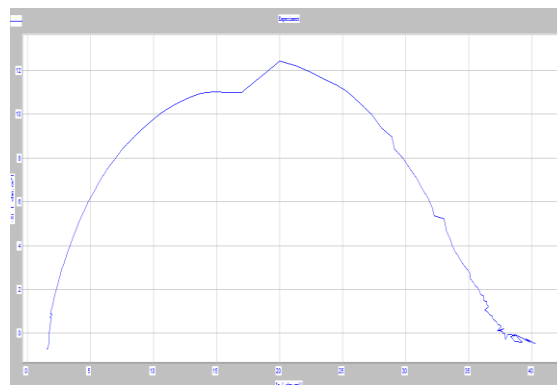


المنحنى (24-IV): منحنيات تافال لتراكيز المستخلص-أ-

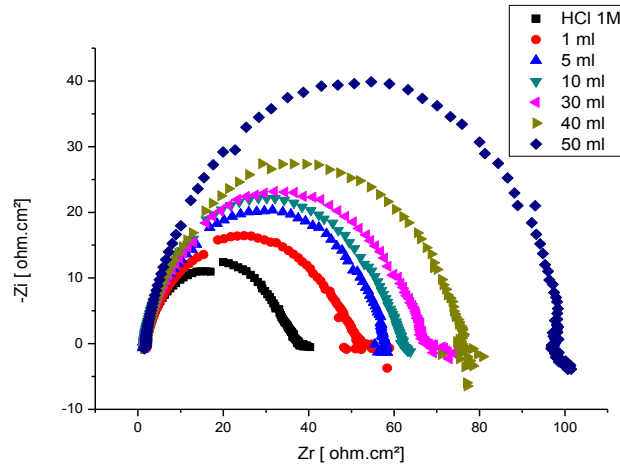
الجدول (14-IV): نتائج الفعالية التثبيطية لمنحنيات تافال للمستخلص-أ-:

V (ml)	C (v/v)	R _P (ohm.c m ²)	IE % R _P	تيار التآكل I _{corr} (μA/cm ²)	IE % I _{Corr}	V _{corr} (mm/an)	R %	كمون الإتزان E _{Corr} (mv)	B _a (mV)	B _c (mV)
0	0	50.91	00	0.439	00	4.388	00	-482.0	60.6	-59.6
1	0.25	76.52	33.46	0.415	5.46	4.121	6.08	-477.5	65.9	-65.9
5	1.25	81.01	37.15	0.370	15.71	3.713	15.38	-478.2	67.7	-63.8
10	2.5	90.20	43.55	0.320	27.10	3.192	27.25	-479.2	71.0	-72.8
30	7.5	130.5	60.98	0.160	63.55	1.605	63.42	-483.5	81.7	-93.0
40	10	145.6	65.03	0.103	76.53	1.033	76.45	-480.2	80.8	-91.8
50	12.5	178.8	71.52	0.034	92.25	0.344	92.16	-481.1	92.0	-75.3

نتائج الفعالية التثبيطية لطريقة الممانعة (منحنيات نيكويست):



الشكل (24-IV): منحنى نيكويست في غياب المثبط



المنحنى (25-IV): منحنى نيكويست لكل التراكيز

الجدول (15-IV): نتائج الفعالية التثبيطية لطريقة الممانعة للمستخلص-أ:

V(ml)	C (ml)	R _p (Ohm .cm ²)	R _t (Ohm .cm ²)	IE _{Rt} %	C (μF /cm ²)	IE _C %
0	0	1.454	36.27	0	138.6	0
1	0.25	1.407	38.60	6.03	112.1	19.11
5	1.25	1.365	42.90	15.45	111.6	19.48
10	2.5	1.305	49.88	27.28	109.2	21.21
30	7.5	1.247	99.20	63.43	107.3	22.58
40	10	1.213	154.18	76.47	104.0	24.96
50	12.5	1.181	460.89	92.13	101.1	27.05

✓ مناقشة و تفسير النتائج:

1. طريقة فقدان الوزن:

• في غياب المثبط:

من خلال نتائج الجدول (2-IV) نلاحظ بوضوح تغير سرعة تآكل الفولاذ الكربوني بدلالة الزمن، حيث نلاحظ عند 50 دقيقة تصل السرعة إلى قيمتها القصوى (4.203 mm/an) ثم تأخذ بعد ذلك في التناقص. ونفس الشيء بالنسبة لنتائج الجدول (5-IV) حيث نلاحظ عند نفس الزمن (50دقيقة) أنالسرعة تصل إلى قيمتها القصوى. (4.3885 mm/an) ثم تأخذ بعد ذلك في التناقص أما في ما يخص الجدول (8-IV) فان السرعة تصل إلى قيمتها القصوى(4.70) عند الزمن 40 دقيقة.

و نفس ذلك بأن سطح المعدن يكون نشطا في البداية اتجاه الوسط الأكال مما ينتج عنه سرعة كبيرة ، ثم يأخذ بعد ذلك نشاط سطح المعدن في التذبذب بسبب تغير التكوين الكيميائي للوسط وتغير سطح المعدن.

• في وجود المثبط:

➤ من خلال نتائج الجدول (3-IV) نلاحظ أن المستخلص في الوسط الحمضي (HCl 1M) أبدى فعالية معتبرة في تثبيط سرعة التآكل فعند أول إضافة له 0.25 مل أعطى نسبة تثبيط تقدر ب 12.85% كما نسجل زيادة نسبة التثبيط بزيادة تركيز المثبط، حيث بلغت نسبة التثبيط ذروتها 95.79% عند تركيز 12.5 مل. و يتضح ذلك من خلال المنحنى (3-IV) مدى تأثير تركيز المثبط على سرعة التآكل و نسبة التثبيط، و نفس ذلك بأن المثبط قد امتز في المناطق الأنودية و الكاثودية على سطح المعدن.

➤ وفيما يخص نتائج الجدول (6-IV) نلاحظ تناقص سرعة التآكل مع زيادة محسوسة في مردود التثبيط و ذلك بزيادة تركيز المثبط في الوسط، حيث أعطى فعالية ضعيفة في تثبيط سرعة التآكل عند التراكيز الصغيرة؛ فعند إضافة (0.25 مل) بلغت نسبة التثبيط 6.08% لكن هذه النسبة تزداد بزيادة تركيز المثبط في الوسط حيث بلغت ذروتها 95.79% عند تركيز 12.5 مل، في حين تناقص سرعة التآكل بزيادة تركيز المثبط أي انه هنالك علاقة عكسية بينهما؛ يفسر هذا بحدوث امتزاز المثبط على سطح المعدن ، نقصان سرعة التآكل يؤدي إلى زيادة مردود التثبيط أي كلما زاد تركيز المثبط زاد مردود التثبيط وهذا ما نلاحظه في المنحنيات البيانية :

(7-IV)(8-IV)، و نفس القول لنتائج الجدول (9-IV) فعند أول إضافة له 0.25 مل أعطى نسبة تثبيط تقدر ب 23.88% كما نسجل زيادة نسبة التثبيط بزيادة تركيز المثبط حيث بلغت نسبة التثبيط ذروتها 97.23 % عند تركيز 12.5 مل، و يتضح ذلك من خلال المنحنى (12-IV) (13-IV) مدى تأثير تركيز المثبط على سرعة التآكل و نسبة التثبيط، و نفس بأن المثبط قد امتز في المناطق الأنودية و الكاثودية على سطح المعدن.

➤ يفسر امتزاز المثبط على سطح المعدن بطبيعة المركبات الموجودة في المثبط وبما أن المثبط هو مستخلص نباتي فهو يحوي على مركبات ذات صيغ مختلفة ومعقدة منها ما يحوي على روابط مضاعفة وحلقات بنزينية إضافة إلى وجود ذرات متغايرة أي تتوفر في هذه المركبات شرط التثبيط

● تأثير تغير درجة الحرارة:

من خلال النتائج المتحصل عليها يتضح لنا مدى تأثير درجة الحرارة على سرعة التآكل و نسبة التثبيط فزيادة درجة الحرارة في الوسط تؤدي إلى نقصان نسبة التثبيط و زيادة في سرعة التآكل على عكس ذلك في درجات الحرارة المنخفضة.

نلاحظ من خلال الجدول (4-IV) عند 18 C° بلغت نسبة التثبيط 73.1% و عندما قمنا بتخفيضها إلى 8 C° ارتفعت نسبة التثبيط إلى 93.9%، كما سجلنا نقصان نسبة التثبيط عند درجات الحرارة المرتفعة

بحيث كلما ارتفعت درجة الحرارة تنخفض نسبة التثبيط فعند 80 C° انخفضت نسبة التثبيط إلى 50.6%، أما في نتائج الجدول (7-IV) نلاحظ عند 24 C° بلغت نسبة التثبيط 74.42 و عندما قمنا بتخفيضها إلى 8 C° -ارتفعت نسبة التثبيط إلى 90.06%، كما سجلنا عند 80 C° انخفاض نسبة التثبيط إلى 54.75%، بالنسبة للجدول (10-IV) نلاحظ عند 24 C° بلغت نسبة التثبيط 70.94% و عندما قمنا بتخفيضها إلى 8 C° -ارتفعت نسبة التثبيط إلى 88.74% بينما عند 80 C° انخفضت نسبة التثبيط إلى 47.20%.

عند تثبيت الزمن والتركيز وتغيير درجة الحرارة؛ نلاحظ بان درجة الحرارة تتناسب طرديا مع سرعة التآكل وعكسي مع فعالية التثبيط وهذا ما هو مبين في المنحنيات (5-IV) (9-IV) (15-IV).

● المقارنة بين المستخلصات:

عند مقارنة مدى تأثير زيادة تركيز المستخلصات على سرعة التآكل نجد أن: المستخلص ب- كان دائما يبدي فعالية أفضل في حين أن المستخلص (HCl) أبدى فعالية أفضل من المستخلص أ-، و يتضح الفرق أيضا من خلال تناقص سرعة التآكل بزيادة تركيز المثبط، و يرجع هذا الاختلاف بين المستخلصات الذي أدى إلى اختلاف في قوة امتزاز المثبط على سطح المعدن.

● دراسة الامتزاز بالنماذج الثلاث لـ Langmuir و Temkin و Fromkin:

● بالنسبة لايزوتارم لانغمير نلاحظ أن :

الارتباطات الخطية لمنحنيات الثلاث: مستخلص HCl و مستخلص أ- و مستخلص ب- هي على التوالي: 0.99234، 0.92746، 0.99719 تدل هذه القيم على انه قد وقع امتزاز لمركبات المستخلصات على سطح المعدن ؛ هذا الامتزاز كان على شكل طبقة أحادية بدليل أن قيم ميول المستقيمات الثلاث اقل من الواحد (0.98561، 0.88074، 0.97445) هذا ما جسده جداول المنحنيات (6-IV) (13-IV) (19-IV)

● بالنسبة لايزوتارم يمكن نلاحظ أن :

الارتباطات الخطية للمنحنيات الثلاث: مستخلص HCl و مستخلص أ- و مستخلص ب- هي على التوالي: 0.85135، 0.83504، 0.95791 تدل هذه القيم على انه قد وقع امتزاز لمركبات المستخلصات على سطح المعدن ؛ و قيم ميول المستقيمات الثلاث سالبة (01.3599، -0.90852، -1.5957) تدل على التنافر الموجود في طبقة الامتزاز وهذا ما نلاحظه في جداول المنحنيات (7-IV) (14-IV) (20-IV)

● بالنسبة لايزوتارم فرومكين سجلت ارتباطات خطية ضعيفة لمنحنيات الثلاث: مستخلص HCl و

مستخلص أ- و مستخلص ب- هذا يدل أن الامتزاز الواقع لا يخضع لهذا النموذج

2. الطريقة الالكتروكيميائية:

- من خلال منحنيات تفال (21-IV)(23-IV) والنتائج المدونة في الجداول (11-IV)(13-IV) نستنبط مايلي:
- أدت اضافة مستخلص HCl بتراكيز مختلفة الى خفض سرعة التآكل من (4.203mm/an) الى غاية (0.176mm/an) و ذلك عند التركيز 50 مل، و كما نلاحظ أن كلما زاد تركيز المثبط قلت سرعة التآكل؛ كما نلاحظ زيادة في نسبة المردود حيث بلغت أقصاها %95.81 عند اعلى تركيز نفس الملاحظة بالنسبة للمستخلص-أ- حيث انخفضت سرعة التآكل من (4.388mm/an) الى (0.344 mm/an) حيث بلغت نسبة التآكل أقصاها %92.16 عند أعلى تركيز 50 مل، هذا ما يفسر بأن المثبط امتز بقوة على سطح الالكترود نتيجة لوجود قوى ترابط كبيرة بين المستخلصات و سطح المعدن.

تثبت المؤشرات الكهروكيميائية أن تيار التآكل (Icorr) يتناقص بشكل واضح في وجود مستخلصات نباتية ويزداد معدل التثبيط بزيادة تركيز المستخلص. توفر هذه النتائج دليلاً على التأثير المثبط للمستخلص النباتي في وسط حمض الهيدروكلوريك

- من خلال منحنيات الممانعة (22-IV)(24-IV) والنتائج المدونة في الجداول (13-IV)(15-IV) نستنبط مايلي:

بالنسبة لمستخلص HCl مقاومة الانتقال تزيد (Rt) حيث بلغت أقصى قيمة لها (780.6 ohm.cm²) و سعة الطبقة المضاعفة (C) تنقص حيث بلغت أدنى قيمة لها (58.82µF/cm²) عند التركيز 50 مل، و زيادة في نسبة التثبيط حيث بلغت أعلى نسبة مردود %95.85.

نفس الملاحظة بالنسبة للمستخلص-أ- نلاحظ زيادة مقاومة الانتقال (Rt) حيث بلغت أقصى قيمة لها (154.18ohm.cm²) و سعة الطبقة المضاعفة (C) بلغت أدنى قيمة (104.0 µF/cm²) عند أعلى تركيز مما يدل على زيادة نسبة التثبيط أو مقامة التآكل.

تظهر المنحنيات على شكل دوائر نصفية بحلقة ذات قطر متزايد مع زيادة تركيز المستخلص النباتي كما نلاحظ بان قيم Cdl تنخفض مع زيادة تركيز المستخلص؛ بالنسبة لمستخلص HCl حيث بلغت أدنى قيمة لها (58.82µF/cm²) عند التركيز 50 مل، نفس الملاحظة بالنسبة للمستخلص-أ- بلغت أدنى قيمة (104.0 µF/cm²) هذا يؤكد أن المكونات النباتية تمتز على سطح المعدن مما أدى إلى انخفاض السعة المزدوجة، ومن جهة اخرى نلاحظ تزايد المقاومة لنقل الشحنة حيث بلغت أقصى قيمة لها (780.6 ohm.cm²) بالنسبة لمستخلص HCl، أما بالنسبة للمستخلص -أ- حيث بلغت أقصى قيمة لها

(154.18ohm.cm²)، ينطوي على انخفاض معدل التآكل في وجود المستخلص النباتي. هذا يؤكد أن المستخلصات النباتية تظهر كفاءة تثبيط جيدة للتآكل.

المراجع

- [1]- J.Arockia selvi. P .kamaraj. M. Arthanareeswari and Aminu Dabo.
Issn(print) : 2347-7601. Issn (online) : 2347-761X. Volume -3 ;Issue -4.
2015
- [2]- H.K.Idu. P.A Nwafe. P. N. Kalu and N.E.Idenyi.Am- Euras. J.Sci.Res.
11(3) :177-182. 2016
- [3]- D. Benmessaud left. M. Zertoubi. A. Irhzo. M. Azzi. J. Mater. Environ.
Sci. 4(6)(2013) 855-866.
- [4]- A. Manoj et all. Vol.3. No 6. 2013. Selected from internationnal
conference on Recent trends in applied sciences with Engineering
Application.
- [5]- N. Malliga Elangovan et all. International Research journal of
Pharmaceutical and Biosciences (Irpbs) 2(2) 32-40.
- [6]- Salawu Abdulrahman asipta et all. Australian Journal of basic and
Applied Sciences. 9(11) May 2015. P521-527.
- [7]- Messouda Allaoui. Et all. Oriental journal of chemistry. Vol.33. No.2.
2017.
- [8] Olufunmilayo E. Adejumo. Et all. Jpurnal of pharmacy and Bioallied
Sciences April-June 2012. Vol 4. Issue2.
- [9] Sylvester O. Adejo. Et all. Journal of Emerging Trends in Engineering
and Applied Sciences(JETEAS) 5(8) :201-205(Issn :2141-7016. 2014.
- [10] Joseph Tagbo Nwabanne, Vincent Nwoye Okafor. Journal of M
Minerals and matreials charactrization and Engineering, 2012,11,885-
890.
- [11] N.S.patel, et all , E-journal of chemistry,2009 ,6(S1),S189-S194
- [12] M, Sangeetha [a] et al, Int. J. Nano. Corr.Sci. Engg. 2(3). 2015. p 14-21.
- [13] Muhamath, Basha Mubarak Ali, Kulanthai, Kannaan, J,Appl,Sci,
Environ, Manage, March, 2009. Vol.13(1)27-36.
- [14] I.S.Aji. et al, International Journal of Emerging Engineering Research
and Technology V4.I1.January 2016 p 119-127
- [15] Mohamed Tezeghdenti, et al, J Bio Tribo, Corros 2015 1 :16

-
- [16] K.S. Beenakumari. Green Chemistry Letters and Reviews, V4,N2, June 2011, p117-120.
- [17] Mahd.Hazwan Hussin, et al, Journal of Physical Science, V21(1), 1-13, 2010.
- [18] A . U. Ezeoke, et al, Int.J.Electrochem. Sci.7(2012)5339-5355
- [19] Salawu Abdulrahman Asipita, et al, Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 9(11)May 2015, p 521-527.
- [20] Messaouda Allaoui, et al. Int Journal of Applied Engineering Research I 0973-4562, V12,N 17(2017) p 6769-6777

الخاتمة

إن الهدف من هذا العمل هو دراسة الفعالية التثبيطية لتآكل الفولاذ الكربوني X70 للمستخلص الحمضي والمستخلص المائي لنبات الحميض (*Rumex vesicarius*) في وسطين (HCl 1 M) ، (H₂SO₄ 0.5 M) ، و قد تمت الدراسة حسب طريقتين هما: طريقة فقدان الوزن والطريقة الالكتروكيميائية.

قمنا بدراسة تغيرات سرعة تآكل الفولاذ بدلالة الزمن في غياب المثبط لتحديد زمن استقرار المعدن زمن الغمس 50 دقيقة و في وجود المثبط سجلنا زيادة الفعالية التثبيطية بزيادة تركيز المستخلص بحيث أعطى المستخلص ب- مردود جيد عند أعلى تركيز 12.5 مل حيث بلغت نسبة التثبيط المقدار (97.233%)، أما بالنسبة للمستخلص الحمضي HCl أعطى مردود أقل من سابقه عند إضافة أعلى تركيز حيث بلغت نسبة التثبيط المقدار 95.81 % ، كما بلغت نسبة التثبيط (92.14%) أقصاها بالنسبة للمستخلص-أ-.

أما دراسة آلية الامتزاز للمستخلصات المدروسة على سطح الفولاذ بالنسبة لنتائج طريقة الضياع في الكتلة أثبتت أن الامتزاز الواقع يخضع لازوتارم لانغمير و تمكن و تبين أيضا وجود علاقة عكسية بين تغير درجة الحرارة و نسبة التثبيط.

و بالنسبة للطريقة الالكتروكيميائية بالاعتماد على منحنيات تافال كان للمستخلص الحمضي HCl تأثير جيد على مردود التثبيط، حيث أعطى أحسن مردود (95.81%)، أما بالنسبة للمستخلص -أ- فقد أعطى مردود أقل بلغت نسبته (92.16%)، واستنادا على النتائج المحصل عليها من طريقة الممانعة فلقد أظهر المستخلص الحمضي HCl مردود تثبيط بلغت نسبته 95.85 %، و أعطى المستخلص-أ- مردود بلغت نسبته 92.13%؛ على ضوء النتائج المتحصل عليها يمكن القول أن هذه المستخلصات لها خاصية المثبطات الكاثودية في الوسطين.

تفسر الفعالية التثبيطية بامتزاز المثبط على سطح المعدن وهذه الظاهرة ترتبط ارتباط وثيقا بطبيعة المركبات الموجودة في المثبط وبما أن المثبط هو مستخلص نباتي فهو يحوي على مركبات ذات صيغ مختلفة ومعقدة منها ما يحوي على روابط مضاعفة وحلقات بنزينية إضافة إلى وجود ذرات متغايرة أي تتوفر في هذه المركبات شرط التثبيط وبالتالي كلما زاد تركيز المثبط في الوسط زادت الفعالية التثبيطية.

بناء على نتائج الدراسة المطبقة نستنتج بان لمستخلص نبات الحميض (*Rumex vesicarius*) دورا تثبيطيا مهما لظاهرة تآكل الفولاذ X70، و عليه فإننا نأمل في المستقبل أن نواصل البحث حول هذا النبات بحيث نقوم بفصل المكونات المسؤولة عن تثبيط ودراسة فعالية التثبيط لهذه المركبات، لكل مركب على حدى.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة الفعالية التثبيطية للمستخلص الحمضي و المستخلص المائي لنبات الحميض (*Rumex vesicarius*) على تآكل الفولاذ الكربوني X70 ، في وسطين (HCl 1 M)، (H₂SO₄ 0.5 M)، و قد تمت الدراسة حسب طريقتين هما: طريقة الضياع في الكتلة والطريقة الالكتروكيميائية.

أظهرت النتائج أن تواجد هذه المستخلصات في الوسط الأكال يؤدي إلى خفض سرعة تآكل الفولاذ، بحيث أن نسبة التثبيط تزداد بزيادة تركيز المستخلص في الوسط ولقد بلغ بلغ اكبر مردود نسبة 97 %، وبينت نتائج الطريقة الالكتروكيميائية نوع المثبطات المدروسة هي مثبطات كاثودية، أما دراسة آلية الامتزاز للمستخلصات المدروسة على سطح الفولاذ بالنسبة لنتائج طريقة الضياع في الكتلة أثبتت أن الامتزاز الواقع يخضع لازوتارم لانغمير و تمكن و تبين أيضا وجود علاقة عكسية بين تغير درجة الحرارة و نسبة التثبيط.

الكلمات الدالة: التآكل، الفولاذ X70، التثبيط، الحميض، *Rumex vesicarius L* ، وسط حمضي، درجة الحرارة، طريقة الضياع في الكتلة، الطريقة الالكتر و كيميائية.

RESUME

Ce travail a pour but d'étudier l'efficacité d'inhibition de l'extrait acide et l'extrait aqueux de la plante (*Rumex vesicarius L*) sur la corrosion de l'acier carbonée X70, dans deux milieux (HCl 1 M) et (H₂SO₄ 0,5 M), a été réalisée par deux méthodes: la méthode de la perte de masse et la méthode électrochimique.

Les résultats ont montré que la présence de ces extraits dans le milieu corrosif conduit à une réduction de la vitesse de corrosion, de sorte que le pourcentage d'inhibition augmente avec la concentration de l'extrait dans le milieu et a atteint le plus grand taux d'inhibition 97%, et les résultats de la méthode électrochimique ont montré que le type d'inhibiteurs étudié était des inhibiteurs cathodiques, l'étude de la mécanisme d'adsorption des extraits sur la surface d'acier, pour les résultats de la méthode de la perte de masse a montré que la réalité est en fait soumise à les isothermes de Langmuir and Temkin et montrent également une relation inverse entre le changement de température et le pourcentage d'inhibition.

Mots clés: Corrosion, acier X70, inhibition, homyde, *Rumex vesicarius*, milieu acide, température, méthode de perte en masse, méthode électrochimique.

Abstract:

This work aims to study the inhibition efficacy of the acid extract and the aqueous extract of the plant (*Rumex vesicarius*) on the corrosion of carbon steel X70 in two media (1M HCl) and (H₂SO₄ 0.5M), The study was performed by two methods: the method of mass loss and the electrochemical method.

The results showed that the presence of these extracts in the corrosive medium leads to a reduction in the rate of corrosion, so that the percentage inhibition increases with the concentration of the extract in the medium and reached the highest rate. 97% inhibition, and the results of the electrochemical method showed that the type of inhibitors studied was cathodic inhibitors, the study of the adsorption mechanism of the extracts on the steel surface, for the results of the Mass loss method has shown that is found adsorption obey to Langmuir and Temkin isotherms and also show an inverse relationship between temperature change and percent inhibition.

Key words: Corrosion, X70 steel, inhibition, homyde, *Rumex vesicarius*, acid medium, temperature. mass loss method. electrochemical method