وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة قاصدي مرباح ورقلة
University of Kasdi Merbah Ouargla
كلية الرياضيات وعلوم المادة
Faculty of Mathematics and Sciences of matter

قسم الكيمياء

Department of chemistry

مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

في الكيمياء

التخصص: كيمياء المحيط

من إعداد الطالبتان:

عمران فردوس

طيطي نريمان

بعنوان:

دراسة نمذجة تثبيط التآكل لمستخلص نباتي على الفولآذ XC70 في محلول حمضي

نوقشت علناً يوم: 08 جوان 2022

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

سعيدات مصطفى	استاذ محاضربجامعة قاصدي مرباح-ورقلة	رئيساً
نجيمي محمد سعيد	استاذ محاضربجامعة قاصدي مرباح -ورقلة	مناقشاً
بن منين عبد القادر	استاذ محاضربجامعة قاصدي مرباح ورقلة	مشرفا
طبشوش محمد	استاذ محاضربجامعة قاصدي مرباح ورقلة	مدعو

الموسم الجامعي: 2022/2021م

الشـــــــــكر

الحمد لله رب العالمين والصلاة على المبعوث رحمة للعالمين سيدنا محمد وعلى إله وصحبه أجمعين :

عملا بقوله تعا لى « وإذا تأذن ربك لئن شكرتم لأزيدنكم»

نشكر الله على نعمة التي لا تقدر ولا تحصى ومنها توفيقه تعالى على إتمام هذا العمل كما نتقدم بالشكر الجزيل إلى أستاذ المؤطر« بن منين عبد القادر » الذي شرفنا قبوله الإشراف على هذه المذكرة وعلى دعمه و توجيهاته القيمة فجزاه الله خير الجزاء.

كما نتقدم بشكر خاص إلى أستاذ« طبشوش محمد » وإلى جميع موظفين وعمال المخابر بكلية العلوم تطبيقية

"قسم هندسة طرائق".

كما نتقدم بالشكر إلى أعضاء اللجنة المناقشة لقبولهم مناقشة مذكرتنا

كما نتقدم بالشكر إلى جميع أساتذة وعمال وطلبة جامعة قاصدي مرباح "ورقلة"

إهـــــــــــداء

بسم الله الرحمان الرحيم بطاعتك إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ...ونصح الأمة ..على نبي الرحمة "محمد صلى الله علية وسلم "

إلى من حملت اسمه بكل افتخار، إلى درعي الذي به احتميت وفي الحياة به اقتديت، إلى من احترقت شموعه ليضئ لنا درب النجاح، ركيزة عمري، **أبي الغالي** أطال الله في عمره

إلى روح التي سهرت الليالي من أجل راحتي، إلى أنبل وأعطف وأرق أم في الوجود، **أمي الغالية**.

إلى من يذكرهم القلب قبل القلم، من قاسموني رغيف الخبز، تحت السقف الواحد **إخوتي رميصاء وتماضر و بدري ومحمد و أدرم وعبد الله** دمتم سندا لي في هذه الحياة .

إلى من جمعني به القدر وعزيزا قلبي **محمد الهادي** وإلى كل من يحمل لقب **بن رتميه** من قريب أو بعيد .

إلى كل كتاكيت العائلة **عبد رحمان1.2 ومحمد وغسان** وحبيبة خالتها **هجود,** حفظهم الله وجعلهم من خاتمين كتاب الله.

إلى كل من يحمل لقب "**عمران** "وعلى رأسهم أعمامي وعماتي

إلى كل من يحمل لقب " **بن دومة** " وأخص بالذكر منهم أخوالي وخالاتي.

إلى كل أصدقائي نريمان، ميسون، وكل من ضمته كلمة الصداقة في خانتها، أحبكم في الله .

إلى كل من ساهم وساعد في إنجاز هذا العمل من بعيد أو قريب ....بكم تطيب الحياة وبأمثالكم نفخر حقا تشجيعكم يستحق أكثر من إهداء.

عمران فردوس

إهـــــــــــــــــــداء

إلى من لا تحلو الحياة إلا بطاعته ولا يطيب العيش إلا برضاه ولا يبارك العمل إلا بشكره إلـــــــهي ومولاي الله جل جـــــــلالـــــــــــه.

إلى من بلغ الرسالة و أدى الأمانة ونصح الأمة ...إلى نبي الرحمة ونور العالمين سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم.

إلى ملاكي في الحياة إلى معنى الحب والصفاء و إلى معنى الحنان والتفاني إلى بسمة الحياة وسر الوجود إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أغلى الحبايب :

أمـــــــــــــــــي الحبيـــــــــــــــــــــــــبة

إلى من كلله الله بالهيبة و الوقار إلى من علمني العطاء بدون إنتظار إلى من أحمل اسمه بكل افتخار إلى من علمني الصبر من أوجاع الشدة وعلمني أن أكون شمعة لا تحترق إلى لإضاءة الكون

أبـــــــــــــــــي الغـــــــــالـــــــــــــــــي.

إلى من أحاطوني بحبهم وشاطرت معهم الحلو والمر أخوتـــــــــــي و أخواتـــــــــــــــــــــــــــــي.

أيمن وحاتم و وائل ورحيل ودعاء

إلى أغلى وأعز النـــــــــــــــــــاس« بـــــــــــــــلال » .

إلى جدتـــــــــــــــــي الغالية أطال الله عمرها.

إلى كل عائلة " طيطي" و عائلة " بن جلول".

إلى رفيقات المشوار اللاتي قسمنني لحظاته رعاهم الله : ميسون وفردوس

إلى صديقتي العزيزة« رانيا » .

إلى كل من لهم أثر على حياتي وإلى كل من أحبهم قلبي ونسيهم قلمي

نريمان.

الملخص:

يهدف هذا العمل بدراسة نمذجة تثبيط التآكل لمستخلص زيوت الطيارة لنبتتي *Qudneya africana.R.Br* و*Zygophylum album L* على الفولاذ الكربوني *XC70* في وسط حمضي (H_2So_4 ,1M) وهذا في غياب ووجود المثبط من أجل حساب سرعة التآكل ثم إيجاد مردود التثبيط واستعملنا في هذه الدراسة طريقة الضياع في الكتلة.

تم الحصول على مستخلص الزيوت بطرقتين الأولى بواسطة جهاز السوكسلي والثانية بالاستخلاص بتبخير المذيب بواسطة هكسان واستعمالها بتراكيز حجمية مختلفة تتراوح بين 3ppm و24ppm.

وكانت النتائج المتحصل عليها أعطت تقارب بين المثبطات من حيث قيم المردود فكانت أعلى نسبة تثبيط لزيت حنة الإبل عند 12ppm وزيت العقة عند 21ppm والخليط بينهما عند 9ppm وعلى العموم أعطت الزيوت المستخلصة من النبتتين حماية جيدة ويمكن تصنيفها كمثبطات كاثودية في الوسط الحمضي H_2SO_4 ومختلف الأوساط.

كما استعملنا نمذجة النتائج بلغة R على المتغيرين تركيز والمردود حيث تطرقنا إلى المقادير الإحصائية كالمتوسط الحسابي، الانحراف المعياري، مستقيم الانحدار، التباين، مربع كآي X^2، لمعرفة العلاقة بينهما.

الكلمات المفتاحية : التآكل، الفولاذ الكربوني XC70 ، التثبيط ، *Zygophylum album L*

Qudneya africana.R.Br

Abstract

This work summarized the study of the corrosion inhibition of volatile oils plant Qudneya africana.R.Br and the Zygophlum album L on carbon steel XC70, corrosion in acidic solution (H_2SO_4,1M) in the absence and the presence of demper in order to calculate the velocity of corrosion and them find the damping yield. And we used in this study the method of loss in mass.

The oil extract wasobtained by two methods, the first by a soxley boiler, and the second by extraction by evaporation of the solvent by hexane and using them with different volumetric concentrations ranging between 3ppm and the 24ppm.

The results obtained gave a closeness between the inhibitors in terms of yield values. The highest inhibition rate was for camel henna oil at 12ppm and aqah oil 21ppm and the mixture between them at 9ppm . In gesseral, the oils extracled from the two plants gave good protection and cambe classified as cathodic inhibitoss in the acidic medium H_2SO_4 and in various media.

We also used modeling the results in R language on the two variables conceutration and yield, where we touched on the statistical values such as the arithmetic mean, standard deviation, regression straight, variance, chi-square x^2 to find the relationslip between them.

Key Words: corrosion, carbon steel XC70, inhibition, Qudneya africana.R.Br, Zygophlum album L.

فهرس المحتويات

شكر وعرفان..... I

إهداء..... II

الملخص.....IV

فهرس الموضوعات.....VI

فهرس الأشكال والصور.....VX

فهرس الجداول.....XVI

قائمة الرموز..... XVII

المقدمة.....1

مراجع المقدمة.....3

الفصل الأول:الدراسة النظرية لنبتة

I-1- تمهيد.....6

I-2- أهمية النباتات 6

I-3- المنتجات الطبيعية 6

I-4- المنتجات الطبيعية الفعالة في النباتات 7

I-4-1- الفلافونيدات 7

I-4- 2- القلويدات 7

I-4- 3- الصابونيات 8

I-4- 4- التانينات 8

I-4- 5- الكومارينات 9

I-4- 6- الزيوت الطيارة 9
I-4- 6-1- التربينات الأحادية 9
I-4- 6-2- السيسكوتربينات 9
I-4- 6-3- التربينات الثلاثية 9
I-4- 6-4- الستيرويلات 9
I-4- 6-5- التربينات الرباعية 10
I-4- 6-6- الستيرويدات 10
I-5- المسح الفيتو كيميائي 10
I-6- دوافع اختيار النبتتين 10
I-7- دراسة النظرية لنبات <<حنة الإبل >>.....10
I-7-1- التصنيف النظامي للنبتة 10
I-7-2- خواص النبات 11
I-7-3- التطبيق العلاجي والعلمي لنبتة 11
I-7-4- نبات حنة الإبل 11
I-7-5- تصنيف نبات حنة الإبل 12
I-8- الدراسة النظرية لنبات العقة 12
I-8-1- تعريف بالعائلة 12
I-8-2- خواص النبات 12
I-8-3- التصنيف النظامي للنبتة 13
I-8-4- التطبيق العلاجي والعلمي للنبتة 13

I-8-5- نبات العقة 13

I-8-6- تصنيف نبات العقة 14

مراجع الفصل الأول..... 15

الفصل الثاني: التآكل والحماية منه

II-1- تمهيد 18

II-2- تعريف التآكل 18

II-3- أنواع التآكل 18

II-3-1- التآكل الكيميائي 18

II-3-2- التآكل الإلكتروكيميائي 19

II-3-3- التآكل البيولوجي (البكتيري) 19

II-4- العوامل المسببة للتآكل 20

II-5- أشكال التآكل 21

II-6- مخاطر التآكل وأضراره 23

II-6-1- الأضرار الاقتصادية بسبب الإجراءات الوقائية 23

II-6-2- الأضرار المنتجات على الصحة 23

II-6-3- أضرار فقدان السلامة 24

II-7- الحماية من التآكل 24

II-7-1- الحماية باختيار المناسب للمواد 25

II-7-2- الحماية بتغطية 25

II-7-2-1- التغطية بالمعدن 26

II-7-2-2- التغطية بالمادة لا عضوية 26

II-7-2-3- التغطية بالمادة العضوية 27

II-7-3- الحماية بالتصميم الهندسي المناسب 27

II-7-4- الحماية الكهروكيميائية 27

II-7-5- الحماية باستخدام مثبطات التآكل 28

II-7-5-1- تعريف المثبط 28

II-7-5-2- تصنيف مثبطات 28

II-7-5-2-1- حسب وسط استعمالها 28

II-7-5-2-2- حسب تأثيرها على التفاعلات الكهروكيميائية الجزئية.... 29

II-7-5-2-3- حسب آلية التفاعل (التثبيط) 29

II-7-5-2-4- حسب طبيعتها 31

II-7-5-3- إيزوتارم الإمتزاز 31

II-7-5-4- المستخلصات النباتية كمثبطات 32

II-7-5-5- آلية تثبيط 32

-مراجع الفصل الثاني 34

الفصل الثالث : تحضير المثبط

III-1- تمهيد..... 38

III-2- أسس اختيار المستخلصات الزيوت كمثبطات 38

III-3- أسس اختيار طريقة استخلاص الزيوت 39

III-4- الدراسة النظرية لزيوت الطيارة 39

III-4-1- تعريف 39
III-4-2- الصيغة كيميائية للزيت 40
III-4- 3- اختيار الكشف عن الزيوت الطيارة 40
III-4- 4- المواد الكيميائية الأساسية في الزيوت الطيارة 40
III-4- 5- تركيب الزيوت الأساسية 40
III-4- 5-1- التربينات..... 41
III-4-5-2- التربينات الأحادية (المونوتربينات) 41
III-4-5- 3- التربينات الثنائية (الديتربينات) 41
III-4-5- 4- التربينات النصف الثلاثية 42
III-4-5- 5- التربينات الثلاثية 42
III-4-5- 6- التربينات الرباعية 42
III-4-5- 7- متعدد التربينات 42
III-4-6- الكثافة النوعية 43
III-4-7- خصائص الزيوت الطيارة 43
III-4-8- الخواص الفيزيائية 44
III-4-9- كيفية استخلاص الزيوت الطيارة 44
III-4-9-1- الحرف ببخار الماء 44
III-4-9-2- التقطير 44
III-4-9-3- العصر بالاسفنجة 45
III-4-9-4- الاستخلاص بالمحلات العضوية 45

III-4-9-5- التعطين(التخمر الزبدي) 45

III-4-10- تواجد الزيت العطري كيميائيا 45

III-4-11- سمية الزيوت الطيارة ة الجرعات اللازمة 45

III-5- الدراسة التجريبية لمستخلص الزيوت كل من نبتتي حنة الإبل والعقه 46

III-5-1- المدخل 46

III-5-2- تحضير المثبط 46

III-5-3- جني, تجفيف وطحن النبات 46

III-5-4- تقسيم طرق الاستخلاص في عملنا إلى طريقتين 47

III-5-4-1- طريقة الأولى (استخدام جهاز سوكسلي 47

III-5-4-1-1- مبدأ 47

III-5-4-1-2- طريقة العمل 48

III-5-4-2- طريقة الثانية (طريقة تبخير المذيب) 59

III-5-4-2-1- مبدأ 59

III-5-4-2-2- طريقة العمل 50

III-5-4-3-حساب مردودية الإنتاجية لمستخلص الزيوت.....51

III-5-4-4- المقارنة 53

III-5-4-5- النتائج والمناقشة 53

- مراجع الفصل الثالث 54

الفصل الرابع: طريقة ضياع في الكتلة

IV-1- تمهيد..... 58

IV-2- أسس اختيار الطريقة المستعملة 58

IV-3- تحديد شروط التجريبية لطريقة الضياع في الكتلة 58
IV-3-1- الفولاذ المستعمل 58
IV-3-2- تحضير الوسط الأكال (المحلول الإلكتروليتي)..... 59
IV-3-3- تحديد تركيز حمض الكبريت 59
IV-4- الدراسة التجريبية لطريقة الضياع في الكتلة 59
IV-4-1- المبدأ 59
IV-4-2- الأدوات المستعملة 59
IV-4-3- المواد المستعملة 59
IV-5- تحضير العينة 60
IV-5-1- الصقل الميكانيكي 60
IV-5-2- طريقة العمل 61
IV-5-2-1- في غياب المثبط 61
IV-5-2-2- في وجود المثبط 61
IV-6- تحديد سرعة التآكل بطريقة الضياع في الكتلة 62
IV-7- نسبة تغطية السطح 62
IV-8- حساب نسبة التثبيط حسب طريقة الضياع في الكتلة 63
IV-9- تحديد زمن الاتزان للفولاذ XC70 بطريقة فقدان الوزن في الوسط H_2SO_4 (1M .64
IV-9-1- في غياب المثبط 65
IV-9-2- في وجود المثبط 66
IV-10- المناقشة وتفسير النتائج 68

IV-11- خلاصة 69

- مراجع الفصل الرابع 70

الفصل الخامس :دراسة نمذجة التآكل بلغة R

V-1- تمهيد 72

V-2- الدراسة النظرية لبرنامج R.....72

V-2-1- كآي التربيع (chi-square).....72

V-2-1-1- اختبار مربع كآي 72

V-2-1-2- خصائص توزيع مربع كآي 73

V-2-2- مستقيم انحدار.....73

V-2-2-1- أنواع تقنيات مستقيم الانحدار 73

V-2-3- معامل الارتباط ... .74

V-2-3-1- أنواع معامل ارتباط 74

V-2-4- الانحراف المعياري 75

V-2-4-1- خصائص الانحراف المعياري 75

V-2-5- المتوسط الحسابي 76

V-2-5-1- فوائد وأهمية المتوسط الحسابي 76

V-2-6- التباين.....77

V-2-6-1- خصائص التباين 78

V-2-6-2- التباين المجتمع Argument وتباين العينة Variance 79

V-3- الدراسة التجريبية في البرنامج R 79

V-3-1- مربع كآي 79

V-3-2- مستقيم انحدار 80

V-3-3- معامل الارتباط 82

V-3-4- الانحراف المعياري 83

V-3-5- المتوسط الحسابي 84

V-3-6- التباين Argument ,Variance 85

V-4- المناقشة وتفسير النتائج 86

V-4-1- بالنسبة لمربع كآي 87

V-4-2- بالنسبة لمستقيم الانحدار 88

V-4-3- بالنسبة معامل الارتباط 88

V-4-4- بالنسبة انحراف المعياري 88

V-4-5- بالنسبة لمتوسط الحسابي 88

V-4-6- بالنسبة التباين.....88

- مراجع الفصل الخامس 89

- الخاتمة العامة 90

قائمة الأشكال

الشكل (I-1):الهيكل القاعدي للفلافونيدات.....07

الشكل(I-2):الهيكل القاعدي للتانينات 09

الشكل (I-3): صورة فوتوغرافية لنبات حنة الإبل..... 11

الشكل(I-4): صورة فوتوغرافية لنبات العقة 13

الشكل (II-1):مختلف أسباب تآكل.....21

الشكل(III-1) صورة فوتوغرافية للصيغة الكيميائية العامة للزيت.....41

الشكل (III-2):صورة لجهاز سوكسلي أثناء عملية الاستخلاص.....50

الشكل (III-3):طريقة الاستخلاص بتبخير المذيب.....52

الشكل(IV-1):عينة الفولاذXC70.....60

الشكل(IV-2):التركيب التخطيطي لتجربة الضياع في الكتلة 61

الشكل (IV-3):التركيب التجريبي لتجربة الضياع في الكتلة في غياب المثبط... 61

الشكل (IV-4):التركيب التجريبي لتجربة الضياع في الكتلة في وجود المثبط 62

الشكل (IV-5):منحني تغيرات سرعة تآكل الفولاذ XC70 بدلالة الزمن في غياب المثبط..64

الشكل (IV-6):منحني تغيرات سرعة التآكل الفولاذ بدلالة التركيز في وجود المثبط.....67

الشكل (IV-7):منحنى تغيرات مردود الفولاذXC70 بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسط الحمضي..... 67

الشكل (V-1):بياني كآي التربيع.....72

الشكل (V-2) منحي بياني مستقيم الانحدار.....73

الشكل (V-3)أنواع منحنيات البيانية لمعامل الارتباط 75

الشكل(V-4) منحني البياني انحراف المعياري.....75

الشكل (V-5) صورة منحني بياني لمتوسط الحسابي 76

الشكل (V-6) منحني البياني للتباين.....77

قائمة الجداول

الجدول (I-1):تصنيف العلمي لنبات حنة الإبل 12

الجدول (I-2):تصنيف العلمي لنبات العقه 14

الجدول (II-1):أشكال التآكل 25

الجدول (II-2):الوسط والمادة مناسبة له 34

الجدول (III-1):أنواع التربينات.....44

الجدول (III-2):تاريخ القطف ومدة التجفيف 48

الجدول(III-3):توضيح عدد دورات ووزن الكلي كل من نبتتي العقه وحنة الإبل.....50

الجدول (III-4):مدة الاستخلاص المستغرقة والوزن الكلي لنبتتي العقه وحنة الإبل.....53

الجدول (III-5):النسبة المئوية للمردود الاستخلاص بجهاز سوكسلي لنبتتي العقه وحنة الإبل.....54

الجدول (III-6):جمع زيوت طريقتين كل من نبتتي ووزن كتلة وحساب المردود.....55

الجدول(III-7): جمع زيوت طريقتين كل من نبتتي ووزن كتلة و حساب المردود.....55

الجدول (IV-1): النسب المئوية للعناصر المكونة للفولاذ XC70 المستعمل.....58

الجدول(IV-2):تغيرات سرعة التآكل الفولاذXC70 بدلالة الزمن في غياب المثبط 64

الجدول(IV-3):تغيرات سرعة التآكل الفولاذXC70 بدلالة التركيز في وجود المثبط (زيت حنة الإبل).....65

الجدول(IV-4):تغيرات سرعة التآكل الفولاذ XC70 بدلالة التركيز في وجود المثبط (زيت العقة).....65

الجدول(IV-5):تغيرات سرعة التآكل الفولاذ XC70 بدلالة التركيز في وجود المثبط (زيت حنة الإبل – زيت العقة).....66

قائمة الرموز

Its name	إسمه	الرمز
The difference in mass	مقدار فارق في الكتلة	
Widget surface area	مساحة سطح القطعة	S
Corrosion speed in the presence of damper	سرعة التآكل في وجود المثبط	V_{corr}
Immersion time	زمن الغمر	T
Damping effect	مردود التثبيط	R%
Corrosion speed in the obsence of damper	سرعة التآكل في غياب المثبط	V_0
The amount of mass loss in the presence of the damper	مقدار الخسارة في الكتلة في وجود المثبط	M
The amount of mass loss in the absence of the damper	مقدار الخسارة في الكتلة في غياب المثبط	m_0
Surface coverage ratio	نسبة التغطية في سطح	
pH	درجة الحموضة	Ph
Adsorption equilibrium constant	ثابت توازن الادمصاص	k_{ad}
Missing mass	الكتلة المفقودة	
The mass of oil extracted after evaporation of the solvent	كتلة الزيت المستخلص بعد تبخير المذيب	M_e
Mass of dry matter used extraction	كتلة المادة النباتية الجافة المستخدمة في الاستخلاص	M_v
Phi correlation coefficient	معامل الارتباط فآي	
Scatterometer	مقياس التشتت	

المقدمة :

يعرف التآكل بأنه تلف المعادن نتيجة تفاعلها كيميائيا أو كهرويكمياويا مع الجو أو الوسط المحيط به، ومن هنا فإن التلف المعادن نتيجة تأثير القوى الميكانيكية الاحتكاك على سبيل المثال لا يسمى بالتآكل، السبب الأساسي لتآكل المعادن واختلاف معادلات التآكل بين معدن وآخر، يعود إلى منشأ هذه المعادن و أصولها، وان التأثيرات التآكل تكون عادة على نوعين، يتمثل الأول في تلف أو فقدان المعدن كما هو الحال مع تآكل الحديد أو الفولاذ، الثاني عبارة عن التآكل موضعي يؤدي إلى تغير السطح الخارجي للمعدن و خواصه مما يؤدي لاحقا إلى حدوث تلف ميكانيكي مثل الكسر أو الفشل أو الانهيار[1].

ومن الأمثلة على عملية التآكل الصدأ الحاصل لهياكل السيارة وعلب حفظ المواد الغذائية وقطع الحديد الفولاذية والأنابيب الموضوعة داخل التربة، والتي تقود إلى فقدان السطح الملامس للماء أو لتربة لبعض الأجزاء[2].

إن من الصعب إيقاف عملية التآكل بشكل نهائي ولكن من الممكن الحد منها وتثبيطها باستعمال بعض الأساليب والوسائل التي يمكن من خلالها السيطرة على ظاهرة التآكل، ومنها يتم استعمال المواد الكيميائية كمضافات بكميات قليلة إلى محاليل حامضية لتقليل معدل التآكل إلى الحد الأدنى، وتُعرَّف هذه المواد الكيميائية بمثبطات التآكل. إن النقطة الأساسية في عملية التثبيط باستعمال مثبطات التآكل العضوية هي امتزاز جزيئاتها على سطح المعدن من خلال هذه العملية يتم إزاحة جزيئات الماء وتكوين طبقة واقية تعزل السطح المعدني عن الوسط العدواني، وتحجب المواقع التي تحدث فيها التفاعلات الكهروكيميائية عند المحلول السطح البيني المعدني، لذلك من الضروري مراعاة العوامل التي تؤثر على عملية الامتزاز. هناك متطلبات يجب أن تكون موجودة في المركبات العضوية المستعملة، كمثبطات لجعلها مثبطا فعالاً للتآكل منها التركيب الكيميائي وحجم المثبط العضوي، ووجود ذرات غير متجانسة، مجموعات وظيفية معينة، ووجود إلكترونيا بيتا مقترنة، كل هذه العوامل توفر مراكز امتزاز يتم فيها ارتباط جزيئات المثبط بالمعدن [3].

ولأن أكثر المواد استعمالا هو الفولاذ ولأنه يتآكل في معظم الأوساط لابد من دراسته وحمايته بعدة طرق منها استعمال المثبطات ، حيث سنتطرق في بحثنا هذا إلى دراسة نمذجة تثبيط التآكل لمستخلص نباتي على الفولاذ في XC70 في محلول حمضي .

و لقد تم تقسيم هذا العمل إلى جزئيين، الأول وهو الجانب النظري و يحتوى على فصلين:

الفصل الأول: الدراسة النظرية للنبات.

الفصل الثاني:التآكل والحماية منه.

أما الجزء الثاني هو الجانب العملي ويحتوي على ثلاثة فصول:

الفصل الثالث: تحضير المثبط .

الفصل الرابع: طريقة الضياع في الكتلة.

الفصل الخامس : دراسة النمذجة تثبيط التآكل بلغة R .

مراجع:

[1] قحطان،خِ،عبد الجواد،م.التآكل: أسبابه طرق الحماية منه . جامعة بغداد،دار الدجلة 1988.

[2] أمجد،ق. التآكل تعريفه مسبباته أضراره ،كتب في مارس 19-11-2011 في العلوم الطبيعة.

مراجع من الأنترنت :

[3] (https://uokerbala.edu.iq/archives/9364) 12/04/2022

الجانب النظري

الفصل الأول

I-1- تمهيد:

إن شساعة القطر الجزائري و موقعه الجغرافي وتعدد مناخاته (المناخ المتوسط، القاري، الشبه صحراوي و الصحراوي) قد جعلته مكانا مناسبا لنمو العديد من الأنواع و الأصناف النباتية المختلفة وهذا ما دفع بالباحثين الجزائريين لدراستها وتحليلها كيميائيا فمثلا في الكيمياء الكهربائية استعملوها كمثبطات للتآكل. [1]

نمو و تكاثر النباتات في الجنوب أوجب عليها التأقلم و التكيف مع الظروف المميزة لهذه المناطق مثل الجفاف و ارتفاع دراجات الحرارة و الرياح، ويختلف سلوك النباتات للتصدي لهذه العوامل القاسية، فالبعض منها ينمو ويظهر فقط خلال الفترة محددة من السنة ليتفادى الفترات القاسية والجافة لكن البعض الآخر يمكنه النمو طوال العام حتى في الفصول الجافة وتسمى هذه النباتات بالنباتات المعمرة ويساعدها في ذلك التحورات التشكيلة التي تتمتع بها التي تمكنها من تحمل الجفاف كذلك تضمن لها الإمداد الجيد بالماء وعدم ضياعه عن طريق التبخر، وهذا ما شجعنا لاختيار أحد النباتات الصحراوية التي تنمو بمنطقتنا (والتي تعرف بالاسم الشائع العقه وحنة الإبل التي تنمو بكثرة ومتواجدة خلال السنة لدراستها، المتمثلة في استخلاص الزيوت المصطنعة حيويا واستعمالها كمثبطات للتآكل. [2]

I-2- أهمية النباتات:

لقد إهتم الإنسان لحد كبير بالنباتات في الحضارات التي تعاقبت منذ آلاف السنين، الذي استعمل ستعملت كمساحيق أو خلاصات لعلاج الأمراض ومنها ما النباتات في صور مختلفة فمنها ما استعملتها كمواد حافظة و ذلك لاحتوائها على منتجات طبيعية فعالة .

إن فعل هذه المنتوجات الطبيعية يختلف تركيزها ومحتواها في النبات وعلى هذا الأساس أجريت بعض التسميات الشائعة مثل نباتات تربينية أو كومارينية و أخرى قلويدية. [3]

I-3- المنتجات الطبيعية:

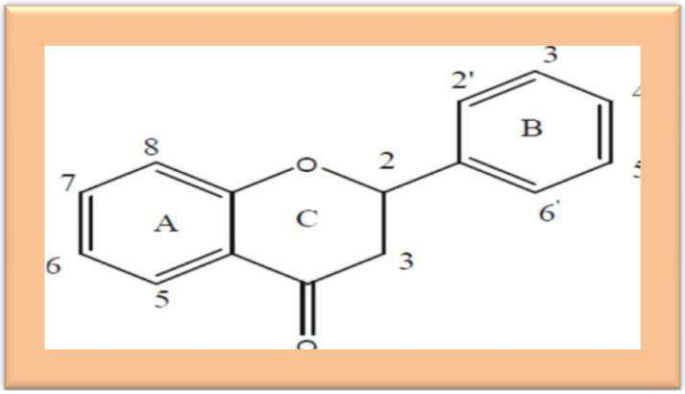
هي مواد تنتجها الكائنات الحية، والأكثر أهمية تلك المنتجات التي لها دور في التفاعلات الأيضية، والتي يتم فصلها من النباتات والكائنات الحية الدقيقة. [4]

I-4- المنتجات الطبيعية الفعالة في النباتات:

I-4-1- الفلافونيدات:

هي صبغات نباتية صفراء تتواجد في أجزاء النبات من الأوراق والزهور وسيقان وجذور [5]، تتميز ببنية أساسية بسيطة نسبيا تتكون من 15 ذرة كربون، موزعة على ثلاث حلقات اثنان منها

متجانسة (a ,b) والثالثة غير متجانسة c، إذ تتميز ببنية c_6-c_3-c_6 والفولافونيدات عموما هي المسؤولة عن لون الأزهار والأوراق في النباتات[6،5].



الشكل(I-1): الهيكل القاعدي للفلافونيدات

الفلافونيدات مركبات هيدوكسيلية ذات صفة حمضية ضعيفة، تذوب في القواعد القوية مثل : هيدركسيد الصوديوم NaOH بالنسبة للفلافونيدات التي تحتوي على عدد كبير من مجموعات الهيدروكسيل الحرة، تتميز بقطبية قوية فهي بذلك ذوابة في الماء الساخن. قابلة للذوبان في الكحوليات والأسيتون و مختلف المذيبات العضوية القطبية، أما الفلافونيدات الأقل قطبية، مثل الإيزوفلافونات و الفلافونولات، التي تحتوي على مجموعة ميثوكسيلية مستبدلة، فهي قابلة للذوبان في المذيبات العضوية غير القطبية كالكلوروفورم والإثير[7].

I-4-2- القلويدات:

أدخل مصطلح قلويد في عام 1818 م من طرف (Meisser)، وهذه الكلمة تطلق على كل مركب عضوي قاعدي له صفات القلوية ومنها اشتقت وتحولت إلى كلمة، وهي القاعدة النباتية وهذا راجع إلى قواعد نيتروجينية معقدة كيميائيا[5].

تتواجد معظم القويلدات على شكل مركبات صلبة غير قابلة للذوبان في الماء، ولكنها تذوب في الإيثانول، والكلوروفورم، وبعض المذيبات العضوية الأخرى، وقليل منها سوائل تذوب في الماء مثل النيكوتين.

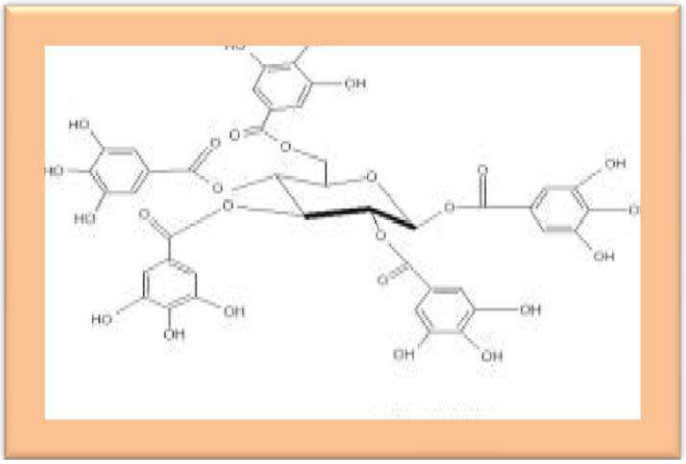
تحتوي القلويدات في أغلب بنيتها على ذرة أزوت، وعلى هيئة أزوت ثالث. يحوي التركيب البنائي لكثير من هذه المركبات على مجموعة فعالة بها ذرة الأكسجين مثل المجموعة الهدروكسيلية أو المجموعة الكتيونية، كما تحوي القلويدات في بنيتها التركيبية على الأقل على حلقة غير متجانسة. [8]

I-4-3- الصابونيات:

الصابونبات هي مجموعة متنوعة تشمل العديد من منتجات الأيض, لها وزن جزئي ولها نطاق انتشار واسع الانتشار في المملكة النباتية. التركيب الكيميائي للصابونيات يتكون من مجمعة أو أغليكون له طبيعة التربينات أو السترويدات ومن مجموعة سكرية (glocoues) أو أكثر.[9] مع genine يسمى 5SaPogenine هذا الأخير عبارة عن نواة أستر و القليل منها يحتوي نواة ثلاثية التربينات وقد إشتق الاسم من الكلمة اليونانية Sapo بمعنى الرغوة لأنه تعطي رغوة كثيفة.[5] قد تشكل رغوة مستقرة في المحاليل المائية، سابقا وبصفة تقليدية كانت تستخدم في المنظفات، لها فوائد صحية حيث لها تأثير على الأغشية الذهنية وقد تكون لها آثار سامة لغداء الإنسان و الحيوان [9].

I-4-4- التانينات:

مركبات عديدة الفينولات ذات تراكيب متنوعة، ومذاق غير مستساغ، ذات وزن جزيئي 500-3000 (alcaloides)ولها بالإضافة إلى الفينولات : ترسيب القويلدات والبروتينات الأخرى (Gélatine) والتي لها (Tanerie) وحسب الاشتقاق فإن التنينات هي المركبات المستخدمة في الدباغة لها خاصية تحويل جلود غير قابلة للتعفن وقليلة النفاذية ويعزى ذلك على قدرتها على الإتحاد بالبروتينات[5].



الشكل(I-2): الهيكل القاعدي للتانينات

I-4-5- الكومارينات:

وهي مركبات يتم تخليقها الحيوي إنطاقا من الحمض الأميني Phenylalanine مع حمض P-Coumari acide وتتواجد الكومارينات في الطبيعة على هيئة حرة أو جليكوسيدية أو مرتبطة ببعض التربينات، مثل السكوتربينات التي تتواجد في بعض فصائل ثنائية الفلقة بكثرة[10،11].

I-4-6- الزيوت الطيارة:

عبارة عن خليط من مواد ذات رائحة عطرية وطيارة تستعمل في التغذية وكمادة عطرية ،وهذه الأخيرة تولف ذلك الجزء من الزيت الطيار الذي له درجة غليان أعلى وهي عبارة عن مركبات أكسجينية لا تذوب في الماء و الكحول[5]، وأهم مكونات هذه الزيوت هي:

I-4-6-1- التربينات الأحادية:

تتكون من وحدتين من الأيزوربين أي C_{10} ومحتواها يختلف من نوع لأخر وذلك حسب عمر النبات [12].

I-4-6-2- السيسكو تربينات:

تتكون من ثلاث وحدات من الأيزوبرين أي C_{15} ولها أشكال بنيوية مختلفة إما مفتوحة أو أحادية الحلقة وكذا الثنائية و ثلاثية الحلقة [12].

I-4-6-3- التربينات الثلاثية:

تتكون من ست وحدات من الأيزوربين أي C_{30} متواجدة في الطبيعة بشكل حر أيتوريزيد ، كما يعتبر السكوالين المركب الأساسي لمختلف التربينات الثلاثية[12].

I-4-6-4- الستيرويلات:

وهي عبارة عن سيترويلات أحادية الهيدروكسيل والتي تمتلك من 27 إلى 29 ذرة كربون [13].

I-4-6-5- التربينات الرباعية:

وتسمى بالكروتندات وهي المواد المسؤولة عن الألوان في العديد من الأزهار والفواكه و المتواجدة في صورة هيدروكسلية أو السيتونية أو إيبوكسيد[14].

I-4-6-6- الستيرويدات:

عبارة عن تربينات ثلاثية أو رباعية الحلقة فقدت على الأقل ثلاث مجموعات مثيلية[15].

I-5- المسح الفيتوكيميائي:

يعتبر المسح الفيتوكميائي من أقدم الدراسات في مجال الكيمياء النباتية، الذي يعتمد أساسا على الكواشف الكيميائية في إجراء الاختبارات الكيفية، والفائدة من عملية المسح الفيتوكميائي البحث على المنتجات الطبيعية في مختلف أعضاء النبات قبل إجراء الفصل الكمي، ولذلك تعتبر دراسة كيميائية بحتة، لكن استغلت حديثا إلى جانب أدوات وطرق الفصل مثل HPLC ,RMN,UV,IR في تعزيز عمليات تصنيف النباتات المنتمية إلى نفس الفصائل النباتية[16].

I-6- دوافع اختيار النبتتين:

لقد وقفنا على عدة منشورات علمية تم فيها دراسة مستخلصات بعض النباتات الصحراوية و استعمالها كمثبطات للتآكل في أوساط حمضية.

ولذا أردنا أن تكون الدراسة لمزيج من مستخلص زيوت لنبتتين صحراوية تنمو في منطقتنا والتي تعرف بالاسم الشائع العقة (العقاية) و حنة الإبل واستعمالها كمثبط ضد التآكل .

I-7- دراسة النظرية لنبات "حنة الإبل": [17]

I-7-1- التصنيف النظامي للنبتة :

- **العائلة :** *BRASSICACEAE*
- **الاسم العلمي :** *Qudneya africana.R.Br*
- **الاسم الشائع :**حنة الإبل .

I-7-2- خواص النبات :

الوصف : هي نبتة صحراوية (عشبية) برية ومعمرة سنويا يتراوح طولها من 0.5 متر إلى 1.5 متر جد متشبعة، أغصانها صغيرة لها فروع كثيرة وكثيفة وأوراقها جذعيه سميكة وضيقة خضراء قاتمة، مع عروق موازية اللون نوعا ما أما الجذور الرئيسية هي عادة ليفية وتكون دوما عريضة تنتصب تحت الأرض زحفا، أزهارها تتكون من أربع بتلات لونها أرجواني إلى البنفسجي [17– 19].

المواطن : يوجد في المناطق الرملية.

التوزيع: الصحراء الشمالية.

فترة الغطاء النباتي : تزهر في مارس.

I-7-3- التطبيق العلاجي والعلمي لنبتة :

وفقا للبحث سابقا لهذا النوع (أي الدراسات السابقة) ,أدى استخدام سكان ورقلة من هذا النبات كعجينة (مسحوق والماء) ضد أمراض الجلد و تأثيره عليها، وكذلك ضد الحشرات القارصة [18].

I-7-4- نبات حنة الإبل *Qudneya africana.R.Br* :

الشكل (I-3): صورة فوتوغرافية لنبات حنة الإبل

I-7-5- تصنيف نبات حنة الإبل : [18]

الجدول(I-1): التصنيف العلمي لنبات حنة الإبل

المملكة	Encaryotes végétux	Règne
العائلة	(Cruciferae)Bassicaceae	Family
الصنف	Dicotylédone	Classe
تحت الصنف	Dialypétale	Sous classe
الرتبة	Pariétales	Ordre
تحت الرتبة	Rhoédale	Sous ordre
الجنس	Oudneya	Gener
النوع	Africana	Especies
السلسلة	Thalamiflore,litiflore	Série

I-8- الدراسة النظرية لنبات العقة *Zygophylum album L*:

I-8-1- تعريف بالعائلة : هي عائلة مكونة من *Zygophyllaceae R.Br* ما يقرب من 27 جنسا و 285 نوع.

تتكون من الأشجار والشجيرات و الأعشاب, في الغالب يقتصر على المناطق القاحلة وشبه القاحلة في المناطق المدارية وشبه الاستوائية [20].

I-8-2- خواص النبات :

- **الوصف:** هي شجيرة منخفضة كثيرة التفرع للغاية، ارتفاعها 50 سم وعرضها 1 متر تحتوي على وريقات سمينة شبه بيضاء اللون مائلة إلى البياض و ذات زغب خفيف، الأزهار الصغيرة منفردة وتنمو في محاور الأوراق [17].
- **الموطن:** يوجد في نباتات منعزلة في مناطق رملية قليلة الملوحة وفي طوائف فوق مساحات كبيرة في تربة مالحة وأراضي السبخة.
- **التوزيع:** منتشر في جميع أنحاء الصحراء.
- **فترة الغطاء النباتي** : تزهر في مارس.

I-8-3- التصنيف النظامي لنبتة: [17]

- **العائلة :** *ZYCOPHYLLACEAE*
- **الاسم العلمي :** *Zygophylum album L*
- **الاسم الشائع:** العقة (العقاية)

I-8-4- التطبيق العلاجي والعلمي لنبتة :

وفقا للبحث سابقا لهذا النوع من النبات فإنه يستخدم مرهم لعلاج أمراض السكر وعسر الهضم والأمراض الجلدية.

I-8-5- نبات العقة *Zygophylum album L*

الشكل(I-4): صورة فوتوغرافية لنبات العقة

I-8-6- تصنيف نبات العقـــــة : [20]

الجدول (I-2): التصنيف العلمي لنبات العقه

المملكة	Plantae	Règne
العائلة	Zygophyllaceae	Family
الصنف	Angiosperms	Classe
تحت الصنف	Eudicots	Sous classe
الرتبة	Zygophyllales	Ordre
الجنس	Tetraena	Gener
النوع	Africana	Especies

مراجع الفصل الأول:

المراجع بالعربية :

[1] باز مسعود (2009)، استخلاص ،فصل وتحديد بنيات منتوج الأيض الثانوي عند نبات جنس: *Centaurea*، *C.Sphaerocephala.L* مذكرة ماجستير في الكيمياء العضوية، جامعة منتوري قسينطينة.

[2] حليس، (2007). الموسوعة النباتية لمنطقة سوف، النباتية الصحراوية الشائعة في منطقة العرق الشرقي الكبير. دار النشر بالمنطقة الصناعية كونين ولاية الوادي، مطبعة الوليد ص :102-103 .

[5] د.إسراء،ع .علم العقاقير الطبية النظرية والعلمية، الطبعة الأولى : دار البلدية 2006 .

[6] قحطان،خ.؛عبد الجواد،م.التآكل: أسبابه طرق الحماية منه . جامعة بغداد، 1988 .

[8] الحازمي ،ح، م ، المنتجات الطبيعية .الطبعة الثانية . عماد شؤون المكتبات ، جامعة الملك سعود (السعودية)، (1995).

[16] نموسة التجاني يحي، دراسة فعالية بعض النباتات الصحراوية كمثبطات للتآكل في الأوساط المائية ـ مذكرة ماجستير جامعة ورقلة (قاصدي مرباح) 2007 .

[19] إبراهيم ،أ.دراسة الفاعلية المضادة للبكتيريا والمضادة للأكسدة لمستخلص القويلدات الخام لنبات الضمران *Traganum nudatum* ، مذكرة التخرج لنيل شهادة الماجستير.

المراجع بلغة الأجنبية :

[3]Kanamurra.T.Hissata.Y.Nishbe.SSokai.E.and.T.Flavonoides Glycosides of GéraniumThumbergli Sieb .Et Zucc.Natl.Flon.

[4] Gill .Min The chemistry Of Natural Product ,2nd (ed.R.H.Thomson).Blackie.Glasgow.pp1993,60.

[7] H,El Hazemi.,(1995),Natural product, 149-190.

[9] Bruneton, J.Pharmacognosie, phytochimie, plantes médIIcinales, (4éme éd.).Paris :Editions médicales internationnales, éditions Tec &Doc Lavoisier,2009.

[10] Keatting.G.L and O'kennedy.R.The chemistry, and occurrence Of coumarines of D, degluucopterocereine:Conversion IntoR-(+)-N-methylcotomine. Journal d Natural Products.1997;48,142-143.

[11] Bruneton.J.Pharmacognosie. Photochimiee. Plantes Médicinales. Tec Et editions.1999.

[12] Richter. Métabolisme Des Végétaux. Phsoligie et Biochemie, pp376,1993.

[13]Danielson.H.A Sjovall.J sterol and Bile.Acids.Elsevier.Amsterdam,1985.

[14] Guignard.J.L.Biochimie végétale.2eme Ed.De l'Abrégé.pp274,2000.

[15] Makin.H.L.J Biochemistry of steroid hormones.2nde End.Blakwell.Oxford.p,1-12,1984.

[17] Abdelmajid,c.Phytomasse et valeur nunutritve des principales plantes vivaces du sahra septentrional .Algerie,université kasdi merbh ouargla :October,2008.

[18] Abdelmajid,c .Catalouge des plantes spontanees du sahra septentrionel.Algérie, Dar Elhouda :Juin,2006.

[20] (http://en.m.wikipedia.org/wiki/Tetraena-al.) 12/01/2022

الفصل الثاني

II-1- تمهيد:

يعتبر التآكل مشكلة العصر، فهو يسبب خسائر سنوية تقدر بالملايين بل بلايين الدولارات، فالتآكل يحول المنشآت الجديدة إلى هياكل محطمة والماكينات إلى أشياء عتيقة وبالية والمحركات إلى أكوام غير صالحة للاستعمال، فالتآكل يعد من الظواهر التي عرفت منذ اكتشاف المعادن بحيث أهتم بها العلماء منذ أن ظهر الصدأ على الأسلحة الرومانية في عام 1800م، أما الدراسة العلمية فبدأت في القرن التاسع عشر مع اكتشاف التحليل الكهربائي للماء من قبل نيكلسون (NIEHOLSON) وكارليل (CARLVLE)، وفي السنة 1830م طور الكيميائي السويسري اوغست (AUGUSTE) النظرية الكهروكيميائية للتآكل وأكملت وطورت من طرف العالمان هارو(T.P.AOAR) وافنس (U.R.EVANS) في نهاية 1920، ولم يعرف الحجم الصحيح لمدة كلفة التآكل المعدني إلا في الربع الأول من القرن العشرين[1].

II-1- تعريف التآكل:

يعرف بأنه تلف وتدهور مدمر لا رجعة فيه، وتدمير للأنسجة كهر وكيميائي ويمكن لجميع البيئات تقريبا أن تخضع للتآكل إلى حد ما فالحالة المتآكلة هي الحالة الأكثر استقرارا للمادة يحدث التآكل عموما نتيجة التفاعلات الكيميائية (الأكسدة بشكل رئيسي)، ويحدث ذلك عندما يهاجم غاز أو سائل كيميائي سطحا مكشوفا غالبا ما يكون معدنا وتسرع هده العملية دراجات الحرارة الدافئة والأحماض والأملاح وتتشكل عادة نواتج للتآكل مجددا بعض المواد تقاوم دلك بشكل طبيعي ويمكننا وقاية المواد الأخرى بالطلاء أو الغلفنة أو الأنشودة[1].

II-3- أنواع التآكل:

ينقسم التآكل إلى عدة أنواع على حسب وسط الآكال كما يلي:

II-3-1- التآكل الكيميائي:

ينتج عن الإصابة الكيميائية المباشرة، ويشمل جميع الأنواع التي يلاحظ فيها انسياب للتيار خلال المعدن لمسافة محسوسة، إلا أن هذا التعريف لا ينفي اشتراك القوى الكهربائية ولو بجزء بسيط في الإصابات الكيميائية المباشر، كما هو الأمر في جميع التفاعلات الكيميائية فالشيء المميز لهذه الصورة من آلية التآكل هو أنه ليس هناك مرور تيار ملحوظ بدرجة واضحة، ويحدث بفعل ثلاث غازات التآكل بفعل كل من CO_2 , H_2S, O_2 [8].

II-3-2- التآكل الإلكترو كيميائي:

هو أكثر الأنواع مصادفة في الطبيعة , يحدث في الالكتروليتات (المحاليل الناقلة للتيار الكهربائي) , حيث تحدث فيه التفاعل وفق معادلتين حيث يتم فيهما التبادل الإلكتروني أكسدة للمعدن و إرجاع للإلكترولي [3،4-6] .

معدن كاتيونات معدنية + إلكترون

عامل مساعدة على التآكل $\rightleftharpoons$ عامل تآكل ناتج

II-3-3- التآكل البيولوجي (البكتيري):

يحدث التآكل البيولوجي نتيجة للنشاط الحيوي لمختلف الكائنات الدقيقة في وسط خالي من الأكسجين O_2 في وجود الحرارة والرطوبة، والتي تتخذ من المعادن وسطا لإفراز نواتج تؤدي إلى تلفها ويعتبر هذا النوع من التآكل أكثر خطورة من سابقيه خاصة ذلك الذي تسببه البكتريا المختزلة للكبريتات ، ومن أكثر الكائنات إنتاجا لهذا الكبريتي هي سلالة (Desaultovin brio) والتي تنشط في الأتربة الهوائية الحاوية على الكبريتات والمواد العضوية، ولقد أثبتت الأبحاث الحديثة حول فعل البكتريا تجاه التآكل وجود نوعين من البكتيريا بعضها ينشط التفاعلات المهبطة ويرجع ذلك لاستخدامها الهدروجين في معيشتها [4].

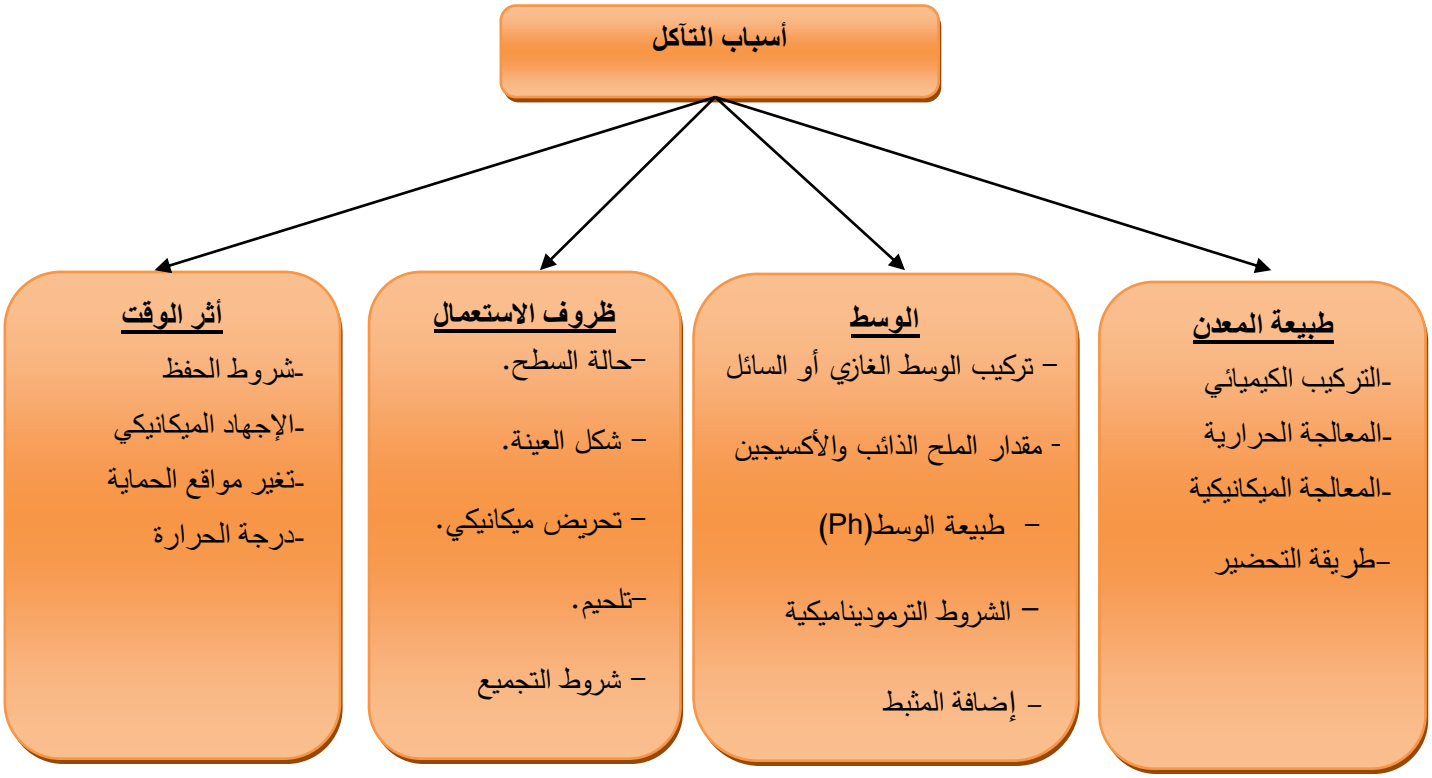
$$2\,SO^{-2} + 2H_2 \longrightarrow S_2 + 2\,H_2O$$

حيث نجد أن البعض الآخر ينشط التفاعلات المعدية كالبكتريا المختزلة للكبريت فأيونات كبريت الحديد على صورة كبريتي الحديد و الذي يصبح فيما بعد كطبقة واقية تبطئ استمرار التفاعل والبكتريا النشطة في الأكسجين لديها أثر على تفاعل التآكل مثل بكتيريا الحديد التي تؤكسد أيونات الحديد Fe^{+3}إلى Fe^{+2} [3،4-6] .

$$4Fe^{+2} + 4H^{+} + O_2 \longrightarrow 4Fe^{+3} + 2H_2O$$

II- 4 - العوامل المسببة للتآكل:

إن تأثير العوامل التي تسبب التآكل كثيرة، تكون مرتبطة بطبيعة المعدن والوسط المحيط وبشروط استعمال ومن أهم العوامل التي تم تلخيصها في مخطط التالي:



الشكل(II-1) مختلف أسباب تآكل

II -5 - أشكال التآكل:

يصنف التآكل حسب الشكل المعدن المتآكل المؤدى إليها ، ومن أهم هذه الأشكال نصنفها في جدول أدناه:

جدول (II-1):مختلف أشكال التآكل.

شكل التآكل	تعريفه	صورة موضحة
التآكل المنتظم(العام)	هو التآكل الذي يحدث لمساحات كبيرة لجميع نقاط سطح معدن بنفس المعدل بسرعة ثابتة أي بسمك واحد نتيجة لتفاعل كيميائي بين المعدن وسطح المحيط وهو نوع أكثر شيوعا من الأنواع الأخر.	
التآكل الموضعي (بالنقر)	هو عملية تكوين نقرات أو ثقوب على شكل موضعي نتيجة لتغير قابلية المعدن للحماية في أماكن صغيرة وعدم التجانس في بنية المعدن مما أدى إلى نقص ضئيل في الوزن المعدن .	
التآكل الصدعي (التكهفي)	هو تآكل الموضعي شديد يتراوح من نخر الى منطقة متآكلة واسعة ينشا هذا النوع من التآكل بسبب التصميم غير الجيد مع وجود اختلاف في طبيعة الوسط في المنطقة المتآكلة عن بقية أجزاء سطح المعدن مسببا نشوء خلايا تركيزية متباينة ينشأ عنها قطبا التآكل من المعدن .	

التآكل الغلفاني	يحدث التآكل الغلفاني عندما بوضع معدنين (أو أكثر) غير متماثلين في اتصال (احتكاك) كهربائي في وسط . عندما يتشكل زوج غلفاني فإن أحد معادن هذا الزوج فيصبح أنودا ويتآكل بشكل أسرع مما لو كان يتعرض منفردا لهدا الوسط الأكال أما المعدن الآخر من هذا الزوج يصبح كاثودا أو يتآكل بمعدن أبطأ مما لو كان بمفرده في هذا الوسط الأكال حتى إنه يمكن أن يتوقف تآكله تماما.[1]	
التآكل بين الحبيبات	هو نوع من أنواع التآكل الموضعي الذي يحصل على طول منطقة حدود الحبيبات يحصل هذا النوع من التآكل نظرا لوجود اختلاف في الخواص الميتالوجية لهذه المنطقة عن المناطق الأخرى فتكون حدود الحبيبات أكثر نشاطا للتفاعل مع الوسط من مناطق الحبيبات نفسها .	
التآكل الشقي	وهو تآكل موضعي شديد يصيب الأجزاء المعدنية في مناطق المغطاة على هيئة مواد معدنية أو كان على هيئة مواد غير معدنية مثل الأقمشة ،مواد بلاستيكية ،المطاط ويكون بفعل محلول راكد (الكتروليت) بين الغطاء والمادة المعدنية ،ويسمى هذا النوع أحيانا بأسماء أخرى مثل تآكل الحشوات وتآكل الترسبات [1].	

التآكل بالحت والتعرية	يعرف هذا النوع من التآكل بالتآكل الذي يصيب سطح العنصر المعدني نتيجة قوة احتكاك بغض النظر عن وجود وسط مساعد على التآكل أو عدم وجود أي أن سبب هذا النوع من التآكل هو سبب ميكانيكي بحت وليس كيميائيا ، ولكن يمكن القوة الميكانيكية أحيانا عاملا مساعدا في بعض الأوساط على حصول التآكل .	

II-6- مخاطر التآكل وأضراره:

إن أضرار التي يسببها الفشل السطحي بسبب التآكل عديدة وجميعها ذات مردود اقتصادي ومن هذه الأضرار:

II-6-1 -أضرار الاقتصادية بسبب الإجراءات الوقائية:

إن أضرار الاقتصادية الناتجة عن التآكل عديدة ومهمة، حيث يسبب هدا الفشل في كثير من الأحيان توقف المصانع عن العمل توقف غير مبرمج، وما يوافق ذلك من كلف اقتصادية إضافية غير متوقعة. كذلك فإن حصول التآكل يؤدي إلى ارتفاع كلف الصيانة الدورية حيث يتطلب في كثير من الحالات تبديل الجزء المعدني التالف بجزء جديد آخر. وبهذا الخصوص يكون بالإمكان أحياناً توفير بعض المبالغ عند اختيار مادة معدنية ذات مقاومة تآكل أعلى لتصنيع هذا الجزء التالف. وتتوفر العديد من الأمثلة التي تشير إلى أن اختيار مادة عالية التكاليف نسبياً، ولكنها ذات مقاومة جيدة للتآكل من الناحية الاقتصادية أفضل من استخدام مادة معينة أرخص ثمناً ولنا تتعرض للتلف السريع بسبب التآكل، مما يتطلب عندئذ تغييره بصورة دورية وفي كلتا الحالتين يلاحظ بأن التآكل يسبب أضراراً اقتصادية بسبب زيادة التكاليف كما أن الإجراءات الوقائية للحد من التآكل تدخل ضمن كلف التشغيل والصيانة.

II-6-2 -أضرار المنتجات على الصحة : -

إن نواتج التآكل تؤدي إلى تغيير الطبيعة الكيميائية للوسط، أي تلوثه وفي الغالب يكون ذلك غير مرغوب فيه حيث أن المتطلبات التجارية هي الحصول على منتج نقي ذي مواصفات محددة وخالي من التلوث. والأمثلة على ذلك عديدة منها تلوث المنتجات الغذائية المعلبة بسبب حصول درجة بسيطة في التآكل في العلبة التي تحفظ فيها تلك المادة الغذائية. وعلى ضوء ذلك

فإن عمر القطعة المعدنية أو الجهاز ليس هو العامل الأساسي في تحديد فترة الفشل، فمثلا من الممكن في بعض الأحوال أن نستخدم لغرض ما الفولاذ الاعتيادي ولفترة زمنية طويلة بدون وصول التآكل إلى درجة كبيرة، نجد أن استخدام مواد أعلى كلفة مثل الفولاذ المقاوم للصدأ هو الأكثر شيوعاً، ذلك لأن الفولاذ الاعتيادي يلوث المتوج بعد استخدامه لفترة وجيزة نسبياً بسبب تآكله خلال هذه الفترة حتى ولو بدرجة بسيطة وعندئذ لا يكون صالحاً للاستعمال .

II-6-3- أضرار فقدان السلامة :

يؤدي التآكل أحياناً أو في كثير من الأحيان إلى حصول كوارث إذا لم تتخذ الإجراءات الوقائية الكفيلة بإيقافه أو الحد منه فمثلاً التعامل مع المواد الخطرة مثل الغازات السامة وحامض الهيدروفلوريك والأحماض المركزة مثل حامض الكبريتيك والنيتريك والمواد القابلة للاشتعال والمواد المشعة والمواد الكيميائية في درجات حرارة عالية وعند ضغط عالي يتطلب استعمال مواد معدنية معينة لا تتآكل بدرجة كبيرة في مثل هذه الظروف. فمثلاً قد يؤدي حصول تأكل إجهادي (StressCorrosion)) في الجدار المعدني الذي يفصل الوقود عن المؤكسدات في الصاروخ إلى الخلط المبكر بين هذين الوسطين وبالتالي إلى خسارة اقتصادية وبشرية ، وفي كثير من الأحيان يؤدي حصول تآكل في جزء معدني صغير إلى انهيار أو سقوط منشأ كامل، وقد تسبب نواتج التآكل أحياناً إلى تحول مواد غير مضرة إلى مواد متفجرة.

وفي هذا المجال هناك العديد من اعتبارات السلامة الصحية مثل تلوث ماء الشرب بسبب تآكل الأنابيب أو خزانات المياه وكذلك يلعب التآكل دوراً مهماً ورئيسياً في اختيار نوع المواد المعدنية التي تصنع منها الأجزاء المعدنية التي تستخدم داخل جسم الإنسان مثل مفاصل الورك (HipJoints) والصفائح الطبية وصمامات القلب وغير ذلك[9] .

II-7- الحماية من التآكل:

تعد ظاهرة التآكل من اخطر الظواهر التي تتعرض لها المعادن وإذا ما ترك لها العنان فإنها بالتأكيد ستؤدي إلى كوارث كبيرة في الاقتصاد الوطني نتيجة تآكل المعدات واستهلاك الطاقة وهدر الوقت ورغم الإجراءات الكبيرة المتعبة في منع حدوث هده الظاهرة الفتاكة أو الحد منها . بشكل عام يقدر ما يتلف بسبب التآكل حوالي ثلث الإنتاج العالمي من الفولاذ والحديد كما أظهرت الدراسات التي أجريت عام 1986 إن الخسائر الحاصلة في الولايات المتحدة لوحدها عام 1982 هي126 بليون دولار ...[11].

وبالتالي تتلخص عملية الحماية من التآكل في إزالة هذه الأسباب أو إحداها أو جعل تأثيرها طفيف جدا. وهنا نميز إجراءات الحماية الأساسية من التآكل مايلي:

- الحماية بالاختيار المناسب للمواد.
- الحماية بالتغطية .
- الحماية بالتصميم الهندسي المناسب .
- الحماية الكهرو كيميائية.
- الحماية باستخدام المثبط .

II-7-1-الحماية بالاختيار المناسب للمواد :

لا يوجد مواد صامدة تجاه التآكل لكن هناك مواد تقاوم التآكل بشكل جيد لكنها ذات تكاليف باهظة لذلك لا يصنع منها إلا الجزاء مهم. يجب لأخذ بعين الاعتبار للمادة المختار المقاومة لتآكل من جهة أخرى منخفضة التكلفة واقتصادية من جهة الأخرى [11].

الجدول(II-2)الوسط والمادة مناسبة له.

المادة المناسبة	الوسط
سبائك النحاس والنيكل	الأوساط المرجعية مثل الأحماض الخالية من الهواء والمحاليل المائية
سبائك الكروم	الظروف المؤكسدة
التيتانيوم وسبائكه	الظروف المؤكسدة القوية جدا
الستانلستيل	حمض النتريك
النيكل وسبائكه	المحاليل شديدة القلوية
الرصاص	حمض الكبريت المخفف
الالمنيوم	الأحوال الجوية غير المسببة للتصبغات

II-7-2-الحماية بتغطية :

هي عزل المعدن عن الوسط المؤثر بطبقة رقيقة مقاومة للوسط بهدف حمايته من التآكل ومنع اتصال السطح المعدن بالوسط. تنقسم التغطية إلى ثلاث أنواع :

1. التغطية بمعدن .
2. التغطية بمادة لاعضوية.
3. التغطية بمادة عضوية .

II-7-2-1- التغطية بالمعدن : وهي طلي المعدن المراد حمايته بطبقة رقيقة من معدن آخر مقاوم للوسط من أجل حماية المعدن ومنعه من استمرار التآكل.

وتنقسم إلى : التغطية المصعدية و المهبطية.

- **التغطية المصعدية :**إن هذه الطريقة تعطي جهد لمعدن التغطية أقل من جهد المعدن الأساسي وبالتالي فإن التغطية تحمي المعدن من الوسط المحيط ولكن عندما تتعرض لخدش أو تشقق فإن المعدن الأساسي سيقوم بدور المهبط ويقوم معدن التغطية بدور المصعد ويتآكل. من سيء هذه التغطية إنها تتآكل بسرعة أكبر وبالتالي يتوجب تغطيتها بسماكة أكبر من التغطية المهبطية.

لكن قد تكون التغطية بسماكة أكبر غير مفيدة من الناحية الاقتصادية وتسبب زيادة في وزن المعدن .

- **التغطية المهبطية :**هنا يكون جهد معدن التغطية وفقا لهذه الطريقة أعلى من جهد المعدن الأساسي المراد حمايته. ولكن في حال حدوث خدش أو تشقق فإن المعدن الأساسي سيقوم بدور مصعد ويبدأ بتآكل الذي يكون أشد وأعمق مما يؤدي إلى تكون حفرات أو النقرات في الجسم المعدن المحمي ويصبح وجود هذه الحالة أكثر ضررا من عدم وجودها.

لذلك نختار في هذا النوع من التغطية الطريقة لتطبيق بحيث ينتج تغطيات خلية من المسام والعيوب لأن هذه المسام تكون شديدة الخطورة تطبق التغطية المهبطية على الحديد والفولاذ (Ni،Pb، Cu ، Sn) باستخدام وأكثر التغطيات تطبيقا وانتشارا هي قصدرة الحديد أي تطبيق طبقة طلاء من القصدير على سطوح الحديدية وهده العملية تلقى استخداما كبيرا جدا في علب إلا غذيه المعلبات حيث يكون الحديد هو المصعد والقصدير هو المهبط ففي حال حدوث خدش يتآكل الحديد بسرعة [12] .

II-7-2-2- التغطية بالمادة لا عضوية :

تتميز هذه التغطية بمقاومتها الجيدة للحرارة وغالبا ما يكون ذات مقاومة جيدة لمواد الكيميائية وبشكل عام يطلى المعدن بطبقة من الخزف أو الزجاج أو الأكسيد المعدنية ولكن هدا النوع من الطلاء سريع الكسر لا يقاوم الصدمات. مع مراعاة أن يكون معامل التمديد الحراري للطلاء قريب من معامل التمديد الحراري للمعدن حتى لا يحدث تصدعات تعالج قطعة الفولاذ المراد حمايتها في محلول من حمض الفوسفور واحد الأملاح المعدنية للفوسفات كفوسفات الحديد والمغنيز عند الدرجة 100م، يتشكل على سطح الفولاذ طبقة $PO_4(Fe_3)_2$ رمادية اللون من ورغم تأثيرها المحدود في الحماية لأنها تشكل أساسا ممتازا لطبقات ذات سماكة صغيرة

والدهان أو الورنيش وتطبيق هده الطريقة لحماية أنابيب النفط لذا تستخدم مادة لاصقة تحوي) من حمض الفوسفور H_3PO.

II-7-2-3- التغطية بالمادة العضوية :

لا يحتمل هذا النوع من الطلاءات دراجات الحرارة العالية .وهيا تشمل الدهانات والمواد الراتنجية والورنيشات وفي بعض الأحيان يستعمل الإسفلت وبعض أصناف الشحوم تتوقف جودة الطلي بدرجة كبيرة على المعالجات الأولية للأسطح المراد طلائها حيث يجب إن تنظف من الأصداء أو من الطبقات القشرية الأخرى الناتجة عن التآكل والأكسدة ومن الأوساخ والدهون العالقة بعدها يطلى المعدن بطبقة أساسية مائعة لتأكسد و يستعمل لهده الغاية الأكسيد الرصاص الأحمر (الزيرقون) $(Pb_3O)_4$.

بطبقة المعدن يطلى ذلك وبعد السلبية بالخصائص يتصف المعدن جعل الأساسية الطبقة وهذه أو أكثر من دهان كما يمكن طلي المعدن المراد حمايته بطبقة رقيقة من بعض المواد البوليميرية التي تمنع الغازات أو الماء من الوصول إلي المعدن ويمكن لهذه الطبقة إضافة إلي دورها الأساسي أن تؤدي إلي تحسين المظهر العام للمعدن[12].

II-7-3-الحماية بالتصميم الهندسي المناسب:

يمكن الحد والتقليل من التآكل باختيار التصميم المناسب وذلك بمراعاة النقاط التالية :

1. يجب تجنب الوصلات بين القطع واستخدام معدنين غير متماثلين حيث يحقق التقارب في سلسلة الغلفاتية والفرق في الكمون قدره $E\Delta \leq 0.55V$
2. يفضل اللحام واللصق على البراشيم والبراغي عند الربط بين القطع. أو اللجوء إلى عزل المعدنين المختلفين عن بعضهما بعازل يمنع تلامسهما ويعوق تشكيل الخلية الغلفاتية .
3. وإذا كان من الضروري استخدام معدنين غير متماثلين، فيجب أن تكون المساحة المصعدية كبيرة بالنسبة للمساحة المهبطية، يحدث العكس يؤدي إلي تآكل.
4. يجب أن تبقى الأسطح المعرضة للتآكل صغيرة قدرا الإمكان كما هو موضح في شكل :

II-7-4- الحماية الكهروكيميائية :

الحماية الكاثودية : تكون بتوفير شحنة كهربائية سالبة مستمرة على المعدن ،ويكون مصدر الشحنة الخارجي مصدر طاقة خارجي مباشر ويستخدم هذا من الحماية الخزانات الوقود وخطوط الأنابيب تحت الأرض[9] .

الحماية الأنودية : يتم استعمال أنود مصنوع من معدن أكثر نشاطا من المعدن المراد حمايته ؛وذلك لمنع التآكل في الهياكل المعدنية المغمورة أو المدفونة، ويتم تآكل الأنود لذا يجب تبديله لمنع تآكل المعدن المراد حمايته [9].

II-7-5- الحماية باستخدام مثبطات التآكل :

للتغلب على هده المشكلة يتم استخدام طريقة أخرى من الحماية وذلك باستخدام مثبطات التآكل تضاف للوسط الأكال لحماية المعدن وتختلف باختلاف تصنيفاتها وآلية عملها.

II-7-5-1- تعريف المثبط :

هو المادة الكيميائية أو مركب من المواد التي حين تضاف للبيئة المتآكلة بتركيزات منخفضة جدا يقوم بشكل فعال بتقليل سرعة التآكل المعدن ويمكن تعريف المثبط على أنه كل مادة تضاف بكمية قليلة جدا تقدر ب 1ppmإلى واحد لترا إلى الوسط الأكال لغرض خفض أو إزالة التأثير التآكل لهذا الوسط، دون إحداث أي تغير في خصائص المعدن أو الوسط أو نتائج التفاعل[10].

ويعبر عن فاعلية بمردود التثبيط والذي يعطي بالعلاقة التالية [13]:

$$R=(V_0-V/V_0)*100(\%)$$

V_0: سرعة التآكل في غياب المثبط.

V: السرعة في وجود المثبط.

II-7-5-2- تصنيف مثبطات التآكل :

- ✓ وسط استعمالها.
- ✓ تأثيرها على التفاعلات الكهرو كيميائية الجزيئية.
- ✓ آلية التفاعل.
- ✓ طبيعتها.

II-7-5-2-1- حسب وسط استعمالها :

أ- مثبطات تعمل في الأوساط السائلة :

❖ **الأوساط المائية :** هناك مثبطات تستخدم في الأوساط الحمضية وأخرى تستخدم في الأوساط المتعادلة .

❖ **الأوساط العضوية :** تستعمل كميات معتبرة من مثبطات التآكل في الزيوت تشحيم المحركات والوقود.

ب- مثبطات تعمل في الأوساط الغازية : تستخدم لحماية الأجهزة الدقيقة والحساسة وكذلك القطع الإلكتروني أثناء نقلها أو تخزينها قصد حمايتها من التآكل الذي قد يسببه الهواء الجوي (الرطوبة)[14].

II-7-5-2-2- حسب تأثيرها على التفاعلات الكهرو كيميائية الجزئية : هناك ثلاث أنواع من المثبطات :

❖ **المثبطات المصعدية (الآنودية):**

هي المركبات التي تقوم بالتفاعل الأنودي مع استمرار تفاعل التآكل في بداية الأمر ومن ثم يتفاعل هدا النوع من المثبطات مع نواتج تآكل المعدن وتشكل طبقة على سطح المعدن وتكون هذه الطبقة متماسكة وغير قابلة للذوبان في بيئة التآكل ويذلك تحمي سطح المعدن من الاستمرار بالتآكل[15,16].

❖ **المثبطات المهبطية (الكاثودية):**

تقوم المثبطات الكاثودية بمنع التفاعل الكاثودي بفعل قلويتها العالية وبالتالي إنتاج مركبات غير قابلة للذوبان وهذا يحدث بشكل تلقائي في المواقع الكاثودية، وهذا يؤدي إلى زيادة مقاومة السطح للتآكل [13-15].

❖ **المثبطات المختلطة :** هي مثبطات عضوية تعمل على تخفيض كثافة التيار للتفاعلين المصعدي والمهبطي معا وتقوم بالامتزاز على سطحي مهبط المصعد لعزلهما عن الوسط وذلك لمنع إنبعاث أيون الهيدروجين من المهبط وأيون المعدن من المصعد مع تغير طفيف في كمون التآكل [5-17].

II-7-5-2-3- حسب آلية التفاعل (التثبيط):

نستطيع تميز التهبيط على حساب آلية التفاعل كما يلي :

❖ **بالامتزاز:**الامتزاز(الادمصاص) هو الحالة التي يتم فيها إلتصاق جزيئات المادة على سطح الجسم الصلب الماز، فتتكون من طبقة جزئية واحدة وعدة طبقات حيث أن كمية المادة الممتزة على السطح ترتبط بالبنية الكيميائية للجزيء ودرجة حرارة المحلول، ويمكن أن نميز نوعين من الإدمصاص[7-16-18].

❖ **الإمتزازالفيزيائي:**هي ظاهرة تلقائية ناشرة للحرارة، وتكون القوى التي تربط المعدن بالمثبط قوى الكتروستاتيكية ضعيفة، حيث هذا النوع من الامتزاز يحفظ هوية الجزيئات المدمصة، ونميز ثلاث أنواع من القوى:

✓ قوى الانتشار(van der waals) دائما موجودة .

- ✓ القوى القطبية وتكون حصيلة وجود حقل كهربائي .
- ✓ الروابط الهدروجينية الناتجة من مجموعة الهيدروكسيل أو الأمين [19-16-7-2].

❖ **خصائص الامتزاز الفيزيائي:**

- ✓ صغر درجة حرارة الإمتزاز حيث تصل إلى 50kj/mol.
- ✓ الامتزاز الفيزيائي عكوس ويصل إلى الاتزان بسرعة عندما تتغير درجة الحرارة والضغط.
- ✓ الطبقات الممتزة فيزيائيا يمكن أن يكون سمكها أكثر من جزيء واحد وتكون الطبقة الأولى مثبتة بقوة أكثر من التي تليها[7].

❖ **الامتزاز الكيميائي:** على عكس الامتزاز الفيزيائي فإن الامتزاز الكيميائي يشتمل على تكون مركب كيميائي على سطح الصلب (المعدن)، يسمى "مركب السطح" ويشتمل على تبادل أو مشاركة إلكترونية بن السطح الماز والجزيء أو الذرة الممتزة، حيث تنشأ روابط كيميائية مستقرة على أساس طاقات الروابط وأغلبية الإلكترونات آتية من الأزواج غير الظاهرة في الجزيئات المثبطة O.N.S.P (هذه الذرات تتميز بكهروسالبيتها العالية عن بقية الذرات أو يتميز الاهتزاز الكيميائي دائما بآلية عكوسة [7] .

❖ **خصائص الامتزاز الكيميائي:**

- ✓ حرارة الامتزاز تكون كبيرة نسبيا، حيث تصل ما بين (100-500kj/mmol)
- ✓ الامتزاز الكيميائي غير عكوس، بمعنى أن الطبقة الممتزة كيميائيا يصعب إزالتها بالطرق العادية وتحتاج إلى معالجة كيميائية.
- ✓ يتم الامتزاز الكيميائي عندما يتغطى سطح الصلب(المعدن) بطبقة واحدة من المادة الممتزة ولكن وجد أنه يتم إمتزاز فيزيائي فوق هذه الطبقة [7].

2. بالخمولية:هو تشكل رواسب خاملة كيميائيا تجاه وسط الأكال نتيجة تفاعل المثبطات بالخمولية مع سطح المعدن وهذا ما يؤدي إلى خمولية المعدن وتناقص سرعة التآكل والمثبطات من هذا النوع تتأثر بpH الوسط ومثال على ذلك الكربونات والتنراتوالكرومات والفوسفات والهيدروكسيدات [16،17].

3. بالترسيب : تشكيل رواسب تتوضع على سطح المعدن وهي إما رواسب الأملاح معدنية أو معقدات عضوية قليلة الذوبان في الوسط الأكال [16،17].

4. بإزالة العنصر الأكال :تتفاعل المثبطات من هذا النوع مع العنصر المساعد على التآكل كيميائية مما يؤدي لإزالته من الوسط و بذلك تقل سرعة التآكل، من الأمثلة عن هذه المثبطات كبريتيد الصوديوم [17].

II-7-5-2-4- حسب طبيعتها:

أ- المثبطات غير العضوية:

إن المركبات العضوية عادةً تستخدم كمثبطات للتآكل. وان تأثيرها على المواقع الانودية او الكاثودية أو كلاهما يعتمد على (حجمها، طبيعة الراوبط بين الذرات، الصفة الاروماتية، التعاقب و طول السلسلة الكربونية) .[3]

ويجب أن تكون منتشرة أو ذائبة كلياً في وسط التآكل المحيط بالمعدن وبصوره عامة أن تأثيرها بسبب عملية الامتزاز على سطح المعدن وتكوين طبقة رقيقة كارهة للماء (HydrophobicLyaer) وبما أن تكوين هذه الطبقة يعتمد على عملية الامتزاز لذلك فأنها تتأثر بالضغط ودرجة حرارة النظام[4].

المركبات العضوية المحتوية على الكترونات π غير المتوقعة، ذرات غير متجانسة مثل (P . N . S . O) في الحلقة أو السلسلة الجانبية ومجاميع فعالة قطبية (–SH – 2NO– OH–2NH–CN) تستخدم كمثبطات خصوصاً في الأوساط الحامضية والتي تعتبر الطريقة الأكثر شيوعاً لحماية المعادن أو السبائك من التآكل [9].

ب- المثبطات العضوية:

تستخدم المثبطات العضوية في بعض الأحيان إذا إنها تقوم بدور مثبطات كاثودية أو أنودية أو معا كما أسلفنا ...وكقاعدة عامة تعمل على التثبيط من خلال عملية الامتزاز على سطح المعدن فتتشكل طبقة تعوق تآكل المعدن هذا النوع من المثبطات تظهر كفاءة جيدة وأقل خطرا على البيئة [17].

II-7-5-3- إيزوتارم الإمتزاز :

كل المعدن لها عدد معين من المراكز الفعالة والذي ينتج عنه مقدارθ الذي يمثل المراكز المغطاة بالجزيئات عن طريق الامتزاز الكيميائي وهذا المقدار يمثل نسبة التغطية من طرف المثبط [3-15] .

$$0 \leq \theta \leq 1$$

ولقد أقترح الباحثون عدة نماذج نظرية للربط بين كمية المثبط المدمصة وتركيزها في الوسط المحيط وبحيث يعطي إيزوتارم لانغمير بالعلاقة التالية :

$$K_{ad} = C = \frac{\theta}{1-\theta}$$

C: تركيز المثبط.

θ : مقدار تغطية السطح حيث: $\theta = \frac{R}{100}$

K_{ad} : ثابت توازن الإدمصاص . R: مردود التثبيط.

II-7-5-4- المستخلصات النباتية كمثبطات :

تشير بنية المواد ونشاطها البيولوجي إلى ضرورة الاستعانة بالظروف الوسيطة المحددة الخاصة بها. تعد عملية الاستخلاص مناسبة تماما لهذا الغرض، إلا أنه يجب أن تتكيف جيدا بحيث تتناسب مع معايير المعالجة، من حيث مثلا الرقم الهيدروجيني، درجة الحرارة، والتركيز، والبنية الرقيقة للمواد ذات قيمة عالية [17].

II-7-5-5- آلية تهبيط :

إن النقطة الأساسية في عملية التثبيط باستعمال مثبطات التآكل العضوية هي اهتزاز جزيئاتها على سطح المعدن من خلال هذه العملية يتم إزاحة جزيئات الماء وتكوين طبقة واقية تعزل السطح المعدني عن الوسط العدواني، وتحجب المواقع التي تحدث فيها التفاعلات الكهروكيميائية عند المحلول / السطح البيني المعدني، لذلك من الضروري مع مراعاة العوامل، وقد أثبتت هده الأبحاث الفعالية التثبيطية للمركبات العضوية وأرجعت ذلك إلى :

- ☒ احتوائها على ذرات متغايرة مثل :N،S، O [17-20].
- ☒ خصائصها الفيز وكيميائية [17].
- ☒ وجود روابط π في ترافق مع الحلقة العطرية [17-21].

أثناء وجود المعدن في المحلول التثبيطي، تمنح ذرات NوS زوج إلكتروني غير روابط إلى الأوربيتالات الشاغرة في المعدن فتشكل بذلك روابط قوية و مستقرة بين المثبط و سطح المعدن [22] أثبتت عدة أبحاث فعالية التثبيط العالية لمستخلصات بعض النباتات في أوساط حمضية مثل H_2SO_4،Hcl وهذه خلاصة بعض تلك أبحاث :

- ❖ تمت دراسة التأثير التثبيط للمستخلصات المائية لأوراق كل من التين الشوكي Opuntia- FicusIndica، الصبار، Aloe قشور كل من البرتقال، Orange

المانجوMango والرمان Pomegranate على تآكل الصلب المطاوع في محاليل HCLو H_2SO_4وذلك باستخدام قياسات الفقد في الوزن والاستقطاب.

أفادت الدراسة إن إضافة المستخلصات السابقة تعمل على إعاقة عملية التآكل معتمدة في ذلك على كل من التركيز نوع المستخلص المضاف ودرجة الحرارة المطبقة، وبإضافة تركيز كافي من المستخلصات في محلول % 5 منHCl عند 25º C وجد أن فعالية التثبيط للمستخلصات. المختلفة تقل تبعا للترتيب التالي:

المانجو(82%)> البرتقال والصبار (80%) > التين ألشوكي>(75%) الرمان(65%) كما دلت نتائج الاستقطاب أن المستخلصات المدروسة تعمل كمثبطات من النوع الخلط [14].

☒ تمت دراسة تأثير إمكانية استخدام المستخلص المائي (AqueousExtract) لنبات طبيعي شائع بكثرة (المستخلص المائي لقشور الرمان) في تثبيط تأكل الفولاذ الكربوني في أوساط الكتروليتية مختلفة، أن هذا المثبط يعد من المثبطات العضوية (OrganicInhibitors).لتقييم الأداء التثبيطي للمثبط أجريت عدة اختبارات تضمنت اختبار قياس معدل التآكل بطريقة فقدان الوزن و اختبار التآكل تعرية كما أجريت اختبارات أخرى تضمنت اختبار الموصلية الكهربائية و اختبار الفحص المجهري. في طريقة فقدان الوزن أعطى المثبط كفاءة جيدة في حماية الفولاذ الكربوني من التآكل عند تركيز (4 %) 7/7 إذا بلغت كفاءته حوالي(64 %) في الماء الاعتيادي و (65%) في محلول في حين بلغت الكفاءة (77 %) في محلول .HCl (5%) أظهرت النتائج أن أداء المثبط في اختبار التآكل-تعرية جيدا فقد بلغت الكفاءة في ماء الحنفية الاعتيادي بحدود (67 %) عند تركيز (1%) 7/7 من المثبط، اختبار الموصلية الكهربائية بين انخفاض واضح في موصلية المحاليل الألكتروليتية مع زيادة تركيز المثبط، إذ انخفضت الموصلية الكهربائية بمقدار (63%) عند تركيز (4%) v/v من المثبط وبدرجة حرارة .(3 %) NaCl في محلول 30 ºCأظهر اختبار الفحص ألمجهري معلومات مميزة حول الشكل السطحي للمعدن (Morphology) قيد الدراسة، بالإضافة إلى امتزاز جزيئات المثبط على سطح الفولاذ. أن بيانات معدلات التآكل بينت أن جزيئات المثبط تمتز على سطح المعدن طبقا إلى علاقة لانغمير (LangmuirAdsorptionIsotherm) و أخيرا يمكن استخدام هذا المثبط بديلا عن المثبطات الصناعية للتقليل من محددات استخدامها المتمثلة بكلفتها المرتفعة و سميتها العالية.

المراجع بالعربية :

[1] د.قحطان خلف محمد الخزرجي، عبد الجواد محمد أحمد الشريف، "التآكل :أسبابه ،أنواعه طرق الحماية منه "(1988)، مديرية دار(دجلة) الكتاب للطباعة النشر جامعة الموصل ،694.

[2].س.كودية.مذكرة ماجستير . جامعة ورقلة، دراسة الفاعلية التثبيطية لبعض المركبات الحلقية الكبريتية في وسط حمضي (2012).

[3] الدكتور أ.سالم منصور، <<هندسة التآكل والطرق الفنية في التصدي له >>، دار الراتب الجامعة بيروت.

[4]ز.غيابة، <<المساهمة في تحضير بعض المشتقات 4-أريل –2،1-ثنائي ثيول -3- ثيون و4-أريل-2،1-ثنائي ثيول -3–ون ودراسة فعالية تثبيطها لتآكل الفولاذ الكربوني X52 في وسط حامض ومائي وصناعي >>، مذكرة ماجستير كيمياء، جامعة ورقلة، 2005م، ص 8-23.

[5]د.عيسى مسعود بغني أساسيات هندسة التآكل 2006/7029 دار الكتب الوطنية – ليبيا 2006(ص145-199).

[6]نموسة التجاني يحي، دراسة فعالية بعض النباتات الصحراوية كمثبطات للتآكل في الأوساط المائية – مذكرة ماجستير جامعة ورقلة(قاصدي مرباح)2007 ص15-31، 28-35.

[7].م.حبي, مذكرة ماستر.جامعة ورقلة دراسة تأثير درجة الحرارة على فاعلية تثبيط أملاح مركبات Dithiolethianes لتآكل الفولاذ XC52 في وسط حمضي HCl(1M)، (2011).

[8]جوردن م.باور، << الكيمياء الفيزيائية >>، الدار الدولية للنشر والتوزيع القاهرة ،1982م ص795،798-799.

[14] منال معلول، تقدير الفاعلية التثبيطية للمستخلص المائي للنبات الصحراوي MoltikiaCiliata تجاه تآكل الفولاذ الكربوني XC70 في أوساط حمضية – مذكرة ماجستير جامعة ورقلة (قاصدي مرباح) 2014 ص13.

[15] الدكتور ن. الحايك << مدخل إلى كيمياء السطوح >>دار البعث قسنطينة 1990م ص87-89-228.

[16] ع.بكوشة ،<< دراسة الفاعلية التثبيط لبعض المركبات العضوية الكبريتية والآزوتية>>،مذكرة ماجستير ، جامعة ورقلة ،سبتمبر 2008 م، ص37-42.

[17] س.شيحي ،<< دراسة الفاعلية التثبيطية للمستخلص الفلافونيدي لنبات على تآكل الفولاذ في وسط حمضي >> مذكرة ماجستير ، جامعة ورقلة، 2009 م ص 2-18

[18] .ح، شحانة كيمياء السطوح والحفر – دار الفجر(2004).

[22] عمار زلاقي ،أطروحة مقدمة لنيل درجة دكتوراه في العلوم شعبية :موارد الوراثة النباتية تخصص كيمياء نباتية ، جامعة منتوري– قسنطينة ، 2006.

المراجع بالأجنبية :

[9]thiraviyam,p.,2014.inhibition of synthesized mannich bases on mild steel corrosion in acid medium .corrosion science,32,pp420-430.

[10] SRISVWAN Nakarin, propriétés imhibitricesd'un mélange d'amines grasseset de sébaçate de sodium vis –à-vis de la corrosion d' un acier au carbon , 27 guin 2008, (5).

[11]Callister- Materials Science and engineering – An lntroducduction 7e (Wiley, 2007).

[12] Corrosion and Protection (Engineering Materials and Processes)EinarBardal.

[13] p.B.Raga ,M.G.Sethuraman ,Areview materials letter,2007.

[19].B,Frémaux ,Elémemt de cinétipue et de catalyse. EDTPL,paris(1989).

[20]G.L.Keatting et al ,gournal de Natural products, 1997.

[21]J.B.Harborne, <<Biochemistry of phenolic compounds>>,Ed. Academic press London.

الجانب التطبيقي

الفصل الثالث

III-1- تمهيد :

توجد عدة تقنيات الاستخلاص الزيوت الأساسية معروفة في زماننا هذا، ولكن توجد عدة عوامل تؤثر على اختيار التقنية المتبعة في الاستخلاص، أهمها المعايير المتعلقة باستعمال هذه الزيوت فالتركيب الكيميائي للزيت الطيار يلزمه طريقة استخلاص تضمن الحصول عليه بحالته الطبيعية، دون حدوث أي تحليل أو تغيير في صفاته الكيميائية وبالتالي لا تتغير رائحته أو طعمه[1،2 ،3] .

فطريقة الاستخلاص الزيت من بتلات الأزهار تختلف عن طريقة استخلاصه من الثمار أو الجذور وهكذا. بالإضافة إلي مراعاة العامل الاقتصادي في طريقة استخلاص الزيوت الأساسية، إذ يجب الحصول على كمية الزيت المتواجد في النبات بأكملها وبأقل تكاليف ممكنة.وهناك عدة عوامل أخرى مثل كمية الزيت الطيار الموجودة في النبات، فمثلا إذا كانت نسبة ضئيلة في النبات، فيجب استخلاصه بطريقة المذيبات العضوية حتى لا تفقد هذه الكمية وفي هذه الحالة استعملنا جهاز سوكسلي محلل الدهون وتعتمد هذه الأداة على تقنية التحليل الأكثر تطورا التي تتمتع بكثير من المزايا مثل تحليل القشرة في العديد من الصناعات مثل الطعام، الدهون، والأعلاف و طريقة التقطير المائي والسحب بواسطة بخار الماء، وتتكيف طرائق الاستخلاص حسب الخصائص الأكثر أهمية للزيت الأساسي المراد استخلاصه، كالتطاير في الهواء وفي بخار الماء، والذوبان في المذيبات العضوية [7،6 ،5 ،4- 1] .

لقد تمت الدراسة النظرية آلية تثبيط للمستخلص زيوت نبتتي العقة وحنة الإبل، كما سوف نحضر المثبط بطريقة مختلفة وهي – طريقة استخلاص الزيوت – حيث تتم هذه الدراسة في مختلف مراحلها.

III-2- أسس اختيار المستخلصات الزيوت كمثبطات :اعتمدنا في اختيارنا :

وجود مجموعة قطبية hydrophile وهي المسئولة على إمتزازها على سطح المعدن وهي التي تحوي ثلاث ذرات من الكبريت، علما أن ذرة الكبريت لها قوة إمتزاز أفضل من الأكسجين والأزوت حسب الترتيب التالي [2] . **O<N<S<Se<P**

III-3- أسس اختيار طريقة استخلاص الزيوت:

لتحضير المثبط قمنا باستخلاص الزيوت لعطاء قدرة أكبر في مردود التثبيط من مستخلص نباتي بالكامل .

III-4- الدراسة النظرية لزيوت الطيارة :

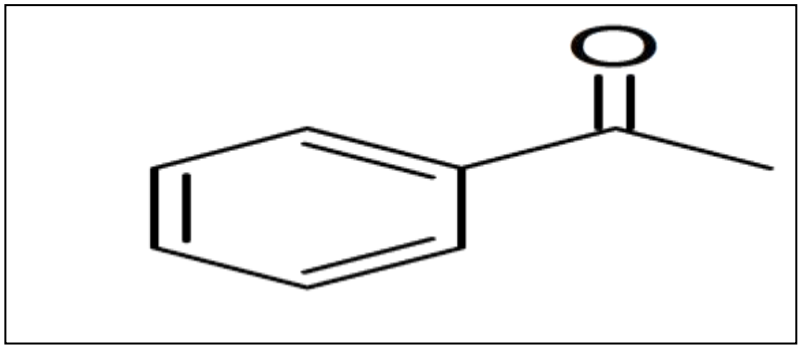
III-4-1- تعريف :

يطلق على الزيوت الطيارة اسم الزيوت العطرية aromatic oils ، نظرا لرائحتها العطرية الجميلة، وتدعي طيارة لأنها تتبخر عندما تتعرض لهواء في دراجات الحرارة العادية، وهي لا تنحل بالماء بل بالمذيبات العضوية مثل الكلوروفورم والإيتانول والإيثر ،لذا يطلق عليها الزيوت الاثيرية، تسمى أيضا بالزيوت الأساسية essential oils لأنها لا تتصبن نظرا لأنها لا تحوي ضمن جزيئاتها مركباتها جليسيرينية أو ذهنية، توجد الزيوت الطيارة داخل الأنسجة النباتية في أماكن تخزين خاصة تعرف بالتراكيب الإفرازية. تعتبر الزيوت الطيارة خليط من المركبات الهيدروكربونية (التربينات) والمشتقات الأكسيجينية والمركبات العطرية المشتقة من الفينيل بروبان بالإضافة إلى مركبات أخرى. تمتاز بنشاطية بيولوجية عالية تشمل التربينات عدد كبير من المواد الهامة للنبات أهمها.

- الزيوت الطيارة Aromatic oils .
- الكاروتينيدات Caratenoids .
- المطاط Rubbes .

الزيوت الطيارة هي التي تسبب الرائحة العطرية لكثير من النباتات والأزهار وتملك الزيوت العطرية يمكن فصلها بالتقطير في تيار من بخار الماء فتطفو على هيئة زيت على سطح الطبقة المائية، الزيوت العطرية هي مخلوط من الهيدروجينات المكربنة مع الكحولات والألدهيدات والكيتونات ويحتوي هيكلها الكربوني على وحدات متكررة من الايزوبرين isoprene، اما عن دور الزيوت العطرية للنباتات فيعتقد البعض أنها تؤدى إلى تثبيط نمو النبات وتثبيط إنبات البذور ووجودها داخل النبات هو وسيلة للدفاع عنه حيث إنها تقاوم نمو الكائنات الدقيقة كالبكتريا والفطريات [8].

III-4-2- الصيغة كيميائية للزيت :



الشكل (III-1) صورة فوتوغرافية لصيغة الكيميائية العامة للزيت

III-4-3- اختبارالكشف عن الزيوت الطيارة(Les Huiles essentielles):

نضع كمية من المستخلص الأثيري من 10-20 مل في حوجلة و يبخر المستخلص حتى الجفاف عندما تنبعث رائحة طيبة من المحلول الكحولي المتبقي يذاب في كمية الكحول و تكرر عملية الإذابة يبخر جزء من المحلول الكحولي حتى الجفاف، فإذا تميز المحلول المتبقي برائحة طيبة فهذا دليل على وجود الزيوت الطيارة [17].

III-4-4- المواد الكيميائية الأساسية في الزيوت الطيارة :

نفس النوع النباتي يستطيع أن ينتج مركبات مختلفة حسب المنطقة التي ينمو فيها ومرحلة نمو النبات أثناء الجمع وكذا الوقت والفصل، تحتوي الزيوت على جزيئات الارومانية التي تمنحها الرائحة المميزة فأبسط زيت عطري يحتوي على 80 إلى 300 جزيئه أرومانية هي المركبات هيدروكربونية تتشكل من وحدات Isopréniques(C5) [9].

III-4-5- تركيب الزيوت الأساسية :

إن جميع الزيوت الأساسية هي عبارة عن خلائط معقدة لعدة مركبات، لكنها في الأساس تتكون من قسمين إحداهما الهيدروكربون الذي يكون الجزاء الأساسي من الزيت العطري أما الآخر فهو عبارة عن مركبات أوكسيجينية، تابعة لمجموعة عضوية من الأحماض، الكحولات، الأسترات، الألديهيدات، الكيتونات والإيثيرات، وبنسبة ضئيلة قد تحتوي هذه المكونات أيضا

على مركبات كبرتية أو نيتروجينية، أما الجزء الهيدروكربوني في الزيت العطري فإن أساسه التربين Terpene [9].

III-4-5-1- التربينات :

هي عبارة عن منتجات طبيعية توجد في أجزاء النباتات المختلفة وتمثل النسبة الكبيرة في منتجات الأيض الثانوي تمتاز بالرائحة الزكية المميزة لكثير من النباتات، وقد أشتق اسم التربينات من المركبات التي يمكن فصلها من زيت الترينتين [10]، وتلعب التربينات أهمية كبيرة خاصة في حياتنا اليومية فمثلا فيتامين A_1 وهو من التربينات يؤدي نقصانه في الجسم إلى ضعف الإبصار عند الإنسان [11]. وقد أوضحت الدراسات التي قام بها Owllach من جامعة جوتنجن بألمانيا عام 1877 أن تنوع التربينات يعود إلى عدد الوحدات الإزوبروينية الجدول (III-1) يوضح أنواع التربينات[13-8].

III-4-5-2 - التربينات الأحادية (المونوتربينات):

تعتبر المونوتربينات من أكثر الأنواع المنتشرة في المملكة النباتية، وتتكون من وحدتي إيزوبرين إلى أحادية الحلقة وأهم مركباتها الليمونين Limonere وα -phyllandrene وثنائية الحلقة و أهم مركباتها α –pinene ، β-pinene وSabinene وتواجد المونوتربينات ثنائية الحلقة بأعداد كبير وتقسم حسب الهيكل الكربوني للهيدروكربونات إلى أربعة مجموعات[8-12-14]:

1/ مجموعة الثوجان Thujene

2/ مجموعة الكاران Carene

3/ مجموعة البانين pinene

4/ مجموعة الكامفان Camphene

وتواجد المشتقات من نوع التوجان والكاران في زيت خشب الأرز، أما مجموعة البانيين أهم مصدر لها فهو زيت التربنتين الخام، الذي يمكن الحصول عليه من لحاء أشجار الصنوبر .

III-4-5-3- التربينات الثنائية (الديتربينات):

تحتوي هذه التربينات على 20 ذرة كربون أي ما يقابل أربعة وحدات إيزوبرين و من أمثلتها الفيتول phytol وفيتامين A_1 .

III-4-5-4 - التربينات النصف الثلاثية :

يفوق عددها 2500 جزيئه مكونة من ثلاثة وحدات إيزوبرين أي كل منها تحتوي على 15 ذرة كربون وتنقسم عادة إلى صنفين حسب الهيكل الكربوني لها ومن أمثلة النوع الأول التربين المعروف باسم الكادنين أما النوع الثاني من أمثلته التربين المعروف باسم سيلينين الذي يوجد في زيت الكرفس .

III-4-5-5 - التربينات الثلاثية :

من أمثلتها المركب المعروف باسم إسكوالين والذي يعتبر اللبنة المكونة للكوليسترول .

III-4-5-6- التربينات الرباعية :

يتكون كل منها من ثمانية وحدات إيزوبرين ويطلق عليها أيضا اسم الكاروتينات، ولقد أمكن فصل ثلاثة متشكلات من الكاروتينات من الجزر :α -carene وα -carene و δ -carene [15] .

III-4-5-7 - متعددة التربينات :

من أهم أمثلتها متعددة التربينات المطاط الطبيعي الذي يوجد في الطبيعة على شكل مستحلب لبني يحصل علية من أشجار المطاط الموجود في المناطق الاستوائية، و الشكل الفراغي له حول الروابط الثنائية فيه تشكيل المقرون (Cis)[11].

الجدول (III-1):أنواع التربينات [11].

نوع التربين	عدد ذرات الكربون	عدد وحدات الإيزوبرين
تربين أحادي	10	2
تربين نصف ثلاثي	15	3
تربين ثنائي	20	4
تربين ثلاثي	30	6
تربين رباعي	40	8
متعدد التربين	أكثر من40	أكثرمن 8

III-4-6- الكثافة النوعية :

الكثافة النوعية للزيوت العطرية تختلف قيمتها باختلاف مصدرها النباتي وتتراوح بين (0,1 - 1,7) فإذا كانت هذه الصفات الطبيعية أقل من كثافة الماء ففي هذه الحالة يطفو الزيت فوق سطح الماء ويعود ذلك إلى وجود كميات مرتفعة من المركبات التربينية والأخرى الاليفاتية، وإذا كانت كثافة النوعية أكبر من كثافة الماء يترسب الزيت تحت الماء لوجود كميات مرتفعة من المركبات التربينية عديدة الحلقات ومختلفة الصيغ الكيميائية أي مرتفعة الأوزان الجزيئية .والكثافة النوعية تعطي مؤشرا كبيرا لمحتويات الزيت الأساسي ،حيث إذا كانت أقل من 0.9 تعني أن الزيت يحوي مركبات تربينية وأخرى ألفاتية مرتفعة، وإذا كانت أكثر من الواحد (1) فالزيت به مركبات ذات حلقات عطرية عديدة و مختلفة كيميائيا [10].

III-4-7- خصائص الزيوت الطيارة :

- ✓ **الرائحة:**

الغالبية العظمى للزيوت الطيارة تتميز بالرائحة العطرة ونكهتها الشجية ويعود ذلك إلى احتوائها على بعض المركبات ذات الأوزان الجزيئية الصغيرة والمميزة بالتطاير السريع عند درجة الحرارة العادية للهواء الجوي مثل مركبات كل من الألديهيدات، الكحولات، الكيتونات، الأسترات بالإضافة إلى المركبات الاكسيجينية .

- ✓ **اللون:**

معظم الزيوت الأساسية عديمة اللون، ولكن عند خزنها تتأكسد فيسود لونها، ونادرا ما يكون لونها أزرق مخضر، كما في البابونج والأشليا وبعض أنواع الشيح الجبلي، لوجود مادة الأزولين والكامازولين المسئولة عن اللون الأخضر أو الأزرق، كما نجد القليل منها يكون لونها أصفر مبيض [8] .

- ✓ **التطاير:**

تعرف الزيوت الطيارة نسبة إلى خاصية التطاير عند درجة حرارة الجو العادية، وهذا ما يميزها عن الزيوت الثابتة التي لا تتطاير حتى بالتسخين، وذلك لاحتوائه على بعض المواد غير المتطايرة، منها المواد الصمغية[10].

III-4-8- الخواص الفيزيائية:

معظم الزيوت الطيارة تعتبر سائلة القوام تحت درجة الحرارة الغرفة الطبيعية والقليل من هذه الزيوت قد تتطلب أو تتجمد عندما تتعرض لدرجة حرارة منخفضة (أو تنصهر تحت ظروف دراجات الحرارة المرتفعة أي تصبح سائلة كما في الزيوت المستخرجة من تمار الينسون. وقد يحدث نوع آخر من الترسيب على هيئة ظهور بلورات صلبة عندما يتعرض الزيت العطري لدرجة حرارة منخفضة جدا والمواد المترسبة تعرف باسم استروبتين و الأخرى السائلة يطلق عليها اسم الأولبتين .

- ✓ **الإذابة**

الزيوت العطرية لا تذوب في الماء بصفة عامة لاحتوائها على المواد الهيدروكربونية ما عدا بعض المواد الأكسيجينية المتميزة بأنها قليلة الذوبان في الماء بنسب محدودة مما تكسب الماء رائحتها وطعمها.والزيوت الطيارة تذوب بصفة عامة في المذيبات العضوية دون إكسابها رائحتها وطعمها عدا الزيت العطري الناتج من أزهار الورد كما تذوب أيضا الزيوت الثابتة مثل زيت عباد الشمس وصفة الذوبان التام للزيوت الأساسية في الكحول مهمة لإثبات نقاوته وعدم غشه، وذلك باستعمال تركيز مختلفة تبدأ من 95 %إلى 35% مخفف بالماء لأن إضافة الزيوت الثابتة إلى الزيوت الأساسية تتسبب في تقليل إذابة الزيت الأساسي في الكحول [12].

- وتتميز جميع الزيوت العطرية بدرجة ذوبانها السريعة في التركيزات المختلفة من كحول الإيثانول مما استخدمت هذه الظاهرة في طرق الكشف عن الزيت المغشوش كما تختلف درجة الإذابة للمذيب العطري في التركيزات المستخدمة للإيثانول تبعا للنوع النباتي

III-4-9- كيفية استخلاص الزيوت الطيارة :هناك عدة طرق منها:-

III-4-9-1- الجرف ببخار الماء:

وتستخدم الأقسام الغنية بالزيوت (الأزهار والقمم المزهرة بدون تقطيع والبذور مع تقطيع).

- ✓ إن ما يميز هذه الطريقة عن التقطير هو أن النباتات لا توضع مع الماء في دورق الغليان وإنما يمرر البخار عبر العقار.
- ✓ تقطر الزيوت بدرجة أخفض من درجة غليانها.

III-4-9-2- التقطير:وتختلف عن الجرف بأن العقار يوضع مع الماء في دورق الغليان.

III-4-9-3- العصر بالإسفنجة : تستعمل للحصول على الزيوت المتمركزة في الجيوب المفرزة في القشور (البرتقال- الليمون).

III-4-9-4- الاستخلاص بالمحلات العضوية : تستعمل الزيوت العطرية التي تفقد رائحتها بالجرف بالبخار. حيث تغلي معظم الزيوت بدرجة 200 ˚C لذلك نستخدم المحلات التي تغلي بحرارة أقل من (50-60)°C مثل إيثر البترول.

III-4-9-5-التعطين: (التخمر الزبدي): وتستخدم هذه الطريقة عندما يكون الزيت العطري مرتبطاً مع مواد دسمة، حيث نقوم بعملية تخمير زبدي لفصل الزيت العطري عن المواد الدسمة.

III-4-10- تواجد الزيت العطري كيميائياً :

- ✓ يوجد بشكل حر.
- ✓ بشكل سكاريدات (غليكوزيدات) مثل سكاريد السينيغروزيد الذي يعطى بواسطة أنزيم الميروزيناز مركب إيروثيوسيانات.
- ✓ يمكن أن يكون الزيت العطري ناتج عن الأكسدة الذاتية أو نواتج مرضية مثل الفصيلة الصنوبرية.

III-4-11- سمية الزيوت الطيارة والجرعات اللازمة :

عموما الزيوت الأساسية تظهر تأثير سمي للخلايا الحية حسب نوع الزيت وتركيزه. بسبب قدرتها على إحداث التأثير المضادة للسمية فهي تعمل في بعض الحالات على تغيير عملية الإرجاع الداخل خلوي وبالتالي تحدث خلل وظيفي للميتوكندريا، ولا يمكن تجاهل سميتها غير المرغوبة فيها والمرتبطة بوجود بعض المواقع الأكسجينية.

تثير الفينولات والالدهيدات الموجودة ضمن الزيوت الأساسية كل من الجلد، والعيون والمخاط، كما أن للزيوت الأساسية سمية معينة إذا ما استعملت عن طريق الفم بين 2 و5 غرام /للكيلوغرام للنباتات (الكالبيتوس، القرنفل) أو أكبر من 5 غرام/ كيلوغرام للنباتات (البابونج، الخزامي، الليمون) .

III-5- الدراسة التجريبية لمستخلص الزيوت كل من نبتتي حنة الإبل والعقة :

III-5-1- مدخل:

تمت هذه التجارب على مستوى مخابر كلية العلوم التطبيقية قسم هندسة الطرائق بجامعة قاصدي مرباح ورقلة.

وتم في هذه الدراسة استعمال الأجزاء الهوائية فقط من نبات العقة وحنة الإبل .

III-5-2- تحضير المثبط :

قبل أن نتطرق إلي العمل التطبيقي نشير إلي أن الدراسات حول نبات حنة الإبل و العقة كانت قليلة جدا .

III-5-3- جني ،تجفيف وطحن النبات:

تم جني نبتة حنة الإبل من منطقة ورقلة بحاسي مسعود في يوم01-04-2022 ونبتة العقة من منطقة تقرت في يوم10-02-2022 حيث تم قطف الأجزاء الهوائية في وقت إزهارهما بعد ذلك مرت بعدة مراحل :

- ✓ تنقية النبتتين من الشوائب والأعضاء الميتة.
- ✓ فرش الأجزاء المحصل عليها فوق قطعة قماش لتجف في ظل بعيدا عن رطوبة للحفاظ على المواد الفعالة المتواجدة فيها.
- ✓ تقليبها من حين لأخر لمنع التعفن وبعد التأكد من جفافها تم تطحن العينة بحجم 1مم ليمر كل شي عبر غربال 0.25 مم.

الجدول(III-2): تاريخ القطف ومدة التجفيف.

النبتة	تاريخ	مدة التجفيف
حنة الإبل	2022-04-01	يوم15
العقـــــة	2022-02-10	يوم12

III-5-4- تنقسم طرق الاستخلاص في عملنا إلى طريقتين:

III-5-4-1- طريقة الأولى :(استخدام جهاز سوكسلي)

الاستخلاص على الساخن (جهار سوكسلي)

III-5-4-1-1- مبدأ:

هو عبارة عن وسيلة من وسائل الفصل حيث يوضع المذيب السهل التطاير في بيشر سعته 100 ملل ويتصل بيشر بأنبوبة الاستخلاص حيث توضع المادة الصلبة المحتوية على المركب المرغوب داخل أنبوب أو خرطوشة مصنوعة من السيليلوز أو من الورق ترشيح سميك، يوضع بها الوزن المعلوم من العينة المراد تقدير نسب الدهون أو الزيت الخام بها، توضع الخرتوشة في الغرفة الرئيسية لجهاز سوكسلي، ثم تركب المكثفة يسخن المذيب، يسافر بخار المذيب في ذراع تقطير، ثم يفيض إلى الغرفة المحتوية على المادة الصلبة المراد الاستخلاص منها، يضمن المكثفة تبريد أي بخار للمذيب حيث يقطر على الغرفة المحتوية المادة الصلبة تمتلئ الغرفة المحتوية على المادة الصلبة ببطء بالمذيب الدافئ، وذلك سوف يجعل بعض المادة المرغوبة تذوب في المذيب الدافئ، عندما تكاد أن تمتلئ غرفة سوكسلي فإن الغرفة تفرغ تلقائيا بواسطة ذراع سيفون جانبية ملتوية والمذيب يرجع مرة أخرى لدورق التقطير، ونترك الدورة لتتكرر عدة مرات، بعد عدة دورات فإن المركب يكون تركز في بيشر، يزال المذيب بعد الاستخلاص، ويبخر باستعمال التسخين حيث يعطي المستخلص الناتج [13-15].

- **الأجهزة والأدوات المستعملة:**

- جهاز سوكسلي .
- ميزان حساس يقيس الوزن إلى رقمين عشرين .
- جهاز التسخين.
- قطن.
- دورق.

- **المواد المستعملة :**

- هكسان .
- مسحوق جافة من حنة الإبل والعقة.
- إيثر البترولي.

III-5-4-1-2- طريقة العمل:

- نزن 3غ من المسحوق النباتات المدروسة كل عينة على حدا ووضعها داخل أنبوب (كرتوشة) وتوضع فوقها أنبوبة قطن لتثبيت، تثبت في الجزاء الوسطي الرئيسي للجهاز سوكسلي.
- توضع في بيشر 100مل من المذيب العضوي (الهكسان) وتكون درجة الحرارة عالية لتسخين المذيب .
- يثبت البيشر في أسفل أعمدة الاستخلاص لجهاز سوكسلي، يمرر تيار من الماء البارد عبر مبرد لتكثيف بخار، مع حماية فوهات الجهاز بورق تيفون.
- يبخر المحلول وتعاد عملية الاستخلاص عدة مرات (المدة ساعتين).
- يسحب بعدها المستخلص مع المذيب المستخدم، ثم يضاف إليه ايثر البترولي ويوضع في جهاز التسخين لفصل المذيب ونحصل على زيت، نتائج موضحة في جدول(*III-3*).

الشكل(III-2):صورة لجهاز سوكسلي أثناء عملية الاستخلاص.

الجدول(III-3): يوضح عدد دورات ووزن الكلي كل من نبتتي العقة و حنة الإبل.

		نبتة العقة		نبتة حنة الإبل	
الشكل	**عدد مرات**	**الوزن قبل**(g)	**الوزن بعد**(g)	**الوزن قبل** (g)	**الوزن بعد**(g)
1	8	115.7816	115.9316	115.7816	115.8591
2	11	115.7816	115.9268	115.7816	115.8769
3	14	115.7816	115.8765	115.7816	115.9778

III-5-4-2- الطريقة الثانية:

- طريقة الاستخلاص بتبخير المذيب :

III-5-4-2-1- مبدأ :

يعتمد مبدأ هذه الطريقة في إضافة المذيب العضوي إلى النبات العطري توضع المادة النباتية على اتصال بالمذيب في دورق حمام زيتي حيث يتبخر المذيب عند درجة غليان أقل من زيت فيذهب المذيب إلى المكثف ويتم إعادة تدويره وتستمر العملية .

والمادة المتحصل عليها بعد التبخير تسمي <<concréte>> هذا المصطلح ناتج من أن المادة الناتجة تتصلب بسبب وجود مادة ذهنية التي يسحبها المذيب، وبعد ذلك تتم معالجة <<concréte>> عند البرود بالكحول المنطلق الذي يسمح بفصل المواد الذهنية و الحصول بعد التبخير على الكحول، الطور الذي يسمى بالمطلق للزيوت الأساسية [15,16].

والفائدة الأساسية لهذه الطريقة هو تخفيض بشكل معتبر مدة الاستخلاص وكذا زيادة المردود والسماح للجزيئات الحساسية للحرارة بالاستخلاص، غير أن الاستعمال المحدود للاستخلاص بالمذيبات العضوية يبرر بسبب ثمنه الباهظ المشاكل الأمنية والسلامة وكذا القوانين المتعلقة بحماية البيئة [17].

- **الأجهزة والأدوات المستعملة :**

- جهاز التبريد . - دورق دائري.
- تيرمومتر. - حمام تسخين (زيت).
- جهاز التسخين. - عمود تكثيف .

- **المواد المستعملة**

- الهكسان . - مسحوق جاف من نبات حنة الإبل.
- مسحوق جاف من نبات العقة . - اثير البترولي

III-5-4-2-2- طريقة العمل :

نظيف 3g من مسحوق حنة الإبل على 6 دوارق مع إضافة 75مل من الهكسان لكل دورق مع وضع منظمات الغليان ويتم تركيبة في عمود تكثيف بواسطة حامل، يوضع الجهاز في حمام زيتي ونقوم بالتركيب عملية الاستخلاص التسلسلي متعدد المراحل في جهاز تبريد بتكرير عملية الاستخلاص مع السائل الناتج من العملية رفع نسبة السائل ذو درجة الغليان عالية. تدريجيا إلى تبخير الجزئي للمذيب، نحصل على زيت مع المذيب حيث نقوم بإضافة اثير البترولي ويبخر بواسطة التسخين ثم نزن زيت المستخلص من كل دورق.

- نكرر العملية مع مسحوق المادة النباتية العقة.

الشكل (III-3):طريقة الاستخلاص بتبخير المذيب.

الجدول (III-4): مدة الاستخلاص المستغرقة والوزن الكلي لنبتتي العقة وحنة الإبل.

		نبات العقة		نبات حنة الإبل	
رقم التجربة	**مدة التجربة**	الوزن قبل(g)	الوزن بعد(g)	الوزن قبل (g)	الوزن بعد(g)
1	30s	115.8728	115.8716	115.7816	115.8494
2	1h	115.8716	115.8247	115.7816	115.8064
3	1h:30s	115.8716	115.8396	115.7816	115.8013
4	2h	115.8716	115.7933	115.7816	115.8521
5	2h:30s	115.8716	115.8328	115.7816	115.8003
6	3h	115.8716	115.7933	115.7816	115.8723

- بعد عملية استخلاص الزيت مع المذيب نقوم بفصل المذيب على الزيت لغرض حساب مقدار الخسارة في الوزن بعلاقة التالية : $\Delta m = m_1 - m_2$

Δm :الكتلة المفقودة .

m_1 :كتلة المسحوق النباتي الجاف قبل عملية الاستخلاص.

m_2 :كتلة المسحوق النباتي الجاف بعد عملية الاستخلاص.

III-5-4 -3- حساب مرد ودية الإنتاجية لمستخلص الزيوت:

المردودية الإنتاجية للمستخلصات هي النسبة بين كتلة الزيت المستخلصة التي تم الحصول عليها والتي نرمز لها ب(M_e) على كتلة المادة النباتية الجافة المستخدمة ويرمز لها بالرمز (Me) ويحسب باستخدام العلاقة التالية:

$$R\% = (M_e/M_v)*100$$

- R%: المر دودية الإنتاجية للمستخلص ب%.
- M_e: كتلة الزيت المستخلص بعد تبخير المذيب.
- M_v: كتلة المادة النباتية الجافة المستخدمة في الاستخلاص.

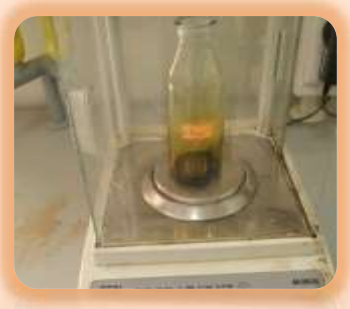
الجدول (III-5):النسبة المئوية للمردود الاستخلاص بجهاز سوكسلي لنبتتي العقة و حنة الإبل.

	نبتة العقة			نبتة حنة الإبل		
رقم التجربة	كتلة (g)	كتلة المستخلص (g)	المردود%	كتلة (g)	كتلة المستخلص (g)	المردود %
1	3	0.0949	3.16	3	0.0775	2.58
2	3	0.1452	4.84	3	0.0960	3.2
3	3	0.15	5	3	0.1962	6.54
المجموع	9	0.3901	13	9	0.3697	12.32

الجدول (III-6):النسبة المئوية للمردود الاستخلاص بتبخير المذيب لنبتتي العقة وحنة الإبل.

	نبتة العقة			نبتة حنة الإبل		
رقم التجربة	كتلة (g)	كتلة المستخلص (g)	المردود%	كتلة (g)	كتلة المستخلص (g)	المردود %
1	3	0.0912	3.04	3	0.0678	2.26
2	3	0.0512	1.70	3	0.0248	0.82
3	3	0.0117	0,39	3	0.0197	0.65
4	3	0.0431	1.44	3	0.0705	2.35
5	3	0.0580	1.93	3	0.0187	0.62
6	3	0.0117	0.39	3	0.0907	3.02
المجموع	18	0.2722	8.89	18	0.2922	9.72

الجدول(III-7): جمع زيوت طريقتين كل من نبتتي ووزن كتلة و حساب المردود .

كتلة زيت المستخلص (g)		الكتلة (g)	المردود %
 زيت نبتة حنة الإبل(1)	زيت نبتة العقة (2)	27	1=18.38 2=25.82

III-5-4-4- المقارنة:

نلاحظ أن استخلاص الزيوت بجهاز سوكسلي بمردود يقدر ب25.32 % أكبر من نسبة بطريقة استخلاص المذيب التي تقدر بـ 18.61 % أن استخلاص بطريقة الجهاز سوكسلي أحسن بطريقة استخلاص بتبخر المذيب.

III -5-4-5- النتائج والمناقشة :

قمنا بحساب مردودية الإنتاجية للمستخلصات الزيوت لنبتتي العقة وحنة الإبل فكانت نسبة مردودية الاستخلاص بجهاز سوكسلي تقدر 25.32% مقارنة بمقدار الاستخلاص بتبخر المذيب 18.61%.

بعد عملية استخلاص الزيوت الطيارة بواسطة طريقتين تم الحصول على زيت الأساسي (المثبط) بمردود يعادل43.9% وهي كمية معتبرة، ويهدف هذا العمل إلى إجراء دراسة تثبيط نتائج الفولاذ XC70 ودراسة الزيوت هذه النبتة وتقدير فعالية الزيوت لتثبيط التآكل ومزال المجال مفتوح في مستقبل لدراسة الخواص الكيميائية والفيزيائية لهاته الزيوت و مكونات الخليط الموجودة في هذا المركب.

المراجع بالعربية:

[3] ‘ محمد السيد هيكل and ع. عبد الله عبد الرزاق، النباتات الطبية والعطرية : كيمياؤها، إنتاجها، فوائدها .الإسكندرية : مؤسسة المعارف للطباعة والنشر 1993

[4] إ . العابد’, دراسة الفاعلية المضادة للبكتيريا والمضادة للأكسدة لمستخلص القلويدات الخام لنبات الضمران, ‘مذكرة ماجستير كيمياء عضوية تطبيقية, جامعة ورقلة , الجزائر, 2009

[5] حوه إ .، 2013 الدراسة الفاعلية البيولوجية لبعض نباتات العائلة الشفوية والفعالية ضد الأكسدة . مذكرة تخرج لنيل شهادة الماجستير في الكيمياء، جامعة .قاصدي مرباح .ورقلة 109. ص

[6] طه ح .، - 1981 النباتات الطبية زراعتها ومكوناتها . دار المريخ للنشر .الرياض ص63- 112 .

[9] عبد القادر سبوعي، دراسة الخصائص الفيزويوكيميائية لنبات شيحة الإبل، مذكر ماستر جامعة الوادي (الشهيد حمه لخضر)2021 .

[12] غ .حجاوي ، ح . حسين المسمي and ر . محمد قاسم، علم العقاقير و النباتات الطبية ، القاهرة, مصر : دار الثقافة والنشر والتوزيع, 2009.

[13] ‘د. عبده عمران محمد إبراهيم, النباتات الطبية والعطرية و استخداماتها الطبية، المركز القومي للبحوث .2009.

[14] د.فوزي طه قطب حسين ،النباتات الطبية ،1981، دار المريخ للنشر، السعودية، الرياض.

[18] منال معلول، تقدير الفاعلية التثبيطية للمستخلص المائي للنبات الصحراوي Moltikia Ciliata تجاه تآكل الفولاذ الكربوني XC70 في أوساط حمضية – مذكرة ماجستير جامعة ورقلة (قاصدي مرباح) 2014 ص52

المراجع بالأجنبية :

[1] A . Tariq et al .,'A systematic review on ethnomedicines of anti-cancer plants',phytoter. Res.,vol.31,no.2,pp.202,2007.

[2] https://mawdoo3.com. 5 Avril 2022.

[7] MAURO NM .,2006 – Synthése d' alcaoides bioiogiquement actifs : la(+)-anatoxine-a et la(±) camptothécine . Thé doctorat ,Univesité Joseph fourier . 195p.

[8] F.BaKKali,S.Averbeck,D. Averbeck, and M. Idaomar, Biological effects of essentialoil-a revie ,food,vol.46,no.6,pp.475,2008.

[10]M.Adam,P.Dobiàs,p.pavlikovà,and K.Ventura,Comparison of solid-phase andsingle-drop microextractions for headspace analysis of herbal oils,Cent. Eur.J.Chem.,vol. 7,no.3,pp.303-311,2009.

[11] J.Kaloustian,J.Chevalier,C.Mikail,Martino,L.Abou,and M.-F.V ergnes,Etude desix huiles essentielles: composition chimique et activité antimicrobiénne,phytothérapie,vol.6,no.3,pp.160-164,2008

[15] M.VINATORU, M. Toma,O. Radu, T.J.Filip,D.Lazurce,T.J.;The use of uitrasound for the extraction of bioactive principles from plant materiale . Ultrason . sonochem., 4,135-139 (1997).

[16] M. Toma ,M. vinange, Vinatoru, L. paniwnyk, T. J .Masson Investigation of the effect of uitrasound onvegetql tissues during solvent extrqction ;Ultason .Sonochem. ,8137-142(2001).

[17] Mecherara – IdjeriSamira – Faiz;Extraction des huiles essentielles de trois especes de pistacia :P. Lentiscusl

.,P.Terebinthusl.et P . AtlaanticaDesf.et caracterisation par CPG,CPG-SM et RMN ^{13} C,these de Doctorat USTHB(2007).

الفصل الرابع

IV-1- تمهيد:

من بين المواد المعدنية المستعملة في أجهزة ومنشآت النفط وقنوات نقل البترول والغاز الفولاذ الكربوني الذي له أهمية كبيرة. وهذا راجع إلى خصائصه الميكانيكية الجيد، وإلى تكلفته المنخفضة مقارنة بالسبائك الأخرى، ولكن رغم ذلك فإنه يحدث تلف في أجهزة ومنشآت النفط التي تشمل أجهزة الإنتاج، بتأثير التآكل الناتج عن الوسط المحيط به. و من بين طرق المقاومة للتآكل التثبيط وهو عبارة عن التقليل من سرعة تآكل المعدن، بإضافة كميات قليلة من مركبات كيميائية أو معدنية غير سامة أو حتى مستخلصات نباتية تقلل من سرعة التآكل[1].

ولهذا قمنا بدراسة نمذجة تثبيط التآكل لمستخلصات الزيوت الطيارة لنباتي العقة وحنة الإبل على الفولاذ XC70 في محلول حمضي، وذلك بدراسة تأثيره التثبيطي على معدن من خلال طريقة الضياع في الكتلة حيث تمت هذه دراسة في مختلف مراحلها لحساب سرعة التآكل ومن ثم إيجاد مردود التثبيط.

IV-2- أسس اختيار الطريقة المستعملة:

لتوضيح ظاهرة التآكل وإبرازها توجد عدة طرق من بينها طريقة الضياع في الكتلة، الطريقة الإلكتروكيميائية، المعايرة الحجمية والممانعة الكهربائية Impedance. ومن هذه الطرق قمنا باختيار طريقة الضياع في الكتلة وهي تهدف لتحديد سرعة التآكل بطريقة مباشرة .

IV-3- تحديد الشروط التجريبية لطريقة الضياع في الكتلة:

IV-3-1- الفولاذ المستعمل:

في تجربتنا قمنا بدراسة XC70 قطعت بطريقة ميكانيكية على البارد حيث أخذت العينات من أنبوبة التي تستعمل لنقل البترول في سوناطراك، إذا يتكون من العناصر الموضحة في الجدول :

الجدول(IV-1) النسب المئوية للعناصر المكونة للفولاذ XC70 المستعمل

العناصر	C	P	S	Si	Mn	Cr	Ni
النسبة % **(10^{-3})**	65	2	1	245	1685	42	26
	Cu	Al	Nb	V	Ti	Mo	Fe
	10	42	67	14	19	5	Reste

IV -3-2- تحضير الوسط الآكال (المحلول الإلكتروليتي):

يحدث التآكل على أساس التفاعلات التي تحدث بين المعدن والوسط المحيط به، ولهذا قمنا بدراسة تأثير سلوك الفولاذ الكربوني XC70 في الوسط الحمضي(H_2SO_4 ,1M).

IV-3-3- تحديد تركيز حمض الكبريت:

تم اختيار حمض الكبريت كمحلول الكتروليتي راجع إلى :

- الذوبانية الجيدة لهذه المركبات في هذه الأوساط.
- تآكل الناتج هو أبسط حالات وهو التآكل المعمم.
- المسؤول على التـآكل هو البروتون H^+ فقط و الأيون المقابل ليس له أي تأثير.
- يخزن حمض الكبريتيك المركز في الفولاذ الكربوني صلب.

IV-4- الدراسة التجريبية لطريقة ضياع في الكتلة:

IV-4-1- المبدأ:

تعتمد هذه الطريقة على تغيير وزن العينة (الفولاذ)، حيث يتم قياس وزن العينة و أبعادها قبل وبعد زمن الغمس في محلول الالكتروليتي (H_2SO_4) خلال أزمنة مختلفة.

IV-4-2- الأدوات المستعملة:

- ميزان حساس بدقة 0.01 - حوجلة بسعة 1000 مل
- قدم قنوية - أوراق كاشطة
- خيط بلاستيكي .

IV -4 - 3- المواد المستعملة:

- حمض الكبريت - الأسيتون - الماء المقطر - الفولاذ الكربوني

IV-5- تحضير العينة:

يتم تحضير العينة وتهيئتها قبل غمسها في محلول الالكتروليتي وفق عملية الصقل الميكانيكي وهذا تبعا للهدف المراد دراسته فحالة السطح مرتبطة ارتباطا وثيقا بالمركبات المستعملة .

الشكل(IV-1): عينة الفولاذ XC70

IV-5-1- الصقل الميكانيكي:

ويتم تحضير الفولاذ الكربوني المستعمل عن طريق الخطوات التالية :

- ❖ قطع العينة في ظروف باردة.
- ❖ اختيار الشكل المناسب وذلك حسب الطريقة المستعملة .

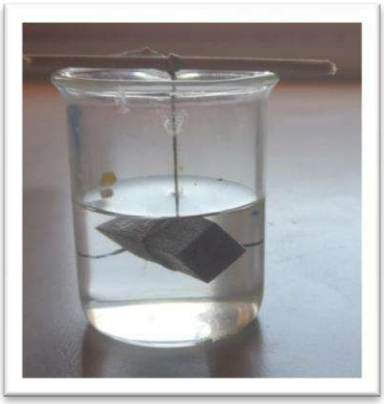
تصقل عينات الفولاذ بواسطة الأوراق الكاشطة من الرقم الأدنى إلى الأعلى- 80- 100- 400- 600- 800- 1000- 1200- 1500- 2000)، حتى الحصول على سطح لامع كالمرآة، أثناء الصقل يصب الماء المقطر على ورقة الكاشطة وذلك لتخلص من الحرارة المنطلقة من المعدن.

- ❖ تغسل العينة بالماء المقطر ثم تجفف ثم تمسح بعد ذلك بالقطن وتبلل بالأسيتون لتنظيفها جيدا وإزالة الدهون العالقة بها من اليدين أو منطقة العمل المحيطة بها.

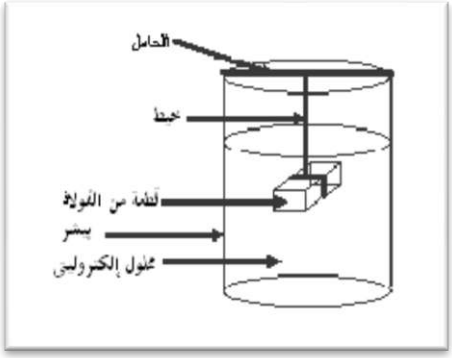
IV-5-2- طريقة العمل:

IV-5-2-1- في غياب المثبط:

نأخذ وزن العينة ومساحتها قبل غمرها في محلول الحمضي. ثم يتم غمسها في ml30 من المحلول الحمضي وبعد مدة زمنية يتم إخراج العينة من المحلول، تغمس مرة ثانية في الماء المقطر للحظات وتترك لتجف ثم نزنها من جديد ليتم تحديد مقدار الخسارة في الكتلة.



الشكل (IV- 3): التركيب التجريبي لتجربة الضياع في الكتلة في غياب المثبط.



الشكل(IV-2): التركيب التخطيطي لتجربة الضياع في الكتلة.

IV-5-2-2- في وجود المثبط :

نكرر نفس العملية مع إضافة المثبط للوسط بتركيز حجمية

الشكل(IV - 4): التركيب التجريبي لتجربة الضياع في الكتلة في وجود المثبط.

IV-6- تحديد سرعة التآكل بطريقة الضياع في الكتلة :

تحسب السرعة بالعلاقة التالية :[2]

$$V_{corr} = \Delta m/St(g/Cm.min).....(1)$$

$$\Delta m = m_1 - m_2\ (g).....(2)$$

$$S = 2(LD+LH+HD)(Cm).....(3)$$

حيث:

- t: زمن الغمس ويمكن أن يكون بالثانية (s) أو الدقيقة (min) أو الساعة (h) أو السنة (an).
- S:المساحة الكلية للعينة ووحدتها (cm) سم .

  ويمثل كل من :

  L: الطول ، D: العرض ، H: الارتفاع
- Δm : تغيير في الكتلة قبل وبعد الغمس وتأخد بالغرام (g)، حيث التحويل من g/cm .min إلى mm/an بالعلاقة التالية: mm/an = k.g/(cm.min)
- الثابت K K =673846.1538

IV -7- نسبة تغطية السطح θ :

نسبة السطح التي يغطيها المثبط يمكن حسابها بالعلاقة التالية:[2]

$$\theta = 1 - m/m_0$$

حيث :

- m_0 : هي مقدار الخسارة في الكتلة في الوسط الآكال في غياب المثبط .
- m : هي مقدار الخسارة في الوسط الآكال في وجود المثبط .

IV-8- حساب نسبة التثبيط حسب طريقة الضياع في الكتلة :

يعطى المردود بالعلاقة التالية :[2]

$$R\% = [(v_0-v)/v_0]*100$$

حيث:

- V_0 : سرعة التآكل بدون مثبط .
- V : سرعة التآكل بالمثبط.
- R% : نسبة التثبيط.

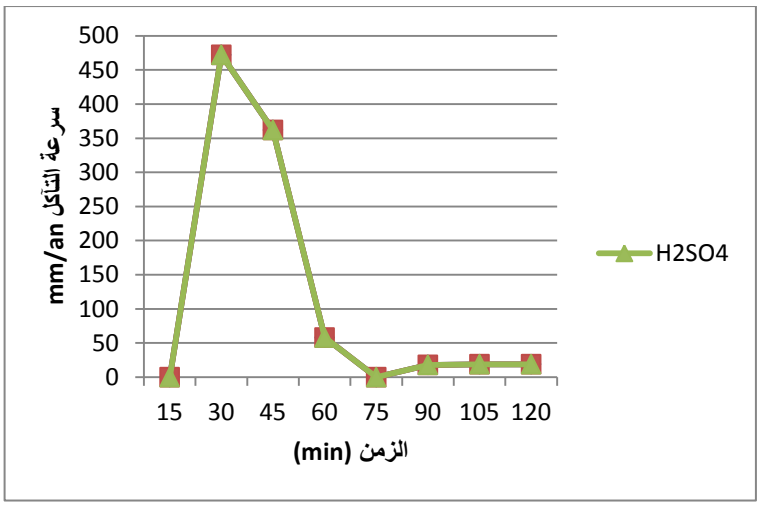
IV-9- تحديد زمن الاتزان للفولاذ XC70 بطريقة فقدان الوزن في الوسط H_2SO_4(1M) :

لتحديد زمن التجربة المعتمد عليه قمنا بإجراء التجربة وتكرارها في عدة أوقات بدأنا بالدقائق فالساعات، فتم اختيار نصف ساعة للغمس لأن هذا الزمن حدث تآكل كبير للعينة وهذا من خلال مقارنة التجارب التي أجريت في أزمنة مختلفة الموضحة في الجدول:

IV-9-1- في غياب المثبط:

الجدول(IV- 2): تغيرات سرعة التآكل الفولاذ XC70 بدلالة الزمن في غياب المثبط في الوسط الحمضي.

t (min)	M_1 (g)	M_2 (g)	Δm	S (cm)	$V.10^{-6}$	V (µm/an)	V (mm/an)
15	21.0936	21.0936	0	6.72	0	0	**0**
30	20.9980	20.9965	0.0015	7.14	7.002	0.472	**472**
45	20.1269	20.1251	0.0018	7.42	5.390	0.362	**362**
60	21.9952	21.9948	0.0004	7.7	0.865	0.058	**58**
75	21.0936	21.0932	0.0004	6.72	0.793	0.0053	**5.3**
90	20.9965	20.9947	0.00018	7.14	0.280	0.018	**18**
105	20.1251	20.1228	0.00023	7.42	0.295	0.019	**19**
120	21.9948	21.9921	0.00027	7.7	0.294	0.019	**19**



الشكل(IV-5): منحنى تغيرات سرعة التآكل الفولاذ XC70 بدلالة الزمن في غياب المثبط في الوسط الحمضي.

IV-9-2- في وجود المثبط :

الجدول(IV-3): تغيرات سرعة التآكل الفولاذ XC70 بدلالة التراكيز في وجود المثبط (زيت العقة) في الوسط الحمضي.

تركيز (ppm)	M_1 (g)	M_2 (g)	Δm	S (cm)	$V.10^{-6}$ (g/cm.min)	V (μm/an)	V (mm/an)	R%
0	20.9980	20.9965	0.0015	7.14	7.002	0.472	472	**0**
3	21.3278	21.3166	0.0118	7.14	0.555	0.0370	37	**92.16**
6	20.0155	20.0078	0.0077	6.72	0.381	0.0256	25.5	**94.597**
9	18.5389	18.5307	0.0082	6	0.455	0.030	30	**93.644**
12	20.9844	20.9745	0.0099	7.42	0.444	0.0299	29.9	**93.665**
15	20.8865	20.8778	0.0087	6.86	0.390	0.026	26	**94.491**
18	18.5045	18.4988	0.0057	5.76	0.422	0.0248	28	**94.067**
21	21.2971	21.2900	0.0071	7.14	0.314	0.021	21	**95.550**
24	21.8309	21.8213	0.0096	6.48	0.493	0.038	38	**93.220**

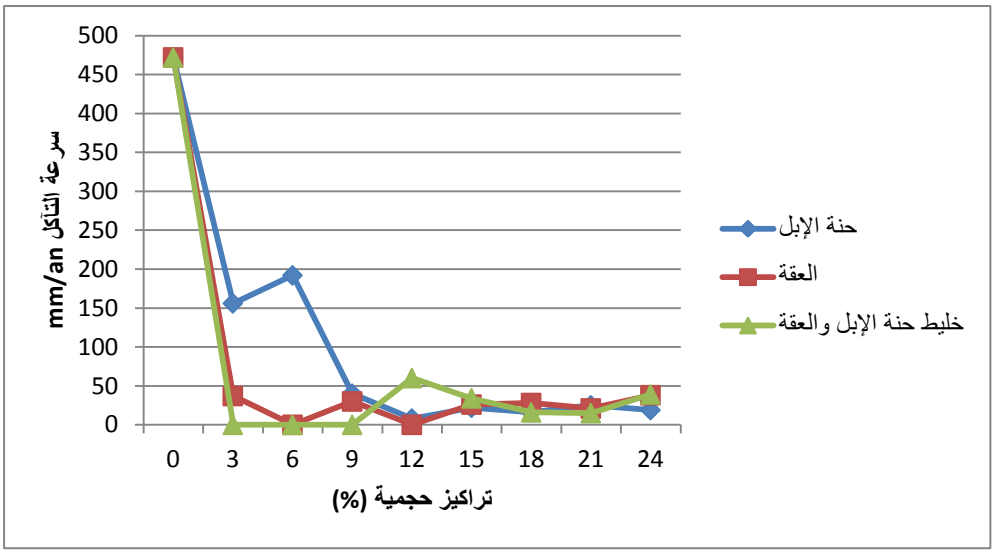
الجدول(IV-4): تغيرات سرعة التآكل الفولاذ XC70 بدلالة التراكيز في وجود المثبط (زيت العقة) في وسط حمضي

تركيز (ppm)	M_1 (g)	M_2 (g)	Δm	S (g)	$V.10^{-6}$ (g/cm.min)	V (μm/an)	V (mm/an)	R%
0	20.9980	20.9965	0.0015	7.14	7.002	0.472	472	**0**
3	21.8927	21.8926	0.0001	6.24	2.312	0.156	156	**66.94**
6	18.5631	18.5625	0.0006	7	2.857	0.192	192	**59.32**
9	21.3825	21.3812	0.013	7.14	0.607	0.040	40	**91.48**

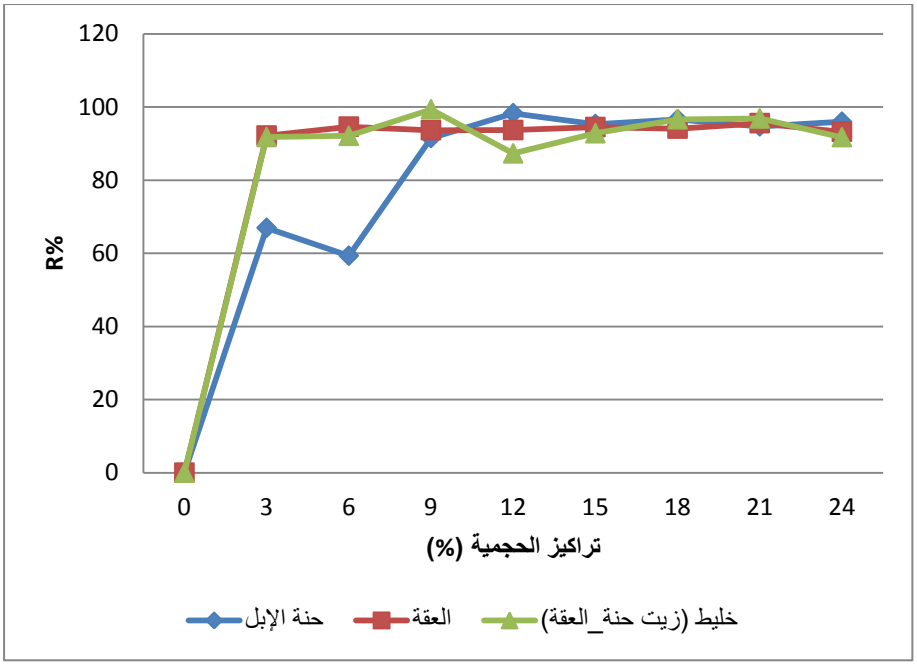
12	21.0194	21.0169	0.0025	7.42	0.123	0.008	8	**98.29**
15	20.9239	20.9167	0.0072	7.14	0.336	0.022	22	**95.31**
18	20.0446	20.0396	0.005	6.72	0.248	0.016	16	**96.59**
21	21.3559	21.3491	0.0068	6	0.377	0.025	25	**94.68**
24	21.8680	21.8625	0.0055	6.22	0.294	0.019	19	**95.95**

الجدول(IV-5): تغيرات سرعة التآكل الفولاذ XC70 بدلالة التراكيز في وجود المثبط (زيت العقة - حنة الإبل) في وسط حمضي

تركيز (ppm)	M_1 (g)	M_2 (g)	Δm	S (cm)	$V.10^{-6}$ (g/cm.min)	V (µm/an)	V (mm/an)	R%
0	20.9980	20.9965	0.0015	7.14	7.002	0.472	472	**0**
3	20.9442	20.9313	0.0129	7.42	0.579	0.0389	38.9	**91.758**
6	21.2596	21.2496	0.01	6	0.555	0.0373	37.3	**92.097**
9	20.8509	20.8405	0.01	7.14	0.466	0.0031	3.1	**99.343**
12	19.9890	19.9702	0.018	6.72	0.892	0.060	60	**87.288**
15	21.7966	21.7869	0.0097	6.24	0.518	0.034	34	**92.796**
18	18.4653	18.4609	0.0044	6	0.244	0.016	16	**96.610**
21	19.9509	19.9463	0.0046	6.72	0.228	0.015	15	**96.822**
24	20.8968	20.8857	0.0111	6.24	0.592	0.039	39	**91.737**



الشكل(IV-6): منحنى تغيرات سرعة التآكل الفولاذ XC70 بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسط الحمضي



الشكل (IV-7):منحنى تغيرات مردود الفولاذ XC70 بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسط الحمضي.

IV-10- مناقشة وتفسير النتائج:

في غياب المثبط :

_ يظهر لنا بوضوح تغير سرعة التآكل بدلالة الزمن في غياب المثبط بالنسبة للحمض من خلال الجدول(IV-4) والمنحنى(IV-4)، حيث نلاحظ أن سرعة التآكل تبلغ دروتها بعد نصف ساعة بعد ذلك تبدأ بالتناقص بمرور الزمن إلى أن تثبت.

تفسير:

- بالنسبة إلى السطح المعدن يكون في بداية نشطاً تجاه الوسط الآكل، مما ينتج عليه سرعة قصوى للتآكل، ثم يأخد بعد ذلك نشاط المعدن في نقصان يعود ذلك إلى بطء سرعة التفاعل الكهروكيميائي مع استمرار زمن التعرض بسبب تشكل غشاء أو طبقات من مخلفات التآكل على سطح الفولاذ الكربوني المستخدم تعيق استمرار عملية التآكل الكهروكيميائي تعرف هذه الظاهرة بظاهرة الخمود حيث تشكل طبقة واقية طبيعية.
- بالنسبة للوسط كذلك مع مرور الوقت تقل نسبة الأكسجين المذاب مما يؤذي إلى زيادة تركيز أيونات الهيدروجين التي تتجمع عند قطب المصعد حيث تعيق تفاعلات التآكل يدعى هذا بالاستقطاب كما تتأثر قيمة الدالة حمضية (pH) بتركيز الأكسجين مع استمرار الزمن.

في وجود المثبط:

من خلال النتائج المحصل عليها الموضحة في كل من الجداول (IV-5)(IV-6)(IV-7) نلاحظ أن المثبط المتمثل في مستخلص الزيوت حنة الإبل والعقه، أبديا فعالية متوسطة عند التراكيز الصغيرة وفعالية عالية عند تراكيز الأكبر كما نلاحظ أن فعالية خليط زيوت عالية جدا مقارنة بفعالية كل زيت على حدى.

ـ فمستخلص زيت حنة الإبل مثلا عند3ppm كان المردود66.94% وقيمة السرعة 2.298×10^{-6} ليصل المردود إلى 98.29% عند تركيز 12ppm بينما تنخفض السرعة إلى 0.123×10^{-6} (g/cm.min)، وكذلك بالنسبة لمستخلص زيت العقة عند3ppm كان المردود يقدر ب 92.16% وقيمة السرعة 0.550×10^{-6}(g/cm.min) بينما تنخفض سرعة لـ 0.314×10^{-6}(g/cm.min) ليصل المردود إلى 95.550%عند التركيز 21ppm، وكذلك بالنسبة إلى للمستخلص المتكون من خليط (زيت حنة الإبل ـ زيت العقة)عند تركيز3% كان المردود 91.75% وقيمة السرعة 0.579×10^{-6} (g/cm.min) ليصل المردود % 99.343 إلى عند التركيز 9ppm لتنخفض

السرعة إلى 0.228×10^{-6} (g/cm.min) بعد ذلك يبدأ تناقص في الأوساط، وهذا ناتج من تشكل رابطة بين المثبط والفولاذ وهي رابطة فيزيائية ضعيفة تسمى رابطة فاندرفالس .

- ويتضح لنا أيضا من خلال المنحنيات (IV-5)(IV-6) أن هناك تناسبا طرديا بين تركيز المثبط وفعالية التثبيط أي كلما نقصت سرعة التآكل تزداد بالمقابل فعالية تثبيط، وعليه يمكن تفسر هذه النتائج بإمتزاز المثبط على سطح المعدن فتصبح المناطق المغطاة عبارة عن مناطق كاتودية والأخرى أنودية، وبهذا تزداد السرعة من جديد وتقل نسبة التثبيط مهما زدنا في تركيز المثبط.

IV-11- خلاصة:

- ✓ أن سرعة الفولاذ الكربوني تزداد مع زيادة زمن التعرض للتآكل الى أن وصلت لقيمة معتبرة لتآكل عينة الفولاذ عند نصف ساعة ومن ثم انخفضت.
- ✓ نسبة التثبيط تزداد بزيادة تركيز المثبط.
- ✓ كما نستنتج نجاح طريقة ضياع في الكتلة في حساب سرعة التآكل.
- ✓ نستنج أن المثبطات المستعملة في هذه دراسة ذات كفاءة عالية في تثبيط التآكل.
- ✓ المثبط يعمل على تثبيط التآكل بواسطة الإمتزاز على سطح المعدن.

المراجع العربية :

[1] بلوم أسامة، " دراسة فاعلية التثبيط لمستخلص نبات Pistacia atlanti Desf على تآكل الفولاذXC52 في وسط ماء الأليبان عند 40°C " مذكرة ماستر، جامعة ورقلة 2014 م.

[2] سمية شيحي، "دراسة الفعالية التثبيطية للمستخلص الفلافوني لنبات Euphorbia Guyoniana على تآكل الفولاذ في وسط حامضي "، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة 2009 م.

الفصل الخامس

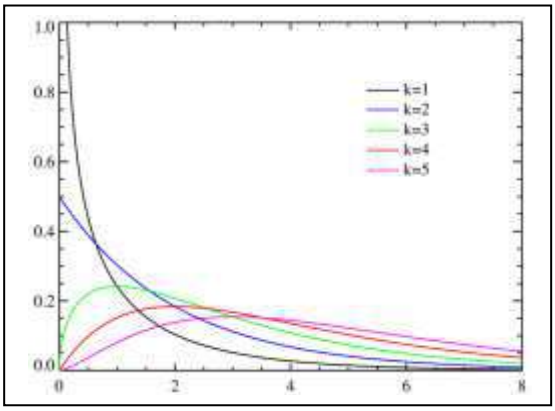
V-1- تمهيد:

إن البرنامج الإحصائي الشهير R من خلال التذكير بالمفاهيم الإحصائية الأساسية وتطبيقاتها على البرنامج كذلك تحليل وتدقيق البيانات مع التركيز على بناء النماذج الإحصائية وتقيمها في دراسة نمذجة عملنا .

V-2-الدراسة النظرية لبرنامج الR:

V-2-1- كآي التربيع (chi-square):

هو اختبار بسيط يقوم به الباحث لمعرفة ما إذا كانت هناك علاقة بين متغيرين. يجري هذا الاختبار عن طريق مقارنة قيمة يحددها الباحث مسبقا تعرف بمستوي المعنوية (ألفا) بالقيمة المسماة P-value تحسب من البيانات المتوفرة [1].



الشكل (V-1): بياني كآي التربيع [1].

V-2-1-1- اختبار مربع كآي :

يطلق علية أيضا اختبار كآي المربع أو اختبار X^2 وهو اختبار الفرضيات إحصائي يكون فيه توزيع عينات إحصائيات الاختبار هو توزيع لمربع كآي، فعندما تكون فرضية العدم صحيحة، أو أي عنصر متقارب صحيحا بمعنى أن توزيع العينة (إذا كانت فرضية العدم صحيحة) يمكن أن تجرى وفقا الأقرب توزيع لمربع كآي، بالقرب الأمثل لجعل العينة كبيرة بما فيه الكفاية[1- 3].

بعض الأمثلة على اختبارات مربع كآي عندما يكون توزيع مربع كآي صحيح:

- ❖ تصحيح بيتس الاستمرارية.
- ❖ اختبار كوكران–مانتل-هينزل لمربع كآي.
- ❖ اختبار ماكنيمار.
- ❖ اختبار مربع كآي للاقتران الخطي –الخطي.
- ❖ اختبار الفرضية.

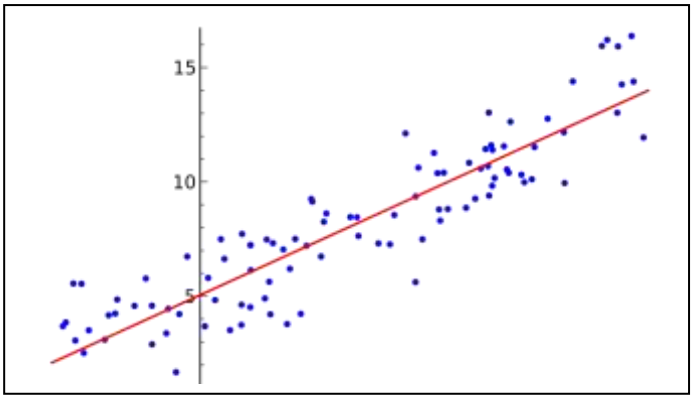
V-2-1-2- خصائص توزيع مربع كآي :

- توزيع غير متماثل
- توزيع غير معروف في الجزء السالب من المستوى.
- توزيع يبدأ من الصفر ويستمر إلى مالا نهاية
- توزيع ملتوي ناحية اليمين أي موجب الالتواء.

V-2-2- مستقيم الانحدار :

هو تقنية تعدين البيانات المستخدمة للتنبؤ بمجموعة من القيم الرقمية (تسمى أيضًا *قيم مستمرة*)، مع إعطاء مجموعة بيانات معينة. على سبيل المثال، يمكن استخدام الانحدار للتنبؤ بتكلفة منتج أو خدمة ، مع الأخذ في الاعتبار المتغيرات الأخرى.

- يستخدم الانحدار في العديد من الصناعات لتخطيط الأعمال والتسويق، والتنبؤ المالي، والنمذجة البيئية وتحليل الاتجاهات[4].



الشكل (V-2):منحى بياني مستقيم الانحدار .

V-2-2-1-أنواع تقنيات مستقيم الانحدار:

إن أبسط وأقدم شكل من أشكال الانحدار هو الانحدار الخطي المستخدم لتقدير العلاقة بين متغيرين. تستخدم هذه التقنية الصيغة الرياضية لخط مستقيم ($y = mx + b$). وبعبارة بسيطة، يعني هذا ببساطة أنه، وفقًا للرسم البياني الذي يحتوي على Yو X-axis، فإن العلاقة بين X و Y هي خط مستقيم مع عدد قليل من القيم. على سبيل المثال، قد نفترض أنه، في ضوء الزيادة في عدد السكان، سيزيد إنتاج الغذاء بنفس المعدل وهذا يتطلب وجود علاقة خطية قوية بين الرقمين. كلما زادت قيمة

Y ، زادت قيمة X بالسعر نفسه، مما يجعل العلاقة بينهما خطًا مستقيمًا[4].

V-2-3- معامل الارتباط:

هو مفهوم إحصائي يوضح العلاقة بين متغيرين أو أكثر ونظرا لتعدد أنواع البيانات أو المتغيرات حتى وحدات القياس في البحث العلمي فقد تعددت أنواع معامل الارتباط وطرق حسابها والهدف من استخدام هذا المعامل يكون الإيجاد العلاقة بين متغيرين، وفحص ما إذا كانت علاقة إيجابية أو سلبية (علاقة طردية أو عكسية)، قوية أو ضعيفة.

كما تأتى أهمية دراسة الارتباط من دورة في التنبؤ كطريقة من طرق الحصول على المعرفة. فإذا كان الارتباط قويا بين متغيرين فهذا يعني إمكانية تقدير قيمة أحد المتغيرين عند معرفة القيمة المقابلة للمتغير الآخر بدقة أكبر مما لو كان الارتباط ضعيف [5].

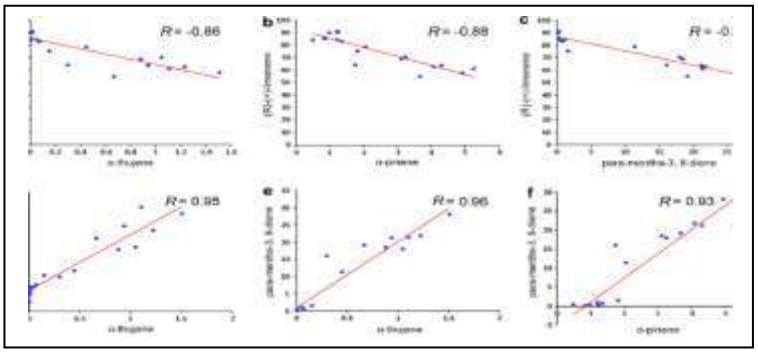
V-2-3-1-أنواع المعامل الارتباط :

تعدد أنواع معامل الارتباط بحسب تعدد أنواع البيانات أو المتغيرات التي يتم بحث أو تحليل الارتباط فيما بينهما .

فقد يكون الارتباط بين متغيرين كل منهما رسميا أو رتيبا أو فئويا، أو حتى خليطا من هده الأنواع، وبالتالي يختلف المعامل الذي يمكن استخدامه بحسب نوع وطبيعة تلك البيانات والمتغيرات وتوجد أربعة أنواع من معاملات الارتباط وهي[5] :

- معامل الارتباط بيرسون أو peorson.
- معامل ارتباط سبيرمان أوspearnan.
- معامل الارتباط فاي أوφ.
- معامل الارتباط الخطي الجزئي .

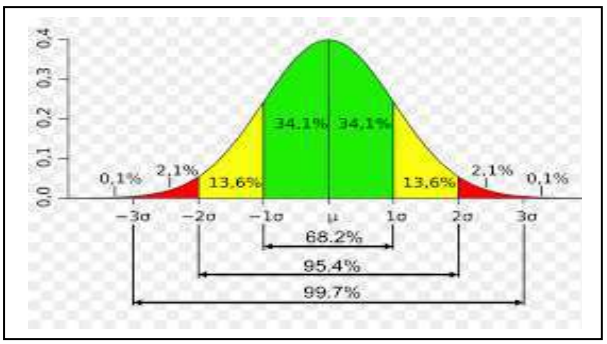
ويعتمد هذه الأنواع الأربعة هي الأكثر استخداما في مجالات البحث العلمي وتحليل البيانات أو تنقيب البيانات بشكل عام .



الشكل (V-3): أنواع منحنيات البيانية لمعامل الارتباط

V-2-4-الانحراف المعياري :

يعرف الانحراف المعياري على أنه عبارة عن الجذر التربيعي لمتوسط مربعات انحرافات القيم عن وسطها الحسابي،و يعتبر من أدق العمليات الحسابية المستخدمة في التحليل الإحصائي الانحراف المعياري يعبر عن مدى امتداد مجالات القيم ضمن مجموعة البيانات الإحصائية[6] .



الشكل(V-4): منحنى البياني انحراف المعياري

V-2-4-1- خصائص الانحراف المعياري :

- من أكثر الطرق المستخدمة في عالم الإحصاء، نظراً للدقة العالية في النتائج التي نحصل عليها من خلاله .
- سهولة الحصول على القيم .
- القيام بتجريب جميع القيم دون استثناء أي منها،وليس كباقي الطرق يعتمد على قيمتين فقط.
- الانحراف المعياري يتم حسابه بالاعتماد على المتوسط الحسابي دون الاعتماد على نقاط التوزيع .
- التغيرات التي تطرأ على العينة لا تؤثر في تغير قيمة الانحراف المعياري[7] .

V-2-5- المتوسط الحسابي :

يعرف المتوسط الحسابي على أنه القيمة الوسطية لمجموعة من القيم، و يتم معرفة الوسط الحسابي من خلال العلاقة التي تربط ما بين القيم و تكون هذه القيم عبارة عن مجموعة من العناصر خاضعة للتحليل، فيمكن حساب الوسط من خلال حساب مجموعة الأرقام مقسمة على عدد تلك الأرقام .

المتوسط الحسابي هو عبارة عن نقطة التوازن لجميع الأرقام المجتمعة حولها، يستخدم المتوسط الحسابي في يومنا هذا بكثرة في المدارس و الجامعات فعندما يطلب حساب معدل الطلاب خلال فترة محددة لمعرفة أدائهم و قدراتهم في مادة معينة يتم الاعتماد على المتوسط الحسابي من أجل القيام بهذه المهمة بنجاح .

هو عبارة عن نوع من أنواع مقاييس النزعة المركزية التي هي عبارة عن ثلاثة أنواع منها الوسط أو المتوسط ، الوسيط ، المنوال.

تعبر مقاييس النزعة المركزية عن عملية القيام بوصف مجموعة من القيم نعبر من خلالها عن قيمة تمثل المنتصف أو ما يسمى مركز توزع القمم، لذلك يعتبر المتوسط الحسابي أمراً في غاية الأهمية [6– 8].

الشكل(V-5):صورة منحنى المتوسط الحسابي.

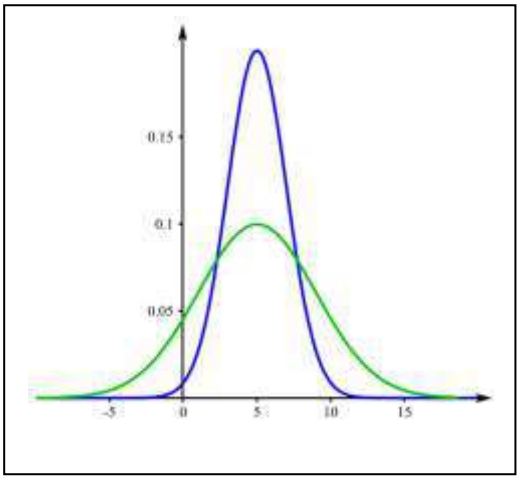
V-2-5-1- فوائد و أهمية المتوسط الحسابي :

- ❖ يفيد المتوسط الحسابي في حساب و معرفة جميع القيم بإتباع أسلوب مبسط و طريقة سهلة و يكون ذلك باستخدام عدد واحد فقط .
- ❖ يكون المتوسط الحسابي دائماً محصور بين القيم الكبرى و القيم الصغرى و يكون ذلك ضمن مجموعة من القيم .

- يعتبر المتوسط الحسابي من العمليات الإحصائية شديدة التأثر بالقيم بالعينات الشاذة فكلما كانت العينة شاذة عن باقي العينات زاد تأثيرها في المتوسط الحسابي .
- أي نقطة ضمن مجموع القيم التابعة للمتوسط الحسابي الممثلة على محور الأعداد يكون مجموع أبعادها عن كل قيمة من القيم السابقة مساوياً للصفر .
- للتأكد من قيمة المتوسط الحسابي أي للتأكد من صحتها يجب أن تكون قيمة الوسط الحسابي مساوية لإحدى القيم التابعة للمتوسط الحسابي .
- في حالة خاصة من حالات المتوسط الحسابي في حال تم القيام بضرب أو قسمة جميع قيم المتوسط الحسابي على عدد ثابت ، فالمتوسط الحسابي للقيم الجديدة يكون حاصل قسمة أو ضرب المتوسط الأصلي على الثابت [8].

V-2-6-التباين :

يُعرف التباين بأنه أحد مقاييس التشتت بين القيم لعينة ما، وهو يقيس مقدار تشتت القيم عن الوسط الحسابي، وعن بعضها البعض، ويُرمز له عادة بالرمز (σ)، وإذا كانت قيمة التباين كبيرة فإن هذا يعني أن القيم متباعدة عن بعضها، وعن الوسط الحسابي، وفي المقابل إذا كانت قيمته صغيرة فإن هذا يعني أن القيم متقاربة من بعضها، ومن الوسط الحسابي، أما إذا كانت قيمته صفر فإنّ هذا يعني أن القيم متماثلة، ومن الجدير بالذكر أن قيمة التباين تكون دائماً موجبة، وذلك لأن التباين يُمثّل دائماً مربع الانحراف المعياري[6].



الشكل(V-6): منحنى البياني التباين.

V-2-6-1- خصائص التباين:

- إنّ التباين لا يمكن أن يكون قيمة سلبيّة، إذ أنّه مساوٍ لمعدّل قيم غير سلبية (تربيع أبعاد). إذا كان المتغير العشوائي يتّخذ قيمة ممكنة واحدة فقط، فإنّه متغيرًا حتميًا ويكون تباينه صفرًا. أمّا بالنسبة لمجموعة معطيات، فيكون تباينها صفرًا إذا وفقط إذا كانت جميع القيم في المجموعة متساوية.[6]

- إنّ التباين هو قيمة لا متغيّرة بالنسبة لموقع التوزيع الذي تتبع له، أي:

$Var(X) = Var(X+b)$، لأي قيمة حتمية (غير عشوائية)b

- إنّ ضرب المتغير العشوائي بقيمة حتميّة،a، يؤدي إلى ضرب التباين بتربيع هذه القيمة:

$$Var(aX) = a^2 Var(X)$$

- إذا جمعنا الخاصتين السابقتين، نحصل على المعادلة التالية بالنسبة لأي تحويل أفيني يجري على المتغير العشوائي X:

$$Var(aX + b) = a^2 Var(X)$$

- إنّ تباين جمع متغيّرين عشوائيين مختلفين، X وY، ذوي قيمتين متوقّعتين،μ_X وμ_Y معطى كالتالي:

$$Var(X + Y) = E[(X + Y)^2] - (\mu_X + \mu_Y)^2$$

وبشكل مشابه، فإنّ:

$$Var(aX + bY) = a^2 Var(X) + b^2 Var(Y) + 2ab\, Cov(X, Y)$$

حيث أنّ $Cov(X, Y)$ هو التغاير بين المتغيرين العشوائيين X وYوإذا كان التغاير صفرًا، أي أنّ لا ارتباط بين المتغيرين، فإنّ تباين حاصل جمع المتغيرين يساوي حاصل جمع تباين كل من المتغيرين.

- إنّ تباين حاصل جمعn متغيرات عشوائية يساوي:

$$\mathbf{Var}\left(\sum_{i=1}^{n} X_i\right) = \sum_{i=1}^{n} Var(X_i) + 2\sum_{i<j} Cov(X_i, Y_j)$$

V-2-6-2- تباين المجتمع (Argument) وتباين العينة (Variance)

في الواقع العملي (التطبيقي) تباين المجتمع يكون في أغلب الأحيان غير معروف (مجهول) لذالك يجب الاستعاضة عن التباين (التباين المجتمع) بقيمة تقديرية هي تباين العينة[6].

$$\widehat{V(X)} = s^2 = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2$$

حيث أن **x** هو الوسط الحسابي للعينة:

$$\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i = \frac{X_1+X_2+\cdots+X_n}{n}$$

V-3-الدراسة التجريبية في برنامج R:

V-3-1- مربع كآي :

- **العقة:**

```
z=
matrix(c(3,6,9,12,15,18,21,24,92.16,94.597,93.644,93.665,94.491,94.067,95.
550,93.22),8,8)
>chisq.test(z)

Pearson's Chi-squared test
data:  z
X-squared = 97.4082, df = 49, p-value = 4.761e-05
```

- **حنة الإبل :**

```
> z=
matrix(c(3,6,9,12,15,18,21,24,66.94,59.32,91.48,98.29,95.31,96.59,94.68,95.95),8,8)
>chisq.test(z)
Pearson's Chi-squared test
data:  z
X-squared = 62.4838, df = 49, p-value = 0.09342
```

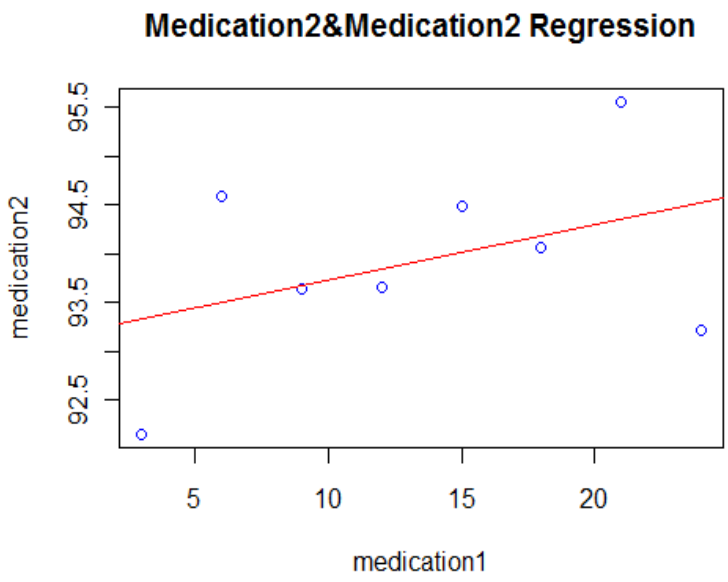
- **خليط حنة الإبل والعقة:**

```
> z=
matrix(c(3,6,9,12,15,18,21,24,91.758,92.097,99.343,87.288,92.796,96.610,96.822,91.737),8,8)
>chisq.test(z)

Pearson's Chi-squared test

data:  z
X-squared = 97.0929, df = 49, p-value = 5.179e-05
```

V-3-2-مستقيم الانحدار:

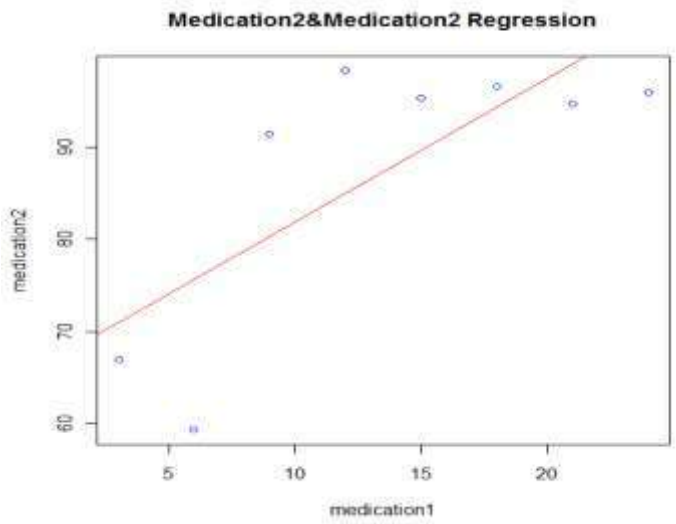
- **العقة:**

```
> medication1<-c(3,6,9,12,15,18,21,24)
> medication2<-c(92.16,94.597,93.644,93.665,94.491,94.067,95.550,93.220)
>plot( medication1,
medication2,col="blue",main="Medication2&Medication2 Regression")
>abline(lm(medication2~medication1),col="red",cex=1.3,pch=16,xlab="Medication1",ylab="Medication2"
```



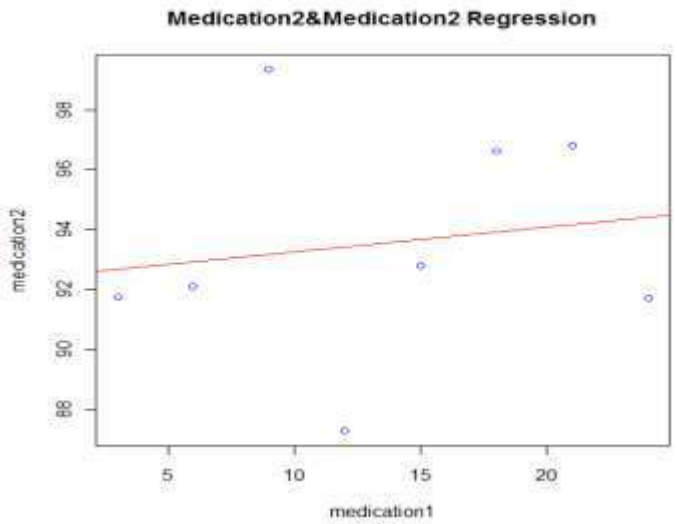
- **حنة الإبل:**

```
> medication1<-c(3,6,9,12,15,18,21,24)
> medication2<-c(66.94,59.32,91.48,98.29,95.31,96.59,94.68,95.95)
>plot( medication1,
medication2,col="blue",main="Medication2&Medication2 Regression")
>abline(lm(medication2~medication1),col="red",cex=1.3,pch=16,xlab="Medi
cation1",ylab="Medication2")
```



- **خليط العقة وحنة الإبل:**

```
> medication1<-c(3,6,9,12,15,18,21,24)
> medication2<-
c(91.758,92.097,99.343,87.288,92.796,96.610,96.822,91.737)
>plot( medication1,
medication2,col="blue",main="Medication2&Medication2 Regression")
>abline(lm(medication1~medication2),col="red",cex=1.3,pch=16,xlab="Medi
cation2",ylab="Medication1")
>abline(lm(medication2~medication1),col="red",cex=1.3,pch=16,xlab="Medi
cation1",ylab="Medication2")
```



3-3-V - معامل الارتباط :

- **العقة :**

```
> medication1<-c(3,6,9,12,15,18,21,24)
> medication2<-c(92.16,94.597,93.644,93.665,94.491,94.067,95.95,93.220)
>Cor<-cor(medication1,medication2)
>print(Cor)
[1] 0.4275044
```

- **حنة الإبل :**

```
> medication1<-c(3,6,9,12,15,18,21,24)
> medication2<-c(66.94,59.32,91.48,98.29,95.31,96.59,94.68,95.95)
>Cor<-cor(medication1,medication2)
>print(Cor)
[1] 0.7528937
```

- **خليط حنة الإبل والعقة:**

```
> medication1<-c(3,6,9,12,15,18,21,24)
> medication2<-
c(91.758,92.097,99.343,87.288,92.796,96.610,96.822,91.737)
>Cor<-cor(medication1,medication2)
>  print(Cor)
[1] 0.1587805
```

4-3-V -الانحراف المعياري:

- **العقة:**

```
>Sd<-var(92.16,94.597,93.644,93.665,94.491,94.067,95.550,93.220)
Erreur dans var(92.16, 94.597, 93.644, 93.665, 94.491, 94.067, 95.55, 93.22) :
argument(s) inutilisé(s) (94.491, 94.067, 95.55, 93.22)
>print(Sd)
Erreur dans print(Sd) : objet 'Sd' introuvable
```

- **حنة الإبل:**

```
>Sd<-var(66.94,59.32,91.48,98.29,95.31,96.59,94.68,95.95)
Erreur dans var(66.94, 59.32, 91.48, 98.29, 95.31, 96.59, 94.68, 95.95) :
argument(s) inutilisé(s) (95.31, 96.59, 94.68, 95.95)
>print(Sd)
Erreur dans print(Sd) : objet 'Sd' introuvable
```

- **خليط العقة وحنة الإبل:**

```
>Sd<-var(91.758,92.097,99.343,87.288,92.796,96.610,96.822,91.737)
Erreur dans var(91.758, 92.097, 99.343, 87.288, 92.796, 96.61, 96.822, 91.737) :
argument(s) inutilisé(s) (92.796, 96.61, 96.822, 91.737)
>print(Sd)
Erreur dans print(Sd) : objet 'Sd' introuvable
```

V-3-5 -المتوسط الحسابي:

- **العقة:**

```
>k<-c(3,6,9,12,15,18,21,24)
>Mean<-mean(k)
>print(Mean)
[1] 13.5
> k<-c(92.16,94.597,93.644,93.665,94.491,94.067,95.550,93.220)
> Mean<-mean(k)
>print(Mean)
[1] 93.92425
```

- **حنة الإبل:**

```
>k<-c(3,6,9,12,15,18,21,24)
>Mean<-mean(k)
>print(Mean)
[1] 13.5
> k<-c(66.94,59.32,91.48,98.29,95.31,96.59,94.68,95.95)
>Mean<-mean(k)
>print(Mean) [1] 87.32
```

- **خليط حنة الإبل والعقة:**

```
>k<-c(3,6,9,12,15,18,21,24)
>Mean<-mean(k)
>print(Mean)
[1] 13.5
> k<-c(91.758,92.097,99.343,87.288,92.796,96.610,96.822,91.737)
>Mean<-mean(k)
>print(Mean)
[1] 93.55638
```

V-3-6- التباين (Variance):

- **القعة :**

```
> Variance<-var(3,6,9,12,15,18,21,24)
Erreur dans var(3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24) :
argument(s) inutilisé(s) (15, 18, 21, 24)
>print(Variance)
Erreur dans print(Variance) : objet 'Variance' introuvable

> variance<-var(92.16,94.597,93.644,93.665,94.491,94.067,95.550,93.220)
Erreur dans var(92.16, 94.597, 93.644, 93.665, 94.491, 94.067, 95.55, 93.22) :
argument(s) inutilisé(s) (94.491, 94.067, 95.55, 93.22)
>print(Variance)
Erreur dans print(Variance) : objet 'Variance' introuvable
```

- **حنة الإبل:**

```
> Variance<-var(3,6,9,12,15,18,21,24)
Erreur dans var(3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24) :
argument(s) inutilisé(s) (15, 18, 21, 24)
>print(Variance)
Erreur dans print(Variance) : objet 'Variance' introuvable
> variance<-var(66.94,59.32,91.48,98.29,95.31,96.59,94.68,95.95)
Erreur dans var(66.94, 59.32, 91.48, 98.29, 95.31, 96.59, 94.68, 95.95) :
argument(s) inutilisé(s) (95.31, 96.59, 94.68, 95.95)
>print(Variance)
Erreur dans print(Variance) : objet 'Variance' introuvabl
```

- **خليط حنة الإبل والعقة:**

```
> Variance<-var(3,6,9,12,15,18,21,24)
Erreur dans var(3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24) :
argument(s) inutilisé(s) (15, 18, 21, 24)
>print(Variance)
Erreur dans print(Variance) : objet 'Variance' introuvable

>variance<-var(91.758,92.097,99.343,87.288,92.796,96.610,96.822,91.737)
Erreur dans var(91.758, 92.097, 99.343, 87.288, 92.796, 96.61, 96.822,
91.737) :
argument(s) inutilisé(s) (92.796, 96.61, 96.822, 91.737)
>print(Variance)
Erreur dans print(Variance) : objet 'Variance' introuvable
```

V-3-6- التباين Covariance:

- **العقة :**

```
> medication1<-c(3,6,9,12,15,18,21,24)
> medication2<-c(92.16,94.597,93.644,93.665,94.491,94.067,95.550,93.220)
>Cov<-cov(medication1,medication2)
>print(Cov)
[1] 3.06
```

- **حنة الإبل :**

```
 <medication1<-c(9,12,15,18,21,24)
 <medication2<-c(91.48,98.29,95.31,96.59,94.68,95.95)
 <Cov<-cov(medication1,medication2)
 <print(Cov)
[1] 3.84
```

- **خليط حنة الإبل والعقة :**

```
>medcation<-c(3,6,9,12,15,18,21,24)
> medication1<-c(3,6,9,12,15,18,21,24)
> medication2<-
c(91.758,92.097,99.343,87.288,92.796,96.610,96.822,91.737)
>Cov<-cov(medication1,medication2)
>print(Cov)
[1] 4.454357
```

V-4 -المناقشة وتفسير النتائج:

V-4-1- بالنسبة لمربع كآي :

$X^2\big((r-1)(5-1);\alpha\big)$

$X^2\big((9-1)(3-1);\alpha\big)$

$X^2(18\,;0.05)$

H_0:لا توجد اختلاف بين النتائج المشاهدة والنتائج المتوقعة .

H_1:يوجد اختلاف بين النتائج المشاهدة والنتائج المتوقعة.

الجدولية $X^2=28.869$

إذا وقعت X^2 المحسوبة في منطقة H_0 (لا توجد علاقة).

جدولية $X^2<X^2$ محسوبة

إذا وقعت X^2 المحسوبة في منطقةH_1 (توجد علاقة).

$X^2>X^2$

إذا قيمة إحصاء الاختبار في منطقة الرفض فإننا نرفض فرض العدم H_0 ونقبل فرض البديل H_1 أي أن هناك اختلاف بين النتائج مشاهدة ونتائج متوقعة.

V-4-2- بالنسبة لمستقيم الانحدار:

قد تم تطبيقا معطيات التي أعطت مستقيم الانحدار ذات شكل الخطي من نوع y=mx+b

إن العلاقة بين تركيز والمردود كلما زاد المردود زاد التركيز بنفس المعدل ومنه نستنتج وجود العلاقة خطية قوية بين الرقمين مما يجعل العلاقة بينهما خطا مستقيما.

V-4-3- بالنسبة لمعامل الارتباط :

وجود علاقة بين تركيز والمردود علاقة إيجابية (طردية) ومنه نستنتج أن الارتباط قويا بين متغيرين يعني إمكانية تقدير قيمة أحد متغيرين لمعرفة القيمة المقابلة للمتغير الآخر بدقة أكبر.

V-4-4- بالنسبة انحراف المعياري :

كلما امتدا المجال ضمن مجموعة البيانات الإحصائية كلما كان انحراف جيدا وهي القيمة الأكثر استخداما من بين مقاييس التشتت الإحصائي.

V-4-5- بالنسبة لمتوسط الحسابي:

وجود نقطة التوازن بنسبة لمردود كل من العقة ب93.92%، حنة الإبل ب87.32% , وخليط ب93.55% .

تعتبر هذه القيم نقطة توزيع شاذة فكلما كانت العينة شاذة عن باقي العينات زاد تأثيرها في المتوسط الحسابي.

V-4-6- بالنسبة لتباين :

نفسر نتيجة التباين بأن القيم صغيرة فعند حنة الإبل كانت قيمة (3.84) أما قيمة العقة (3.06) و خليط العقة وحنة الإبل (4.454357) وهذا مايدل على أن القيم متقاربة من بعضها البعض ومن الوسط الحسابي.

المراجع بالأجنبية:

[1]*Cochran, William G. (1952)*، "The Chi-square Test of Goodness of Fit"، *The Annals of Mathematical Statistics*، *23: 315–345*، JSTOR 2236678.

[2] *Pearson, Karl* (1901) ،"Mathematical contributions to *the* theory of evolution, X: Supplement to a memoir on skew variation"، Philosophical Transactions of the Royal *Society459*، Bibcode:1901RSPTA.197..443P، doi:10.1098/r JSTOR 90841.

[3] Pearson, Karl *(1893)* ،*"Contributions to the* mathematicaltheory of evolution [abstract]"، Proceedings of the Royal Society، 54: 329–، JSTOR *115538*.

[4] https://ar.eyewated.com. 25-5-2022.

[5] https://mobt3ath.com. 25-5-2022.

[6] https://investopedia.com. 27-5-2022.

[7] Sharma, R. (2008) ،"Some more inequalities for arithmeticmean, harmonicmean and variance".

[8] https://ar.m.wikipedia.org. 28-5-2022.

الخلاصة العامة

من خلال دراسة نمذجة تثبيط التآكل على مستخلص الزيوت الطيارة لنبتتي العقة و حنة الإبل على عينة الفولاذ الكربوني XC70 وذلك في وسط آكال يتمثل في حمض الكبريت 1M.

تم الحصول على مستخلص الزيوت الطيارة بعملية استخلاص الزيوت من أجزاء الهوائية لنبتتين بجهاز سوكسلي و استخلاص بتبخير المذيب بواسطة هكسان وكررت هذه العملية عدة مرات .

أثبتت الدراسات السابقة على احتواء هذه النبتتين الصحراوية بمعظم المواد الفعالة وهذا ما أنبأنا بفعالية جيدة لها .

قمنا بدراسة الأثر التثبيطي لمستخلص الزيوت باستعمال تركيز حجميه تراوحت بين 3ppm و 24ppm وذلك باستعانة بطريقة الضياع في الكتلة حيث تم قياس التآكل في غياب ووجود المثبط ومنه حساب مردود التثبيط.

حيث أعطى المثبط المتمثل في زيت حنة الإبل عند تركيز 21ppm أقصى مردود له (98.29%) وكذلك زيت العقة عند التركيز 21ppm أعطى أقصى مردود له(95.55%) أما في المثبط المتمثل في خليط زيت العقة وحنة الإبل عند التركيز 9ppm كان أقصى مردود له (99.34%).

من خلال النتائج المتحصل عليها يمكننا القول أنه يمكننا التوجه إلى الكيمياء النباتية كحل لمشكلة التآكل أو التقليل منها مما تحتويه النباتات على مواد فعالة لها القدرة على الإمتزاز على سطح المعدن وحمايته.

وفي الأخير استعملنا نمذجة النتائج بلغة R على المتغيرين التركيز و المردود حيث تطرقنا إلى المقادير الإحصائية لمعرفة العلاقة بينهما.