



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء

مذكرة مقدمة لاستكمال متطلبات شهادة الماستر في كيمياء المواد

بعنوان:

تنشيط تاكل الفولاذ الكربوني XC70 في وسط حمض الهيدروكلوريك بواسطة

Arachis hypogaea

محجرمدين – اوماية عبد الباسط

اعداد الطالبان:

نوقشت يوم: 2026/05/25

امام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	أستاذ محاضرا	زروقي حياة
مناقشا	أستاذ التعليم العالي	هادف الدراجي
مشرف ومقرر	أستاذ التعليم العالي	الازهر بشكي
مساعد مشرف	استاد التعليم العالي	محمد الأخضر بلغار

السنة الجامعية : 2026/2025

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

{ يَرْفَعِ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ
دَرَجَاتٍ ۖ وَاللَّهُ بِمَا تَعْمَلُونَ خَبِيرٌ }

صدق الله اعظم - سورة المجادلة، الآية ١١

شكر و عرفان

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

نتقدم ببالغ الشكر الجزيل والعرفان الجميل إلى الذين أثرونا على هذه المذكرة:

الأستاذ المشرف الفاضل "**بشكي نزه**" على ما قدمه لنا من نصح وإرشاد وتوجيه ومتابعة مكثفة
طوال فترة إعداد المذكرة دون كلل أو ملل فجزاه الله كل الخير وجعله في خدمة العلم والوطن.

دون أن ننسى توجيه أسمى عبارات الشكر والامتنان للأستاذة الفاضلة "**حياة زروقي**" على دعمها
نصائحها القيمة، وتوجيهاتها السديدة التي أنارت لنا سبل البحث العلمي..

كما أن الشكر موصول للأساتذة الكرام أعضاء لجنة المناقشة لتفضلهم بقبول مناقشة هذه المذكرة،
ونأمل أن تكون ملاحظاتهم نبزاساً لنا لكي نرقى بها إلى أرفع الدرجات العلمية.

كل الشكر والتقدير لكل الأحباب والأصدقاء من قريب ومن بعيد.

كل الشكر والتقدير لكل أساتذة كلية الرياضيات وعلوم المادة دون استثناء.

شكر خاص لمخابر الفيزياء والكيمياء والزملاء الذين قدموا لنا يد العون والمساعدة في هذا البحث،
وجزاهم الله كل الخير.

الاهداء

إلى من علّمني أن للحياة طعمًا لا يُدرَك إلا بتحمّل المشقّة، وأن للنجاح طريقًا يبدأ بخطوة صغيرة
ويُكمّلها الإصرار...

إلى من منحوني القوة والدعم، وكانوا سندي في كل لحظة... إلى والديّ العزيزين، شكرًا لكما على
ما بذلتموه من أجل أن أصل إلى هذه المرحلة من حياتي.

إلى من كان نورًا يضيء دربي ويرفع معنوياتي كلما تعثّرت... إلى أستاذيّ الكرام، وإلى كل من
وضع حرفًا من العلم في قلبي جزاكم الله خيرًا وجعل علمكم في ميزان حسناتكم.

إلى نفسي... التي صبرت، واجتهدت وقاومت لحظات اليأس، وأكملت الطريق رغم كل
الصعوبات...

ها أنا اليوم دفعة 2026 تخصص كيمياء مواد أقدم هذا العمل عرفانًا بجهدي وإيمانًا بأن لكل
تعب نهاية جميلة.

إلى أصدقائي الذين شاركوني ضحكات الجامعة وتعب الامتحانات والذين جعلوا أيام السنوات
الماضية أخفّ وأكثر احتمالًا... لكم كل الشكر على رفقة لا تُعوّض.

إلى من مرّوا في حياتي وتركوا أثرًا لا يُنسى...

إلى من أحبّ ذكرهم، ومن أدعو لهم ومن أبتسم كلما تذكّرت وجودهم في أيامي.

إلى كل من أتمنى أن تبقى حاضرة في عيني وقلبي دائمًا... أهدىكم ثمرة هذا الجهد

عبد الباسط

الاهداء

الحمد لله حمدًا كثيرًا طيبًا مباركًا فيه، الذي وفقني وأعانني على إتمام هذا العمل، فله الحمد أولاً
وآخرًا.

إلى روح أمي الطاهرة رحمها الله وأسكنها فسيح جناته، التي كان دعاؤها وحنانها يرافقاني في كل
خطوة من حياتي، رحمك الله يا أغلى من فقدت، وجعل مثواك الجنة.

إلى أبي العزيز، تاج رأسي وسندي في هذه الدنيا، الذي تعب وضحّى وسهر من أجل أن أصل إلى
هذه المرحلة، بكل الحب والامتنان أهديك هذا العمل المتواضع، حفظك الله وأطال في عمرك.

كما أتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى أفراد عائلتي الكريمة وأقاربي الأعزاء، الذين كانوا دائمًا إلى
جانبي بالدعم والتشجيع.

وإلى أصدقائي الأوفياء الذين شاركوني لحظات التعب والنجاح، وكانوا خير سند خلال مشواري
الدراسي.

أهديكم جميعًا ثمرة هذا الجهد، وأسأل الله أن يوفقنا جميعًا لما فيه الخير والنجاح..

الفهرس

I	العنوان
II	اية قرانية
III	شكر وعرفان
IV	اهداء
V	اهداء
VI	فهرس
VII	فهرس الاشكال
VIII	قائمة الرموز
IX	الملخص
1	I الفصل الاول: دراسة نظرية حول التآكل
2	I-1. مقدمة عامة
3	I-2. تعريف التآكل
3	I-3. آلية حدوث التآكل
4	I-4. اشكال التآكل و التآكل المنتظم.
4	I-4-1. التآكل المنتظم.
5	I-4-2. التآكل بين شقوق
5	I-4-3. التآكل بالنقر
6	I-4-4. التآكل الغلفاني.
7	I-4-5. التآكل بالاجهاد.
8	I-4-6. التآكل بين الحبيبات.
9	I-5. انواع التآكل .

9	1-5-1 التآكل الكيميائي.
10	2-5-1 التآكل الكهروكيميائي.
12	3-5-1 التآكل الميكروبيولوجي .
12	6-1. اسباب التآكل
13	7-1 تأثير السلبي لتآكل
14	8-1 العوامل المؤثرة على التآكل.
15	1-8-1 العوامل الداخلية .
15	1-8-1-1 البنية الكيميائية و الفيزيائية للمعادن.
16	1-8-1-2 المعالجة الكيميائية و الحرارية.
17	1-8-2 العوامل الخارجية.
17	1-8-2-1 تأثير الاوساط الحمضية
19	1-8-2-2 تأثير الاملاح المنحلة
19	1-8-2-3 تأثير درجة الحرارة
22	الفصل الثاني: الاستراتيجيات العامة للوقاية من التآكل
23	1-11 المقدمة
24	2-11 الحماية الانودية
25	3-11 الحماية الكاثودية
26	4-11 الجلفنة
26	الحماية بالشكل
26	5-11 المثبطات
27	1-5-11 مقدمة
28	2-5-11 مفهوم المثبطات
29	3-5-11 آلية العمل

29	4-5-II تصنيف المثبطات
30	5-5-II المثبطات الصديقة للبيئة
30	6-5-II معايير اختيار المثبط الصناعي
30	1-6-II المثبطات العضوية
30	1-1-6-II التعريف و الوظيفة
31	2-1-6-II التركيب الكيميائي
31	3-1-6-II الية العمل
32	4-1-6-II انواع المثبطات العضوية
32	5-1-6-II امثلة على المثبطات العضوية
33	6-1-6-II المزايا و القيود
34	2-6-II المثبطات غير عضوية
34	1-2-6-II المثبطات الانودية
34	1-1-2-6-II تاثير المثبطات الانودية على منحنيات الاستقطاب
35	2-1-2-6-II مزايا المثبطات الانودية
35	2-2-6-II المثبطات الكاثودية
36	1-2-2-6-II تاثير المثبطات الكاثودية على منحنيات الاستقطاب
36	2-2-2-6-II مزايا المثبطات الكاثودية
37	3-2-6-II المثبطات النباتية
38	7-II شروط المثبطات
40	8-II منحنيات بوربي
40	9-II مخطط Pourbaix
41	III الفصل الثالث: الجانب العملي
42	1-III المقدمة

42	III-2الأدوات و المواد:
-----------	-------------------------------

42	III-2-1الأجهزة المستعملة:
43	III-2-2 الأدوات المستعملة:
43	III-2-3المواد المستعملة:
44	III-3المعدن المدروس
44	III-3-1تحضير العينة
45	III-4دراسة تأثير الزمن ودرجة الحرارة على سرعة تاكل الفولاذ بطريقة المعايرة
45	III-4-1تأثير الزمن على الفولاذ
45	III-4-2 تحضير محلول المعاير kMnO_4
45	III-4-3بروتكول التجربة
46	III-4-4تحديد سرعة التاكل بطريقة المعايرة
47	III-4-5تأثير درجة الحرارة
48	III-4-6بروتكول التجربة
50	III-5دراسة الفاعلية التثبيطية لمستخلص قشور الفول السوداني بالطريقة الالكترو كيميائية
50	III-5-1أساس اختيار المثبط
51	III-5-2تحضير المستخلص:
54	III-5-3حساب مردود الاستخلاص:
54	III-5-4الطريقة الالكتروكيميائية
55	III-5-5القطب المساعد
55	III-5-6القطب المرجعي
56	III-5-7قطب العمل
56	III-5-8طريقة العمل

57	الدراسة الالكتروكيميائية
57	دراسة سرعة التاكل
58	دراسة تاثير المثبط على سرعة تاكل الفولاذ المدروس في الوسط hcl
59	منحنيات tafel
59	تحليل وتفسير
63	خلاصة عامة
64	المراجع

قائمة الاشكال

الصفحة	الشكل
-	الفصل الاول:
4	الشكل (1-1) صورة لتاكل المنتظم
5	الشكل (2-1) صورة لتاكل بين الشقوق
6	الشكل (3-1) صورة لتاكل بالنقر
6	الشكل (4-1) صورة لتاكل الغلفاني "ا" و "ب" عل التوالي
7	الشكل (5-1) صورة لتاكل بالاجهاد "ا" و "ب" على التوالي
8	الشكل (6-1) صورة لتاكل بين الحبيبات "ا" و "ب" على التوالي
-	الفصل الثاني:
35	الشكل (2-2) منحني لسلوك الكهروكيميائي للمعدن في وجود مثبت أنوديك (a) مقابل بدون مثبت (b)
37	الشكل (3-2) منحني لسلوك الكهروكيميائي للمعدن في وجود مثبت كاثوديك (a) مقابل بدون مثبت (b)
41	الشكل (7) منحني Pourbaix لمعدن الحديد
44	الشكل (3-1) : صورة لعينة الفولاذ بعد الصقل
44	الشكل (4-1) : صورة لتحضير العينة على جهاز الصقل
46	الشكل (5-1): صورة للفولاذ في الوسط الحمضي
46	الشكل (6-1): صورة لمعايرة الوسط
51	الشكل (7-1): صورة لتنظيف قشور الفول السوداني
51	الشكل (8-1): صورة لتجفيف القشور

52	الشكل(9-1):صورة لوزن مسحوق القشور
52	الشكل(10-1):صورة لطحن القشور
52	الشكل(11-1):صورة لتقنية الارتجاع(Reflux)
52	الشكل(12-1) :صورة لعملية الترشيح
53	الشكل (13-1):صورة الكتلة النهائية للمستخلص
53	الشكل (14-1): صورة لطريقة إزالة المذيب باستخدام المبخر الدوار
55	الشكل (15-1):مخطط تركيب الخلية الالكتروكيميائية
57	شكل(16-1): منحنى Tafel في غياب المثبط
57	شكل(17-1): منحنى الاستقطاب في غياب المثبط
59	الشكل (18-1): منحنيات Tafel للفولاذ XC70 في وسط HCL عند تركيزات مختلفة من المثبط.
60	الشكل (19-1): منحنيات الاستقطاب للفولاذ XC70 في وسط HCL عند تركيزات مختلفة من المثبط.

قائمة الرموز

الرمز	الاسم
%R	مردود التنشيط
V_{cor}	سرعة التآكل
S	مساحة السطح
M	الكتلة
E_{corr}	كمون التآكل
I_{corr}	كثافة تيار التآكل
C	التركيز

المخلص:

يهدف هذا العمل الى دراسة الفاعلية التثبيطية لمركب *Arachis hypogaea* - بعد استخلاصه - على تاكل الفولاذ XC70 في وسط حامضي (0.5M) HCL باستعمال الطريقة الالكتروكيميائية طريقة منحنيات الاستقطاب .بالاضافة الى دراسة تاثير كل من الزمن و درجة الحرارة على سرعة تاكل الفولاذ XC70 في وسط حامضي HCL باستعمال طريقة المعايرة وذلك باستخدام الكاشف برمغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ المخفف 20مرة.

والنتائج المحصل عليها من خلال عملية الاستخلاص فقد بلغ مردود الاستخلاص الى 7.64%.

الطريقة الالكتروكيميائية اثبتت ان لهذا المركب فاعلية تثبيط جيدة حيث بلغت اعلى نسبة 67.40% عند 600ppm . اما طريقة المعايرة فقد تتناقص سرعة تاكل الفولاذ الى ان تثبت بعد 30 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة بالاضافة الى زيادة في سرعة تاكل الفولاذ مع ارتفاع درجة الحرارة خلال زمن يقدر 15 دقيقة .

الكلمات الدالة :

التاكل . الفاعلية التثبيطية . الحرارة . *Arachis hypogaea* . Hcl

قائمة الجداول

الصفحة	الجدول
20	الجدول 1 العوامل المؤثرة على التآكل
39	الجدول 2 طرق حساب سرعة التآكل
44	الجدول 3 النسب المئوية للعناصر المكونة للفولاذ xc70
47	جدول 4 نتائج قياس سرعة التآكل وحجم $KMnO_4$ المستهلك تبعا للزمن
48	جدول 5 تغيرات حجم $KMnO_4$ وسرعة تآكل الفولاذ بدلالة درجة الحرارة في وسط hcl
60	جدول 6 المقادير الالكتروكيميائية لتأثير المثبط على الفولاذ xc70

الفصل الاول:

دراسة نظرية حول التآكل

1-1 مقدمة عامة :

يُعدّ التآكل ظاهرة قديمة رافقت استخدام الإنسان للمعادن منذ العصور القديمة، حيث لاحظت الحضارات الأولى، كالحضارتين المصرية والرومانية، تعرض الأدوات والأسلحة الحديدية للتلف التدريجي عند تعرضها للهواء والرطوبة. وفي تلك الفترات، أُرجعت هذه الظاهرة إلى عوامل طبيعية دون إدراك علمي دقيق لأسبابها الفيزيائية والكيميائية.¹

ومع تطور النشاط الصناعي خلال العصور الوسطى، وازدياد استعمال الحديد في البناء وصناعة الأسلحة، أصبحت مشكلة التآكل أكثر وضوحاً، خاصة في البيئات الرطبة والساحلية. وفي القرن التاسع عشر، ومع تطور علم الكيمياء، بدأ العلماء بدراسة هذه الظاهرة بشكل منهجي، حيث تبين أن التآكل يحدث نتيجة تفاعلات أكسدة واختزال مترامنة على سطح المعدن ضمن خلية كهروكيميائية، مما ساهم في تفسير ظاهرة الصدأ على أسس علمية دقيقة.²

وفي القرن العشرين، شهد علم التآكل تطوراً كبيراً مع ظهور نظريات التآكل الكهروكيميائي، وقد أدى ذلك إلى تطوير العديد من تقنيات الحماية مثل الطلاءات الواقية، والحماية الكاثودية، واستخدام المثبطات الكيميائية للحد من تدهور المعادن في الأوساط الصناعية المختلفة.³

ويُعدّ تآكل المعادن، وبشكل خاص الحديد وسبائكه، واحداً من أهم التحديات التقنية والاقتصادية التي تواجه الصناعات الحديثة في مختلف القطاعات، من البنية التحتية والإنشاءات إلى الصناعات النفطية والبتروكيميائية. ونظراً لخطورة هذه الظاهرة، انصبّت جهود الباحثين على دراسة آليات التآكل وتطوير طرق فعالة للحد منه.⁴

ومن بين أبرز وسائل الحماية، تبرز المثبطات كحل هندسي اقتصادي وفعال، إذ تعمل على تكوين طبقة واقية على سطح المعدن تقلل من سرعة التفاعل التآكلي. ومع التوجه العالمي نحو مفهوم "الكيمياء الخضراء"، ازداد الاهتمام في السنوات الأخيرة باستخدام مثبطات طبيعية

مستخلصة من مصادر نباتية كبديل للمثبطات الكيميائية التقليدية التي قد تكون ضارة بالبيئة. وقد أثبتت هذه المثبطات النباتية كفاءة واعدة في حماية الحديد، خاصة في الأوساط الحمضية الشديدة، مما جعلها محوراً مهماً للعديد من الدراسات الحديثة.

ومن هذا المنطلق، تهدف هذه الدراسة إلى تسليط الضوء على ظاهرة تآكل الحديد، وفهم العوامل المؤثرة فيها، مع التركيز على دور المثبطات النباتية في الحد من هذه الظاهرة وتحسين مقاومة المعادن للتآكل.

2-1. تعريف التآكل

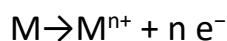
التآكل هو التدهور التدريجي لخواص المعادن الفيزيائية أو الكيميائية نتيجة تفاعل كيميائي أو كهروكيميائي بينها وبين الوسط المحيط بها، مما يؤدي إلى تحوّل المعدن إلى مركبات أكثر استقراراً ترموديناميكياً مثل الأكاسيد، ويُعرف هذا التفاعل بظاهرة الأكسدة.⁵

3-1- آلية حدوث التآكل :

لماذا يحدث التآكل؟

يحدث التآكل نتيجة عدم الاستقرار الترموديناميكي لمعظم المعادن في حالتها الفلزية النقية. فالمعادن، بعد استخلاصها من خاماتها، تكون في حالة طاقة أعلى مقارنةً بمركباتها الطبيعية المستقرة مثل الأكاسيد أو الكبريتيدات. وبسبب ميل الأنظمة الطبيعية إلى الوصول إلى أدنى طاقة حرة ممكنة) انخفاض الطاقة الحرة لغيبس ΔG) ، تميل المعادن إلى العودة إلى حالتها الأكثر استقراراً، أي إلى الصورة التي كانت عليها في الطبيعة قبل عملية الاستخلاص⁶

وينشأ التآكل نتيجة تفاعل المعدن مع الوسط المحيط به، سواء كان وسطاً غازياً (كالهواء) أو سائلاً (كمحاليل مائية)، حيث يحدث تفاعل أكسدة على سطح المعدن وفق المعادلة العامة:



حيث:

- M يمثل المعدن،
- M^{n+} الأيون الناتج عن عملية الأكسدة،
- e^- الإلكترونات المتحررة.

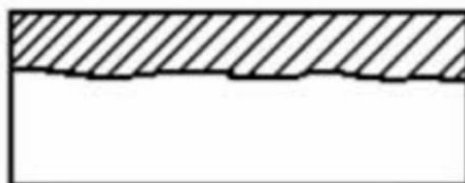
وفي المقابل، يحدث تفاعل اختزال للمؤكسد الموجود في الوسط، ويعتمد نوع هذا التفاعل على طبيعة الوسط (حمضي، معتدل، أو قلوي) وعلى نوع العامل المؤكسد (مثل الأكسجين أو أيونات الهيدروجين).

وبالتالي، فإن التآكل يُعد عملية أكسدة-اختزال متزامنة تتحكم فيها العوامل الترموديناميكية والحركية.

4-1 . أشكال التآكل

1-4-1 التآكل المنتظم

يُعدّ هذا النوع من التآكل من أكثر الأنواع شيوعاً، حيث يحدث التفاعل الكيميائي والكهروكيميائي بصورة منتظمة على كامل السطح المعرض للتآكل. ونتيجة لذلك ينخفض سمك المعدن تدريجياً وبشكل متجانس، مما يؤدي في النهاية إلى ضعف المقطع المعدني وحدوث فشل في المادة. **7**

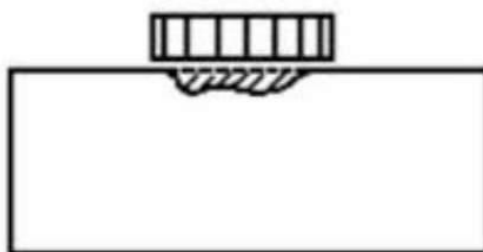


الشكل (1-1) صورة لتآكل المنتظم

2-4-1/التآكل بين شقوق

يحدث هذا النوع من التآكل في المناطق الضيقة أو المحجوبة، مثل المساحات الواقعة تحت البراغي أو أسفل الرواسب، حيث ينخفض تركيز الأكسجين مقارنةً بالمناطق المكشوفة. ويؤدي هذا الاختلاف في تركيز الأكسجين إلى تكوّن خلية تركيز، تعمل فيها المنطقة الفقيرة بالأكسجين كأنود، فتتعرض للتآكل بمعدل أسرع من بقية السطح. 8

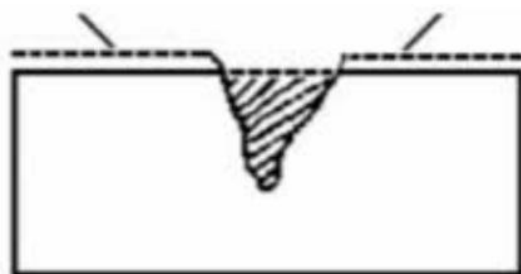
يغطي التآكل الناتج عن فرق التركيز، الآليات الكهروكيميائية للخلية التركيزية، وأمثلة على حدوثه تحت الرواسب والمسام.



الشكل (2-1) صورة لتآكل بين الشقوق

3-4-1/التآكل بالنقر

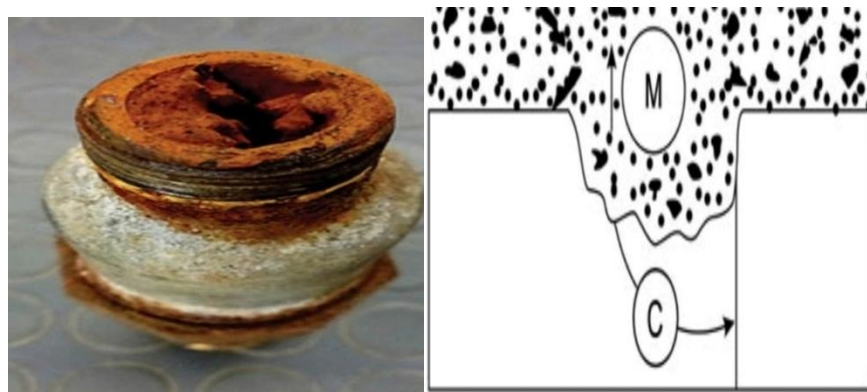
يحدث التآكل في هذا النوع بصورة موضعية وعنيفة، مما يؤدي إلى تكوّن ثقب صغيرة نسبياً على سطح المعدن. وقد تكون هذه النقر معزولة أو متقاربة من بعضها البعض، فتتمح السطح مظهرًا خشناً يشبه المسامية السطحية. وغالباً ما ينشأ هذا النوع من التآكل نتيجة وجود عيوب أو تلف في الطبقة الواقية للمعدن، مما يسمح بحدوث تفاعل موضعي متسارع. 8



الشكل (3-1) صورة لتآكل بالنقر

4-4-1 التآكل الغلفاني

يحدث هذا النوع من التآكل عند تلامس معدنين مختلفين كهربائياً في وجود وسط موصل (مثل محلول مائي). وفي هذه الحالة تتكوّن خلية كهروكيميائية، حيث يعمل المعدن الأقل نبلاً (الأكثر نشاطاً كيميائياً) كأنود فيتآكل، بينما يعمل المعدن الأكثر نبلاً ككاثود ويحظى بالحماية. **7**



الشكل (4-1) صورة لتآكل الغلفاني "أ" و"ب" عل التوالي

5-4-1 التآكل بالإجهاد

يُعدّ التآكل بالإجهاد نوعاً خاصاً من التآكل ينشأ نتيجة التأثير المشترك لإجهاد شدّ ميكانيكي مستمر ووسط كيميائي عدواني. ففي هذه الحالة، لا يكون كلٌّ من الإجهاد الميكانيكي أو الوسط

الآكل وحده كافيًا لإحداث الفشل، وإنما يؤدي تفاعلها معًا إلى بدء تكوّن شقوق دقيقة داخل المعدن، غالبًا على مستوى العيوب المجهرية أو حدود الحبيبات.

ومع استمرار التعرض للإجهاد والوسط التآكلي، تنتشر هذه الشقوق تدريجيًا عبر البنية المعدنية، حتى عند مستويات إجهاد أقل من حدّ الخضوع للمادة، مما قد يؤدي في النهاية إلى كسر مفاجئ وهشّ دون ظهور علامات واضحة للتشوه المسبق.

ويتميّز هذا النوع من التآكل بخطورته، نظرًا لحدوث الفشل بصورة غير متوقعة، خاصة في المنشآت الهندسية المعرضة لإجهادات ثابتة أو دورية، مثل الأنابيب، والخزانات، والهياكل المعدنية العاملة في الأوساط الحمضية أو المحتوية على أيونات الكلوريد. 8

يغطي آلية التآكل بالإجهاد، تكوين الشقوق الدقيقة، وتأثير الإجهاد والوسط العدواني على معدل الفشل.

يوضح التفاعل بين الإجهاد الميكانيكي والوسط الكيميائي، انتشار الشقوق، والخصائص الميكانيكية للمادة.



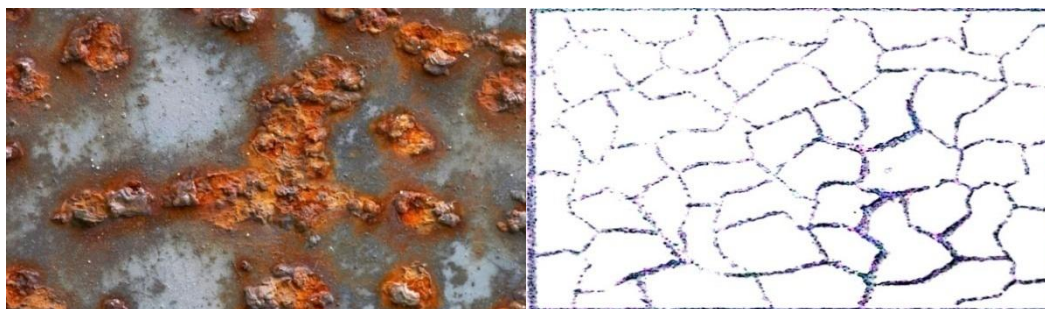
الشكل (1-5) صورة لتآكل بالإجهاد "ا" و"ب" على التوالي

6-4-1 التآكل بين الحبيبات

يُعرّف التآكل بين الحبيبات بأنه نوع من التآكل الموضعي يحدث عند حدود الحبيبات البلورية أو بالقرب منها، ويكون مصحوبًا بتآكل محدود نسبيًا داخل الحبيبات نفسها. ويعود سبب هذا النوع من التآكل إلى حدوث تغيرات تركيبية أو كيميائية عند حدود الحبيبات، تجعلها أكثر قابلية للتفاعل مقارنة ببنية الحبيبات الداخلية.

وينشأ ذلك غالبًا نتيجة ترسيب بعض المركبات (مثل الكربيدات في الفولاذ غير القابل للصدأ)، أو بسبب انخفاض أو ارتفاع تركيز أحد عناصر السبيكة في مناطق محددة، مما يؤدي إلى تكوّن مناطق فقيرة أو غنية بعناصر معينة. كما قد تسهم الشوائب أو انعزال بعض الذرات المذابة عند حدود الحبيبات في زيادة النشاط الكهروكيميائي لهذه المناطق. **7**

ونتيجة لهذا الاختلاف في التركيب، تتصرف حدود الحبيبات كأنود داخل خلية كهروكيميائية مجهرية، فتتعرض للتآكل بشكل انتقائي، مما يؤدي إلى إضعاف الترابط بين الحبيبات وقد يسبب تفكك البنية المعدنية وفشلًا ميكانيكيًا خطيرًا.



الشكل (1-6) صورة لتآكل بين الحبيبات "أ" و "ب" على التوالي

5-1. أنواع التآكل :

تآكل معدنٍ أو سبيكةٍ ما يمكن أن يتطوّر وفق عمليات مختلفة تُميّز كلّ نوعٍ من أنواع التآكل.

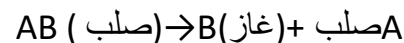
1-5-1 التآكل الكيميائي (الجاف)

يُعرّف التآكل الكيميائي بأنه تفاعل غير متجانس يحدث بين طور صلب (المعدن) وطور غازي، دون وجود وسط إلكتروليتي. وتتم عملية الأكسدة والاختزال في هذا النوع من التآكل مباشرة على سطح المعدن وعلى المستوى الذري **9** حيث تنتقل الإلكترونات داخل البنية المعدنية نفسها دون تكون دائرة كهربائية خارجية أو مرور تيار كهربائي كما في التآكل الكهروكيميائي.

وعادةً ما يحدث التآكل الكيميائي في الأوساط الغازية، خاصة عند درجات الحرارة المرتفعة، حيث يتفاعل المعدن مباشرة مع الغازات المحيطة مثل الأكسجين (O_2) ، أو ثاني أكسيد الكبريت (SO_2)، أو كبريتيد الهيدروجين (SH_2) ، أو بخار الماء (OH_2) ويؤدي هذا التفاعل إلى تكون طبقة من نواتج التآكل على السطح، مثل الأكاسيد أو الكبريتيدات. **10**

أما الهواء الجوي فيحتوي أساساً على الأكسجين وبخار الماء، وهما العاملان الرئيسيان في تفاعلات الأكسدة. ولا يُشترط وجود حمض لحدوث التآكل الكيميائي الجاف، إذ يمكن أن يحدث التفاعل مباشرة بين المعدن والأكسجين، خاصة عند ارتفاع درجة الحرارة. ومع ذلك، فإن وجود ملوثات حمضية في الجو مثل SO_2 قد يسرع من معدل التفاعل.

ويمكن تمثيل التفاعل العام للتآكل الكيميائي بالمعادلة:



حيث:

- A يمثل المعدن،
- B الغاز المتفاعل،
- AB ناتج التفاعل المتكوّن على السطح (مثل أكسيد المعدن).

ويعتمد معدل هذا النوع من التآكل على طبيعة المعدن، ودرجة الحرارة، ونفاذية الطبقة المتكوّنة على السطح؛ إذ قد تكون هذه الطبقة واقية فتبطئ التفاعل، أو مسامية فتسمح باستمراره. يغطي التآكل الكيميائي الجاف، تفاعلات المعادن مع الأكسجين وغازات أخرى، وتأثير درجة الحرارة على تكوّن طبقات الأكاسيد والكبريتيدات.

2-5-1 التآكل الكهروكيميائي

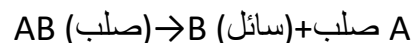
يُعدّ التآكل الكهروكيميائي أكثر أنواع التآكل انتشاراً وأهمية في التطبيقات الصناعية، ويحدث عندما يكون المعدن في تماس مع وسط إلكتروليتي، مثل المحاليل المائية أو التربة الرطبة. وينشأ هذا النوع من التآكل نتيجة وجود لا تجانسية (عدم تجانس) في التركيب الكيميائي أو الفيزيائي للمعدن ¹¹ أو بسبب اختلافات في تركيب الوسط المحيط، مما يؤدي إلى تكوّن فروق في الجهد الكهروكيميائي على سطح المعدن.

إن وجود هذه اللا تجانسية يؤدي إلى تشكّل خلايا كهروكيميائية دقيقة على سطح المعدن، حيث تنقسم المناطق إلى أنودات (مساعد) وكاثودات (مهابط). في المناطق الأنودية يحدث تفاعل الأكسدة، فيذوب المعدن وفق المعادلة العامة:



بينما تنتقل الإلكترونات المتحررة عبر المعدن إلى المناطق الكاثودية، حيث يحدث تفاعل اختزال لمادة مؤكسدة موجودة في الوسط، مثل الأكسجين أو أيونات الهيدروجين.

ويمكن تمثيل التفاعل الإجمالي بصورة مبسطة كما يلي:



حيث يمثل:

- A المعدن،
 - B الوسط الإلكتروني،
 - AB نواتج التآكل.
- وبصفة عامة، لا يكون أي معدن نقيًا بصورة مثالية، إذ يحتوي على لا تجانسية فيزيائية أو كيميائية، مثل الشوائب، أو الاختلاف في البنية البلورية، أو الإجهادات الداخلية، مما يؤدي إلى اختلافات محلية في جهد التآكل مقارنةً بجهد مصفوفة المعدن.
- حتى في السبائك التي تكون عناصرها في محلول صلب، لا يمكن اعتبارها متجانسة تمامًا، نظرًا لوجود:

- شوائب غير معدنية (كأكاسيد والكبريتيدات)،
 - مناطق متأثرة بالمعالجة الحرارية،
 - إجهادات متبقية ناتجة عن التشوه الميكانيكي (التقسية بالتشوه).
- وتؤدي هذه الفروقات الدقيقة في الخواص الكيميائية أو البنيوية إلى تكوّن ما يُعرف بالقطب المركب، وهو سطح يحتوي على عدد كبير من الأنودات والكاثودات الدقيقة المتصلة كهربائيًا عبر المعدن نفسه، ومغمورة في وسط إلكتروليتي. ويؤدي ذلك إلى تكوّن خلايا كهروكيميائية محلية تعمل كدوائر قصر مجهرية.

وعند غمر هذا القطب المركب في إلكتروليت، تبدأ عملية التآكل الكهروكيميائي، حيث تتعرض المناطق الأنودية للذوبان بمعدل يعتمد على شدة التيار الناتج عن الخلايا المحلية، وعلى طبيعة الوسط ودرجة حرارته وتركيبه الكيميائي.

يغطي أساسيات التآكل الكهروكيميائي، تكوين الأنودات والكاثودات، والخلايا الكهروكيميائية المحلية، وتأثير الوسط الإلكتروني على معدل التآكل.

يشرح اللا تجانسية في المعادن وتأثيرها على توزيع الجهد المحلي، ويقدم المعادلات الأساسية لتفاعلات الأكسدة والاختزال.

يقدم أمثلة عملية على التآكل الكهروكيميائي في المحاليل المائية والتربة الرطبة، مع تحليل تأثير الشوائب، الإجهادات الداخلية، والمعالجة الحرارية على تكوّن الخلايا المحلية.

3-5-1 التآكل الميكروبيولوجي (التآكل الحيوي)

يُعرّف التآكل الميكروبيولوجي (Microbiologically Influenced Corrosion – MIC) بأنه تآكل ناتج عن نشاط الكائنات الدقيقة، خصوصًا البكتيريا، ويظهر بشكل شائع في الأنابيب المدفونة، وخزانات الوقود، والمنشآت المعرضة للمياه الراكدة أو التربة الرطبة.

ولا يحدث هذا النوع من التآكل نتيجة الهجوم المباشر للكائنات الدقيقة على المعدن، بل نتيجة التغيرات الكيميائية التي تحدثها في الوسط المحيط، مما يسرّع التفاعلات الكهروكيميائية. **10**

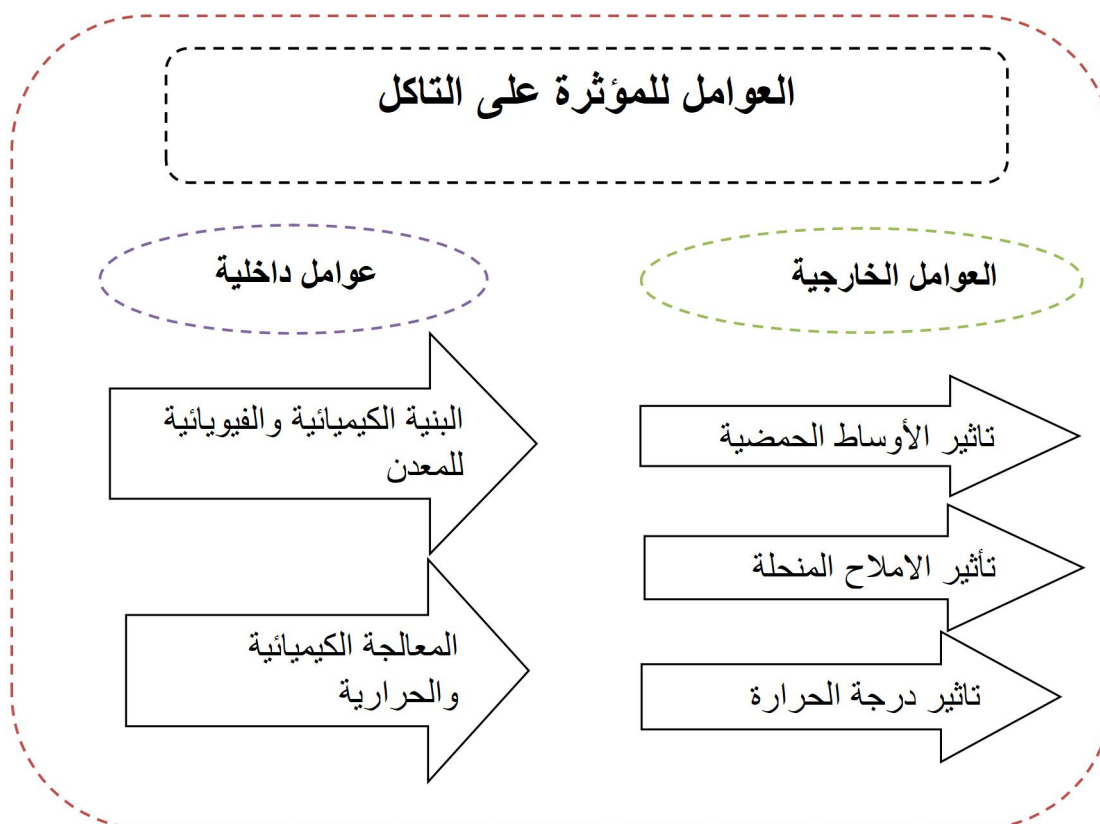
6-1 أسباب التآكل

- وجود الرطوبة والماء.
- تعرض المعدن للأكسجين الموجود في الهواء.
- وجود الأحماض أو الأملاح في الوسط المحيط.
- ارتفاع درجة الحرارة.
- التلامس بين معادن مختلفة.
- التلوث الصناعي والغازات الكيميائية. **12**

7-1 تأثير السلبي لتآكل

- ضعف مقاومة المعدن وانخفاض متانته.
- تلف المنشآت والأنابيب والخزانات.
- حدوث تسربات وانفجارات في الصناعات النفطية والكيميائية.
- خسائر اقتصادية كبيرة بسبب الصيانة والاستبدال.
- تقليل العمر الافتراضي للمعدات والمنشآت.
- التأثير على السلامة العامة وحوادث.
- تلوث البيئة نتيجة تسرب المواد الكيميائية.
- انخفاض كفاءة الأجهزة والمعدات الصناعية.
- الإجهادات الميكانيكية والشقوق في المعدن.
- ضعف طبقات الحماية أو الطلاءات الواقية ¹³

7-1 العوامل المؤثرة على التآكل:



التآكل ظاهرة كيميائية كهروكيميائية طبيعية تؤدي إلى تحلل المعادن تدريجيًا نتيجة تفاعلها مع الوسط البيئي المحيط. ويتحكم في معدل حدوثه عدد من العوامل الفيزيائية والكيميائية المرتبطة بطبيعة المعدن والوسط معًا، ويمكن عرض أهم هذه العوامل كما يلي:

يغطي المبادئ الأساسية للتآكل الكهروكيميائي، العوامل المؤثرة على معدل التآكل، ودور الوسط البيئي في تحلل المعادن.

1-7-1 العوامل الداخلية

1-1-7-1 البنية الكيميائية والفيزيائية للمعادن:

تتميز المعادن ذات النقاوة العالية عموماً بمقاومة أفضل للتآكل، نظراً لغياب الشوائب التي قد تُكوّن خلايا جلفانية مجهرية داخل البنية المعدنية. فوجود شوائب، سواء كانت معدنية أم لا معدنية (كأكاسيد والكبريتيدات)، يؤدي في كثير من الحالات إلى خلق فروق في الجهد الكهروكيميائي داخل المعدن، مما يسرّع من عملية التآكل الموضعي.

غير أن هذا الأمر ليس قاعدة مطلقة؛ إذ إن إضافة بعض العناصر السبائكية المختارة بعناية يمكن أن تُحسن مقاومة المعدن للتآكل بشكل ملحوظ. فعلى سبيل المثال، يؤدي التطعيم بعناصر مثل الكروم (Cr) أو النيكل (Ni) أو الموليبدنوم (Mo) أو السيليكون (Si) إلى تكوين طبقات أكسيدية واقية مستقرة على السطح، كما هو الحال في الفولاذ المقاوم للصدأ، حيث يشكّل الكروم طبقة رقيقة من أكسيد الكروم تمنع استمرار التفاعل مع الوسط المحيط. ¹⁴

إلا أن الحصول على معدن نقي تماماً يُعدّ مكلفاً من الناحية الصناعية، كما أنه غالباً غير مناسب من حيث الخواص الميكانيكية. فالحديد النقي، على سبيل المثال، يتميز بليوننة عالية ومقاومة ميكانيكية ضعيفة نسبياً، مما يجعله غير ملائم لتصنيع الهياكل والمنشآت والمعدات الثقيلة. لذلك تُستخدم السبائك المعدنية لتحسين الخواص الميكانيكية والفيزيائية والكيميائية في آنٍ واحد.

وتُصنّف السبائك المعدنية عموماً إلى نوعين رئيسيين:

1 سبائك وحيدة الطور (Single-phase alloys)

2 سبائك متعددة الأطوار، وغالباً ثنائية الطور (Multi-phase alloys)

تُعد السبائك وحيدة الطور أكثر تجانساً من حيث التركيب الكيميائي والبنية المجهرية، مما يقلل من فروق الجهد داخل البنية ويحدّ من تشكّل الخلايا الجلفانية الداخلية. أما السبائك متعددة الأطوار فتتميز بعدم تجانسها البنيوي، إذ تختلف الأطوار في تركيبها الكيميائي وخصائصها الكهروكيميائية، الأمر الذي قد يؤدي إلى تسارع التآكل، خاصةً التآكل الجلفاني بين الأطوار المختلفة.

وعليه، فإن تصميم السبيكة يلعب دورًا أساسيًا في تحديد سلوكها التآكلي، حيث يجب تحقيق توازن بين الخواص الميكانيكية ومقاومة التآكل والتكلفة الاقتصادية.

2-1-7-1 المعالجة الكيميائية والحرارية:

تُجرى المعالجات الحرارية لإكساب المعدن خواص ميكانيكية وبنوية محددة، مثل زيادة القساوة والمتانة وتحسين مقاومة التآكل أو مقاومة الاهتراء. فعلى سبيل المثال، تؤدي عملية تقسية الفولاذ (التسخين إلى درجة الأوستنة ثم التبريد السريع "الإخماد") إلى تكوين بنية مارتنزيتية ذات قساوة عالية. 15

غير أن هذه المعالجات قد تُحدث تغيرات غير مرغوب فيها في البنية المجهرية للمعدن إذا لم تُضبط ظروفها بدقة، مثل حدوث إجهادات داخلية متبقية، أو ترسيب أطوار ثانوية عند حدود الحبيبات، أو عدم تجانس في التوزيع الكيميائي. وهذه التغيرات قد تؤدي إلى تسريع بعض أشكال التآكل، لا سيما التآكل بين الحبيبات (Intergranular corrosion)، نتيجة اختلاف الجهد الكهروكيميائي بين المناطق المختلفة في البنية المجهرية.

أما عمليات المعالجة الميكانيكية مثل القطع والتشغيل (Machining)، فهي لا تُحدث عادةً إجهادات عميقة في البنية الداخلية مقارنة بالمعالجة الحرارية أو التشكيل اللدن الشديد، إلا أنها تؤثر بشكل مباشر في جودة السطح، من حيث درجة النعومة والخشونة. وكلما كان سطح المعدن أكثر نعومةً وتجانسًا وأقل احتواءً على العيوب السطحية، قلت احتمالية تشكّل خلايا موضعية دقيقة، وبالتالي تزداد مقاومة المعدن للتآكل، خاصة التآكل الموضعي.

ويُعزى التآكل المرتبط بالإجهادات الداخلية إلى وجود مناطق بلورية مشوهة أو غير منتظمة ناتجة عن التشوه اللدن أو الإجهادات المتبقية. هذه المناطق تكون ذات طاقة داخلية أعلى من المناطق البلورية المنتظمة، مما يجعلها أكثر نشاطًا كهروكيميائيًا، فتعمل كمصعد (Anode) داخل خلية جلفانية مجهرية، بينما تعمل المناطق الأقل إجهادًا كمهبط (Cathode) ونتيجة لذلك، تبدأ عملية التآكل في المناطق المشوهة وتتطور تدريجيًا، خاصة في وجود وسط عدواني مناسب.

وبالتالي، فإن التحكم في المعالجات الحرارية والميكانيكية، وضبط الإجهادات المتبقية، يُعدّ عنصرًا أساسيًا في تحسين السلوك التآكلي للمواد المعدنية، خصوصًا في التطبيقات الصناعية الحساسة.

2-7-1 العوامل الخارجية:

1-2-7-1 تأثير الأوساط الحمضية

تلعب الشوارد الهيدروجينية (H^+) في الوسط الآكل دورًا أساسيًا في آلية التآكل، إذ يرتبط تأثيرها مباشرة بقيمة الرقم الهيدروجيني (pH) للوسط، مما يؤدي إلى تغيير آلية التفاعل الكهروكيميائي وسرعته. ففي أنظمة التآكل الكهروكيميائي، سواء في التربة أو الماء أو المحاليل الصناعية، تؤثر درجة الحموضة في كل من التفاعل الأنودي (أكسدة المعدن) والتفاعل الكاثودي (اختزال الهيدروجين أو الأكسجين)، وبالتالي تتحكم في معدل التآكل الكلي¹⁶.

فعند انخفاض قيمة pH (وسط حمضي)، يزداد تركيز الشوارد الهيدروجينية، مما يعزز تفاعل اختزال الهيدروجين عند المهبط:



وهذا يؤدي غالبًا إلى تسريع التآكل في العديد من المعادن. أما في الأوساط القلوية، فقد يحدث تخميل لبعض المعادن نتيجة تكوّن طبقات أكسيد أو هيدروكسيد واقية على السطح.

ويمكن تصنيف المعادن من حيث سلوكها التآكلي بالنسبة لقيمة pH إلى خمس مجموعات رئيسية:

1 معادن مقاومة في المجال الكامل للـ (0-14) pH

مثل: الذهب (Au)، الفضة (Ag)، والبلاتين (Pt).

تُعد هذه المعادن نبيلة كيميائيًا، ولا تتأثر تقريبًا بتغير قيمة pH، وتبقى مقاومة للتآكل في معظم الأوساط الحمضية والقلوية.

2 معادن نشطة في الأوساط الحمضية والقلوية القوية

مثل: الحديد (Fe) ، الكروم (Cr) ، والمغنيسيوم (Mg)

- تتآكل بمعدل مرتفع في المحاليل الحمضية. ($pH < 4$)
- قد تتآكل أيضاً في الأوساط القلوية الشديدة ($pH > 13-13.5$) ، خاصة عند درجات حرارة مرتفعة حوالي $80^{\circ}C$
- تكون أكثر استقراراً نسبياً في المجال المعتدل. ($pH \approx 6-8$)
- بعض هذه المعادن (كالكروم) تُظهر مقاومة جيدة في مجال pH (9–13) نتيجة ظاهرة التخميل.

3 معادن تتآكل في الأوساط الحمضية وتُظهر مقاومة في المعتدلة والقلوية

مثل: المغنيسيوم، التيتانيوم (Ti) والفاناديوم (V)

تتآكل بسرعة عند انخفاض pH لكن عند ارتفاع pH تتكون طبقات أكسيد مستقرة تؤدي إلى تخميل السطح وزيادة مقاومته للتآكل.

4 معادن مقاومة في الأوساط الحمضية والمعتدلة وتتآكل في القلوية

مثل: الموليبدنوم (Mo) والتنجستن (W)

تتميز بمقاومة جيدة في الأوساط الحمضية، إلا أن استقرارها ينخفض في المحاليل القلوية القوية.

5 معادن أمفوتيرية (تتآكل في الحمضي والقلوي وتستقر في المعتدل)

مثل: البيريليوم (Be) ، الألمنيوم (Al) ، النحاس (Cu) ، الزنك (Zn) ، الكاديوم (Cd) ، القصدير (Sn) ، الرصاص (Pb) ، الكوبالت (Co) ، النيكل (Ni) ، الزركونيوم (Zr) ، الغاليوم (Ga) ، والإنديوم (In).

تتآكل هذه المعادن في الأوساط الحمضية والقلوية الشديدة، لكنها تُظهر أفضل مقاومة في المجال المعتدل تقريباً $pH = 6-8$ نتيجة توازن بين الذوبان وتكوّن طبقات أكسيد واقية.

ومن المهم الإشارة إلى أن هذا التصنيف ليس مطلقاً، إذ يعتمد السلوك التآكلي أيضاً على عوامل أخرى مثل:

- درجة الحرارة
- تركيز الأيونات العدوانية خصوصاً أيونات الكلوريد (Cl^-)
- التهوية
- سرعة الجريان
- البنية المجهرية للمعدن

وعليه، فإن دراسة تأثير pH تُعدّ عنصراً أساسياً في تصميم المواد واختيارها للتطبيقات الصناعية المختلفة، خاصة في البيئات البحرية، والتربة، والصناعات الكيميائية.

2-2-7-1 تأثير الأملاح المنحلة

يُعدّ تركيز الأملاح المنحلة في الوسط المائي من العوامل الأساسية المؤثرة في سلوك التآكل الكهروكيميائي للمعادن، إذ يختلف تأثيرها تبعاً لطبيعة الأيونات المكوّنة لها، سواء من حيث نوع الشاردة (كاتيون أو أنيون) أو قدرتها على تكوين معقدات أو أغشية واقية. فبوجه عام، تؤدي زيادة تركيز الأملاح إلى رفع الناقلية الكهربائية للمحلول نتيجة ازدياد عدد حوامل الشحنة، مما يُسهّل انتقال الإلكترونات والأيونات داخل خلية التآكل، وبالتالي يرفع معدل التآكل¹⁴.

غير أن هذا التأثير ليس مطلقاً؛ إذ قد تُسهم بعض الأيونات، مثل شوارد الكلوريد (Cl^-)، في زيادة شدة التآكل من خلال اختراق الطبقات السلبية وتفكيكها، خاصة في المعادن القابلة للتخميل، في حين يمكن لبعض الأيونات الأخرى أن تُكوّن طبقات ترسيبية أو أغشية واقية تحدّ من معدل التآكل. كما أن زيادة التركيز قد تؤثر أيضاً في ذوبانية الأكسجين المذاب وفي لزوجة الوسط، مما ينعكس على آليات التفاعل الأنوديوالكاتودي داخل المنظومة الكهروكيميائية.

3-2-7-1 تأثير درجة الحرارة:

تُعدّ درجة الحرارة من العوامل الأساسية المؤثرة في كلّ من الجوانب الترموديناميكية والحركية لعمليات التآكل الكهروكيميائي. فمن الناحية الترموديناميكية، يؤثر تغير درجة الحرارة في قيم طاقات غيبس الحرة وجهود الأقطاب القياسية وفق علاقة نرنست، مما قد يغيّر القوة الدافعة للتفاعل. أما من الناحية الحركية، فإن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي عادةً إلى زيادة معدل التفاعلات المصعدية والمهبطية نتيجة زيادة ثابت السرعة وفق معادلة أرينيوس، وبالتالي ارتفاع كثافة تيار التآكل. 16

كما تؤدي زيادة درجة الحرارة إلى:

- زيادة معاملات الانتشار للأيونات في المحلول، مما يعزز انتقال الكتلة.
 - انخفاض ذوبانية الأكسجين في الماء، وهو ما قد يحدّ من معدل التفاعل المهبطي في الأنظمة الخاضعة لسيطرة الانتشار.
 - تغيير طبيعة وخواص أغشية نواتج التآكل (من حيث الذوبانية، المسامية، والالتصاق)، مما قد يؤدي إما إلى تعزيز الحماية أو إلى تفكك الطبقات السلبية وزيادة معدل التآكل.
- وبالتالي فإن التأثير الكلي لدرجة الحرارة يعتمد على آلية التحكم (تنشيطي أم انتشاري) وعلى طبيعة المعدن والوسط التآكلي.

الجدول 1: العوامل المؤثرة على التآكل 1

العوامل المرتبطة بالزمن	العوامل المحددة لظروف الاستعمال	العوامل المعدنية	العوامل المحددة لطريقة الهجوم
-التقادم / - درجة الحرارة -تغير الطلاءات الواقية	-حالة السطح - شكل القطع - الاجهادات الميكانيكية	-تركيب سبيكة - طريقة التصنيع - الشوائب - المعالجات الحرارية	-تركيز المادة المتفاعلة - نسبة الاكسجين - درجة حموضة الوسط

- إضافة المثبطات - درجة الحرارة - الضغط	- المعالجات الميكانيكية - الإضافات الواقية	- استخدام المثبطات - طرق التجميع	
--	--	--	--

II. الفصل الثاني:

الاستراتيجيات العامة للوقاية من التآكل

II-المقدمة

يُعتبر التآكل ظاهرة كهروكيميائية طبيعية ناتجة عن التفاعل التلقائي بين المعدن وبيئته المحيطة، حيث يميل المعدن إلى العودة إلى حالته الأكثر استقرارًا ترموديناميكيًا (أكاسيد أو أملاح). وتزداد حدة هذه الظاهرة في الأوساط الرطبة أو الحمضية أو المالحة، نظرًا لتوفر الشروط الملائمة لتشكل خلايا تآكل كهروكيميائية تتضمن تفاعلات مصعدية (أكسدة المعدن) وتفاعلات مهبطية ¹⁷ (اختزال الأكسجين أو أيونات الهيدروجين). ويؤدي استمرار هذه التفاعلات إلى تدهور الخواص الميكانيكية والفيزيائية والكيميائية للمواد المعدنية، وفقدان جزء من كتلتها، مما ينعكس سلبيًا على السلامة الصناعية ويترتب عليه خسائر اقتصادية معتبرة.

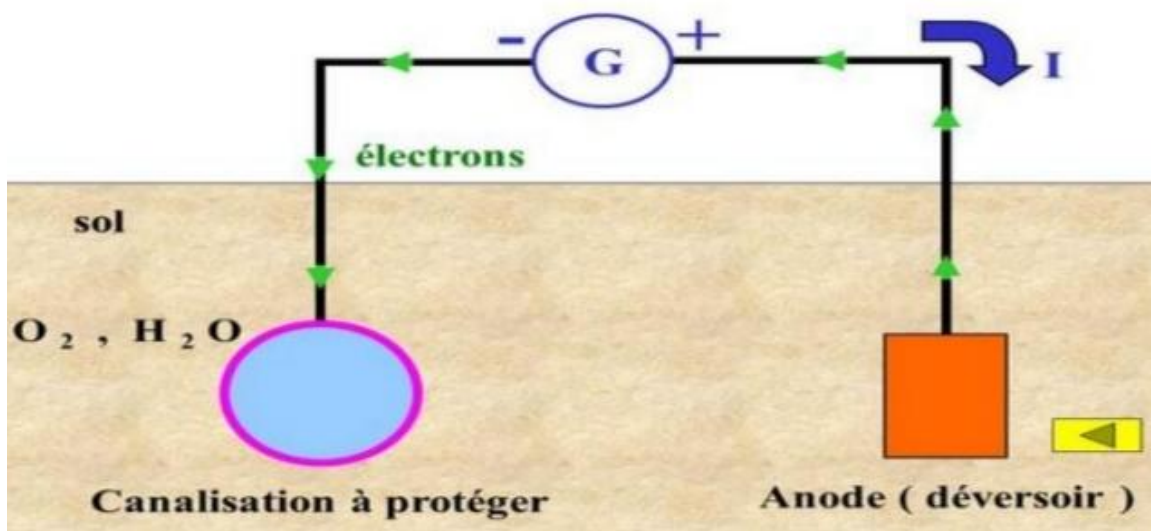
وللحد من آثار التآكل، تم تطوير استراتيجيات متعددة للحماية تعتمد على فهم آلياته الحركية والترموديناميكية، ومن أبرزها:

1. الاختيار الملائم للمواد ذات المقاومة العالية للتآكل أو القابلة للتخميل.
 2. استخدام الطلاءات الواقية العضوية أو غير العضوية لعزل السطح المعدني عن الوسط العدواني. ¹⁸
 3. تطبيق أنظمة الحماية الكاثودية أو الأنودية للتحكم في جهد المعدن ومنع التفاعل المصعدي.
 4. استعمال المثبطات الكيميائية التي تعمل على تقليل معدل التفاعل عبر الامتزاز على سطح المعدن أو تكوين أغشية واقية، وتُعد من أكثر الطرق استخدامًا في الأوساط الحمضية، خاصة في عمليات التخليل والتنظيف الصناعي.
- ويعتمد اختيار طريقة الحماية المثلى على عدة عوامل، منها طبيعة المعدن وتركيبه البنيوي، خصائص الوسط (الأس الهيدروجيني، تركيز الأملاح، درجة الحرارة)، وظروف التشغيل (الضغط، السرعة الجريانية، طبيعة الإجهادات). ¹⁹

2-II الحماية الأنودية:

الحماية الأنودية (Anodic Protection) هي تقنية كهروكيميائية متقدمة تُطبق لحماية المعادن القابلة للخمول (Passivable) مثل الفولاذ المقاوم للصدأ والتيتانيوم – في الأوساط شديدة العدوانية كحمض الهيدروكلوريك HCL . تعتمد هذه الطريقة على مبدأ فرض تيار كهربائي مستمر ومحكوم بدقة باستخدام جهاز "البوطانشيوستات" (Potentiostat) لجعل المعدن المراد حمايته أنوداً (مصعداً)، مما يزيح جهده نحو منطقة الخمول (Passive Region) عبر منحني الاستقطاب الأنودي؛ هذا الارتفاع الموجه في الجهد يُجبر السطح على التأكسد السريع لتشكل طبقة أكسيد رقيقة جداً، متماسكة وعازلة (Passive Film) تعزل المعدن عن الوسط المحيط، فينهار تيار التآكل إلى قيم ضئيلة جداً ويتوقف الذوبان تماماً. 20 وتتميز هذه التقنية عن الحماية الكاثودية (التي تجعل المعدن كاثوداً سالباً لمنع أكسدته) بكفاءتها العالية واستهلاكها المنخفض جداً للطاقة في البيئات الصناعية الخطرة، بالرغم من أنها تتطلب مراقبة صارمة ومستمرة لتجنب إزاحة الجهد نحو المنطقة النشطة أو منطقة ما بعد الخمول (Transpassive) التي قد تؤدي إلى تآكل متسارع وكارثي للمعدن

3-II الحماية الكاثودية:



تعتمد الحماية الكاثودية بالتيار المسلط على تحويل المعدن المراد حمايته إلى كاثود داخل خلية كهروكيميائية مُنشأة اصطناعياً، وذلك من خلال تزويده بتيار كهربائي مستمر صادر عن مصدر طاقة خارجي مقوم تيار (Rectifier) ويُوصَل المعدن المحمي بالطرف السالب لمصدر التيار، بينما يُوصَل أنود خامل أو شبه خامل (مثل الغرافيت، التيتانيوم المطلي بأكاسيد معدنية مختلطة MMO، أو السيليكون عالي المستوى) بالطرف الموجب ²¹

يؤدي تمرير التيار إلى خفض جهد المعدن (إزاحته نحو قيم أكثر سالبية)، بحيث يتم تنشيط التفاعل المصعدي المسؤول عن أكسدة المعدن ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$)، ويصبح التفاعل السائد على سطحه تفاعلات مهبطية مثل اختزال الأكسجين أو اختزال الماء. ووفقاً للمعايير الصناعية، تُعد الحماية فعالة عندما يتم خفض جهد الفولاذ في التربة إلى نحو 850 mV -مقابل قطب (Cu/CuSO_4) حسب معايير (NACE).

تتميز هذه الطريقة بإمكانية التحكم الدقيق في شدة تيار الحماية تبعاً لمقاومة الوسط، ومساحة السطح، وطبيعة التربة أو الماء، مما يجعلها مناسبة للمنشآت واسعة النطاق مثل خطوط الأنابيب المدفونة، والخزانات الأرضية، والهياكل البحرية، والمنصات البترولية. كما تسمح بإجراء تعديلات آنية على الجهد لتعويض التغيرات البيئية أو تدهور الطلاءات الواقية.

غير أن تصميم النظام يتطلب دراسة توزيع التيار، ومقاومة التربة، واحتمال حدوث تداخل تيار (Stray Current Interference)، إضافةً إلى الحاجة إلى مراقبة دورية للجهد لضمان بقاء النظام ضمن نطاق الحماية الفعالة دون التسبب في ظواهر جانبية مثل تطور الهيدروجين المفرط أو تقصف الهيدروجين. ²²

4-II الجلفنة :

الجلفنة هي عملية طلاء الحديد أو الفولاذ بطبقة من الزنك بهدف تحسين مقاومتها للتآكل، وذلك عبر آليتين تكامليتين للحماية: الحماية الحاجزية والحماية الكاثودية (التضحية). ²³

فبعد تطبيق طبقة الزنك – سواء بالغمس الساخن أو بالترسيب الكهربائي – تتكون طبقات بينفلزية (Intermetallic Layers) ناتجة عن تفاعل الزنك مع الحديد، تغطيها طبقة خارجية غنية بالزنك النقي. تعمل هذه الطبقات كحاجز فيزيائي يعزل السطح المعدني عن العوامل البيئية مثل الرطوبة، الأكسجين، والأملاح، مما يحد من تكوّن خلايا التآكل الكهروكيميائية.

إضافة إلى ذلك، ونظرًا لأن الزنك أكثر سالبية في الجهد الكهروكيميائي من الحديد في السلسلة الجلفانية، فإنه يتصرف كأنود تضحية عند حدوث خدوش أو تلف موضعي في الطلاء. ففي هذه الحالة يتأكسد الزنك تفضيلًا ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$)، بينما يبقى الحديد في حالة كاثودية، مما يمنع أو يؤخر عملية صدئه. ²⁴

كما أن نواتج تآكل الزنك مثل ZnO و $Zn(OH)_2$ و كربونات الزنك الأساسية قد تُكوّن طبقة إضافية مدمجة ذات طبيعة واقية تقلل من معدل استهلاك الزنك بمرور الزمن، خاصة في البيئات الجوية المعتدلة.

وتُستخدم الجلفنة على نطاق واسع في الهياكل المعدنية، خطوط النقل، المنشآت الصناعية، والهياكل المعرضة للظروف الجوية أو البيئات الرطبة، نظرًا لقدرتها على توفير حماية طويلة الأمد بتكلفة اقتصادية مناسبة.

5-II الحماية بالشكل

هي استراتيجية وقائية هندسية تعتمد على تصميم المعدات والمنشآت المعدنية بطريقة ذكية تمنع تهيئة الظروف المسببة للتآكل من الأساس؛ ويتحقق ذلك من خلال تجنب الزوايا الحادة والتجاويف لتسهيل التصريف الكامل للمياه والرطوبة ومنع ركودها، وإلغاء الشقوق الضيقة التي تحتبس فيها السوائل كيميائيًا، بالإضافة إلى فصل المعادن المختلفة لمنع التآكل الجلفاني، وجعل انحناءات الأنابيب سلسلة لتقليل اضطراب تدفق السوائل وكشطها للمعدن، مع مراعاة ترك مساحات كافية تضمن سهولة الوصول للأجزاء الحيوية لتنظيفها وصيانتها وإعادة طلائها. ²⁵

6-II المشبّطات :

II-6-1 مقدمة:

تُعدّ المثبطات الكيميائية (Corrosion Inhibitors) من أهم الوسائل العملية للتحكم في معدل تآكل المعادن، لا سيما في الأوساط العدوانية مثل المحاليل الحمضية المستعملة في عمليات التخليل (Pickling)، التنظيف الكيميائي، وإزالة الترسبات. (Descaling) وتُعرّف المثبطات بأنها مواد تُضاف بكميات ضئيلة نسبياً إلى الوسط التآكلي بهدف خفض سرعة التفاعل الكهروكيميائي للمعدن دون إحداث تغييرات جوهرية في خصائص الوسط الفيزيائية أو الكيميائية²⁶.

تعتمد آلية عمل المثبطات أساساً على الامتزاز (Adsorption) على سطح المعدن، حيث تتفاعل الجزيئات المثبطة مع المواقع النشطة مكونة طبقة رقيقة واقية تحدّ من انتقال الشحنة أو انتقال الكتلة. ويمكن أن يتم الامتزاز بطريقتين رئيسيتين:

- امتزاز فيزيائي (Physisorption) عبر قوى فان دير فال والتأثرات الكهروستاتيكية.
 - امتزاز كيميائي (Chemisorption) من خلال تكوين روابط تناسقية بين الأزواج الإلكترونية الحرة في الجزيء المثبط ومدارات d الفارغة في سطح المعدن.
- ويؤدي تكوّن هذه الطبقة إلى تقليل كثافة التيار المصعدي (أكسدة المعدن)، أو المهبطي (اختزال الهيدروجين أو الأكسجين)²⁷، أو كليهما، ومن هنا يُصنّف المثبط إلى:

- مثبطات أنودية تقلل ذوبان المعدن،
- مثبطات كاثودية تبطئ التفاعل الاختزالي،
- مثبطات مختلطة الأكثر شيوعاً صناعياً

كما يمكن تصنيفها إلى عضوية وغير عضوية؛ وتُعدّ المركبات العضوية المحتوية على ذرات مانحة للإلكترونات مثل N، O، S، و P من أكثر الأنواع كفاءة في الأوساط الحمضية، نظراً لقدرتها على تكوين أغشية امتزازية مستقرة على سطح الفولاذ.

✓ المثبطات الخضراء (Green Inhibitors)

في السنوات الأخيرة، ازداد الاهتمام بتطوير مثبطات صديقة للبيئة مستخلصة من مصادر نباتية أو نواتج طبيعية، استجابةً للقيود البيئية المفروضة على بعض المثبطات التقليدية السامة (مثل الكرومات). وتتميز المثبطات النباتية باحتوائها على مركبات فعالة مثل القلويدات، الفلافونويدات، التانينات، والبوليفينولات، القادرة على الامتزاز على الأسطح المعدنية وتوفير حماية فعالة بتكلفة منخفضة وسُمّية محدودة²⁸.

وقد أثبتت العديد من الدراسات الحديثة في مجالات مثل Corrosion Science و Electrochimica Acta فعالية هذه المثبطات في أوساط حمض الهيدروكلوريك وحمض الكبريتيك، مع توافق جيد مع نماذج الامتزاز (Langmuir)، (Temkin)، (Freundlich).

II-6-2 مفهوم المثبطات :

تُعرّف مثبطات التآكل (Corrosion Inhibitors) بأنها مواد كيميائية تُضاف بتركيز منخفضة نسبياً إلى وسط تآكلي بهدف خفض معدل التآكل أو منعه دون إحداث تغييرات جوهرية في الخصائص الفيزيائية أو الكيميائية للوسط. ويعتمد تأثيرها على تعديل التفاعلات الكهروكيميائية الجارية على سطح المعدن، إما من خلال تقليل سرعة التفاعل المصعدي (أكسدة المعدن)²⁹، أو التفاعل المهبطي (اختزال الأكسجين أو أيونات الهيدروجين)، أو كليهما معاً.

ووفق تعريف NACE International حالياً AMPP فإن المثبط هو:

“مادة كيميائية، عند إضافتها بتركيزات صغيرة إلى بيئة تآكلية، تقلل من معدل تفاعل المعدن مع تلك البيئة”.³⁰

كما يعرف المعيار الدولي International Organization for Standardization في

المواصفة ISO 8044 المثبط بأنه³¹:

مادة تُضاف بتركيز مُختار بعناية لتحقيق فعالية محددة تؤدي إلى خفض معدل التآكل.

II-6-3 آلية العمل

تعتمد فعالية المثبطات غالبًا على الامتزاز على سطح المعدن، حيث تتكون طبقة واقية رقيقة تقلل انتقال الشحنة أو انتقال الكتلة عند الواجهة معدن/محلول. وقد يتم الامتزاز:

- فيزيائيًا (Physisorption) عبر قوى كهروستاتيكية،
 - أو كيميائيًا (Chemisorption) عبر تكوين روابط تناسقية بين الأزواج الإلكترونية الحرة في الجزيئات المثبطة ومدارات المعدن.
- وينعكس ذلك على منحنيات الاستقطاب بانخفاض كثافة تيار التآكل (I_{corr}) وزيادة مقاومة انتقال الشحنة (R_{ct}).

II-6-4 تصنيف المثبطات

يمكن تصنيف مثبطات التآكل وفق عدة معايير:

1 حسب آلية التأثير:

- مثبطات أنودية تقلل ذوبان المعدن
- مثبطات كاثودية تبطئ التفاعل الاختزالي
- مثبطات مختلطة الأكثر شيوعًا صناعيًا

2 حسب الطبيعة الكيميائية:

- غير عضوية مثل الفوسفات، النيتريت، الكرومات – مع قيود بيئية
- عضوية تحتوي عادةً على ذرات مانحة للإلكترونات مثل N، O، S، P

وتُعد المركبات العضوية الحاوية على حلقات عطرية ومجموعات غير متجانسة (Heteroatoms) الأكثر فعالية في الأوساط الحمضية، نظرًا لقدرتها على تكوين طبقات امتزازية مستقرة على سطح الفولاذ.

II-6-5 المثبطات الصديقة للبيئة

نظرًا للقيود البيئية المفروضة على بعض المثبطات التقليدية السامة (مثل الكرومات)، تزايد الاهتمام بالمثبطات الخضراء المستخلصة من مصادر نباتية. وتحتوي هذه المستخلصات على مركبات فعالة مثل القلويدات، الفلافونويدات، التانينات، والبوليفينولات، القادرة على الامتزاز على الأسطح المعدنية وتوفير حماية فعالة بانخفاض ملحوظ في السمية والتأثير البيئي.

II-6-6 معايير اختيار المثبط الصناعي

يتم اختيار مثبط التآكل بناءً على عدة عوامل، منها:

- قابلية الذوبان أو التشتت في الوسط التآكلي
- الاستقرار الحراري والكيميائي
- التوافق مع العمليات الصناعية
- الكلفة الاقتصادية
- الأثر البيئي والسلامة
- كفاءة التثبيط تحت ظروف التشغيل (pH) ، درجة الحرارة، سرعة الجريان.

II-6-1 المثبطات العضوية (Organic Corrosion Inhibitors)

II-6-1-1 التعريف والوظيفة

المثبطات العضوية هي مواد كيميائية تُضاف بتركيز منخفض إلى الوسط التآكلي بهدف تقليل أو إيقاف معدل تآكل المعادن دون تعديل كبير في خصائص الوسط نفسه. تعتمد فعاليتها بشكل رئيسي على قدرتها على الامتزاز على سطح المعدن وتكوين طبقة واقية رقيقة تمنع التفاعل المباشر بين المعدن والوسط العدواني. ³²

تعمل المثبطات العضوية على كلا النوعين من التفاعلات:

التفاعلات الأنودية (أنود): تقلل من معدل أكسدة المعدن.

• التفاعلات الكاثودية (كاثود): تقلل من معدل اختزال الهيدروجين أو الأكسجين.

II-6-1-2 التركيب الكيميائي

تحتوي المثبطات العضوية غالبًا على ذرات وظيفية قادرة على تكوين روابط مع سطح المعدن، ومن أبرزها:

- النيتروجين (N): موجود في مجموعات أمينية، أزولات، أميدات.
- الأكسجين (O): موجود في مجموعات هيدروكسيلية، كربوكسيلية، أو إستيرية.
- الكبريت (S): موجود في ثيولات، ثيوكرباميد، ثيوكربوكسيلات.
- الحلقات العطرية والهيدروكربونات: تساعد على الامتزاز وتكوين طبقة متماسكة على السطح.

II-6-1-3 آلية العمل

تعمل المثبطات العضوية عبر:

1. الامتزاز الفيزيائي: (Physisorption)

- يشمل القوى الكهروستاتيكية بين الشحنات على سطح المعدن والجزيئات العضوية.

- عادةً ما يكون ضعيفاً وقابلًا للانفصال بسهولة مع تغير ظروف الوسط (مثل درجة الحرارة).

2. الامتزاز الكيميائي: (Chemisorption)

- يشمل تكوين روابط تساهمية أو تنسيقية بين الذرات الوظيفية في المثبط والمعدن.
- يكون أكثر ثباتاً وفعالية على المدى الطويل.

3. تكوين أغشية واقية:

- بعد الامتزاز، تشكل الجزيئات طبقة رقيقة تمنع التفاعل المباشر للأنودات والكاثودات، وبالتالي تقلل من سرعة التآكل.
- يمكن لهذه الأغشية أن تكون أحادية الجزيء (Monolayer) أو متعددة الجزيئات.

4-1-6-II أنواع المثبطات العضوية

- **مثبطات أنودية:** تقلل من تآكل المعدن عند الأنود عن طريق تكوين أكاسيد أو هيدروكسيدات واقية.
- **مثبطات كاثودية:** تمنع اختزال العامل المؤكسد على الكاثود.
- **مثبطات مختلطة:** تعمل على كلا النوعين من التفاعلات، وهي الأكثر استخداماً.

5-1-6-II أمثلة على المثبطات العضوية

- **الآزولات (Azoles):** مثل Benzotriazole، فعال للمعادن النبيلة مثل النحاس.
- **الأمينات والأميدات:** تستخدم في الفولاذ المقاوم للصدأ وفي المحاليل الحمضية.
- **القلويات العطرية والكبريتية:** تعمل بشكل ممتاز في الأوساط الحمضية المحتوية على أيونات كلوريد.

- المستخلصات النباتية: مثل المستخلصات الغنية بالفينولات والفلافونويدات، وهي مثبتات صديقة للبيئة وفعالة في الأوساط الحمضية.

6-1-6-11. المزايا والقيود

➤ المزايا:

- فعالة بتركيز منخفض.
- مناسبة للاستخدام في الأوساط الحمضية، مثل التخليل والتنظيف الكيميائي.
- بعض الأنواع صديقة للبيئة عند استخدامها كمستخلصات نباتية.

➤ القيود:

- الأداء يعتمد على طبيعة المعدن ودرجة حرارة الوسط.
 - بعض المثبطات العضوية التقليدية سامة أو ضارة بالبيئة.
 - قد تحتاج أغشية الامتزاز إلى وقت لتكوين طبقة كاملة وفعالة.
- يغطي الأسس النظرية لآلية عمل المثبطات العضوية والأنودية والكاثودية.

II-6-2/ المثبطات غير عضوية :

وتنقسم إلى قسمين:

II-6-2-1 المثبطات الانودية:

المثبطات الأنودية، والتي تُعرف أيضًا بـ "مثبطات التخميل (Passivating or Anodic Inhibitors)، هي مواد كيميائية تُضاف إلى الأوساط التآكلية بهدف حماية المعدن من عملية الأكسدة الأنودية. وتستند آلية عملها إلى تفاعلها المباشر مع المعدن أو نواتج التآكل الأولية، حيث تُكوّن طبقة رقيقة وملتصقة وغير قابلة للذوبان (Passive Film) على سطح المعدن. تعمل هذه الطبقة كحاجز واقٍ يمنع استمرار فقدان الإلكترونات من المعدن ويُبطئ عملية ذوبانه، كما تزيد مقاومة انتقال الشحنة على السطح، مما يؤدي إلى انخفاض معدل التآكل بشكل ملحوظ. ويكون التأثير الأنودي واضحًا بشكل خاص في المعادن القابلة للتخميل، مثل الحديد والفولاذ والنيكل، حيث يؤدي تفاعل المثبط إلى تكوين أكاسيد أو هيدروكسيدات مستقرة تعزز الحماية طويلة الأمد.

II-6-2-1-1 تأثير المثبطات الأنودية على منحنيات الاستقطاب (Tafel Plots).

عند دراسة منحنيات Tafel للمعدن في محلول عدواني قبل وبعد إضافة المثبط، يُلاحظ تأثير المثبطات الأنودية بوضوح من خلال:

1 إزاحة جهد التآكل: (Corrosion Potential Shift, E_{corr})

- يتحرك جهد التآكل نحو قيم أكثر إيجابية، أي نحو الأعلى على الرسم البياني، مما يدل على أن المعدن أصبح أكثر ميلًا للبقاء في الحالة الكاثودية.

2 انخفاض كثافة التيار: (Corrosion Current Density, I_{corr})

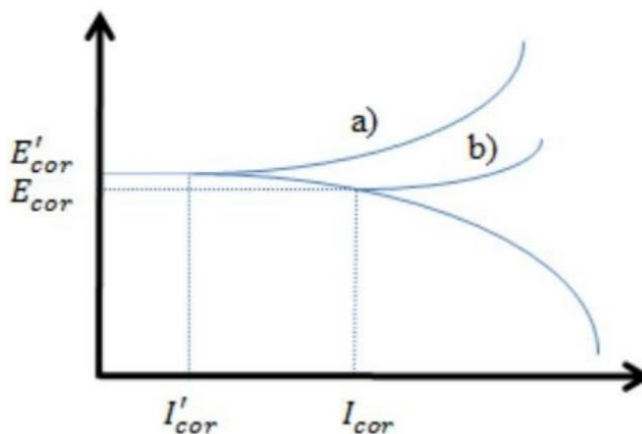
- يظهر انخفاض واضح في قيم التيار المصعدي داخل المنحنى، مما يشير مباشرة إلى تباطؤ معدل أكسدة المعدن وتراجع سرعة التآكل.

3 تكوين المنحنى الحاد عند مناطق الانحدار الأنودي:

- يعكس زيادة مقاومة التفاعل الأنودي نتيجة تكوين طبقة التخميل، وهو ما يُترجم إلى استقرار المعدن في وسط عدواني.

2-1-2-6-II مزايا المثبطات الأنودية

- تعزيز التخميل الذاتي للسطح المعدني.
- تقليل استهلاك المعدن في الأوساط الحمضية أو المالحة.
- إمكانية دمجها مع مثبطات كاثودية أو مختلطة لتوفير حماية شاملة.
- مناسبة للعمليات الصناعية مثل التخليل (Pickling) والتلميع الكيميائي.



الشكل (1-1): السلوك الكهروكيميائي للمعدن في وجود مثبط أنودي (a) مقابل بدون مثبط (b) 33

2-2-6-II المثبطات الكاثودية:

المثبطات الكاثودية (Cathodic Inhibitors) هي مواد كيميائية تُضاف إلى الأوساط التآكلية لتقليل معدل التفاعلات الكاثودية على سطح المعدن، والتي غالبًا تكون اختزال الأكسجين المذاب أو أيونات الهيدروجين. تعمل هذه المثبطات عبر منع وصول العوامل المؤكسدة إلى المواقع الكاثودية النشطة على السطح المعدني، أو عبر تفاعل أيون المثبط مباشرة في تلك المواقع، مما يؤدي إلى

تكوين مركبات غير قابلة للذوبان أو أغشية رقيقة متماسكة على السطح تعمل كحاجز يحجب التفاعل الكاثودي وبيطئ معدل التآكل الكلي. 34

1-2-2-6-II تأثير المثبطات الكاثودية على منحنيات الاستقطاب (Tafel Plots).

عند دراسة منحنيات Tafel للمعدن في المحلول قبل وبعد إضافة المثبط الكاثودي، يلاحظ تأثيرها المميز في:

1. انخفاض كثافة التيار المصعدي: (Corrosion Current Density, I_{corr})

- يظهر انخفاض واضح في قيم التيار في منطقة الاختزال، مما يدل على تباطؤ معدل التفاعل الكاثودي.

2. إزاحة جهد التآكل: (Corrosion Potential, E_{corr})

- يتحرك جهد التآكل نحو قيم أكثر سالبة، أي إلى اليسار على الرسم البياني، ما يشير إلى أن المعدن أصبح أقل عرضة للأكسدة.

3. تغير انحدار المنحنى في المنطقة الكاثودية:

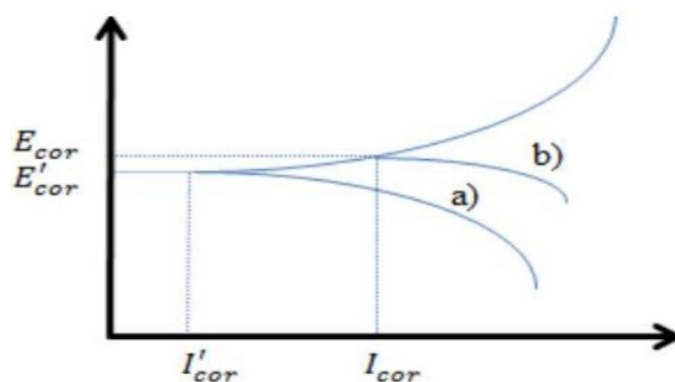
- يعكس زيادة مقاومة سطح المعدن ضد التفاعل الكاثودي، بسبب تكوين طبقة ممتصة أو راسب غير قابل للذوبان.

الشكل () يوضح مقارنة بين منحنيات الاستقطاب للمحلول مع وجود المثبط الكاثودي ومحلول التحكم الخالي من المثبط، حيث يظهر انخفاض التيار وإزاحة الكمون نحو قيم أكثر سالبة.

1-2-2-6-II مزايا المثبطات الكاثودية

- تثبيط اختزال الأكسجين أو أيونات الهيدروجين في البيئات المائية والحمضية.
- يمكن دمجها مع المثبطات الأنودية أو المختلطة لتوفير حماية شاملة.

- فعالة في خطوط الأنابيب، خزانات التخزين، والمنشآت البحرية حيث يمكن التحكم بسهولة في تركيزها.
- تعمل على تحسين استقرار الطلاءات الواقية عند دمجها مع أغشية عضوية أو غير عضوية.



الشكل (2-1): السلوك الكهروكيميائي للمعدن في وجود مثبت كاثوديك (a) مقابل بدون مثبت (b) 33

3-2-6-II المثبطات النباتية :

تُعتبر (Plant Extracts / Green Corrosion Inhibitors) أحد أهم الفروع الحديثة في الكيمياء الخضراء وحماية المواد من التآكل. وبما أن المثبطات الكيميائية التقليدية (مثل الكرومات والفوسفات وبعض المركبات المصنعة) غالباً ما تكون سامة، مكلفة، وضارة بالبيئة، فقد اتجه البحث العلمي بشكل مكثف نحو المستخلصات الطبيعية كبديل آمن وفعال.

آلية العمل (Mechanism of Inhibition)

تعمل المثبطات النباتية بشكل أساسي عن طريق الامتزاز (Adsorption) على سطح المعدن، حيث تقوم الجزيئات العضوية الموجودة في المستخلص بطرد جزيئات الماء المستقطبة من على

السطح والحلول مكانها، مشكلةً طبقة واقية عازلة (Monolayer) تحجب الوسط الحمضي أو الأكال عن المعدن.

ينقسم هذا الامتزاز إلى نوعين رئيسيين:

الامتزاز الفيزيائي (Physisorption): يحدث نتيجة التجاذب الإلكترونيستاتيكي بين الجزيئات النباتية المشحونة و سطح المعدن. وهو امتزاز ضعيف نسبياً ويتأثر بارتفاع الحرارة.

الامتزاز الكيميائي (Chemisorption): يحدث عندما تقوم جزيئات المستخلص (عبر الذرات المانحة مثل N, O أو السحابة الإلكترونية π للحلقات العطرية) بمشاركة إلكتروناتها مع المدارات الفارغة للمعدن (مثل حديد الـ **d-orbitals**)، لتكوين روابط تنسيقية قوية وثابتة.

7-II شروط المثبطات:

- القدرة على الالتصاق بسطح الحديد: بحيث يشكل المثبط طبقة واقية تعزل الحديد عن الوسط المتآكل
- الاستقرار الكيميائي في الوسط: يجب ان يبقى المثبط ثابتاً ولا يتحلل في الوسط الحمضي او المائي اثناء التجربة
- الفعالية في تقليل سرعة التآكل: أي يساهم في خفض معدل دو بان الحديد وتقليل فقدان الكتلة
- ان يكون اقتصادياً وغير سام: يفضل ان يكون منخفض التكلفة وامناً على الانسان والبيئة

جدول (2) طرق حساب سرعة التآكل

العيوب	المميزات	طريقة الحساب	المبدأ	طريقة القياس
تحتاج وقتاً طويلاً، ودقتها تتأثر بتنظيف العينة	بسيطة، قليلة التكلفة، سهلة التطبيق	$V_{corr} = \Delta m / (S \times t)$	تعتمد على قياس الفرق بين كتلة العينة قبل وبعد التآكل	طريقة فقدان الكتلة
محدودة بالأوساط التي تنتج غازاً	سريعة، تسمح بمتابعة التآكل آنياً	يتم حساب سرعة التآكل من حجم الغاز المتحرر بالنسبة للزمن	تعتمد على قياس حجم الغاز المتحرر أثناء التآكل	الطريقة الحجمية
تحتاج أجهزة متخصصة وخبرة في التحليل	دقيقة وسريعة وتعطي نتائج فورية	تعتمد على قياسات الاستقطاب ومنحنيات تافل	تعتمد على دراسة العلاقة بين الجهد والتيار الكهربائي	الطرق الكهروكيميائية

8-ii منحنيات بوربي :

كثير من تفاعلات الأكسدة والإرجاع - خاصة تلك التي يتكون فيها أكسيد معدني - يعتمد كمونها على قيمة pH المحلول.

مجموع المنحنيات لعنصر ما والتي تمثل تغيرات الكمون بدلالة pH المحلول وترسم على نفس المعلم تدعى "منحنيات بوربي".

لرسم منحنيات بوربي لمعدن ما، نقوم بدراسة كل التوازنات التي يمكن أن توجد بين الأصناف الكيميائية المختلفة لهذا المعدن، وفي درجات أكسدة مختلفة، وبحيث يمثل كل توازن بمعادلة، ثم ترسم على المعلم (E-pH)، حيث المستقيمات الناتجة تقسم المعلم السابق إلى مناطق مختلفة يمثل كل منها مجال غالبية صنف معين منحل أو مجال استقرار صنف آخر.

9-ii مخطط Pourbaix :

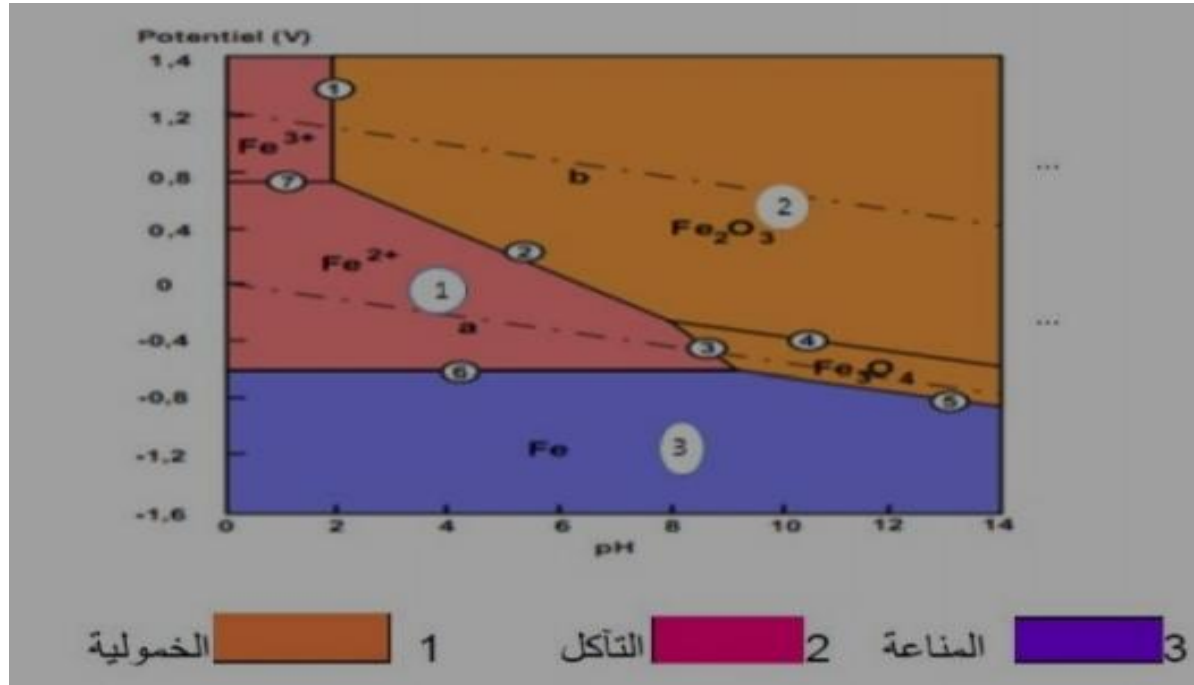
هو مخطط يربط بين إمكانية حدوث التآكل بـ pH الوسط الأكال والفرق في الجهد بين المعدن وأيوناته الموجودة في الوسط، يهتم هذا المخطط بالاتزان الترموديناميكية وليس بما يحدث بالفعل. وعلى الرغم من ذلك فإن مخطط Pourbaix يمكن أن يعطينا تصور لما يحدث بين المعدن والوسط الأكال مما يعطي فكرة عن كيفية حدوث التآكل وكيف يمكن الحد منه أو تجنبه وذلك بمعرفة كل من 36-37

منطقة التآكل: حيث ينحل المعدن في الوسط الأكال على شكل شوارد.

منطقة الخمولية: حيث تتكون طبقة من الأكسيد والهيدروكسيد تحمي المعدن من التآكل.

منطقة المناعة: حيث لا يحدث أي تفاعل بين المعدن والوسط المحيط.

الشكل (20) يمثل منحنى Pourbaix لمعدن الحديد عند درجة حرارة 25°C.



الشكل (7) منحنى Pourbaix لمعدن الحديد ³⁵

III الفصل الثالث: الجانب العملي

1-III المقدمة :

في هذا الفصل قمنا بدراسة تأثير الزمن ودرجة الحرارة على سرعة تآكل الفولاذ XC70 في وسط حمضي (HCL)، وذلك عند درجات حرارة 35°C - 40°C - 45°C خلال مدة زمنية قدرها 15 دقيقة. كما تم تتبع تغير سرعة التآكل مع مرور الزمن باستعمال المعايرة الكيميائية بمحلول برمنغنات البوتاسيوم KMnO_4 .

إضافة إلى ذلك، قمنا بدراسة فعالية مستخلص قشور الفول السوداني كمثبط للتآكل، من خلال تقييم قدرته على التقليل من سرعة تآكل الفولاذ XC70 في الوسط الحمضي.

2-III الأدوات و المواد:

1-2-III الأجهزة المستعملة:

- جهاز الصقل الميكانيكي
- الميزان الإلكتروني ذو حساسية 0.0001.....
- قدم قنوية
- المبخر الدوار
- جهاز Reflux

2-2-III الأدوات المستعملة:

- الورق الكاشط (2500.1200.800.600.400)

➤ بياشر (100ml . 200ml)

➤ دورق (1000ml)

➤ قمع

➤ ورق الترشيح

III-2-3 المواد المستعملة:

- الميثانول
- الاسيتون
- الما المقطر
- حمض الكلور
- برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$
- قشور الفول السوداني

III-3 المعدن المدروس

المادة المدروسة عبارة قطع فولاذ **xc70** حيث اخذت العينة من انبوبة التي تستعمل لنقل البترول منطقة الإنتاج و التكرير حوض بركاوي ,والتي تتكون من العناصر المتمثلة في الجدول التالي :

الجدول 3 النسب المئوية للعناصر المكونة للفولاذ xc70

العنصر	الكربون (c)	المنغنيز (Mn)	السيليسيوم (Si)	الفوسفور (P)	الكبريت (S)	الحديد (Fe)
نسبة	0.85%	0.80%	0.35%	0.025%	0.025%	97%

1-3-III تحضير العينة

لتحضير العينة نمر عبر المراحل التالية

- قطع العينات على البارد حسب الشكل المختار
- صقل العينة بالة الصقل تحت تدفق الماء على ورق الكشط تحت الأرقام التالية-400-600

800-1200-2500

	
الشكل (4-1) : صورة لتحضير العينة على جهاز الصقل	الشكل (3-1) : صورة لعينة الفولاذ بعد الصقل

4-III دراسة تأثير الزمن ودرجة الحرارة على سرعة تاكل الفولاذ بطريقة المعايرة

1-4-III تأثير الزمن على الفولاذ:

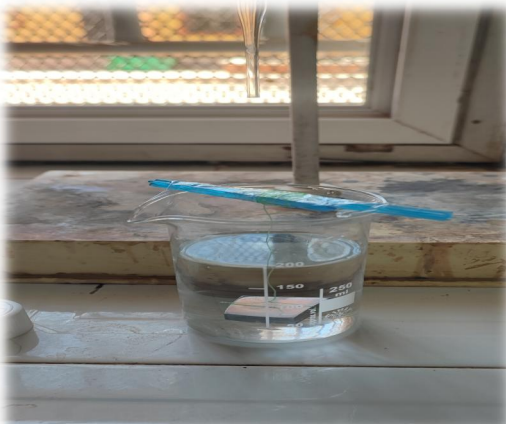
تمت دراسة سرعة تاكل الفولاذ في الوسط الحمضي HCL عبر الزمن وذلك بمعايير الوسط بواسطة الكاشف برمغنات البوتاسيوم $KMnO_4$

2-4-III تحضير محلول المعاير $kMnO_4$

تم أخذ حجم مقداره 10ml من محلول برمغنات البوتاسيوم بتركيز 0.02M، ثم وُضع في بيشر وأضيف إليه الماء المقطر تدريجيًا حتى الوصول إلى حجم نهائي قدره 200ml، وذلك للحصول على محلول مخفف يُستخدم في عملية المعايرة.

3-4-III بروتوكول التجربة

- نغمر عينة الفولاذ في محلول حمض كلور الماء HCL
- خلال التجربة، نسحب عينة حجمها 5ml من الوسط التفاعلي كل خمس دقائق
- أجريت المعايرة باستعمال محلول $KMnO_4$ المخفف إلى غاية ظهور لون وردي فاتح ثابت، والذي يمثل نقطة التكافؤ. واستمرت التجربة لمدة 55 دقيقة مع تسجيل قيم المعايرة عند كل فترة زمنية.

	
الشكل (1-6): صورة لمعايرة الوسط	الشكل (1-5): صورة للفلاد في الوسط الحمضي

4-4-III تحديد سرعة التآكل بطريقة المعايرة

نحسب السرعة بالعلاقة التالية :

$$V_{\text{cor}} = \Delta m / (S \times t)$$

حيث:

Δm : فرق الكتلة

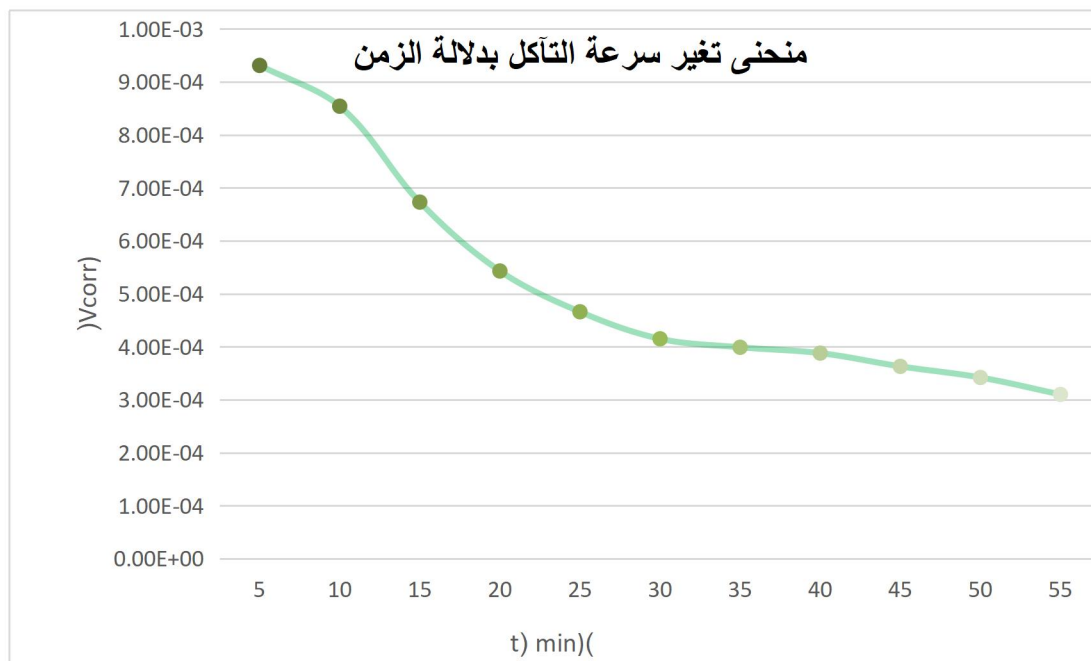
S : المساحة الكلية للعينة

t : زمن الغمس

جدول 4 نتائج قياس سرعة التآكل وحجم المستهلك تبعا للزمن

سرعة التآكل Vcorr	حجم (KMnO4) mL	الزمن (دقيقة)
9.31×10^{-4}	0.6	5
8.54×10^{-4}	1.1	10
6.73×10^{-4}	1.3	15
5.43×10^{-4}	1.4	20
4.66×10^{-4}	1.5	25
4.15×10^{-4}	1.6	30
3.99×10^{-4}	1.8	35
3.88×10^{-4}	2	40
3.63×10^{-4}	2.1	45
3.42×10^{-4}	2.2	50
3.10×10^{-4}	2.2	55

لتوضيح النتائج المتحصل عليها في الجدول نقوم برسم منحنى تغير سرعة التآكل بدلالة الزمن في وسط HCL كما هو موضح في الشكل



من خلال المنحنى نلاحظ أن سرعة التآكل تتناقص تدريجياً مع الزمن بسبب تشكل طبقة من نواتج التآكل على سطح الفولاذ، مما يبطئ استمرار التفاعل.

5-4-III تأثير درجة الحرارة

تمت دراسة سرعة تآكل الفولاذ في الوسط الحمضي HCl وذلك بتغيير درجات الحرارة وبمعايير الوسط بواسطة الكاشف برمغنات البوتاسيوم KMnO4 بعد 15 دقيقة

6-4-III بروتوكول التجربة

- تحضير عدة محاليل من حمض كلور الماء HCl بنفس التركيز والحجم.
- ضبط درجات حرارة التجربة عند: 35°C، 40°C، 45°C، 50°C و 60°C باستعمال حمام مائي حراري

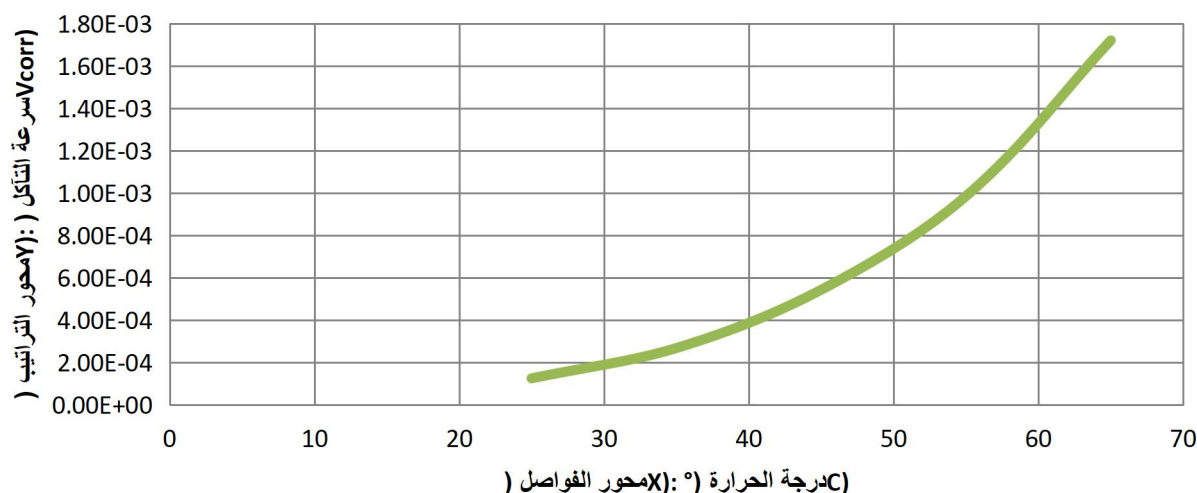
- تنظيف وتجهيز عينات الفولاذ XC70 قبل غمرها في الوسط الحمضي ومن ثم غمر كل عينة في المحلول الحمضي عند درجة الحرارة المحددة
- ترك العينات لمدة 15 دقيقة في كل وسط تفاعلي للسماح بحدوث التآكل بعد انقضاء الزمن المحدد، أخذ 5 mL من كل محلول تفاعلي
- معايرة كل عينة مأخوذة باستعمال محلول برمنغنات البوتاسيوم KMnO_4 لتحديد كمية أيونات الحديد الثنائي Fe^{2+} الناتجة عن تآكل الفولاذ ومن ثم تسجيل حجم محلول KMnO_4 المستهلك أثناء كل عملية معايرة

جدول 5 تغيرات حجم KMnO_4 وسرعة تآكل الفولاذ بدلالة درجة الحرارة في وسط hcl

سرعة التآكل بعد الضرب $(M \times 5/2) \times$	حجم KMnO_4 (mL)	درجة الحرارة (C°)
5.59×10^{-6}	0.6	35
7.44×10^{-6}	0.8	40
9.77×10^{-6}	1.05	45
1.21×10^{-5}	1.3	50
1.68×10^{-5}	1.8	60

لتوضيح النتائج المتحصل عليها في الجدول نقوم برسم منحنى تغير سرعة التآكل بدلالة الزمن في وسط HCL كما هو موضح في الشكل

منحنى تغير سرعة التآكل بدلالة درجة الحرارة



من خلال المنحنى نلاحظ ان سرعة التآكل تزداد بارتفاع درجة الحرارة. حيث تؤدي زيادة الحرارة الى تسريع التفاعلات الكهروكيميائية في الوسط الحمضي hcl وبالتالي زيادة معدل تآكل الفولاذ

5-III دراسة الفاعلية التثبيطية لمستخلص قشور الفول السوداني بالطريقة الالكترو كيميائية

1-5-III أساس اختيار المثبط

تم استعمال قشور الفول السوداني كمثبط طبيعي للتآكل نظراً لاحتوائها على عدة مركبات عضوية فعالة مثل البوليفينولات، الفلافونويدات، التانينات، والمركبات المحتوية على الأكسجين والنيتروجين، والتي تمتلك القدرة على الامتزاز فوق سطح الفولاذ وتشكيل طبقة واقية تقلل من سرعة التآكل في الوسط الحمضي. كما تتميز قشور الفول السوداني بأنها مادة طبيعية، منخفضة التكلفة، ومتوفرة بكثرة، إضافة إلى كونها صديقة للبيئة مقارنة بالمثبطات الكيميائية التقليدية. وقد تم الحصول على قشور الفول السوداني من الأسواق المحلية،

2-5-III تحضير المستخلص:

لتحضير المادة النباتية واستخلاص المركبات الفعالة في إطار هذه الدراسة، تم اعتماد قشور الفول السوداني كمادة أولية لاستخلاص المركبات الحيوية. في المرحلة الأولى، خضعت القشور لعملية غسل دقيقة باستخدام الماء المقطر بهدف إزالة الشوائب والمواد العالقة،

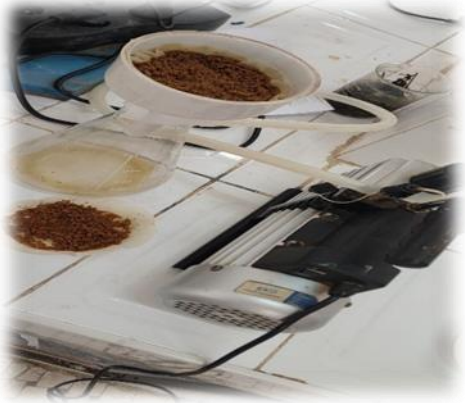
ثم تُركت لتجف جزئياً في الهواء عند درجة حرارة الغرفة. بعد ذلك، أُجريت عملية تجفيف حراري داخل فرن مضبوط عند درجة حرارة 110°C لمدة ثلاث (03) ساعات، وذلك لضمان التخلص التام من الرطوبة المتبقية، مما يساهم في تحسين مردودية الاستخلاص. عقب التجفيف، تُركت القشور لتبرد تدريجياً في درجة حرارة الغرفة لتفادي تكاثف الرطوبة. كما هو موضح في الشكلين

	
الشكل (1-8): صورة لتجفيف القشور	الشكل (1-7): صورة لتنظيف قشور الفول السوداني

تم بعدها طحن القشور الجافة باستخدام مطحنة كهربائية للحصول على مسحوق ناعم ومتجانس، مما يزيد من مساحة السطح المعرضة لعملية الاستخلاص. تم وزن كمية مقدارها 50 غ من هذا المسحوق بدقة باستعمال ميزان تحليلي

	
الشكل (10-1): صورة لطحن القشور	الشكل (9-1): صورة لوزن مسحوق القشور

اعتمدت عملية الاستخلاص على تقنية الارتجاع (Reflux) ، حيث وُضع المسحوق النباتي داخل دورق كروي، ثم أضيف إليه مذيب مكّون من مزيج ميثانول/ماء بنسبة (20:80) تم تركيب جهاز الارتجاع وتشغيله تحت شروط حرارية مناسبة تسمح باستخلاص المركبات القابلة للذوبان في هذا المزيج المذيب. عند انتهاء عملية الاستخلاص، تم الحصول على مزيج غير متجانس يحتوي على الطور الصلب (بقايا القشور) والطور السائل (المستخلص). تمت عملية الفصل بواسطة الترشيح باستخدام ورق ترشيح مناسب، مدعم بمضخة تفريغ لتسريع العملية وتحسين كفاءتها.

	
الشكل (12-1): صورة لعملية الترشيح	الشكل (11-1): صورة لتقنية الارتجاع

(Reflux)

تم بعد ذلك تركيز المستخلص السائل عن طريق إزالة المذيب باستخدام المبخر الدوار (Rotary evaporator) عند درجة حرارة 40°C وهي درجة حرارة منخفضة نسبيًا تهدف إلى الحفاظ على استقرار المركبات الحساسة للحرارة. لأغراض حساب المردود، تم أولاً وزن الدورق الفارغ بدقة، ثم أضيف إليه المستخلص بعد التبخير، وأعيد وزنه لتحديد الكتلة النهائية للمستخلص المركز. وأخيرًا، تم نقل المستخلص إلى قارورة زجاجية داكنة ومحكمة الإغلاق، ثم حفظه في ظروف مناسبة إلى حين إجراء التحاليل اللاحقة.



الشكل (14-1): صورة لطريقة إزالة المذيب باستخدام المبخر الدوار



الشكل (13-1): صورة الكتلة النهائية للمستخلص

III-5-3 حساب مردود الاستخلاص:

نحسب المردود بالعلاقة التالية:

$$R\% = (m_{ex} / m_{in}) \cdot 100$$

حيث:

m_{ex} : كتلة المستخلص بعد التبخير

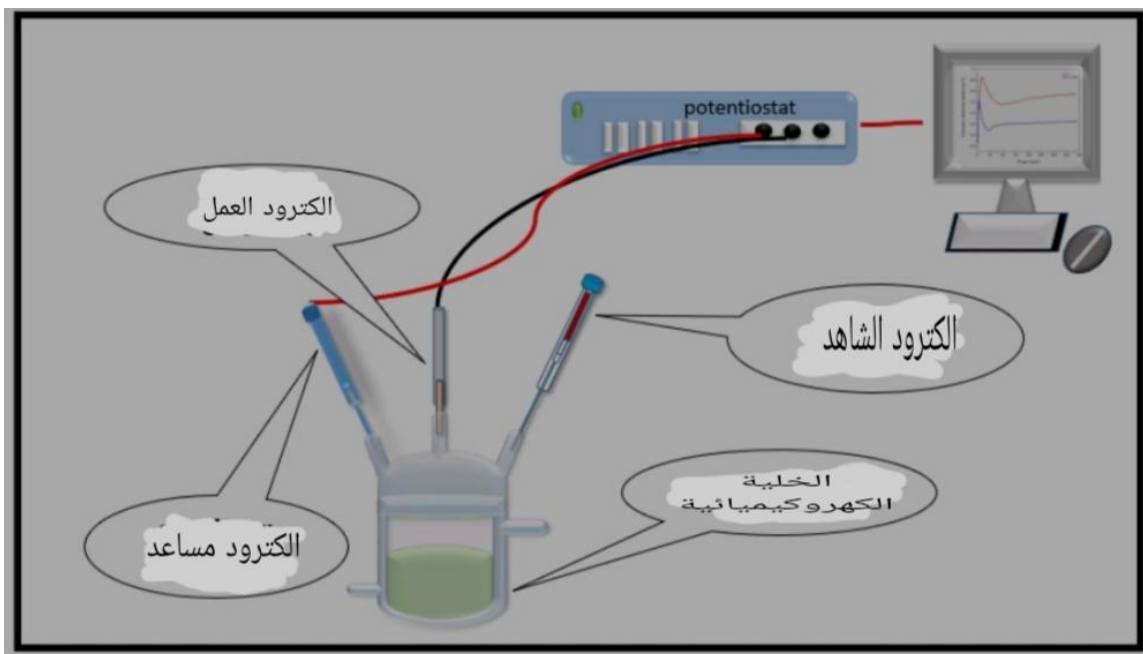
m_{in} : كتلة قشور الفول السوداني المستعملة في البداية

R: المردود

$$R\% = 7.34 \%$$

III-5-4 الطريقة الالكتروكيميائية

تم إجراء القياسات الكهروكيميائية باستعمال جهاز Potentiostat/Galvanostat من نوع PGZ301 حيث تم توصيله بخلية كهروكيميائية مكونة من ثلاثة أقطاب كهربائية تتمثل في: القطب المرجعي، القطب المساعد، وقطب العمل. استُعملت خلية أسطوانية الشكل من زجاج Pyrex بسعة 500 mL مزودة بغطاء يحتوي على عدة فتحات تسمح بإدخال الأقطاب وإضافة مختلف الملحقات الضرورية أثناء التجربة مثل مدخل الأزوت وغيره.



الشكل (1-15): مخطط تركيب الخلية الالكتروكيميائية

5-5-III القطب المساعد

يُعد القطب المساعد من العناصر الأساسية في الخلية الكهروكيميائية، حيث تتمثل وظيفته في ضمان مرور التيار الكهربائي داخل الوسط المدروس أثناء إجراء القياسات الكهروكيميائية. استُعمل في هذه الدراسة قطب مصنوع من البلاتين نظراً لتميزه بخاصية الخمول الكيميائي ومقاومته العالية للتآكل، مما يجعله لا يشارك في التفاعلات الحاصلة داخل المحلول. بلغت مساحة سطح القطب المساعد حوالي 1cm^2 وقد تم تثبيته داخل الخلية بطريقة تسمح بتوزيع التيار بشكل منتظم أثناء التجربة.

6-5-III القطب المرجعي

استُخدم قطب الكالومل المشبع (SCE) كقطب مرجعي في هذه الدراسة، وذلك لتميزه بثبات جهده الكهربائي واستقراره خلال القياسات الكهروكيميائية. يحتوي هذا القطب على محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم (KCl) ويُستعمل كمرجع ثابت لقياس جهود الأقطاب الأخرى داخل الخلية. كما

يسمح بالحصول على قيم دقيقة لجهد التآكل ومعلومات الاستقطاب المختلفة دون أن يتأثر بالتغيرات الحاصلة داخل الوسط التفاعلي.

7-5-III قطب العمل

يمثل قطب العمل العينة المعدنية المراد دراسة سلوكها تجاه التآكل، حيث استعمل في هذه التجربة فولاذ من نوع **XC70** بعد تحضيره ميكانيكياً وتنظيفه جيداً للحصول على سطح متجانس وخالي من الشوائب. تم تثبيت العينة على حامل بلاستيكي مع ترك مساحة فعالة تقدر بـ 1cm^2 فقط معرضة للمحلول المدروس، وذلك لضمان دقة القياسات وإمكانية مقارنة النتائج تحت مختلف الشروط التجريبية. ويُعتبر قطب العمل العنصر الرئيسي الذي تتم عند سطحه تفاعلات الأكسدة والاختزال أثناء التجربة.

8-5-III طريقة العمل

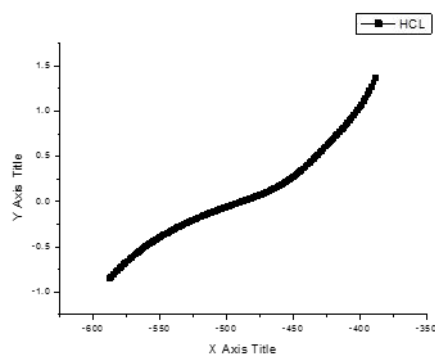
قبل البدء في التجربة، تم تحضير المحاليل المختلفة وتجهيز العينة المعدنية ميكانيكياً وتنظيفها جيداً للحصول على سطح متجانس وخالي من الشوائب. بعد ذلك تم إدخال الأقطاب داخل الخلية الكهروكيميائية وربطها بالجهاز، ثم ضبط مختلف شروط القياس مثل سرعة المسح ومجال الاستقطاب بالاعتماد على عدة تجارب أولية وبعض الدراسات السابقة في هذا المجال. عند الانتهاء من ضبط الشروط التجريبية، يُشغّل الجهاز مباشرة للحصول على منحنيات الاستقطاب الكهروكيميائي ومنحنيات **Tafel**، والتي تسمح بدراسة سلوك التآكل وتحديد أهم المعلومات الكهروكيميائية المتعلقة به. بحيث يعطي **Tafel** عدة حسابات كهربائية مهمة وهي

- جهد التآكل **Ecorr** عند تساوي التيار مع الصفر.
- كثافة تيار التآكل **Icorr**.
- مقاومة الاستقطاب **Rp**
- ميول فرعي الأنود والكاثود لمنحنى **Tafel**.
- سرعة التآكل.

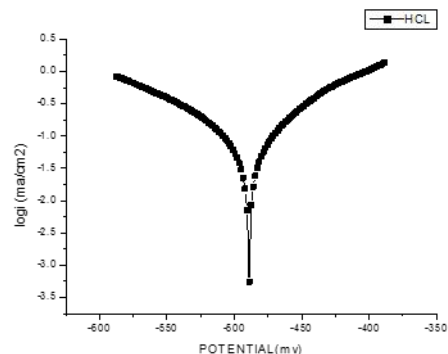
- معامل الارتباط **Coef** الذي تتراوح قيمته بين الصفر والواحد، والذي يعبر عن دقة التوافق بين النتائج التجريبية والمنحنى النظري.

الدراسة الكهروكيميائية

دراسة سرعة التآكل



شكل (17-1): منحنى الاستقطاب في غياب المثبط



شكل (16-1): منحنى Tafel في غياب المثبط

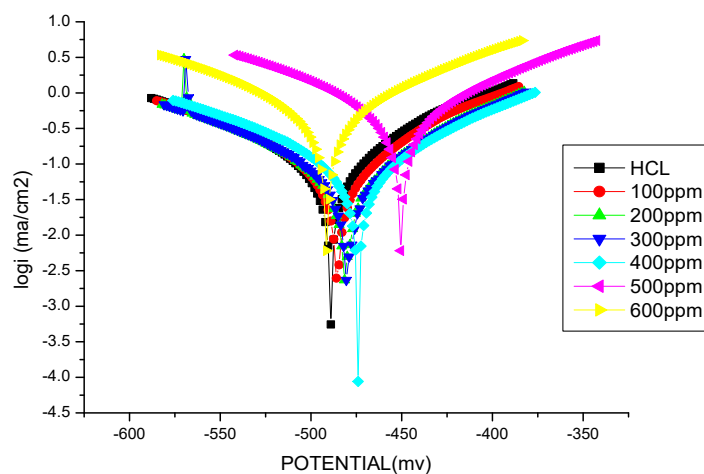
Results	
E(i=0) :	-493.7 mV
Rp :	183.21
i corr. :	0.1626
Ba :	108.7 mV
Bc :	-134.6 mV
Coef. :	1.0000
Corrosion:	1.902 mm/Y

المقادير الالكتروكيميائية لتأثير HCL على الفولاذ XC70

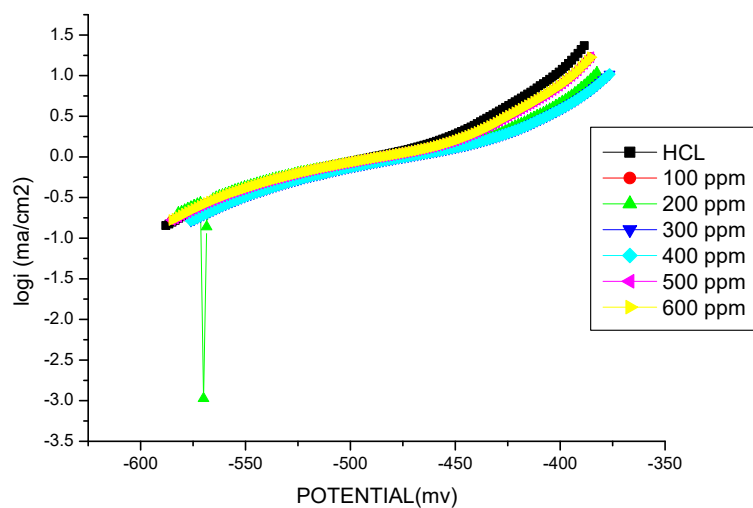
دراسة تأثير المثبط على سرعة تآكل الفولاذ المدروس في الوسط HCL (0.5M)

منحنيات Tafel

يمثل الشكل أدناه منحنيات الاستقطاب الكهروكيميائي (فروع **Tafel** الأنودية والكاثودية) لفولاذ **XC70** في وسط حمضي (HCL) في غياب وفي وجود مستخلص قشور الفول السوداني بتركيزات مختلفة:



الشكل (18-1): منحنيات Tafel للفولاذ XC70 في وسط HCL عند تركيزات مختلفة من المثبط.



الشكل (19-1): منحنيات الاستقطاب للفولاذ XC70 في وسط HCL عند تركيزات مختلفة من المثبط.

جدول 6 المقادير الكهروكيميائية لتأثير المثبط على الفولاذ xc70

PPm (mv)	Tafel data				
	-Ecorr (mV/SCE)	icorr ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	$-\beta_c$ (mV dec $^{-1}$)	β_a (mV dec $^{-1}$)	η_{Tafel} (%)
0	493.7	162.6	134.6	108.7	-
100	489.9	95.1	105.9	83.8	41.51
200	485.2	87.4	95.5	91.2	46.24
300	481.1	72.40	99.6	87.0	55.47
400	478.5	71.7	85.7	79.0	55.90
500	452.7	60.67	120.9	111.9	62.73
600	490.6	53.0	78.5	72.0	67.40

تحليل وتفسير:

- تُظهر منحنيات Tafel أن فولاذ XC70 يتعرض لتآكل مرتفع في وسط HCl عند غياب المثبط، ويتضح ذلك من ارتفاع كثافة تيار التآكل.
- عند إضافة المثبط النباتي، تنخفض كثافة تيار التآكل تدريجيًا، مما يدل على انخفاض معدل التآكل وتحسن مقاومة المعدن.
- يعود هذا الانخفاض إلى امتزاز جزيئات المثبط على سطح الفولاذ، حيث تُشكل طبقة واقية تعزل المعدن عن الوسط الحمضي.

- كلما زاد تركيز المثبط، ازدادت تغطية سطح المعدن بطبقة الحماية، وبالتالي ترتفع كفاءة التثبيط.
- التغير الملحوظ في الفرعين الأنودي والكاثودي يشير إلى أن المثبط يؤثر على تفاعلات أكسدة الحديد واختزال الهيدروجين معاً، لذلك يُصنف كمثبط مختلط.
- الانزياح البسيط في جهد التآكل **Ecorr** يدل على أن المثبط لا يغير طبيعة آلية التآكل، بل يبطئ سرعة التفاعلات الكهروكيميائية فقط.
- عند التركيزات العالية خاصة 500 و 600 ppm تصبح المنحنيات أكثر انزياحاً نحو قيم تيار أقل، ما يؤكد تكوّن غشاء واقٍ أكثر استقراراً وكثافة.
- تشير النتائج إلى أن فعالية المثبط تعتمد مباشرة على التركيز، حيث تتحسن الحماية بزيادة كمية الجزيئات الممتزة على سطح لفولاذ.

الخلاصة

خلاصة عامة:

هذا العمل يتمثل في دراسة الفاعلية التنشيطية للمركب **Arachis hypogaea** على تآكل الفولاذ

xc70 في الوسط الحمضي **0.5M**

- طريقة الاستخلاص: تم الاستخلاص بتقنية الارتجاع الكيميائي (Reflux) باستخدام مذيب (ميثانول/ماء بنسبة 20:80)، ثم تركيزه بـ المبخر الدوار (Rotary Evaporator) عند درجة حرارة 40 لحماية المركبات الحساسة، وسجل المردود نسبة 7.34%.
- الدراسة الكيميائية (بدلالة الزمن والحرارة): سرعة التآكل تتناقص مع الزمن بسبب تشكل طبقة واقية على سطح المعدن.
- سرعة التآكل تزداد طردياً مع ارتفاع درجة الحرارة (بين 35 و 60) نتيجة تسارع التفاعلات.
- الدراسة الكهروكيميائية (منحنيات Tafel): أدت إضافة المستخلص إلى انخفاض تيار التآكل (Icorr) تدريجياً من 162 إلى 53 عند التركيز المثالي.
- كفاءة التنشيط: تزداد الكفاءة طردياً مع زيادة تركيز المستخلص، حيث بلغت ذروتها 67.40 % عند تركيز 600ppm نتيجة لزيادة تغطية السطح المعدني.
- صنف وآلية التنشيط: يُصنف المستخلص كمثبط مختلط التأثير (Mixed-type) لأنه يكبح تفاعلات الأنود والكاثود معاً دون تغيير آلية التفاعل الأساسية.
- تفسير الفعالية: يعود الأداء العالي إلى امتزاز المركبات الفعالة (البوليفينولات، الفلافونويدات، والتانينات) على سطح الفولاذ عبر ذرات الأكسجين والروابط غير المشبعة، مما يشكل غشاءً عازلاً يحميه من الوسط الحمضي.
- أثبتت الدراسة نجاح مستخلص قشور الفول السوداني كبديل طبيعي، اقتصادي، وفعال للمثبطات الكيميائية السامة.

1- *Corrosion Engineering*

Fontana, M. G. (1986). *Corrosion Engineering (3rd ed.)*. McGraw-Hill.

2- *Principles and Prevention of Corrosion*

Jones, D. A. (1996). *Principles and Prevention of Corrosion*. Prentice Hall.

3-Uhlig's Corrosion Handbook Revie, R. W. (Ed.). (2011). Uhlig's

Corrosion Handbook, 3rd Edition.

4-Ahmad, Z. (2006). Principles of corrosion engineering and corrosion

.control.Butterworth-Heinemann

5- Bardal, E. (2004). Corrosion and protection. Springer Science &

Business Media.

8- Testronix Instruments. (n.d.). What is corrosion of metals? Types, causes, examples, and preventions. Retrieved February 4, 2026, from

<https://www.testronixinstruments.com/blog/corrosion-of-metals>

12- Arab Academy for Civil Engineering. (n.d.). Corrosion: Its causes and

التآكل damages. Retrieved January 28, 2026, from <https://asecbim.com/>

مسبباته وأضراره

- 15- Roberge, P. R. (2019). Corrosion engineering: Principles and practice (2nd ed.). McGraw-Hill Education.
- 17- ASM Handbook Volume 13A: Corrosion ASM International. (2003). ASM handbook: Volume 13A: Corrosion—Fundamentals, testing, and protection. ASM International
- 18-Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering Kelly, R. G., Scully, J. R., Shoesmith, D. W., & Buchheit, R. G. (2003). Electrochemical techniques in corrosion science and engineering. Marcel Dekker.
- 19-Corrosion and Corrosion Control Revie, R. W., & Uhlig, H. H. (2008). Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering (4th ed.). John Wiley & Sons.
- 20- Principles and Prevention of Corrosion Jones, D. A. (1996). Principles and Prevention of Corrosion (2nd ed.). Prentice Hall.
- 21- Peabody, A. W. (2001). Peabody's control of pipeline corrosion (2nd ed.). NACE International.
- 22- Baeckmann, W. V., Schwenk, W., & Prinz, W. (1997). Handbook of cathodic corrosion protection (3rd ed.). Gulf Professional Publishing
- 23-American Galvanizers Association (AGA). (2020). Galvanized Steel: Barrier and Cathodic Protection. Centennial, CO.
- 24-Zhang, X. G. (1996). Corrosion and Electrochemistry of Zinc. Plenum Press, New York, pp. 210-215.

25- Corrosion Control Through Organic Coatings

Floyd, F. L. (1987). Corrosion control through organic coatings. CRC Press

26-Raja, P. B., & Sethuraman, M. G. (2008). Natural products as corrosion inhibitors for metals in corrosive media — A review. Materials Letters, 62(1 Frontier), 113-116.

27- Sastri, V. S. (2011). Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice. John Wiley & Sons.

28-Sastri, V. S. (1998). Corrosion Inhibitors: Principles and Applications. John Wiley & Sons.

29- université Badji «these de doctorat «s deux milieu acides «ordinaires da Mokhtar 2019 Annaba

30- Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amones «Srisuwan Nakarin grasses et de sébcate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au thèse de doctorat institut national polytechnique Toulouse 2008

31- Sara Chakri comprehension des mecanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique these de doctorat Université Pierre et Marie Curie Paris 2015

33- A.Kadhim et al A mini review on corrosion inhibitors and mechanism types of mild steel inhibition in an acidic environment Int. J. Corros. Scale Inhib. 2021.10.3 NO 861-884

34- Camila G. Dariva and Alexandre F. Galio Corrosion Inhibitors Publisher Mechanisms and Applications Publisher : InTech 2014

المراجع بالعربية

- 6- عادل عبده الزهراء رش السعدي جامعة القادسية. دراسة منحنيات الاستقطاب للصاب الكربوني (X65-Steel) في الوسط الحمضي العراق مذكرة ماجستير
- 7- د. قحطان خلف الخزرجي محمد. (8911). التآكل وأسبابه وأنواعه وطرق الحماية منه (ص. 78، 83). مديرية الدار للكتابة والطباعة والنشر، جامعة الموصل.
- 9- خالد عثمان شرف، دراسة سلوك تآكل الفولاذ الكربوني في الأوساط المائية، مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسية، المجلد 28، العدد 2112، 11.
- 10- غياية زينب، المساهمة في تحضير بعض مشتقات 4-اريل-2، 1-ثنائي ثيول-0-ثيون 4-أريل-1، ثنائي ثيول-0-ون، ودراسة فعالية تثبيطها لتآكل الفولاذ الكربوني X52 في وسط حامضي وماء صناعي، مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2014
- 11- رشيد الخولي، حماية معدات التحميص لآبار النفطية من التآكل، على الموقع <https://sites.google.com/site/peetroly>
- 13- شحاتة، مصطفى محمد. (2020). كيمياء التآكل والتحكم فيه في المنشآت الصناعية. (هذا المرجع ممتاز جداً لتوثيق "التأثير السلبي" كالتسربات وتلف الأنابيب والخسائر الاقتصادية).
- 14- الخولي، رشيد. (n.d). حماية معدات التحميص لآبار النفطية من التآكل. Retrieved February 4, 2026, from <https://sites.google.com/site/peetrol>
- 16- قطاش، رهن. (2015). دراسة تآكل أهم المعادن المستخدمة في الصناعات الكيميائية العضوية (مذكرة ماجستير). جامعة حلب، الجمهورية العربية السورية.
- 32- التجاني يحي نموسة، دراسة الأثر التثبيطي لنباتات *Pulicaria crispa* *Tamarix gallica* *Zygophyllum album* لفولاذ كربوني X52 في وسط حامضي H_2SO_4

- 35- حبي، م. (2011). دراسة تأثير درجة الحرارة على فاعلية تثبيط أملاح مركبات DITHIOLETHIONES لتآكل الفولاذ XC52 في وسط حمضي HCl(M)
- 36- بكوشة، ع. (2008). دراسة فاعلية لتثبيط لبعض المركبات العضوية الكبريتية والازوتية جامعة قاصدي مرباح - ورقلة.
- 37- شحاتة، ح. (2004). كيمياء السطوح والحفز (ص. 51-72). دار الفجر.

الملخص:

يهدف هذا العمل الى دراسة الفاعلية التثبيطية لمركب *Arachis hypogaea* - بعد استخلاصه - على تاكل الفولاذ XC70 في وسط حامضي (HCL(0.5M باستعمال الطريقة الالكتروكيميائية طريقة منحنيات الاستقطاب .بالاضافة الى دراسة تاثير كل من الزمن و درجة الحرارة على سرعة تاكل الفولاذ XC70 في وسط حامضي HCL باستعمال طريقة المعايرة وذلك باستخدام الكاشف برمغنات البوتاسيوم KMnO_4 المخفف 20مرة.

والنتائج المحصل عليها من خلال عملية الاستخلاص فقد بلغ مردود الاستخلاص الى 7.64% .
الطريقة الالكتروكيميائية اثبتت ان لهذا المركب فاعلية تثبيط جيدة حيث بلغت اعلى نسبة 67.40% عند 600ppm . اما طريقة المعايرة فقد تتناقص سرعة تاكل الفولاذ الى ان تثبت بعد 30 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة بالاضافة الى زيادة في سرعة تاكل الفولاذ مع ارتفاع درجة الحرارة خلال زمن يقدر 15 دقيقة .

الكلمات الدالة :

التاكل . الفاعلية التثبيطية . الحرارة . *Arachis hypogaea* . Hcl

Abstract:

This work aims to study the inhibition efficiency of the *Arachis hypogaea* extract on the corrosion of XC70 steel in a 0.5M *HCl* acidic medium using the electrochemical method (polarization curves). Furthermore, it investigates the effect of both time and temperature on the corrosion rate of XC70 steel in an *HCl* acidic medium using the titration method, utilizing a potassium permanganate ($KMnO_4$) reagent diluted 20-fold.

The results obtained from the extraction process revealed an extraction yield of 7.64%.

The electrochemical method demonstrated that this extract exhibits good inhibition efficiency, reaching a maximum rate of 67.40% at 600ppm. Regarding the titration method, the corrosion rate of the steel decreased until it stabilized after 30 minutes at room temperature. Additionally, the corrosion rate of the steel increased with rising temperature over a 15-minute period.

Keywords: Corrosion; Inhibition efficiency; Temperature; *Arachis hypogaea*; *HCl*.