



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة كربلاء
كلية التربية للعلوم الصرفة
قسم الكيمياء

تنشيط التآكل لسبيكة الفولاذ الكربوني في الوسط الحامضي باستخدام مستخلص جذور نبات زهرة النيل

هذه الرسالة مقدمة الى

مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة - جامعة كربلاء، كجزء من متطلبات نيل

شهادة الماجستير في علوم الكيمياء

من قبل

سجى أحمد عبد الكريم عبد الرحيم عبد الرضا

بكالوريوس كيمياء / جامعة كربلاء (2011 - 2012)

بإشراف

الاستاذ المساعد الدكتور

ساجد حسن كزار

الاستاذ الدكتور

حميدة عيدان سلمان

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

إِنَّا فَتَحْنَا لَكَ فَتْحًا مُبِينًا

صدق الله العلي العظيم

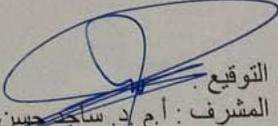
سورة الفتح - الآية 1

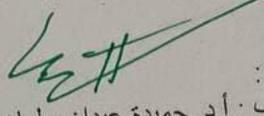
إقرار المشرف

أقر بأن إعداد هذه الرسالة الموسومة :

تنشيط التآكل لسبيكة الفولاذ الكربوني في الوسط الحامضي باستخدام مستخلص جذور نبات زهرة النيل

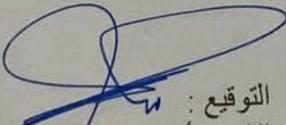
قد جرى تحت إشرافي في قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء (الكيمياء الفيزيائية).


التوقيع :
المشرف : أ.م.د. ساجد حسن كزار
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد
التاريخ : 2021 / 11 / 9


التوقيع :
المشرف : أ.د. حميدة عيدان سلمان
المرتبة العلمية : أستاذ
التاريخ : 2021 / 11 / 9

توصية رئيس قسم الكيمياء

بناء على التوصيات المقدمة من المشرفين أرشح هذه الرسالة للمناقشة.


التوقيع :
الاسم : أ.م.د. ساجد حسن كزار
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد
التاريخ : 2021 / 11 / 9

إقرار المقوم اللغوي

أقر بأن رسالة الماجستير الموسومة :

(تنشيط التآكل لسبيكة الفولاذ الكربوني في الوسط الحامضي باستخدام
مستخلص جذور نبات زهرة النيل)

التي تقدمت بها الطالبة (سجى أحمد عبد الكريم) قد أجرى تقويمها لغويا بأشرفي وهي جزء
من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء .

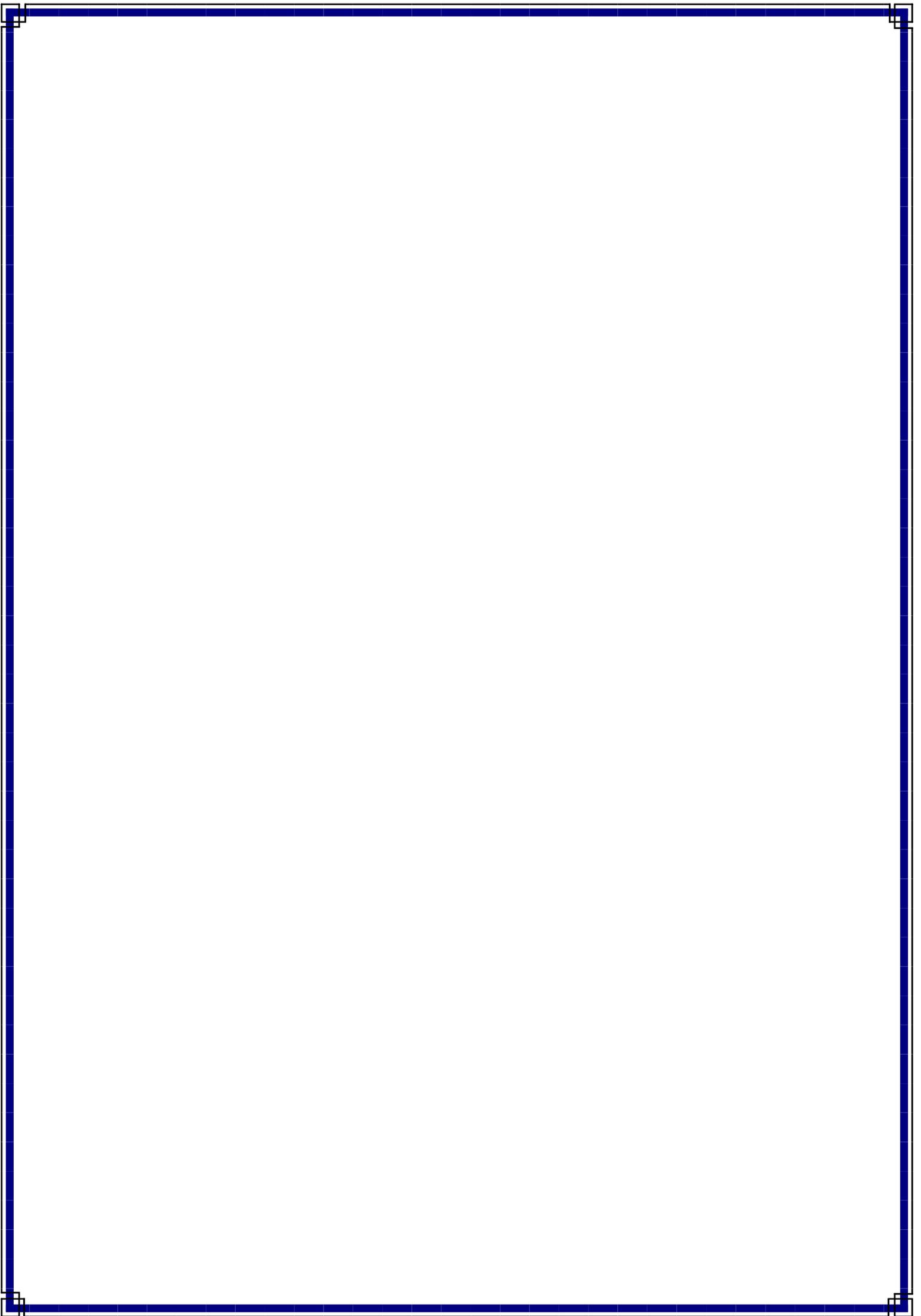
التوقيع:

الاسم : أ. د. مسلم مالك

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة كربلاء / كلية العلوم الاسلامية

التاريخ : ٩ / ١١ / ٢٠٢١



إقرار لجنة المناقشة

شهدت رائداً أعضاء لجنة المناقشة إطلاعاً على هذه الرسالة الموسومة (تثبيط التآكل لسبيكة الفولاذ الكربوني في الوسط الحمضي باستخدام مستخلص جذور نبات زهرة النيل) وقد ناقشنا الطالب (سجى أحمد عبد الكريم عبد الرحيم) في محتوياتها وفي ما له علاقة بها ووجدناها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في الكيمياء/ كيمياء المرباطية ودرجة ()

رئيس اللجنة

التوقيع:
الاسم : أ.د. عبد الكريم محمد علي
المرتبة العلمية : أستاذ
العنوان : جامعة بغداد / كلية العلوم
التاريخ : 2021 / 11 / 16

عضو اللجنة

التوقيع:
الاسم : أ.م.د. سلام أحمد عبد العزيز
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد
العنوان : جامعة كربلاء / كلية الصيدلة
التاريخ : 2021 / 11 / 10

عضو اللجنة

التوقيع:
الاسم : أ.د. منى صالح مشكور
المرتبة العلمية : أستاذ
العنوان : جامعة الكوفة / كلية العلوم
التاريخ : 2021 / 11 / 19

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:
الاسم : أ.م.د. ساجد حسن كزار
المرتبة العلمية : أستاذ مساعد
العنوان : جامعة كربلاء / كلية التربية لل
التاريخ : 2021 / / /

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:
الاسم : أ.د. حميدة عيدان سلمان
المرتبة العلمية : أستاذ
العنوان : جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة
التاريخ : 2021 / / /

مصادقة عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة

التوقيع:
الاسم : أ.د. حميدة عيدان سلمان
المرتبة العلمية : أستاذ
العنوان : كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء
التاريخ : 2021 / 11 / 21

الإهداء

✍ إلى الذي بدأ معي الخطوة الأولى .. إلى الذي ارشدني إلى الطريق القويم .. إلى الذي علمني كيف أقف بكل ثبات على الأرض .. إلى الذي بدأت معه المسير ولكن تركني في منتصف الطريق ورحل, كنت تنتظر يوم مناقشة رسالتي ..

أنت سندي و أول طموحاتي سجلت بأسمك و أو من أن روحك ترافقني .. نم قرير العين يشهد الله لقد أكملت الطريق بعزم .. وبوقوف أهلي معي ..

وآلدي العزيز أعلم أنك تفتخر بي بعالمك الآخر

✍ إلى مثال التفاني والاخلاص .. إلى من قدمت سعادتي وراحتي على سعادتها .. إلى من كانت صلاتها ودعائها يمداني بالقوة والعزيمة ..

✍ أمي الغالية

✍ إلى من آمنوا بي .. إلى من كانوا سندي بعد رحيل وآلدي .. إلى من علموني أن الحياة بدون الحب والترابط لا تعني شيئاً ..

✍ (أخوتي وأعمامي)

✍ إلى من شاركني رحلتي العلمية وكان عوناً لي .. (زوجي)

✍ إلى من أتمنى رؤية مستقبلهم المشرق بأذن الله .. (أولادي)

أهدي ثمرة هذا البحث

شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيد المرسلين نبينا محمد صلى الله عليه وسلم وعلى اله وصحبه أجمعين وبعد...

فلا يسعني وأنا انهي هذه الرسالة إلا أن أتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلى
الأستاذ الدكتور (حميدة عيدان سلمان الفتلاوي)

والأستاذ المساعد الدكتور (ساجد حسن كزار العتابي)

لما أبدياه من توجيهات وعناية واهتمام طوال مدة إعداد الرسالة فجزاهما الله عني خير الجزاء .

كما أتوجه بالشكر إلى أساتذة قسم الكيمياء كافة لما لهم من فضل كبير في مسيرتي العلمية فكانوا أنواراً يهتدى بضياؤها، وكما يسعدني أن اقدم الشكر الفائق إلى الاستاذ المساعد الدكتور (سلام أحمد عبد العزي) وإلى الأستاذ (علي احمد عبد الرضا) والاستاذ (ليث باقر).

وختاماً لا يسعني إلا أن اشكر زملائي جميعاً الذين رافقوني في مسيرتي العلمية .

سجى أحمد السعدي

الخلاصة :

Abstract :

نظرا لاستفحال نبات زهرة النيل على المياه والانهر وخطورته على البيئة المائية حيث يستهلك 5 لتر من المياه يوميا وكذلك يؤثر على نقاوة المياه وله تأثيرات اجتماعية واقتصادية كبيرة وهذه المشاكل قادتنا الى اختيار هذا النبات والاستفادة منه كمثبط للتآكل صديق للبيئة.

هدفت هذه الدراسة إلى تحضير بعض المستخلصات النباتية كمثبطات خضراء لتآكل الفولاذ الكربوني في الوسط الحامضي. تم استخلاص المثبطات الخضراء من جذور نبات زهرة النيل وباستخدام جهاز السكسوليت حيث كان الاستخلاص متعاقب باستخدام الهكسان كمذيب غير قطبي والميثانول كمذيب قطبي. وتم تشخيص المكونات الكيميائية لهذه المستخلصات بتحليل الكروماتوغرافيا الغازي - مطياف الكتلة (GC- MS).

تمت دراسة أداء تثبيط التآكل للمستخلص القطبي والمستخلص الغير قطبي على تآكل الفولاذ الكربوني في وسط من حامض الهيدروكلوريك (1M) باستخدام تقنية الاستقطاب (تافل). حيث اظهرت نتائج دراسة المجهاد الساكن أن كفاءة التثبيط لمستخلص جذور زهرة النيل تزداد مع زيادة تركيز المثبط وتم الحصول على اعلى قيمة لكفاءة التثبيط (96%) عند تركيز (500 ppm) بالنسبة للمستخلص القطبي في حين كانت النسبة (91%) عند تركيز (500 ppm) للمستخلص الغير قطبي. وأستخدمت هذه النتائج في حساب ايزوثيرمات عملية الامتزاز بالاعتماد على نظرية لانكماير بتكوين طبقة احادية ممتزة على سطح السبيكة،

حيث كانت قيمة طاقة كبس الحرة تساوي ما بين (-40 KJ Mol^{-1} – -35 KJ Mol^{-1}) وهذا يعني تلقائية التفاعل ونوع الامتزاز هو امتزاز مختلط. أما الانتالبي كانت قيمتها سالبة وهذا يدل على ان العملية باعثة للحرارة. في حين أظهرت النتائج القيمة السالبة للعشوائية وهذا يدل على ان عملية الامتزاز على السطح القطب تكون مصحوبة بانخفاض في العشوائية اي ان امتزاز جزيئات المثبط تنتظم على السطح.

المحتويات

الصفحة	الموضوع
10	قائمة المحتويات
10V	قائمة الجداول
V	قائمة الاشكال
VII	قائمة الرموز والمختصرات
الفصل الاول – المقدمة	
1	1.1 المقدمة
2	1.2 تعريف التاكل
3	1.3 تصنيف التاكل
4	1.4 أنواع التاكل
4	1 التاكل العام او المنتظم
4	2 التاكل الكلفاني
5	3 تاكل النقر
6	4 التاكل الاجهادي
6	5 التاكل ما بين الحبيبات
7	6 التاكل التقصف الهيدروجيني
8	7 التاكل النزاع الاختياري
8	8 تاكل التعرية
9	9 التاكل الشقي او الصدعي
9	1.5 الاستقطابية وفوق الجهد
10	1.5.1 استقطاب التنشيط
11	1.5.2 استقطاب التركيز
11	1.5.3 منحني الاستقطاب
12	1.6 طرق قياس التاكل
12	1.6.1 طريقة نافل الاستقرائية
13	1.6.2 طريقة فقدان الوزن
13	1.6.3 الطرق المجهرية
14	1.7 طرق السيطرة على التاكل
15	1.7.1 مثبطات التاكل

16	المثبطات الانودية	1.7.1.1
16	المثبطات الكاثودية	1.7.1.2
16	المثبطات المختلطة	1.7.1.3
16	مثبطات الامتزاز	1.7.1.4
17	المثبطات الصديقة للبيئة	1.8
17	زهرة النيل	1.9
19	استعراض المصادر	1.10

الفصل الثاني - الجزء العملي

22	الكيميائيات	1.2
22	الأجهزة	2.2
22	جهاز الصقل والتعقيم	1.2.2
23	مكونات منظومة قياس التآكل	2.2.2
23	جهاز المجهد الساكن نوع (M Lab 200)	1
24	خلية التآكل	2
26	حمام منظم درجة الحرارة	3
26	ميزان	4
27	تحليل (GC-MS)	3.2.2
27	عينات الفولاذ الكربوني	2.3
28	تحضير المحاليل الكيميائية	2.4
29	استخلاص المثبط	2.5
29	طريقة قياس التآكل	2.6

الفصل الثالث - النتائج والمناقشة

31	المقدمة	1.3
31	استخلاص المركبات	2.3
31	تحليل GC-MS	3.3
37	القياسات الكهروكيميائية	3.4
41	تأثير التركيز	1.3.4
41	تأثير درجة الحرارة	2.3.4

44	دراسة ايزوثيرمات الامتزاز	3.6
51	الاستنتاجات	3.7
51	التوصيات	3.8
	المصادر	
	الخلاصة باللغة الإنكليزية	

الصفحة		
22	المواد الكيميائية	2.1
27	نسب مكونات سبيكة الفولاذ الكربوني	2.2
31	يبين المركبات المستحصلة من التحليل الطيفي الكتلي للغاز (GC-MS) لمستخلص القطبي لجذور زهرة النيل	3.1
33	يبين المركبات المستحصلة من التحليل الطيفي الكتلي للغاز (GC-MS) لمستخلص الغير قطبي لجذور زهرة النيل	3.2
39	نتائج منحنيات الاستقطاب لتأكل الفولاذ الكربوني ضمن مدى حراري K(303-323) وبتراكيز مختلفة من المستخلص القطبي في محلول 1 مولاري من حامض الهيدروكلوريك	3.3

40	مختلفة من	الجداول	نتائج منحني	3.4
43	قيم دوال	المثبط	قيم دوال	3.5
49		قيم الدوال الثرموداينميك لعملية الامتزاز للمثبط القطبي		3.6
49		قيم الدوال الثرموداينميك لعملية الامتزاز للمثبط الغير قطبي		3.7

الصفحة	الفصل الاول - المقدمة	
2	ميكانكية التآكل	1.1
4	التآكل العام او المنتظم	1.2
5	التآكل الكلفاني	1.3
5	التآكل النقر	1.4
6	التآكل الاجهادي التشقي	1.5
7	التآكل ما بين الحبيبات	1.6
7	التآكل التقصف الهيدروجيني	1.7
8	التآكل التعرية	1.8
9	التآكل الشقي او الصدعي	1.9
12	علاقة الجهد مع لوغار يتم التيار ويوضح منطقة تافل	1.10
14	انواع مثبطات التآكل	1.11
18	جذور زهرة النيل	1.12
الفصل الثاني - الجزء العملي		

الإشكال

22	جهاز الصقل	2.1
23	منظومة قياس التآكل	2.2
24	جهاز المجهاد الساكن	2.3
24	خلية التآكل	2.4
25	القطب العامل	2.5
26	قطب المرجع والقطب المساعد	2.6
27	شكل جهاز (GC-MS)	2.7
28	شكل السبيكة قبل وبعد الصقل	2.8

الصفحة	الفصل الثالث - النتائج والمناقشة	
35	منحنيات التحليل الطيفي الكتلي الغازي لمستخلص الميثانول القطبي لجذور زهرة النيل	3.1
36	منحنيات التحليل الطيفي الكتلي الغازي لمستخلص الهكسان الغير قطبي لجذور زهرة النيل	3.2
37	منحنيات الاستقطاب ضمن المدى الحراري K(303-323) لتآكل الفولاذ الكربوني بغياب ووجود تراكيز مختلفة من المثبط القطبي في 1 مولاري من حامض الهيدروكلوريك	3.3
38	منحني الاستقطاب في درجة الحرارة K(303) لتآكل الفولاذ الكربوني بغياب ووجود تراكيز مختلفة من المثبط الغير قطبي في 1 مولاري من حامض الهيدروكلوريك	3.4
42	علاقة ارينيوس للمثبط القطبي بين قيم $\log I_{corr}$ مقابل $1/T$ في محلول 1M حامض الهيدروكلوريك ضمن المدى الحراري K(303-323).	3.5
43	علاقة $\log I_{corr}/T$ مقابل $1/T$ في محلول 1M من حامض الهيدروكلوريك ضمن مدى حراري K(303-323) بوجود وغياب المثبط القطبي	3.6
45	ايزوثيرمات فرندلش للمستخلص القطبي في محلول 1M حامض الهيدروكلوريك ضمن المدى الحراري K(303 - 323)	3.7
45	ايزوثيرمات فرندلش للمستخلص الغير قطبي في محلول 1M حامض الهيدروكلوريك بدرجة حرارة K(303)	3.8
46	ايزوثيرمات تكمن للمستخلص القطبي في محلول 1M حامض الهيدروكلوريك ضمن المدى الحراري K(303 - 323)	3.9
46	ايزوثيرمات تكمن للمستخلص الغير قطبي في محلول 1M حامض الهيدروكلوريك بدرجة حرارة K(303)	3.10
48	علاقة بين C/θ مقابل C ومطووعة لايزوثيرم لانكماير للمثبط القطبي في 1M من حامض الهيدروكلوريك باختلاف درجات الحرارة K(303-3230)	3.11
48	علاقة بين C/θ مقابل C ومطووعة لايزوثيرم لانكماير للمثبط الغير قطبي في 1M من حامض الهيدروكلوريك عند درجة حرارة K(303)	3.12
49	علاقة لوغاريتم ثابت التآكل مقابل $1/T$ للفولاذ الكربوني بغياب ووجود المثبط القطبي في 1M من حامض الهيدروكلوريك باختلاف درجات الحرارة K(303-323)	3.13

الرموز

الرمز	الوصف
M	فلز
η	جهد الاستقطاب
E	جهد القطب
E_{eq}	جهد القطب عند التوازن
\vec{i}	وكثافة التيار لتفاعل الاكسدة
\vec{i}	وكثافة التيار لتفاعل الاختزال
i_0	كثافة تيار التبادل عند التوازن
F	ثابت فردي
$E_{p,c}$	جهد القطب عندما يكون كاثودياً
$E_{p,a}$	جهد القطب عندما يكون انودياً
η_a	فرق جهد الاستقطاب الانودي
η_c	فرق جهد الاستقطاب الكاثودي
E_{corr}	جهد التآكل
i_{corr}	كثافة تيار التآكل
I	التيار
β_c, β_a	ميل تافل الكاثودي والانودي
OCP	جهد الدائرة المفتوحة
$\eta\%$	النسبة المئوية لكفاءة التنشيط
θ	تغطية السطح
A	عامل مسبوق الاس(معامل التمدد)
Ea	طاقة التنشيط
C.R	سرعة التآكل
$\Delta S, \Delta H, \Delta G$	الانثروبي, الانتالبي و الطاقة الحرة
$\Delta S_{ads}, \Delta H_{ads}, \Delta G_{ads}$	الانثروبي, الانتالبي و الطاقة الحرة لعملية الامتزاز
$\Delta S^*, \Delta H^*, \Delta G^*$	الانثروبي, الانتالبي و الطاقة الحرة (قيم دوال التنشيط)

الفصل الأول

المقدمة Introduction

التآكل هو عملية طبيعية تحول المعدن إلى الحالة الأكثر استقراراً (ثباتاً) حيث تكون المعادن في الطبيعة بحالتها الغير مستقرة فتميل إلى التفاعل مع البيئة المحيطة لتصبح أكثر استقراراً إذ تكوّن أكاسيد أو هيدروكسيدات، وأن تحلل هذه المعادن يكون عن طريق تفاعلات كيميائية أو كهروكيميائية مع العناصر الكيميائية الموجودة في البيئة. ومن أمثلة تآكل المعادن صدأ الحديد عندما يتحد الحديد مع الأوكسجين أو الماء ليكون أوكسيد الحديد الثلاثي (الصدأ) وكذلك تآكل الفولاذ والتشويه الحاصل بالنحاس والفضة وتعفير النيكل (1).

إن التآكل يقلل من خصائص المواد وتركيبها ويتضمن ذلك القوة والمظهر ونفاذية السوائل والغازات. إذ يعد مشكلة كبيرة في المجالات جميعها ويمكن أن يكون له تأثير خطير على المصانع الكبرى مثل محطات الطاقة الكهربائية ومصانع المعالجة الكيميائية ويصل ضرره على المركبات والأدوات المنزلية وخطوط الانابيب والاسلحة والجسور (2).

ولكن في الوقت الحاضر زاد الوعي لتوفير الحماية من التآكل بسبب الخسائر الكبيرة التي يسببها إذ اجريت العديد من البلدان الكثير من أعمال البحث من أجل التحكم في التآكل لعدة أسباب رئيسية مهمة تحثنا لهذه الدراسة (3,4):

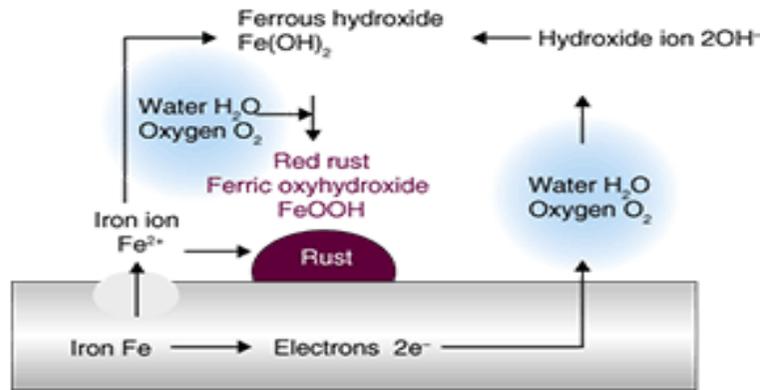
- 1- علاقة التآكل بحياة الإنسان إذ يعرض للخطر حياة وسلامة الأشخاص الذين يعملون مع المعدات وحتى أولئك الذين يعيشون أو يقومون بأعمال تجارية حول المكان.
- 2- يؤثر التآكل على سلامة المعدات والمنشأة مما قد يؤدي إلى الفشل والانهيال.
- 3- الحفاظ على البيئة من مخلفات التآكل التي تؤدي إلى تلوث الماء والهواء والتربة.
- 4- تكلفة التآكل وتأثيره اقتصادياً على المجتمع وسيؤدي ذلك إلى خسائر اقتصادية لها تأثيرات مباشرة وغير مباشرة.
- 5- في المجالات التقنية جميعها يتم استخدام المعادن وعليه يجب حمايتها من التآكل.
- 6- فشل معدات التشغيل شديدة الحساسية بسبب التآكل ولهذا يستدعي دراسته.

definition of Corrosion

1.2- تعريف التآكل:

يمكن تعريف التآكل ببساطة على أنه تفاعل كيميائي أو كهروكيميائي للمعدن مع بيئته والذي يتسبب في معظم الحالات في تدهور أو تدمير المادة على سبيل المثال صدأ الحديد (هو أكسيد الحديد الثلاثي المائي) (5). مصطلح التآكل يشمل المعادن والبوليمرات والسيراميك والبلاستيك والمطاط أو الخرسانة حيث تتحلل هذه المواد بسبب التآكل. وأن مصطلح الصدأ لا ينطبق عليها ويكون خاصا لسبائك الحديد والحديد فقط. وفي معظم الحالات قد يكون التآكل مصحوبًا بعملية فيزيائية يدعى في هذه الحالة بتآكل التعرية (6).

لكي يحدث تفاعل كهروكيميائي (التآكل) يجب أن تتوفر عناصر رئيسية (تفاعل أنودي وتفاعل كاثودي ومحلول إلكتروليتي وأتصال كهربائي) (7). كما موضح بالشكل (1-1).

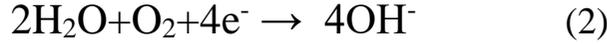


الشكل (1-1) يوضح ميكانيكية التآكل. (8)

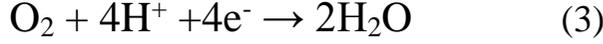
موقع الانود هو الموقع الذي يتآكل فيه المعدن أو يحدث انحلال فيه إذ يتم إذابة المعدن ونقله إلى المحلول على شكل أيونات معدنية. تنفصل ذرات المعدن ذات الشحنة الموجبة عن السطح وتدخل في المحلول الالكتروليتي على شكل أيونات. تتدفق الإلكترونات كتيار كهربائي إلى القطب الكاثود حيث يتم استهلاكها. تُعرف هذه العملية بالأكسدة (9,10). التفاعل الآتي يحدث عند القطب الموجب (الانود):



أما عند القطب الكاثودي فتصل الإلكترونات إلى الكاثود بالمرور عبر المعدن تعرف هذه العملية بالاختزال، إذ التفاعل الكاثودي هو تفاعل يستهلك الإلكترونات. التفاعلات الآتية تحدث عند القطب السالب الكاثود:



Reduction of oxygen (neutral or alkali system)



Reduction of oxygen (acidic system)



Evolution of hydrogen (acidic system)

Classification of Corrosion

1.3- تصنيف التآكل:

يصنف التآكل حسب درجات الحرارة المنخفضة والعالية والرطوبة وحسب نوع التآكل كيميائي أو كهروكيميائي إلى:

Dry Corrosion

1- التآكل الجاف:

يحدث هذا النوع من التآكل في حالة عدم وجود إلكترونات موصلة. وكذلك يحدث بسبب التفاعل الكيميائي المباشر بين المواد المعدنية والغازات الموجودة في بيئة التآكل. يؤدي التفاعل الكيميائي المباشر للغازات مثل الأوكسجين والنيتروجين والهالوجينات وكبريتيد الهيدروجين والأمونيا مع المعادن خاصة عند درجات الحرارة المرتفعة إلى التآكل الجاف إذ من المحتمل ألا تكون الرطوبة موجودة. يعتمد مدى وشدة التآكل المباشر إلى حد كبير على التقارب الكيميائي بين المعدن والغاز، وطبيعة منتج التآكل المتكون. مثل تآكل الحديد عن طريق الأبخرة أو الغازات المنتشرة في الجو⁽¹¹⁾.

Wet Corrosion

2- التآكل الرطب:

يحدث التآكل الرطب في وجود الرطوبة. يمكن أن تكون هذه الرطوبة على شكل ماء أو بخار. ويحدث بسبب التفاعل غير مباشر بين المعدن والمواد المسببة للتآكل يؤدي هذا النوع من التآكل إلى حدوث تفاعلات كهروكيميائية شبيهة بالتفاعلات التي تحدث في الخلية الكهروكيميائية نتيجة للتلامس بين سطح المعدن ومحلول مائي. مثل تآكل الحديد في الأوساط المائية أو الحامضية⁽¹²⁾.

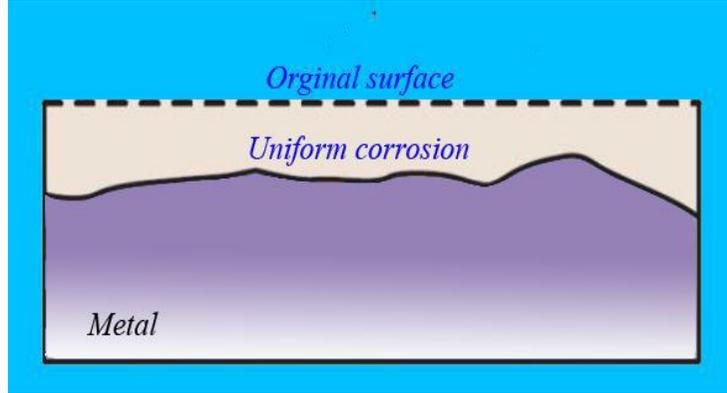
Corrosion Types

1.4- أنواع التآكل:

Uniform Corrosion

1- التآكل المنتظم:

ويسمى بالتآكل العام وكما يوحي الاسم هو الهجوم الذي يحدث بشكل موحد أو منتظم على مساحة السطح كاملة أو على أكبر جزء من المساحة المكشوفة للسطح ويحدث بسبب طبيعة التفاعل الكيميائية أو الكهروكيميائية عندما تتعرض أسطح المعادن إلى هجوم منتظم من قبل بعض الإلكتروليتات شديدة الحموضة أو شديدة القاعدية بالإضافة لوجود ظروف الرطوبة العالية (13,14).



الشكل (1-2) يوضح التآكل المنتظم.

Galvanic Corrosion

2- التآكل الكلفاني:

يطلق عليه اسم تآكل ثنائي الفلزات أو تآكل المعدني وهو يحدث بسبب تكوين خلية كهروكيميائية بين معدنين غير متماثلين في وجود إلكتروليت . يحدث عندما تتلامس معادن غير متشابهة، المعدن ذو خاصية اختزال قليلة يعمل كالكاثود ويخضع للتآكل بينما المعدن ذو خاصية اختزال عالية يعمل ككاثود (15,16).



الشكل (1-3) يوضح التآكل الكلفاني.

3- تآكل النقر:

Pitting Corrosion

هو شكل موضعي من التآكل إذ تتشكل ثقب صغيرة على سطح المعدن ويكون هذا النوع من التآكل ذاتي التحفيز بطبيعته وهو أكثر أنواع التآكل تدميراً وينتج عنه فشل مفاجئ في المعدات بسبب تكوين حفر أو ثقب في مناطق سطح المعدن التي تكون أقل تلامساً مع الهواء أو الأوكسجين مقارنة بالمناطق السطحية الأخرى , في التآكل النقري يكون النقر أو الثقب صغير جداً على سطح السبيكة ولذا في كثير من الأحيان لا يمكن تحديده , وعادة ما يخترق المعدن من الأعلى إلى الأسفل بشكل عمودي على سطح المعدن , غالباً ما يحدث النقر في وجود أيونات الكلوريد على سبيل المثال النقر الحاصل للفولاذ المقاوم للصدأ المعرض لمحلول كلوريد الحامض, ويكون المعدن النقي والمتجانس ذو السطح شديد اللمعان أكثر مقاومة للنقر من المعدن الذي يحتوي على العديد من الشوائب والعيوب والسطوح الخشنة (17,18)



الشكل (1-4) يوضح التآكل النقر.

4- التآكل الإجهادي :

Stress Corrosion

هو تآكل موضعي والذي يحدث نتيجة عمل مشترك بين قوة الشد (حيث تكون بشكل مطبق أو متبقي أو حراري) والفعل الكيميائي للبيئة المسببة للتآكل إذ يؤدي أحياناً إلى تكسر المعدن أو السبيكة، ويحصل التآكل الإجهادي في مناطق الضغط أو الشد حيث تخترق الشقوق الدقيقة السطح باتجاه عمودي لمحور الشد أو الضغط وتتطور الشقوق الدقيقة وتتقدم عبر المعدن من خلال تلف التآكل الملحوظ، والذي لا يتم ملاحظته على بقية السطح. ويتأثر هذا النوع من التآكل بالعوامل الميكانيكية والجوانب المعدنية للمادة (metallurgical) وكيمياء المحلول للوسط (19,20,21).

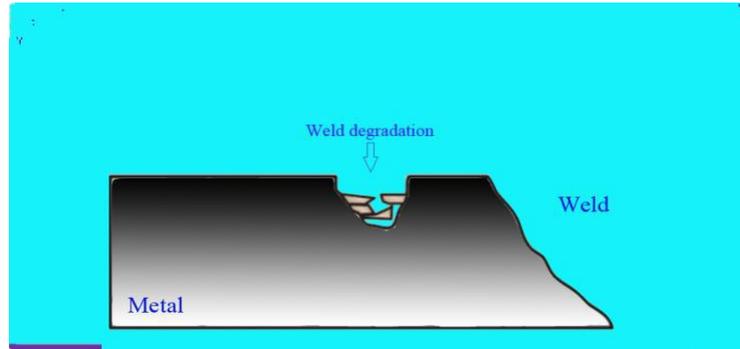


الشكل (1-5) يوضح التآكل الاجهادي.

Inter-granular Corrosion

5- التآكل ما بين الحبيبات:

بشكل عام، تكون حدود الحبيبية أكثر نشاطاً من الحبيبات الداخلية، وهي منطقة أنودية في وسط التآكل ومن ثم سيتم تحديد موقع الهجوم عليها فقط. في معظم الحالات القصوى للتآكل تتضرر الحبيبات المصابة تمامًا بالتآكل بسبب التدهور الكامل لحدودها. تشتهر السبائك بقابليتها للتآكل بين الحبيبات أثناء اللحام بالفولاذ المقاوم للصدأ، يترسب كربيد الكروم وبالتالي يستنفد المنطقة المجاورة من الكروم، والتي تصبح أكثر أنودية لتكوين السبيكة في مركز الحبيبات وأيضًا إلى كربيد الكروم المترسب. يمكن معالجته بمعالجة حرارية أخرى أو باستخدام سبيكة معدلة (22,23).

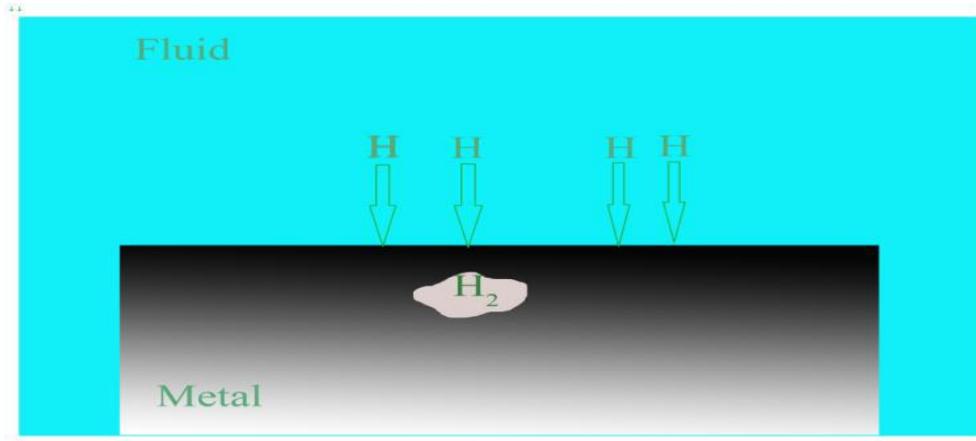


الشكل (1-6) يوضح تآكل ما بين الحبيبات.

Hydrogen Embrittlement

6- تآكل التقصف الهيدروجيني:

فقدان ليونة وقوة الشد للمادة في وجود الهيدروجين يدعى بتقصف الهيدروجين، يحدث بسبب التفاعل بين الهيدروجين والسبيكة ويلاحظ تقصف الهيدروجين عندما تتعرض المعادن مثل الفولاذ والنحاس للهيدروجين عند درجة حرارة مرتفعة مما يخلق فراغات داخلية وتشققات في المعدن. هذا يجعل المعدن أكثر هشاشة وتنتج تقرحات الهيدروجين عن تغلغل الهيدروجين الذري في فراغات المعدن مما يسبب التشوه الموضعي. يحدث التقصف الهيدروجيني أثناء تعرض المعدن لعمليات تكرير البترول، ويمكن معالجته من خلال عمليات كيميائية، كهروكيميائية أو فيزيائية (24,25).



الشكل (7-1) يوضح تآكل التقصف الهيدروجيني .

Selective Leaching or Parting

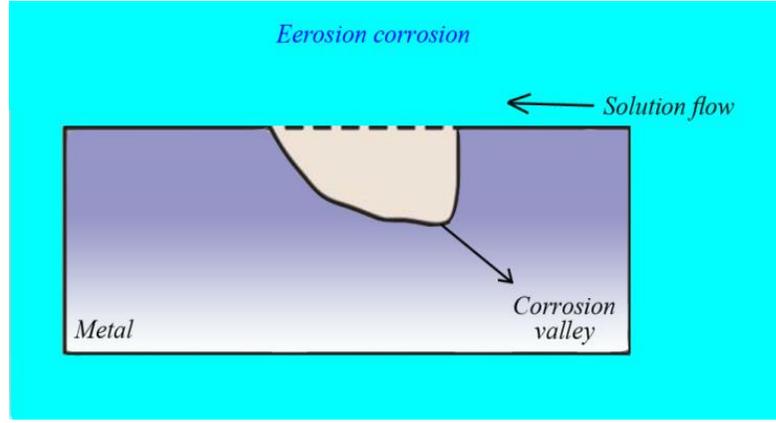
7- تآكل النزاع الاختياري:

يشير إلى الإزالة الانتقائية لعنصر معين من السبيكة عن طريق الانحلال الكهروكيميائي في ظل ظروف بيئية محددة. ويؤدي إلى تكوين طبقة مسامية مصنوعة من المعدن الأكثر نبلاً ويعد نزع الزنك (إزالة الزنك من سبائك النحاس الأصفر) أكثر الأمثلة شيوعاً لهذا النموذج، ويمكن تجنبه من خلال المعالجة الحرارية والسبائك المناسبة غير حساسة (26,27).

Erosion Corrosion

8- تآكل التعرية:

هو حركة نسبية بين وسط التآكل وسطح المعدن بسبب سرعة التدفق على سطح المعدن وتسبب هذه الحركة تأثيرات تآكل ميكانيكية أو تعرية حيث تتم إزالة ذرات المعدن من السطح كأيونات مذابة حيث تشكل نواتج تآكل صلبة تتجرف ميكانيكياً من سطح المعدن ويتميز بظهور أخاديد أو شقوق أو ثقوب مستديرة، عادة تآكل التعرية يحدث بوقت قصير نسبياً. ومثال على ذلك تآكل الفولاذ المقاوم للصدأ في المبادلات الحرارية (28,29).



الشكل (1-8) يوضح تآكل التعرية.

Crevice Corrosion

9- التآكل الشقي أو الصدعي:

تآكل الشقوق هو نوع موضعي من التآكل يحدث بشكل متكرر داخل الشقوق والفجوات الضيقة أو الفتحات على الأسطح المعدنية المعرضة للتآكل. ناتج عن الاختلاف في تراكيز الأوكسجين المذاب في الإلكتروليت المشترك. يُطلق على هذا النوع من الهجوم تآكل شق أو تآكل الحشوة أحيانًا أو تآكل الترسبات (30,31).



الشكل (1-9) يوضح التآكل الصدعي.

1.5- الاستقطابية وفوق الجهد:

Polarization & Overpotential

يعرف الاستقطاب بأنه أزاحه جهد القطب عن التيار المتدفق أو الانحراف عن جهد التوازن⁽³²⁾. عندما لا يكون المعدن في حالة توازن مع محلول أيوناته فإن جهد القطب يختلف عن جهد التوازن بمقدار يعرف بالاستقطاب أو فوق الجهد ويرمز له (η) ⁽³³⁾. فعندما يتدفق التيار من القطب الانودي إلى المحلول الالكتروليتي وهذا يؤدي إلى زيادة جهد الانود بينما عندما يتدفق التيار من المحلول الالكتروليتي إلى القطب الكاثودي سوف يؤدي إلى نقصان بجهد الكاثود لهذا فإن كلا القطبين الانودي والكاثودي في الخلية سيستقطبان حتى يصلان إلى جهد متساوي⁽³⁴⁾. المعادلة الآتية (1.1) تبين فوق الجهد (over voltage)

$$\eta = E - E_{eq} \quad \dots\dots\dots (1.1)$$

$$E = E_{eq}$$

E هو جهد القطب, E_{eq} هو جهد التوازن عندما يكون التيار المار يساوي صفر ويدعى بجهد التآكل (corrosion potential) أو جهد الدائرة المفتوحة (open circuit potential) عندما يكون القطبين في حالة توازن فإن فوق الجهد سوف تساوي صفر.

$$\eta = E - E_{eq} = 0 \quad \dots\dots\dots (1.2)$$

وعليه سوف تكون كثافة التيار صفر إذ تتساوى كثافة التيار الانودي والكاثودي وكثافة التيار التبادل عند التوازن. كما موضح ادناه

$$i_{\rightarrow} = i_{\leftarrow} = i_o$$

$$i_{\leftarrow} = \text{كثافة تيار القطب الانودي}$$

$$i_{\rightarrow} = \text{كثافة تيار القطب الكاثودي}$$

$$I_o = \text{كثافة تيار التبادل عند التوازن}$$

وأيضاً من خلال سرعة الاكسدة أو الاختزال للقطب يمكن حساب كثافة تيار التبادل كما في المعادلة ادناه:

$$\text{rate}_{\text{oxd.}} = \text{rate}_{\text{red.}} = i/nF \quad \dots\dots\dots (1.3)$$

في التفاعل الكاثودي فيتم استقطاب القطب إلى $E_{p.c}$ حيث تكون العلاقة بين كثافات التيار كما في المعادلة الآتية: حيث ان $E_{p.c}$ هو جهد الاستقطاب لقطب الكاثود, i_c هي كثافة التيار الكاثودي

$$\rightarrow i < i \leftarrow , \quad i_c = i \rightarrow - i \leftarrow$$

$$E_{p.c} < E_{eq}, \eta < 0 \quad (\text{دائما تكون سالبة})$$

أما التفاعل الانودي⁽³⁵⁾ :

$$i_a = i \leftarrow - i \rightarrow , \eta_a = E_{p.a} - E_{eq}$$

$$E > E_{eq} , \eta > 0 \quad (\text{تكون دائما موجبة})$$

يقسم الاستقطاب الكهروكيميائي الى نوعين مختلفين هما:

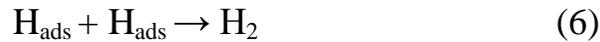
Activation Polarization

1.5.1- استقطاب التنشيط:

يشير استقطاب التنشيط إلى التفاعلات الكهروكيميائية ويرتبط استقطاب التنشيط مع طاقة التنشيط المطلوبة لتحفيز التفاعلات الانودية والكاثودية، يبدأ الاستقطاب عند بدأ تدفق التيار في الدائرة وتكون الخطوة البطيئة هي الخطوة المسؤولة عن تحول جهد القطب في سلسلة من التفاعلات^(36,37). إذا أخذنا بنظر الاعتبار اختزال ايون الهيدروجين عند الكاثود في الوسط الحامضي



تكون الخطوة البطيئة هي خطوة نقل الالكترونات أو تكوين جزيئات الهيدروجين.



إن العلاقة بين سرعة التفاعل وفوق الجهد أو استقطاب التنشيط تكون بالشكل الآتي:

$$\eta = \pm \beta \log (i / i_0) \quad \dots \quad (1.4)$$

η = فوق الجهد، i = سرعة تفاعلات الاكسدة والاختزال بالاعتماد على كثافة التيار و i_0 = كثافة تيار التبادل. هذه المعادلة تدعى بمعادلة تافل وأن رمز β يدعى ميل تافل أو ثابت تافل⁽³⁸⁾.

1.5.2- استقطاب التركيز:

Concentration polarization

يعزى هذا الاستقطاب إلى حدوث فرق في تركيز الأيونات المشتركة في العملية الكهروكيميائية عند السطح البيني للفلز والوسط الإلكتروني، نتيجة التحرر البطيء لأيونات الهيدروجين في المحلول (bulk solution) إلى سطح الفلز وسرعة المتعادلة عند السطح فإن تركيز أيونات H^+ عند سطح الفلز لا بد أن تكون أقل من تركيزها في المحلول (bulk solution) وهذا يؤدي إلى استقطاب التركيز. أن سرعة ذوبان الفلز بمعدل أكبر وابتعاده عن سطح الفلز وذلك بسبب خطوة انتشاره البطيئة سيكون تركيزه عند السطح الفلزي أكبر من تركيزه في المحلول (bulk solution) هذا يؤدي لظهور استقطاب التركيز (39,40).

1.5.3- منحنى الاستقطاب:

Polarization curve

قياسات منحنيات الاستقطاب لها تطبيقات واسعة بسبب الأهمية التي تسمح بدراسة حركية التفاعل وآليات التآكل. وهو مخطط بياني يمثل العلاقة بين الجهد المسلط ولوغاريتم كثافة التيار، فعند دراسة سلوك تآكل لمعدن أو سبيكة في وسط معين نحصل على منحنى الاستقطاب (polarization curve) ويشمل منحنى الاستقطاب على منحنى الاستقطاب الانودي والكاثودي، حيث منحنى الاستقطاب الكاثودي يمثل علاقة الجهد المسلط على القطب العامل مقابل التيار المار فيه، أما منحنى الاستقطاب الانودي فيمثل علاقة جهد القطب العامل بكثافة التيار المار فيه عندما يسلك القطب العامل سلوك الانود. يمكن الحصول على هذا المنحنى باستخدام جهاز يدعى مقياس الجهد الساكن (41,42).

Corrosion Measurement Method

1.6- طرق قياس التآكل:

Tafel Extrapolation Method

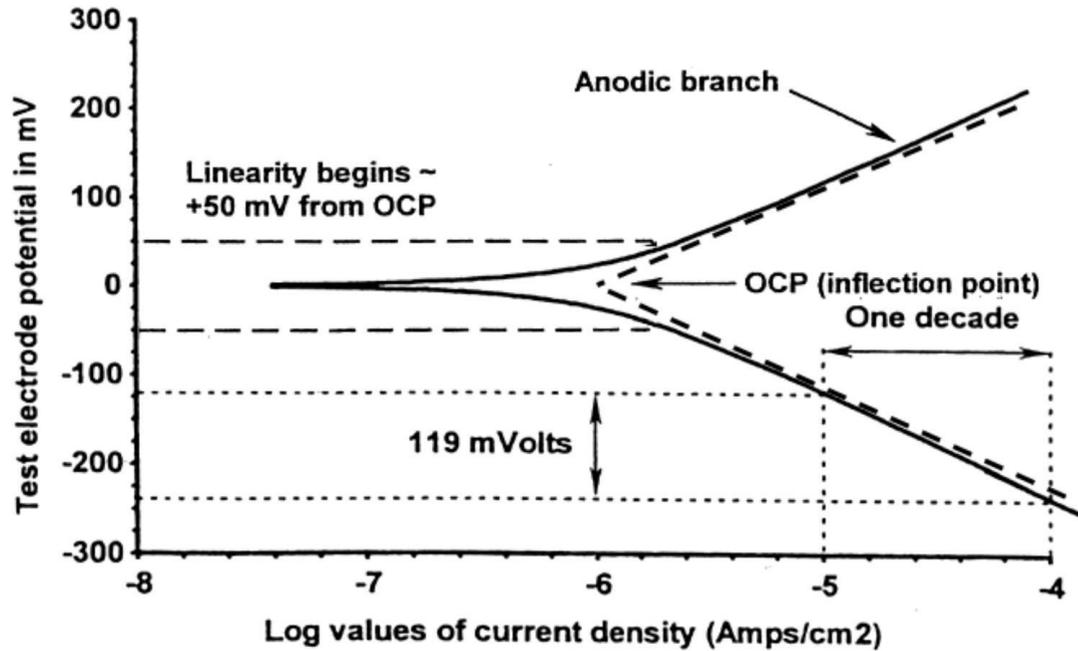
1.6.1- طريقة تافل الاستقرائية:

في الشكل (1.10) يستخدم منحنى تافل مدى واسع من الجهود يمكن أن تبدأ من 200mv أو 250mv من ال (Open Circuit Potential) (OPC) جهد الدائرة المفتوحة لكلا المنطقتين الانودية والكاثودية. يتم رسم لوغاريتم التيارات على طول المحور (x) بينما ترسم الجهود المختلفة على محور (y). والمنطقة الخطية التي تنطبق فيها العلاقة تسمى منطقة تافل وتكون معادلة تافل للاستقطاب كالاتي:

$$i = i_{corr} \left[\exp \left[\frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_a} \right] - \exp \left[- \frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_c} \right] \right] \quad (1.5)$$

إذ ان:

E, i = التيار والجهد المسلط على التوالي , i_{corr} = التيار عند جهد التآكل و β_a, β_c = قيم ميل تافل الكاثودية والانودية على التوالي.



الشكل (1.10): يمثل لوغاريتم التيار مع الجهد ويوضح منطقة تافل.

يمكن حساب i_{corr} من طريقة الاستكمال الخارجي (Extrapolation Method) ونظراً لحصول عملية الاستقطاب للتفاعلين الانودي والكاثودي سوف ينشأ عنه تغير في قيم جهود نصفي الخلية والذي يحسب من معادلة تافل المتحولة (43,44):

$$\eta = -\beta_a \log \frac{i_a}{i_{corr}} \dots\dots\dots (1.6)$$

$$\eta = \beta_c \log \frac{i_a}{i_{corr}} \dots\dots\dots (1.7)$$

1.6.2- طريقة فقدان الوزن: Weight Loos Method

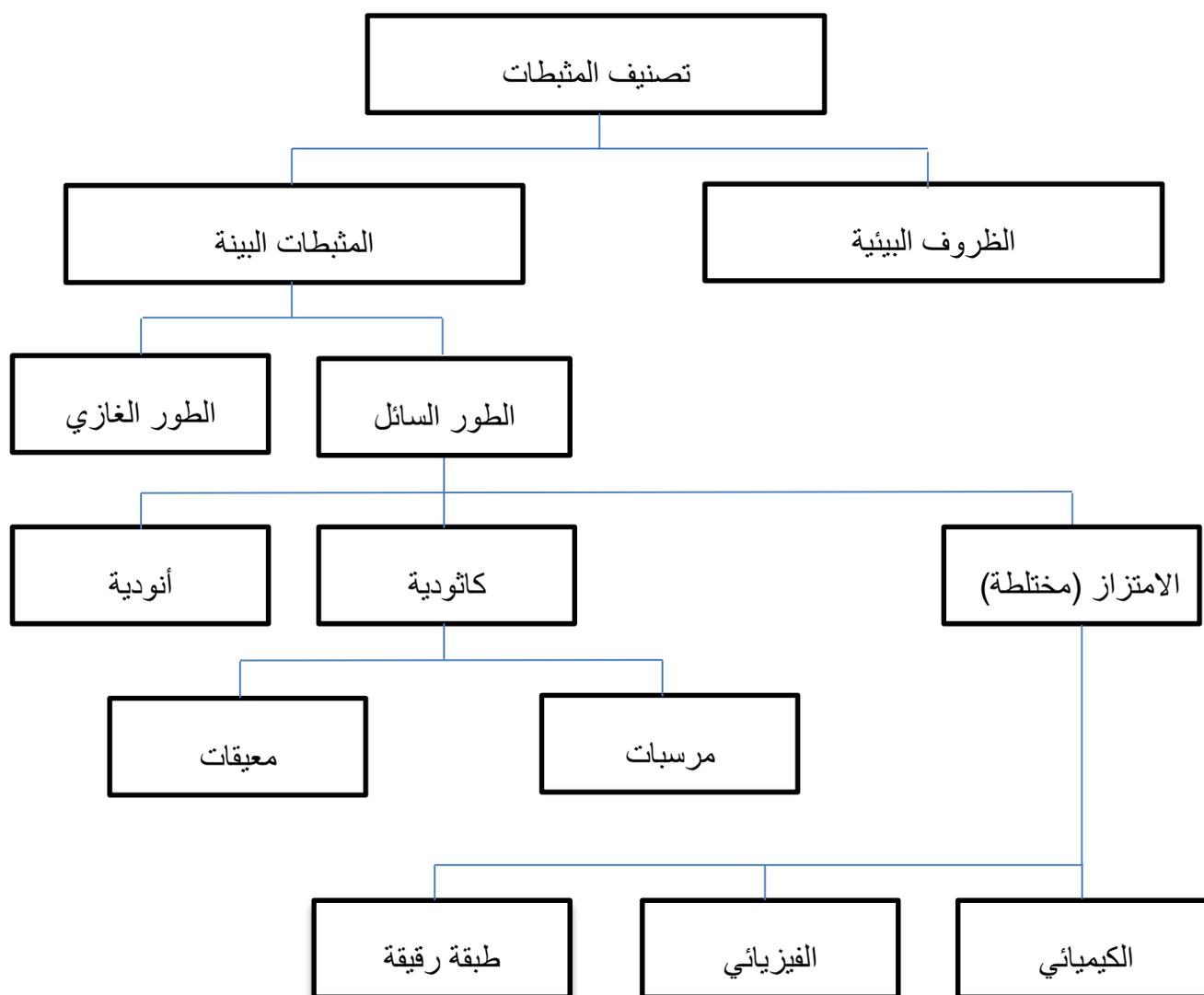
من الطرق الأساسية البسيطة التي يتم من خلالها حساب سرعة التآكل لمعدن ما، ويتم ذلك عن طريق وزن السبيكة قبل وضعها في محلول التآكل، ثم تغمر في بيئة التآكل وتحسب سرعة التآكل من مقدار الوزن الذي يفقده المعدن المتآكل بسبب تفاعله مع الوسط المغمور فيه بالنسبة لوحدة مساحة سطح المعدن بوحدة الزمن (45,46).

1.6.3- الطريقة المجهرية: Microscopic Method

لغرض الفحص والتنبؤ بالتآكل يستخدم تقنيات التشكل السطحي (مورفولوجيا السطح) أو تقنيات التصوير بشكل شائع، تعطي هذه التقنيات تفاصيل عن السطح الذي يتأثر بالتآكل مثل الشقوق والحفر ونوع التآكل وخشونة السطح. تضمن هذه التقنيات مجهر القوة الذرية (AFM) ومجهر المسح الالكتروني النافذ (TEM) ومجهر المسح الالكتروني (SEM) والمجهر الضوئي (Optical Microscope) (47,48).

1.7- طرق السيطرة على التآكل: Methods TO Control Corrosion

تعرض المعادن أو السبائك للتآكل عند ملامستها لأيونات المسببة للتآكل. وعليه يجب منع تآكل المعادن وذلك عن طريق تغيير المعدن أو تغيير البيئة أو عزل المعدن عن الاوساط المسببة للتآكل. يمكن إعاقة معدل التآكل بنجاح عن طريق منع التفاعلات الكاثودية أو الأنودية. يمكن تحقيق ذلك بنجاح من خلال استخدام العديد من تقنيات التحكم في التآكل مثل طلاء الحماية، والحماية الأنودية، والمثبطات، والحماية الكاثودية، والتشحيم، والطلاء بالكهرباء (كما هو موضح في الشكل 1.11). من بين الطرق الحالية تعتبر المثبطات الاختيار الأفضل للحد من هذه الظاهرة نظرًا لفعاليتها العالية (49,50).



الشكل (1.11) مخطط يوضح أنواع المثبطات (51)

Corrosion Inhibition

1.7.1- مثبطات التآكل:

يعد استخدام المثبطات طريقة مهمة لحماية المعادن والسبائك من التلف بسبب هجوم التآكل خاصة في الأوساط الحامضية (52). قد تكون مثبطات التآكل إما مواد عضوية أو غير عضوية وعند إضافتها بتراكيز صغيرة إلى الأوساط المسببة للتآكل تقلل بشكل فعال من تفاعل المعدن مع الوسط (53). يكون عمل مثبطات بطريقتين: (1) تغيير الوسط المسبب للعدوانية إلى بيئة قليلة أو غير قابلة للتآكل من خلال تفاعلها مع الوسط (2) التفاعل مع السطح المعدني لتشكيل طبقة حماية على مثبطات الامتزاز، هذا يتفق مع مثبطات التآكل الخضراء (54). وتصنف المثبطات إلى أربعة أنواع وهي المثبطات الأنودية، الكاثودية، المختلطة ومثبطات الامتزاز.

- يجب مراعاة النقاط التالية عند اختيار المثبط:

(أ) السمية.

(ب) الطبيعة الصديقة للبيئة.

(ج) التكلفة.

(د) التوافر.

(هـ) الذوبان والاستقرار

تعتمد خصائص الامتزاز للمثبطات بشكل أساسي على التركيب الكيميائي للمثبط، والشحنة على سطح المعدن، ونوع التفاعل الموجود بين جزيئات المثبط وسطح المعدن، وطبيعة الالكتروليت وتوزيع الشحنة في الأنواع المثبطة (55,56).

Anodic inhibitor

1.7.1.1- المثبطات الانودية:

يمنع مثبطات الانودية عملية التآكل عن طريق التحكم في التفاعل الانودي. عادة ما يشكل هذا النوع من المثبطات طبقة وقائية متينة على المواقع الانودية النشطة على سطح السبيكة مما يؤدي إلى تحويل قيمة الجهد نحو الجانب الأنودي (الاتجاه الموجب). هذا ينقل سطح المعدن إلى منطقة النبيلة (المنطقة الخاملة). تستخدم المثبطات الانودية على نطاق واسع لحماية المواد من التآكل بسبب كفاءتها العالية في الحماية مقارنة مع الأنواع الأخرى من المثبطات. (57,58).

Cathodic inhibitors

1.7.1.2- المثبطات الكاثودية:

تتحكم هذه المثبطات في عملية التآكل عن طريق التثبيط المباشر للمواقع الكاثودية النشطة. وهذا ينقل قيمة الجهد إلى الاتجاه الأكثر سلبية. وأن المثبطات الكاثودية ليست فعالة جداً مقارنة بالمثبطات الانودية (59,60).

Mixed inhibitors

1.7.1.3- المثبطات المختلطة:

تعمل المثبطات المختلطة عن طريق تقليل تفاعلات المواقع الأنودية والكاثودية وتؤثر على كل من الجهد الكاثودي والأنودي. يكون تحول الجهد في هذه العملية صغيراً مقارنة بالمثبطات الكاثودية والأنودية. تتمتع هذه المثبطات بمزايا مقارنة بالمثبطات الأخرى نظراً لتأثيرها على كل من العمليات الكاثودية والأنودية. عادة ما تشكل طبقة واقية على الأسطح المعدنية لكي تمنع التآكل (61,62).

1.7.1.4- مثبطات الامتزاز:

Adsorption inhibitors

هذا النوع من المثبطات تستخدم المركبات العضوية بشكل أساسي في عملية منع التآكل. تسمى معظم المركبات العضوية التي تحتوي على مزدوجات الكترونية مثل النيتروجين والفوسفور والأكسجين والكبريت في مشتقاتها والتي تلعب دورًا مهمًا في منع تآكل المعدن. إنها تمنع عملية تآكل المعدن من خلال تشكيل طبقة امتزاز رقيقة على سطح المعدن حيث يكون الامتزاز اما كيميائي أو فيزيائي. تعتمد فعالية هذه المثبطات على تقاربها على سطح المعدن وتركيبها الكيميائي. يستخدم هذا النوع من المثبطات بشكل أساسي في العمليات الكيميائية والكهروكيميائية وإزالة الترسبات والحفر، تُظهر معظم المركبات العضوية خاصية تثبيط جيدة، لكنها غالية الثمن وسامة للطبيعة (63).

لذلك ركز علماء التآكل على المنتجات الخضراء (المركبات الطبيعية) التي تحتوي أيضًا على أنواع غنية بالإلكترونات مسؤولة عن عملية منع التآكل. تتمتع هذه المنتجات الخضراء بالعديد من المزايا مقارنة بالمركبات العضوية الاصطناعية. لأنها رخيصة الثمن، غير سامة، قابلة للتحلل البيولوجي، متوفرة بسهولة وتكون غير ضارة بالبيئة (64).

1.7.2- المثبطات الصديقة للبيئة:

Green Inhibitors لا يوجد

تعرف واضح ومقبول لمثبطات التآكل الخضراء أو صديقة البيئة. في الواقع العملي، دراسة مثبطات التآكل أصبحت تتجه باتجاه صحة الإنسان وسلامته ولذلك ركز الباحثون مؤخرًا على استخدام مركبات صديقة للبيئة مثل مستخلصات النباتات والتي تحتوي على العديد من المركبات العضوية والاحماض الامينية والقلويات والاصباغ وتستخدم كبداية خضراء للمركبات السامة والخطرة. ونظرًا لقابلية المركبات الصديقة للبيئة على التحلل البيولوجي والتكلفة المنخفضة وسهولة توافرها تمت دراسة مقتطفات بعض النباتات والمنتجات النباتية الشائعة كمثبطات للتآكل لمختلف السبائك والمعادن وفي مختلف الظروف البيئية (65). تحتوي المركبات المستخلصة على ذرات غير متجانسة مثل النيتروجين والكبريت والأكسجين تمتلك أزواج من الإلكترونات المتاحة لتكوين روابط مع السطح المعدني، في معظم الحالات، يعملون بشكل مترافق لإظهار كفاءة جيدة فيما يتعلق بالحماية من التآكل (66,67).

في هذه الدراسة تم استخدام جذور نبات زهرة النيل كمثبط لتآكل معدن الفولاذ الكربوني

1.8- زهرة النيل:

Water hyacinth

وصف نبات زهرة النيل لأول مرة عام 1824 وأعطيت الاسم *Pontederia crassipes* من قبل العالم Mart. من خلال عينة للنبات جمعت في برازيل أما في عام 1943 قام العالم kunth بفصل وتميز الاجناس وأوجد جنس *Echhornia* . (68) يعود نبات زهرة النيل إلى , العائلة Pontoderiaceac , الجنس : *Eichhornia* النوع : *Eichhornia crassipes*, الاسم الشائع : *Water hyacinth* ينشأ نبات زهرة النيل (water hyacinth) (Mart.) Solms في أمريكا الجنوبية (برازيل) وحوض الأمازون , وقد انتشر الآن لجميع البلدان الاستوائية وشبه الاستوائية وهو يعد من أكثر النباتات المائية تغلغلاً في العالم (69) , هذا النبات يكون متاح على مدار السنة وهو منتشر في الأراضي الرطبة بالمياه العذبة , يتكاثر بسرعة ويشكل غطاء كثيفاً والتي تتداخل بالمجاري المائية , يقضي على الحياة البرية المائية ويخلق ظروفًا مثالية لنقل الأمراض وغيرها . و من المعروف أيضا أن نبتة زهرة النيل يكون لها تأثيرات بيئية واجتماعية واقتصادية كبيرة. لا يشكل خطورة في موطنه الأصلي بسبب التوازن البيئي. ومع ذلك، فإن هذا النبات له فوائد محتملة مثل العلف الحيواني وتنقية المياه والألواح الليفية والغاز الحيوي والأسمدة وإنتاج الورق، علاوة على ذلك، يمكن حصاد WH يدويًا على نطاق صغير ولا يتطلب إدخال تقنيات حصاد جديدة. نبات زهرة النيل هو نبات معمر منتصب عائم يتكون من الجذور، الساق، الأوراق والزهرة (70,71) .



الشكل (1-12) يوضح جذور نبات زهرة النيل.

Literature survey

1.9- استعراض المصادر:

هذا الجدول يتضمن بعض الدراسات والبحوث المشابهة لهذا العمل.

ت	اسم الباحث	السنة	اسم المثبط	الكفاءة
1	Rafaela De Silva Trindade وجماعته (72)	2017	مستخلص من نبات الجورس (gores)	96.6%
2	Desai (73)	2015	مستخلص أوراق زهرة Calotropis gigantean	96%
3	I. M. Iloamaeke وجماعته (74)	2012	مستخلص أوراق نبات PTEROCARPUS SOYAUXI	96.48%
4	Dakeshwar Kumar Verma Fahmida (75) Khan	2015	مستخلص أوراق Glycine max	91.07%
5	UC Umeobika وجماعته (76)	2015	مستخلص أوراق Senna alata	71.86%
6	Elmsellem, H, وجماعته (77)	2015	مستخلص قشور وبذور (Citrus aurantium)	95% للبذور 94% للقشور
7	Ejikeme وجماعته (78)	2015	مستخلص أوراق the African breadfruit leaves	78.56% للالمنيوم 70.55% للفولاذ
8	Karim H Hasson وجماعته (79)	2016	مستخلص أوراق Citrus aurantium	89%
9	David E Arthur وجماعته (80)	2014	صمغ الكاشو cashew gum anacardium occidentale gum	88.74%

95%	مستخلص (CTE) Cascabela Thevetia	2017	Fouda AS وجماعته (81)	10
90.3%	مستخلص المائي ل Thevetia peruviana	2016	Fouda AS وجماعته (81)	11
61%	زيت العطري المستخلص من أكليل الجبل	2009	E. El Ouariachi وجماعته (83)	12
83%	جذور نبات (AERST) (Retama monosperma)	2018	fdil وجماعته (84)	13
95.2%	أوراق نبات (Tephrosiapurpurea)	2020	Bhuvanewari T. K. وجماعته (85)	14
93.0%	أوراق نبات Pongamia pinnata	2019	Bhuvanewari T. K. وجماعته (86)	15

الفصل الثاني

الجزء العملي Experimental Part

Chemicals:

2.1 الكيمائيات:

الكيمائيات والمذيبات التي استخدمت بدون تنقية وحصل عليها من مناشئ تجارية

جدول (2-1) المواد الكيميائية المستخدمة

النقاوة %	اسم الشركة المجزة	اسم المادة الكيميائية	ت
37.0	CDH	حامض الهيدروكلوريك المركز	1
99.9	Romil	الايثانول المطلق	2
99.9	Thomas Baker	الميثانول المطلق	3
99.5	Thomas Baker	هكسان	4
99.5	Thomas Baker	كلوروفورم	5
99.5	Thomas Baker	DMSO	6
99.0	B.D.H	كلوريد الكالسيوم	7

Instrumentation

2.2- الاجهزة:

Grinding and Polishing

1.2.2-جهاز الصقل والتنعيم:

تم صقل سبائك الفولاذ الكربوني وتنعيمها بواسطة استخدام جهاز الصقل والتنعيم الموجود في مختبر الدراسات العليا /جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء (Precision Lapping /Polishing machine) الشكل (2.1) يبين جهاز الصقل والتنعيم.



الشكل (2.1) يوضح جهاز الصقل

Corrosion measurement system

2.2.2- مكونات منظومة قياس التآكل:

تم استعمال منظومة قياس التآكل للسبائك والفلزات والموجود في مختبر الدراسات العليا / جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء. كما موضحة في الشكل (2.2).



الشكل (2.2) يوضح منظومة قياس التآكل

حيث تتكون من الاجزاء التالية: -

1- جهاز المجهاد الساكن نوع (M Lab 200) : Potentiostat /Galvanostal Device

Potentiostat

Computerized Potentiostat /Galvanostal M Lab 200, with Rs 232seria
Interface (Bank Elektronik – Intelligent Controls, Germany)

ان هذا الجهاز يعمل ببرنامج (M Lab 200) حيث يتحكم بكافة بيانات الجهاز وكذلك يقوم بتسجيل جميع بيانات عملية التآكل داخل خلية التآكل وكذلك يقوم بكافة حسابات الكيمياء الكهربائية التي لها علاقة بعملية التآكل ويقوم بخزن الحسابات على جهاز الكمبيوتر المكتبي (Computer Desktop) الذي يتم توصيله بالجهاز عن طريق سلك موصل ذي نوع RS-232 ويعتبر جهاز المجهاد الساكن من الاجهزة المختبرية الحديثة في نطاق الكيمياء الكهربائية. الشكل (2-3) يوضح جهاز المجهاد الساكن.



الشكل (2.3) يوضح جهاز المجهاد الساكن

Corrosion Cell

2- خلية التآكل:

خلية التآكل مصنوعة من زجاج صلب يسمى ((Duran glass)) حيث يتحمل درجات الحرارة المرتفعة وترتبط خلية التآكل بواسطة اسلاك مناسبة مع جهاز (M Lab 200).

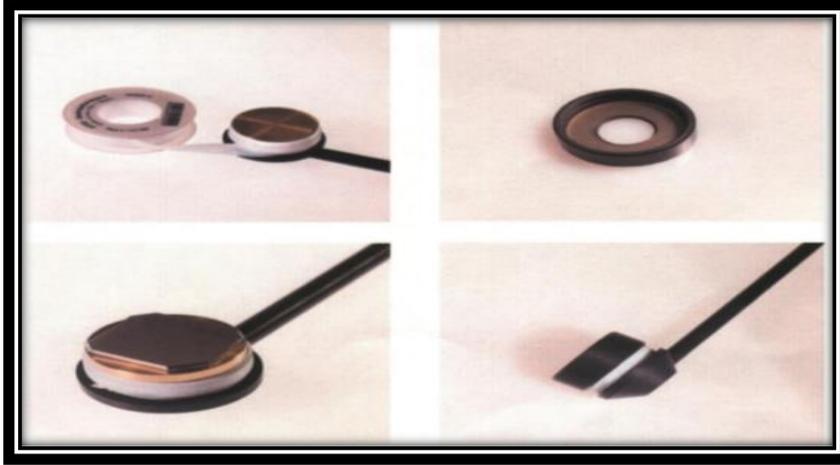


الشكل (2.4) يوضح خلية التآكل

Working Electrode

a- القطب العامل:

استخدم PVC Diskfix electrode fixture إذ وضعت سبيكة الفولاذ الكاربوني على قرص البراص وتغلق بغطاء دائري مسنن ومحكم الغلق وتكون مساحة التعرض 1 cm^2 إن قطب العامل يتكون من قاعدة دائرية ذي قطر 3 cm تتصل بذراع طوله 20 cm حيث تكون مصنوعة من بوليمر خاص يتحمل درجات الحرارة المرتفعة الشكل (2.5) يوضح فتح وغلق قطب العامل.



الشكل (2.5) يوضح القطب العامل

Electrode Reference

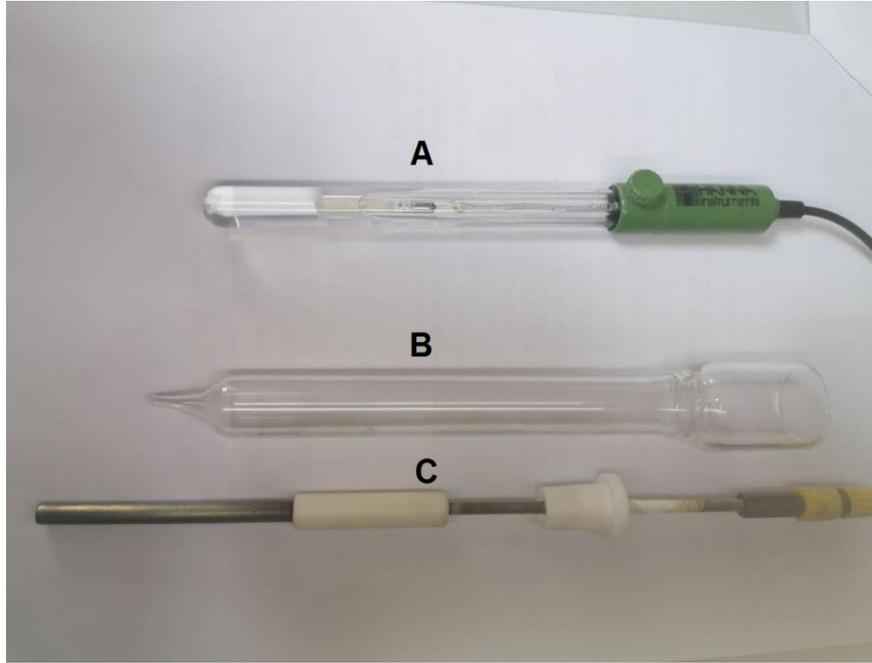
b- قطب المرجع:

وهو قطب (Ag/AgCl) المشبع ويعد من الأقطاب القياسية حيث يملئ القطب بمحلول كلوريد الكالسيوم المشبع ويغمر قطب المرجع في محلول الالكتروليتي عن طريق انبوبة زجاجية تكون نهايتها شعيرية مدببة تدعى (Lugging Capillary) وتكون أقرب ما يمكن من سطح القطب العامل

Auxiliary electrode

c- القطب المساعد:

مصنوع من البلاتين قطره 6 mm وطوله 50 mm.



الشكل (2.6) يوضح: A-قطب المرجع, B- الانبوبة الزجاجية (Lugging Capillary) , - C القطب المساعد .

Water Bath Thermostat

3- حمام مائي منظم درجة الحرارة:

استخدم جهاز من نوع (SAHARA PPO S5P, SC100 controller, 5L,)
temperature range: from ambient +13° to 100 °C, 230V, accuracy of
(.temperature adjustment: + 0.01°C, Thermo Scientific, USA

Balance

4-ميزان:

إن الميزان المستخدم لوزن المثبط هو ميزان حساس ذو اربع مراتب بعد الفارزة Denver

Instrument , Germany .

3.2.2- تحليل الكروماتوغرافيا الغازي- مطياف الكتلة:

Gas Chromatography- Mass Spectrometry (GC-MS):

تم تشخيص عينات المستخلص القطبي والمستخلص الغير قطبي باستخدام جهاز (GC-MS) وتم الحصول على مجموعة من المركبات الكيميائية العضوية وأجري التحليل في مختبر جامعة البصرة / كلية الزراعة.



شكل (2.7) يوضح جهاز (GC-MS)

Carbon Steel Specimens

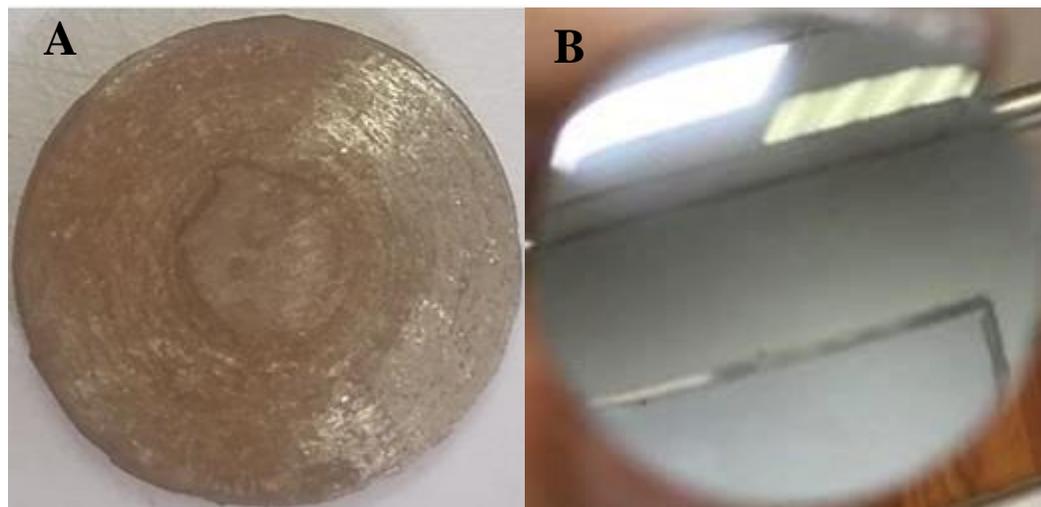
2.3- عينات الفولاذ الكربوني:

عمود مصنوع من الفولاذ الكربوني تم تقطيعه للحصول على عينات اسطوانية الشكل ارتفاعها 3 mm وقطرها 2.5 cm والجدول ادناه يوضح نسب مكونات الفولاذ الكربوني حيث تم القياس في وزارة الصناعة والمعادن (الشركة العامة للفحص والتأهيل الهندسي).

الجدول (2.2) يوضح نسب مكونات سبيكة الفولاذ الكربوني .

Fe %	Al %	Cu %	Ni%	Mo%	Cr%	S%	P%	Mn %	Si %	C%	مكونات السبيكة
Bal.	0.027	0.29	0.097	0.020	0.087	0.021	0.010	0.597	0.26	0.46	نسبة
	5	7	4	6	7	5	8		0	2	المكون

واستخدم درجات من أوراق الصنفرة تبدأ من (80 , 100 , 180 , 220 , 320 , 400 , 600 , 800 , 1000 , 1500 , 2000 , 2500 , 3000) لغرض صقل قطع الفولاذ وتنعيمها ميكانيكياً بجهاز الصقل وبعد ذلك تم معاملتها بقذيفة المختبرية السوداء (Microclotha) مع استخدام الدايموند العالق للحصول على سطح صقيل يشبه المرآة ومن ثم تم غسل العينة بالايثانول المطلق، وتم تخزينها لحين الاستعمال.



الشكل (2.8) يوضح شكل السبيكة: A- قبل الصقل, B- بعد الصقل .

Preparation of solution

2.4- تحضير المحاليل الكيميائية:

حضر محلول حامض الهيدروكلوريك المركز (HCL) حيث أخذ 82.9 ml من الحامض المركز وخفف إلى حجم 1000 ml من الماء المقطر للحصول على محلول البلانك ((blank solution ذو تركيز 1M.

وحسب المعادلات الآتية:

$$M = \frac{\% \cdot d \cdot 1000}{M.wt} \quad (2.1)$$

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2 \quad (2.2)$$

علماً أن:

d: كثافة الحامض, %: النسبة المئوية للحامض, M.wt: الوزن الجزيئي للحامض.

وقد تم اخذ تراكيز مختلفة من المثبط (25ppm , 50 , 100 , 200 , 300 , 400 , 500) ووزنت واخذ أوزان معينة منه وذوبت في DMSO وبعدها أكمل الحجم الى 1000 ml بمحلول حامض الهيدروكلوريك المركز 1M.

Extraction of the inhibitor

2.5- استخلاص المثبط

جمعت شتلات نبات زهرة النيل من منطقة الحافظ في محافظة كربلاء واخذ منها الجذور فقط وغسلت بالماء وجففت وطحنت ومن ثم وضعت في قطعة قماش قطنية ووضعت في جهاز السكسوليت لأجل الاستخلاص وتم الاستخلاص بصورة متعاقبة واستعمل لهذا الغرض مذيبين (الهكسان والميثانول) واستمرت عملية الاستخلاص لمدة 6 ساعات بصورة مستمرة لكل مذيب للحصول على مستخلصات غير قطبية وقطبية وبعد ذلك رشح المستخلص حيث تم تركيز المستخلص الغير قطبي في مفرغ الهواء (الهود) وركز المستخلص القطبي في حمام مائي بدرجة حرارة (60-65 °C) أيضا في مفرغ الهواء (الهود).

Corrosion Measurement

2.6- قياس التآكل:

وضعت قطعة الفولاذ الكربوني المهيئة سابقا في القطب العامل واغلقت بأحكام إذ كانت مساحة التعرض 1cm ووضع في خلية التآكل الثلاثية الاقطاب حيث ترك القطب العامل مغمور في محلول الاختبار لمدة 10 دقائق للحصول على جهد الدائرة المفتوحة (OCP) وهو جهد التآكل إذ يكون التيار المتدفق صفر وهذا مهم في نظام الكهروكيميائي لاستقرار قراءة (OCP) وبعدها يتم تثبيت بيانات الجهاز للحصول على معطيات الجهد الساكن

$$\text{Slope} = 1\text{mv/s} , \text{Interval} = 1\text{mv} , \text{Range} = (-650\text{ mv} - -350\text{ mv})$$

ومن تقاطع منحنيات تافل استنتجت كثافة تيار التآكل (I_{corr}) ومنه حسبت كفاءة المثبط من

المعادلة الآتية

$$\eta(\%) = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{inh}}}{I_{\text{corr}}} * 100 \% \dots \dots \dots (2.3)$$

إذ أن $\eta(\%)$ النسبة المئوية لكفاءة التثبيط , I_{inh} , I_{corr} كثافة تيار التآكل بانعدام و وجود

المثبط.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

Results and
Discussion

1.3- المقدمة:

Introduction

في هذا الجزء سوف يتم مناقشة استخلاص المركبات، ومناقشة النتائج التي تم الحصول عليها من استخدام هذه المركبات كمثبطات تآكل الفولاذ الكربوني في حامض الهيدروكلوريك بتركيز 1M. معرفة ميكانيكية التنشيط واختبار الكفاءة بواسطة الطريقة الكهروكيميائية.

2.3- استخلاص المركبات:

Extraction of Compounds

إن الهدف الرئيسي من استخلاص نبات زهرة النيل بمذيبات متعددة هو الحصول على مركبات كيميائية صديقة للبيئة تعمل كمثبطات لتآكل الفولاذ الكربوني. إن هذه المركبات تحتوي على ذرات غنية بالإلكترونات على سبيل المثال (N, O, S, F) تكون قابلة امتزازها عالية على سطح الفولاذ (87).

3.3- تحليل GC-MS : Gas Chromatograph-Mass Spectrometry Analysis

تم إجراء تحليل GC-MS للمستخلص القطبي والمستخلص الغير قطبي لجذور زهرة النيل لتحديد وجود المركبات الكيميائية النباتية، وجد أن هناك 18 مركبًا كيميائيًا نباتيًا موجودًا في المستخلص القطبي و39 مركبًا كيميائيًا نباتيًا في المستخلص الغير قطبي. ومن هذا التحليل وجد ان كفاءة تنشيط المستخلصات يرجع اساسا الى احتوائها عدد كبير من المركبات العضوية (88). واستنادًا إلى النسبة المئوية لمنطقة الذروة، تم جدولة الحد الأقصى من المكونات الموجودة في المستخلصات في الجداول (3.1) و (3.2) ادناه:

جدول (3.1): يبين المركبات المستحصلة من كروماتوغرافيا الغاز – مطياف الكتلة (GC-MS) لمستخلص الميثانول لجذور زهرة النيل.

الصيغة الجزيئية	Name	Area%	R.t	Peak
C ₁₇ H ₃₄ O ₂	Hexadecanoic acid, methyl ester	0.49	22.61	1
C ₁₆ H ₃₀ O ₂	cis-9-Hexadecenoic acid	0.45	22.868	2
C ₁₅ H ₃₀ O ₂	Pentadecanoic acid	5.19	23.117	3
C ₁₉ H ₃₄ O ₂	10,13-Octadecadienoic acid, methyl ester	0.28	24.518	4
C ₁₉ H ₃₄ O ₂	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	2.63	24.999	5
C ₁₈ H ₃₄ O ₂	cis-Vaccenic acid	6.18	25.062	6
C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Octadecanoic acid	0.93	25.294	7
C ₁₂ H ₂₃ NO ₂	3-Cyclopentylpropionic acid, 2- dimethylaminoethyl ester,	0.24	26.425	8

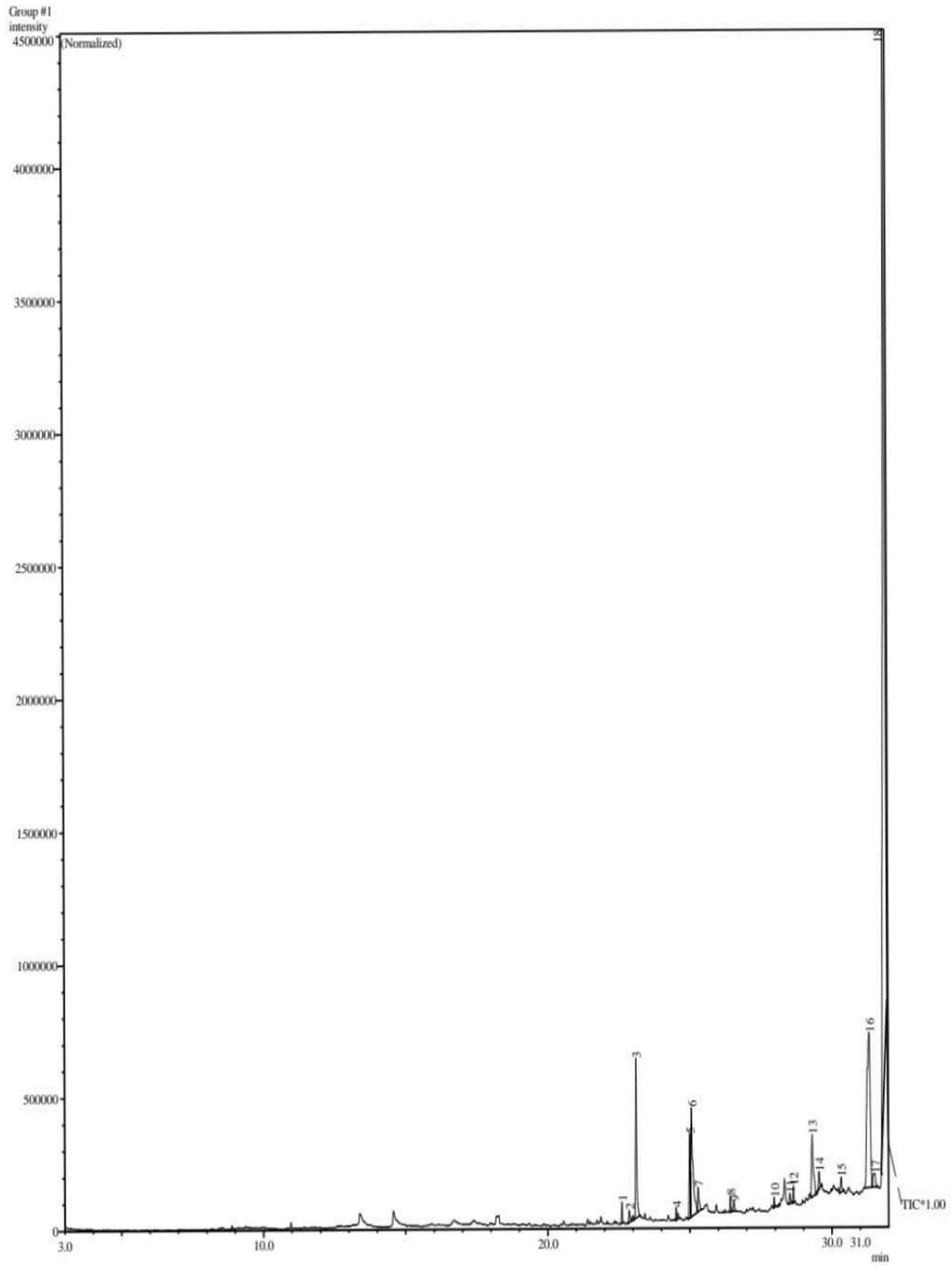
9	26.558	0.39	Cyclooctacosane	C ₂₈ H ₅₆
10	27.965	0.22	Carbamic acid, 2(dimethylamino) ethyl ester	C ₅ H ₁₂ N ₂ O ₂
11	28.522	0.37	Hexadecanoic acid, 2-hydroxy -1-(hydroxyl methyl)	C ₁₉ H ₃₈ O ₄
12	28.644	0.36	1,2- Benzene di carboxylic acid, mono(2-ethylhexyl)	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
13	29.31	3.23	Cholesterol	C ₂₇ H ₄₆ O
14	29.548	0.68	Hydroxydehydrostevic acid	C ₂₀ H ₃₀ O ₃
15	30.325	0.57	Methyl 5,9-Octacosadienoate	C ₂₉ H ₅₄ O ₂
16	31.324	13.97	Campesterol	C ₂₈ H ₄₈ O
17	31.517	1.08	Tetrahydrostilagenin	C ₂₇ H ₄₈ O ₃
18	31.92	62.54	Stigmasterol	C ₂₉ H ₄₈ O

الجدول (3.2) يبين المركبات المستحصلة من كروماتوغرافيا الغاز – مطياف الكتلة (GC-MS) لمستخلص الهكسان لجذور زهرة النيل.

Peak	R.t	Area%	Name	الصيغة الجزيئية
1	3.038	0.58	1-methyl- Cyclopentanol	C ₆ H ₁₂ O
2	7.137	1.08	2-ethoxyethyl ester ,Valeric acid	C ₉ H ₁₈ O ₃
3	7.741	0.54	1-ethylbutyl ,Hydroperoxide	C ₆ H ₁₄ O ₂
4	7.997	0.50	2-propenylester, Pentanoic acid	C ₈ H ₁₄ O ₂
5	8.247	2.37	1-butene, 2,3,3-trimethyl	C ₇ H ₁₄
6	12.673	0.56	-1-methanol,.alpha.,.alpha.,4-trimethyl 3-Cyclohexene	C ₁₀ H ₁₈ O
7	13.216	0.46	1,3,3-trimethyl 2-Oxabicyclo- [2.2.2]octan-6-ol,	C ₁₀ H ₁₈ O ₂
8	14.294	0.84	Dodecane	C ₁₂ H ₂₆
9	15.628	1.44	9-Octadecene	C ₁₈ H ₃₆
10	15.740	0.62	Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀
11	16.787	0.75	Cyclododecane	C ₁₂ H ₂₄
12	17.260	0.53	Alpha.-Methyl-.alpha.-[4-methyl-3- pentenyl]oxiranemethanol	C ₁₀ H ₁₈ O ₂
13	17.986	0.51	Dodecanoic acid	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
14	18.270	2.63	9-Eicosene	C ₂₀ H ₄₀
15	19.342	0.79	1-Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O
16	19.844	2.01	Tridecanal	C ₁₃ H ₂₆ O
17	20.559	1.21	Tetradecanoic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
18	20.910	1.38	9-Eicosene	C ₂₀ H ₄₀
19	21.001	0.47	Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄
20	21.823	1.19	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis (2- methylpropyl)ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄

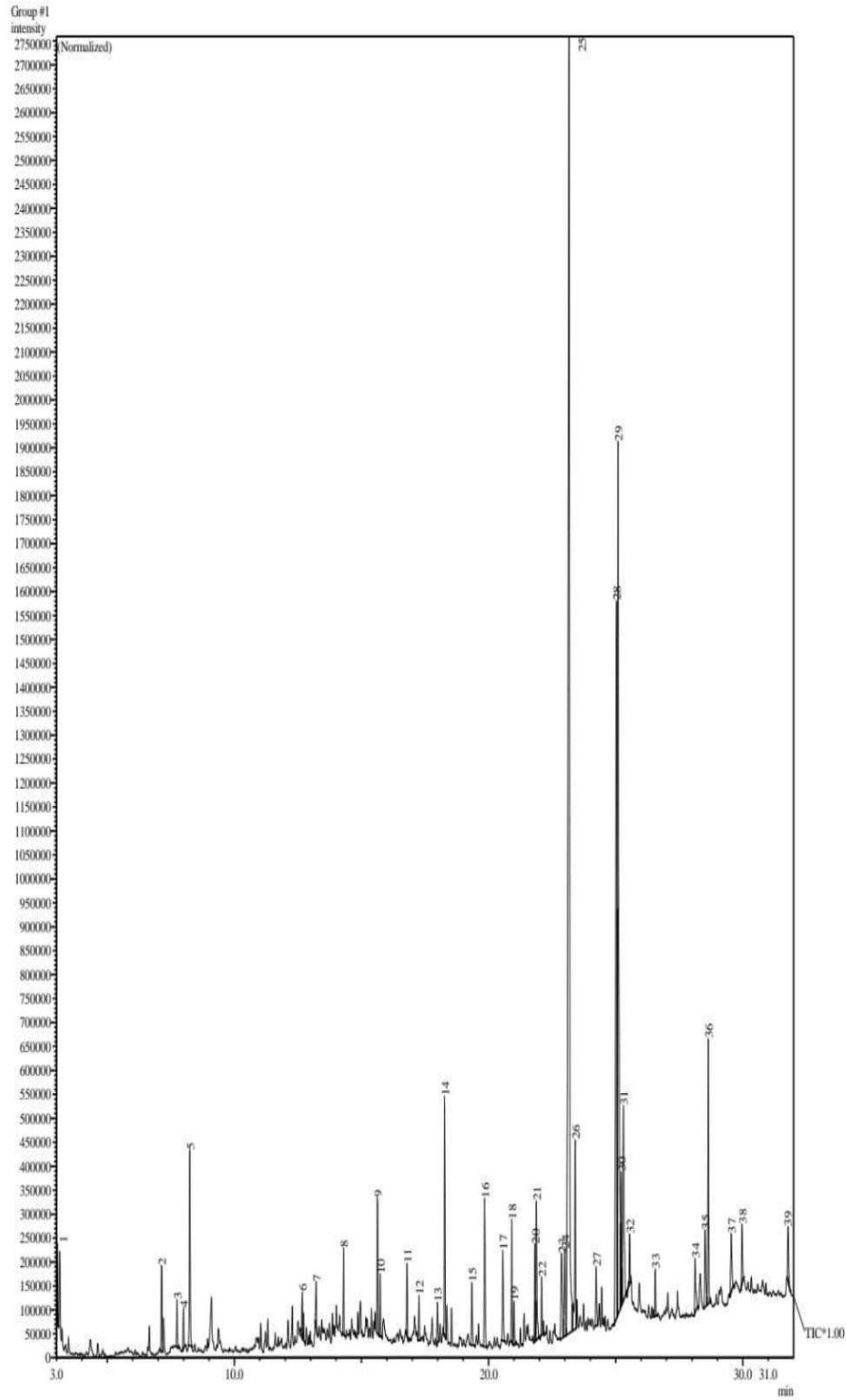
21	21.879	1.93	Pentadecanoic acid	C ₁₅ H ₃₀ O ₂
22	22.082	0.16	Cyclohexadecane	C ₁₆ H ₃₂
23	22.871	1.84	Cis -9-Hexadecenoic acid	C ₁₆ H ₃₀ O ₂
24	22.999	1.32	Dibutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
25	23.163	26.55	Pentadecanoic acid	C ₁₅ H ₃₀ O ₂
26	23.406	2.78	Docosanoic acid ,ethyl ester	C ₂₄ H ₄₈ O ₂
27	24.232	0.86	Eicosanoic acid	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
28	25.025	14.15	9,12- Octadecadienoic acid	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
29	25.088	15.48	Cis - Vaccenic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
30	25.210	1.86	9,12- Octadecadienoic acid ethyl ester	C ₂₀ H ₃₆ O ₂
31	25.304	3.58	Octadecanoic acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
32	25.549	0.48	1- Heneicosanol	C ₂₁ H ₄₄ O
33	26.557	0.53	2, 4-diethyl, 1-Heptanol	C ₁₁ H ₂₄ O
34	28.122	0.88	2-Octylcyclopropene-1-heptanol	C ₁₈ H ₃₄ O
35	28.516	1.24	Hexadecanoic acid, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethylester	C ₁₉ H ₃₈ O ₄
36	28.641	2.90	1,2-Benzenedicarboxylic acid mono(2-ethylhexyl) ester,	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
37	29.544	1.03	Hydroxydehydrostevic acid	C ₂₀ H ₃₀ O ₃
38	29.968	0.75	Docosyl pentafluoropropionate	C ₂₅ H ₄₅ F ₅ O ₂
39	31.780	0.78	1-Heneicosanol	C ₂₁ H ₄₄ O

chromatogram of GC-



الشكل (3.1) يوضح منحنيات كروماتوغرافيا الغاز – مطياف الكتلة (GC-MS) لمستخلص الميثانول القطبي لجذور زهرة النيل.

chromatogram of GC-



(3.2)

الشكل

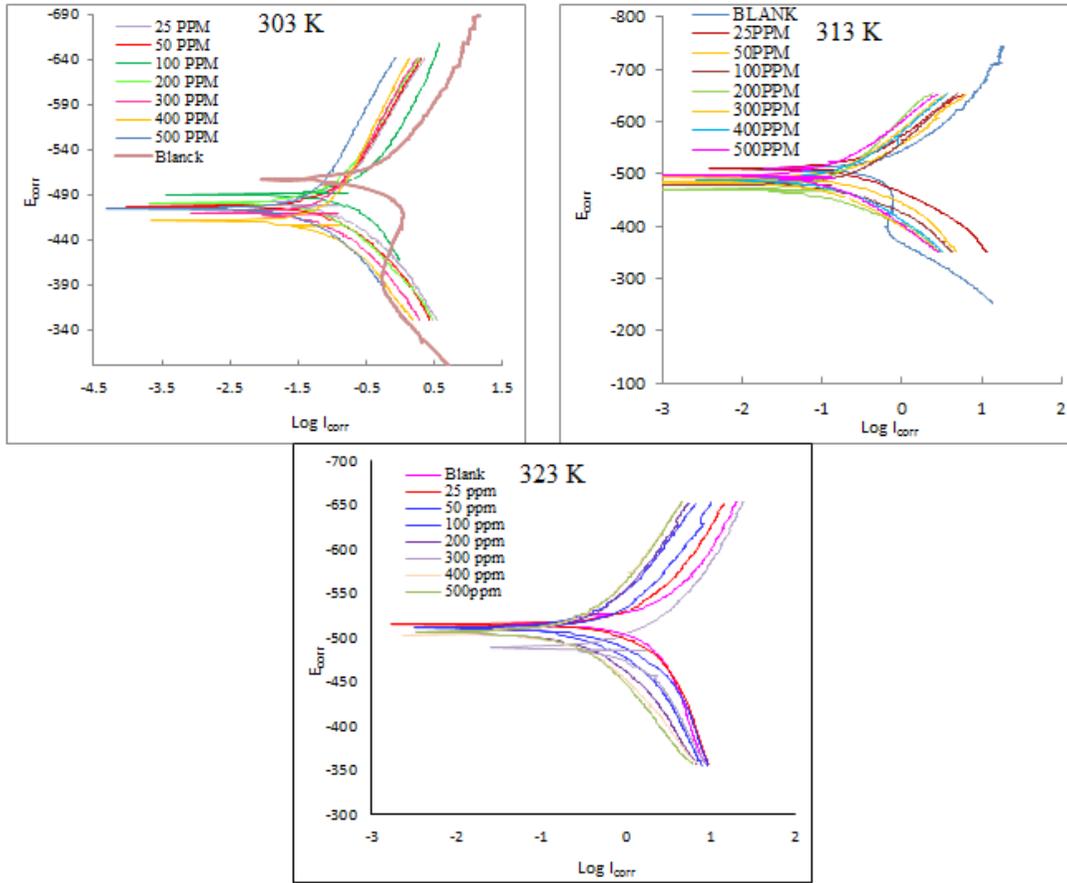
يوضح منحنيات كروماتوغرافيا الغاز – مطياف الكتلة (GC-MS) لمستخلص الهكسان الغير

قطبي لجذور زهرة النيل.

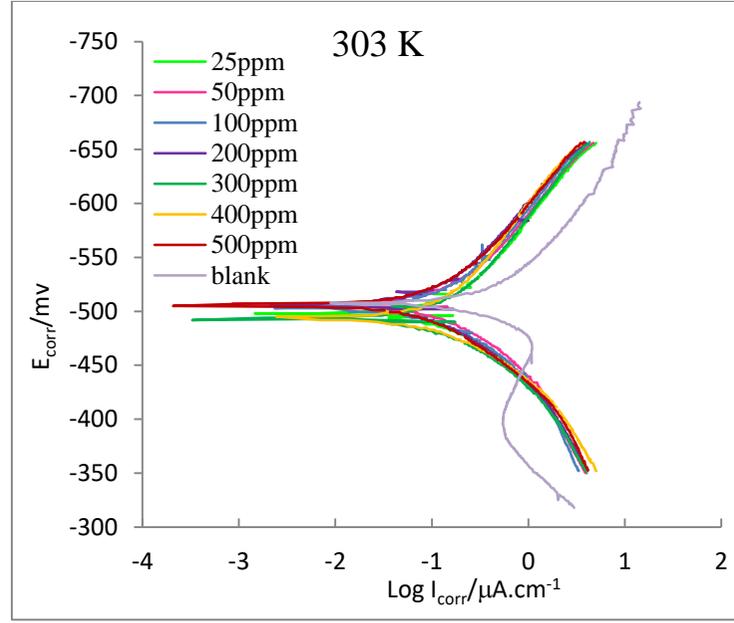
Electrochemical Measurements

3.4- القياسات الكهروكيميائية:

الأشكال (3.1 , 3.2) يمثل منحنيات الاستقطاب التي تفسر تأثير المثبطات على كل من التحلل الانودي للمعدن وتفاعل تحرر الهيدروجين الكاثودي (89). وتم استنتاج كثافة تيار التآكل I_{corr} وجهد التآكل E_{corr} وكفاءة التنشيط $\eta\%$ والتغطية السطحية θ وميل تافل الانودي β_a والكاثودي β_c من خلال طريقة تافل الاستقرائية . الجداول (3.3 , 3.4).



الشكل (3.3) منحنيات الاستقطاب لتآكل الفولاذ الكربوني ضمن المدى الحراري K (303-323) لتآكل الفولاذ الكربوني بغياب ووجود تراكيز مختلفة من المثبط القطبي في 1 مولاري من حامض الهيدروكلوريك.



الشكل (3.4) منحي الاستقطاب لتآكل الفولاذ الكربوني بغياب ووجود تراكيز مختلفة من المثبط الغير قطبي في درجة حرارية ثابتة K (303) في 1 مولاري من حامض الهيدروكلوريك.

يمكن الحصول على سرعة التفاعل من المعادلة الآتية (90):

$$C_R(\text{mpy}) = \frac{0.13 i_{corr} (\text{Eq Wt})}{d} \dots \dots \dots (3.1)$$

i_{corr} : كثافة تيار التآكل (A/cm^2) . d : كثافة تآكل المعدن (g/cm^3) . Eq Wt : الوزن المكافئ لتآكل للمعدن في الغرام.

الجدول (3.3) يوضح نتائج منحنيات الاستقطاب لتآكل الفولاذ الكربوني ضمن المدى الحراري K (303-323) وبتراكيز مختلفة من المستخلص القطبي في محلول 1 مولاري من حامض الهيدروكلوريك.

Tem K	Inhibitor Conc. Ppm	-E _{corr} Mv	I _{corr} μA/cm ²	β _a (mvdec ¹)	-β _c (mvdec ¹)	η%	θ	Rate of Corrosion (g.cm ⁻¹ .d ⁻¹)
303	0	509.50	333.76	69.30	73.60	0	0	8.31
313		482.80	886.72	164.10	145.80	0	0	22.10
323		515.30	1030	95.30	68.30	0	0	25.60
303	25	480.00	93.65	60.40	100.60	71.94	0.71	2.33
313		510.00	186.44	-80.40	62.80	78.97	0.78	4.64
323		513.90	636.44	-64.80	61.70	38.20	0.38	15.80
303	50	477.00	81.05	63.00	102.50	75.71	0.75	2.02
313		494.40	130.78	-61.50	55.00	85.25	0.85	3.26
323		488.30	587.64	-54.60	58.20	42.94	0.42	14.60
303	100	486.60	55.27	36.50	40.50	83.44	0.83	1.38
313		479.20	116.03	54.10	70.60	86.91	0.86	2.89
323		508.30	534.33	-87.00	67.70	48.12	0.48	13.30
303	200	481.20	48.05	50.50	65.10	85.60	0.85	1.20
313		469.10	83.85	-107.20	60.40	90.54	0.90	2.09
323		510.50	402.52	-101.40	80.80	60.92	0.60	10.00
303	300	468.60	36.95	38.20	55.60	88.92	0.88	9.20
313		482.60	58.30	-62.00	52.30	93.42	0.93	1.45
323		504.40	228.86	-75.80	66.90	77.78	0.77	5.70
303	400	461.40	34.39	40.70	50.80	89.69	0.89	8.56
313		489.70	37.16	-27.90	33.10	95.80	0.95	9.25
323		506.00	111.85	-45.60	46.30	89.14	0.89	2.78
303	500	474.10	23.16	43.40	58.10	93.06	0.93	5.76
313		496.50	35.18	-39.80	38.50	96.00	0.96	0.87
323		504.50	76.11	-32.60	29.30	92.61	0.92	1.89

الجدول (3.4) يوضح نتائج منحنيات الاستقطاب لتآكل الفولاذ الكربوني في درجة الحرارة (303) K وبتراكيز مختلفة من المستخلص الغير قطبي في محلول 1 مولاري من حامض الهيدروكلوريك.

Conc., (ppm)	Temp. K	$-E_{corr}$ (mv)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}$)	β_a (mVde^1)	$-\beta_c$ (mVde^1)	$\eta\%$	θ	Rate of Corrosion ($\text{g.cm}^{-1}.\text{d}^{-1}$)
Blank	303	509.50	333.76	69.30	73.60	0	0	8.31
25		497.50	94.66	53.20	64.60	71.60	0.71	2.36
50		506.50	72.04	48.10	53.50	78.40	0.78	1.79
100		502.50	57.84	40.70	48.00	82.60	0.82	1.44
200		504.10	43.89	38.00	43.70	86.80	0.86	1.09
300		491.90	40.74	29.00	32.90	87.70	0.87	1.01
400		492.80	33.13	23.50	27.70	90.00	0.90	0.82
500		505.60	29.76	29.20	30.90	91.00	0.91	0.74

يتبين من الجداول أعلاه أن اضافة المثبطات القطبية والغير قطبية في مدى التركيز من (25-500) ppm تسيطر على منحنيات الانودية والكاثودية إذ تقلل من التحلل الانودي للمعدن وتفاعل تحرر الهيدروجين الكاثودي⁽⁹¹⁾. ويلاحظ عند زيادة تركيز المثبطات تقل كثافة تيار التآكل وسرعة التآكل⁽⁹²⁾. يسمى مثبط التآكل بالانودي أو الكاثودي عندما يكون الانحراف في قيمة جهد التآكل أكثر من 85 mv, في الجدول بين ان اعظم قيمة لتغير جهد التآكل هي (12.8 mv) وعليه فإن هذه المثبطات تصنف كمثبطات مختلطة (Mixed type)⁽⁹³⁾. إن اختلاف في قيم β_a و β_c ينسب إلى تأثير المثبط على التفاعل الكهروكيميائي الذي يحدث عند كل من الانود والكاثود⁽⁹⁴⁾.

1.3.4- تأثير التركيز:

Effect of Concentration

لوحظ من الجداول السابقة زيادة كفاءة التثبيط مع زيادة تركيز مثبت المستخلص القطبي والغير قطبي، وترجع الزيادة في كفاءة التثبيط الى زيادة عدد جزيئات المثبط وتكوينها طبقة متمزة بشكل منتظم على سطح المعدن تمنع التآكل^(95,96). يعتمد قابلية التثبيط على طبيعة وطريقة امتزاز المكونات النشطة الموجودة في المستخلص على سطح المعدن، قد يحدث تفاعل المستخلص النباتي مع السطح المعدني من خلال مجموعات الكربوكسيل والكاربونيل والامين والهيدروكسيل. إن وجود مزدوج الكبروني على الذرة الغير متجانسة مسؤول عن الامتزاز الحاصل على سطح المعدن⁽⁹⁷⁾.

2.3.4- تأثير درجة الحرارة:

Effect of Temperature

يلاحظ من الجدول (3.3) أن كفاءة التثبيط تزداد مع زيادة درجة الحرارة عند 56 (303-313K)، ولكن عند ارتفاع درجة الحرارة الى (323K) لوحظ انخفاض بكفاءة التثبيط ويُعزى هذا الانخفاض إلى زيادة حركة جزيئات المثبط والتي بدورها تقلل من التفاعل بين السطح المعدني وجزيئات المثبط^(98,99).

3.5- حركيات عملية التآكل:

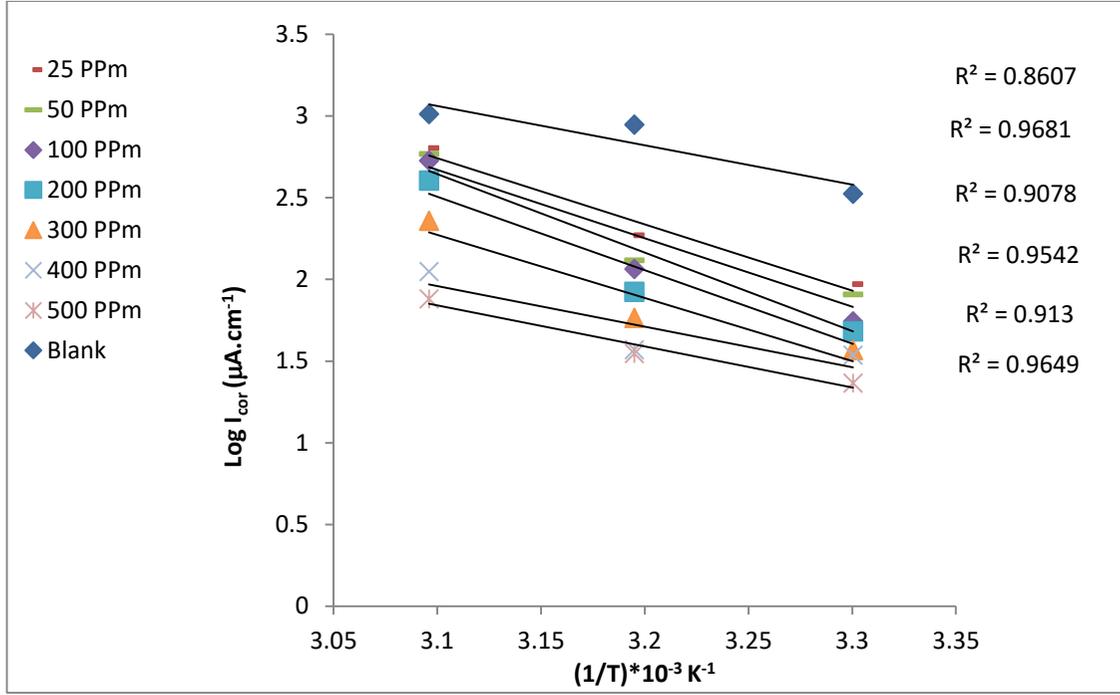
Kinetic of Corrosion process

تم دراسة تأثير درجات الحرارة المختلفة على سرعة التآكل (تفاعل التآكل) وحساب المتغيرات الحركية باستخدام معادلة ارينيوس (3.2)، وعن طريق رسم العلاقة بين $\text{Log } I_{\text{corr}}$ و $1/T$ نحصل على خط مستقيم ومن الميل نستخرج طاقة التنشيط وأن القطع يمثل $\text{Log } A$ ⁽¹⁰⁰⁾.

$$\text{Log } I_{\text{corr}} = \text{Log } A - \frac{E_a}{2.303 R T} \dots \dots \dots (3.2)$$

حيث ان:

I_{corr} : كثافة تيار التآكل (سرعة التآكل)، A : معامل التردد، E_a : طاقة التنشيط، R : ثابت العام للغازات ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)، T : درجة الحرارة المطلقة.



الشكل (3.5) : يوضح علاقة ارينوس للمنبط القطبي بين قيم $\text{Log } I_{\text{corr}}$ مقابل $1/T$ في محلول 1M من حامض الهيدروكلوريك ضمن مدى حراري (323-303)K بوجود وغياب المنبط القطبي.

ولحساب قيم انتروبي واثالبي التنشيط نستخدم المعادلة الاتية (101):

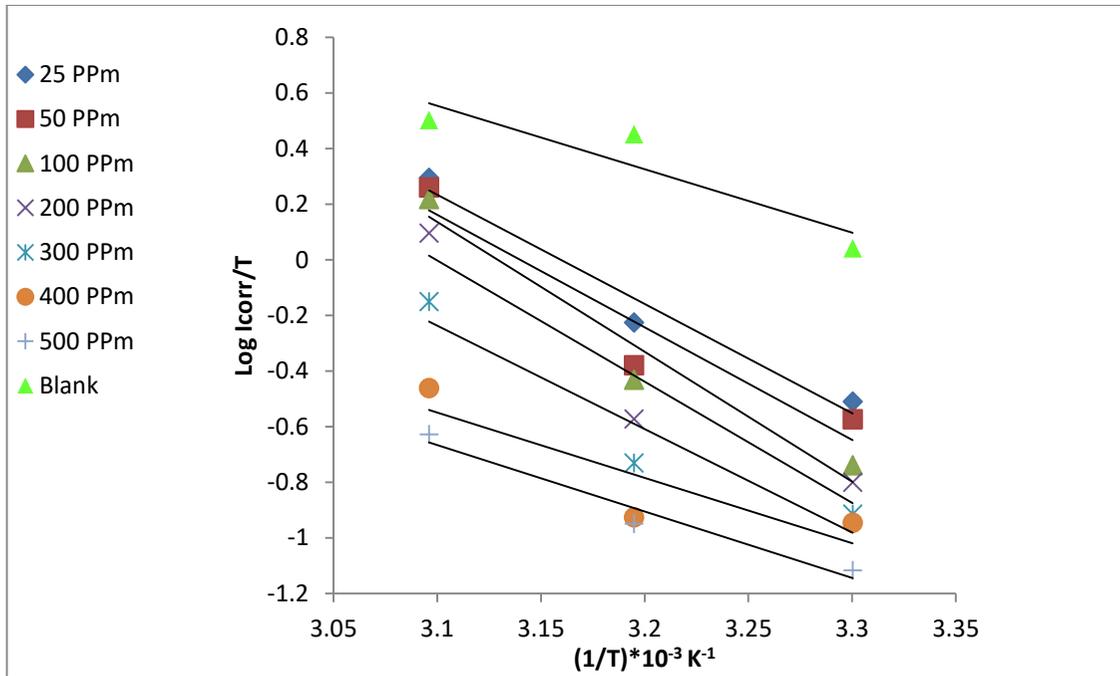
$$I_{\text{corr}} = \frac{RT}{hN} e^{\Delta S^*/R} e^{\Delta H^*/RT} \dots \dots \dots (3.3)$$

h : ثابت بلانك, T : درجة حرارة المحلول, N : عدد افوكادروا

ΔH^* : اثنالبي التنشيط , ΔS^* : انتروبي التنشيط.

يستخرج قيمة ΔH^* من الميل ($-\Delta H^*/2.303R$) ويستخرج ΔS^* من القطع ($\text{Log } R/Nh$)
 $(\Delta S^*/2.303R)$ ويمكن حساب طاقة كبس الحرة للتنشيط من المعادلة الاتية (102) :

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \dots \dots \dots (3.4)$$



الشكل (3.6) يوضح علاقة $\text{Log } I_{\text{corr}}/T$ مقابل $1/T$ في محلول 1M من HCL ضمن مدى حراري (323-303) K بوجود وغياب المثبط القطبي.

الجدول (3.5) يوضح قيم دوال التنشيط لتآكل الفولاذ الكربوني ضمن المدى الحراري (323-303)K وبغياب ووجود تراكيز مختلفة من المثبط القطبي .

Comp.	Inh. Conc. (ppm)	E_a kJ.Mol ⁻¹	Log A	ΔH^* kJ.Mol ⁻¹	ΔS^* J.Mol ⁻¹ .K	ΔG^* kJ. Mol ⁻¹		
						303K	313K	323K
Polar Extract	Blank	46.198	2.11	43.598	4.273	42.303	42.260	42.217
	25	77.718	4.425	75.118	39.772	63.067	62.669	62.271
	50	80.140	3.396	77.540	45.918	63.626	63.167	62.708
	100	91.948	2.71	89.348	82.011	64.499	63.678	62.858
	200	86.022	1.648	83.422	60.987	64.943	64.333	63.723
	300	73.783	4516	71.181	18.557	65.558	65.373	65.187
	400	47.530	4495	44.930	- 68.810	65.779	66.467	67.155
	500	48.243	3.483	45.642	- 68.850	66.503	67.191	67.880

بالنسبة للحالة الانتقالية، فإن الانخفاض في طاقة التنشيط (E_a) مع زيادة تركيز المثبط يوضح بأن حاجز الطاقة لتفاعل التثبيط يقل مع زيادة التركيز، عندما تكون طاقة التنشيط عالية بوجود المثبط فأنها تفسر عملية الامتزاز الفيزيائي، أما عندما تكون طاقة التنشيط واطئة فأنها تفسر عملية الامتزاز الكيميائي (103,104).

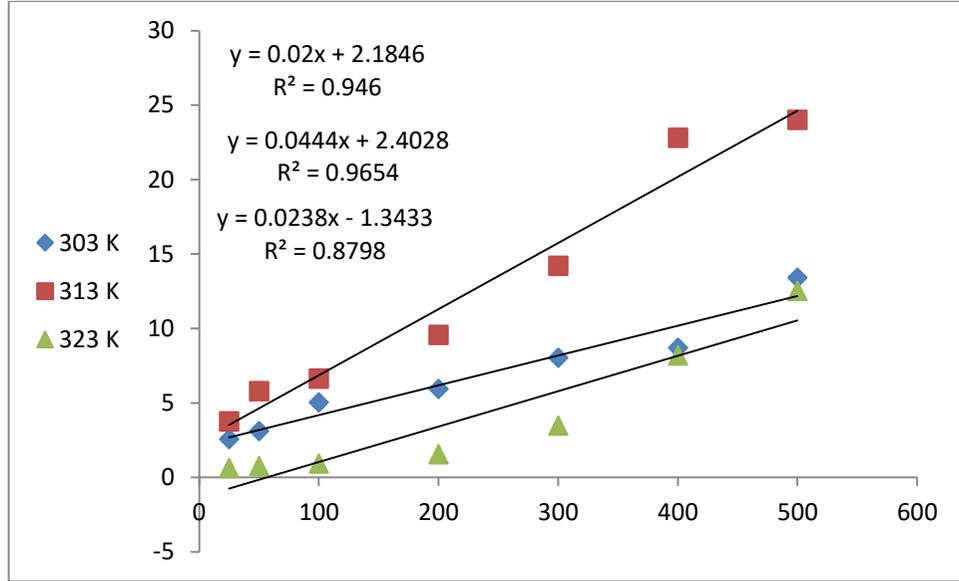
أثبتت القيم الموجبة للانتالبي (ΔH^*) الطبيعة الماصة للحرارة لتفاعل الذوبان (التحلل) للفولاذ الكربوني (105). أن القيم الموجبة لطاقة كبس الحرة (ΔG^*) تشير الى تكوين معقد منشط غير تلقائي في الظروف التجريبية (106). وأن زيادة قيم الانتروبي (ΔS^*) في البداية تدل على زيادة العشوائية التي تحدث عند انتقال المتفاعلات الى معقد نشط، وبعدها تبدأ القيم بالانتظام مع زيادة التركيز وهذا يتوافق مع التجارب العلمية التي اثبتت زيادة الكفاءة مع التركيز (107).

Adsorption Isotherm Study

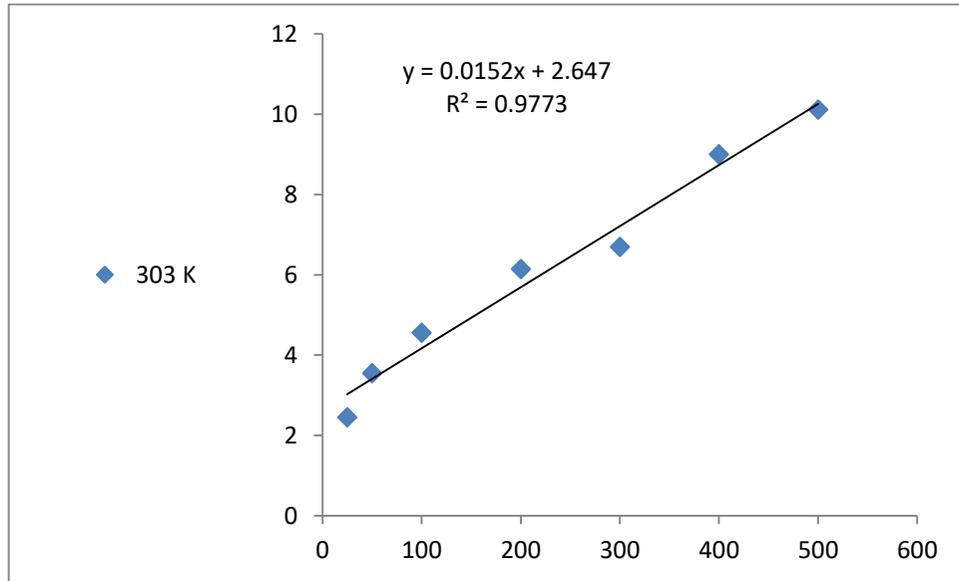
3.6- دراسة ايزوثيرم الامتزاز:

تعتمد كفاءة تثبيط المثبطات على درجة امتزاز جزيئات المثبط على سطح السبيكة، وتجدر الاشارة الى أنه فعالية المثبط واستقرار الطبقة الممتزة تعتمد على طبيعة الامتزاز سواء كان فيزيائيا أو كيميائيا، ومن خلال ايزوثيرمات الامتزاز يمكننا فهم ظاهرة الامتزاز والاليات المتعلقة بها مثل ايزوثيرمات لانكماير وفرندلش وتمكن وفرنكن (108). ومن المعادلة الاتية تم استخراج ايزوثيرم فرندلش (109):

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)^{\frac{1}{h}} = K_{ads} C \dots \dots \dots (3.5)$$



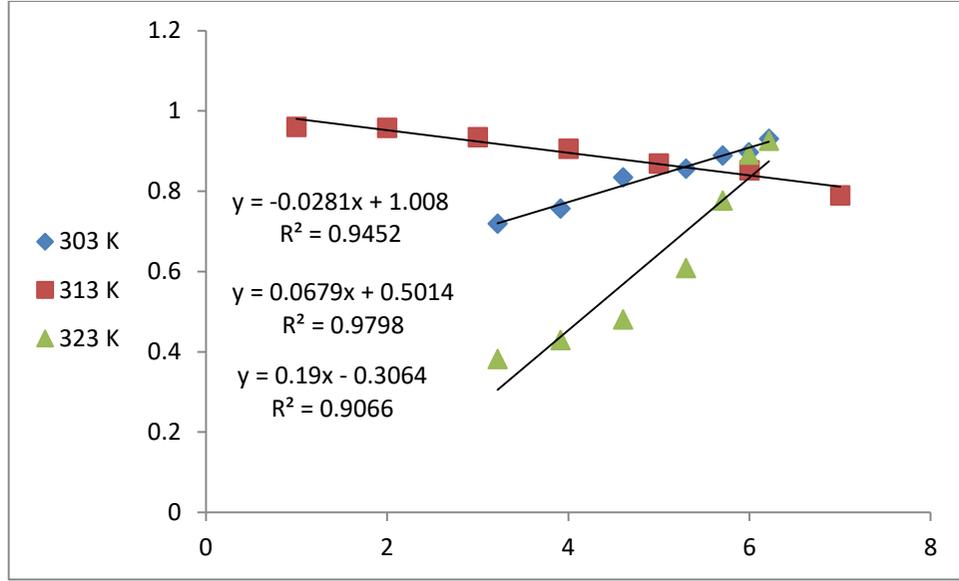
الشكل (3.7) يوضح ايزوثيرم فرنديش للمستخلص القطبي في 1M من حامض الهيدروكلوريك باختلاف درجات الحرارة. K (303-323)



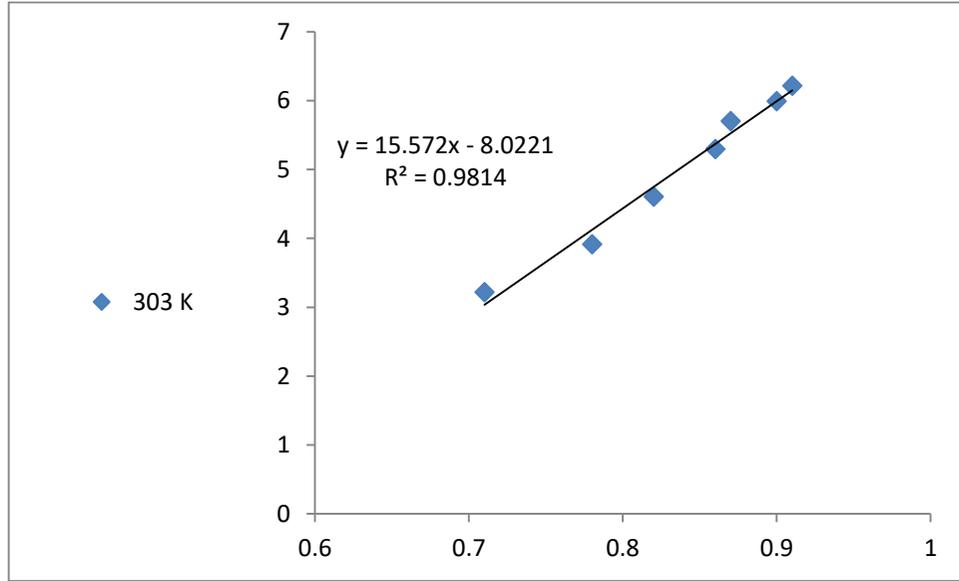
الشكل (3.8) يوضح ايزوثيرم فرنديش للمستخلص الغير قطبي في 1M من حامض الهيدروكلوريك عند درجة حرارة. K (303)

ومن المعادلة الاتية تم استخراج ايزوثيرم تمكن (109):

$$\left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) e^{(-2a\theta)} = bC \dots \dots \dots (3.6)$$



الشكل (3.9) يوضح ايزوثيرم تكمن للمستخلص القطبي في 1M من حامض الهيدروكلوريك باختلاف درجات الحرارة. K (303-323)



الشكل (3.10) يوضح ايزوثيرم تكمن للمستخلص الغير قطبي في 1M من حامض الهيدروكلوريك عند درجة حرارة. K (303)

وقد وجد أن البيانات التجريبية تتطابق مع ايزوثيرمات لانكماير, ويمكن تفسيرها بناء على العلاقة بين التغطية السطحية (θ) وتركيز المثبط (C). كما هو موضح في المعادلة الاتية حيث يمكن حساب K_{ads}

$$\text{من تقاطع محور } \frac{C_{inh}}{\theta} \text{ مع } C_{inh}^{(110)}$$

$$\frac{C_{inh.}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads.}} + C_{inh.} \dots \dots \dots (3.7)$$

C: تركيز المثبط , θ : التغطية السطحية , $K_{ads.}$: ثابت الامتزاز

وتم حساب قيمة الطاقة الحرة $\Delta G_{ads.}$ من المعادلة الاتية بعد تعويض قيم $K_{ads.}$ فيها (111):

$$\Delta G_{ads.} = -RT \ln(55.5 K_{ads.}) \dots \dots \dots (3.8)$$

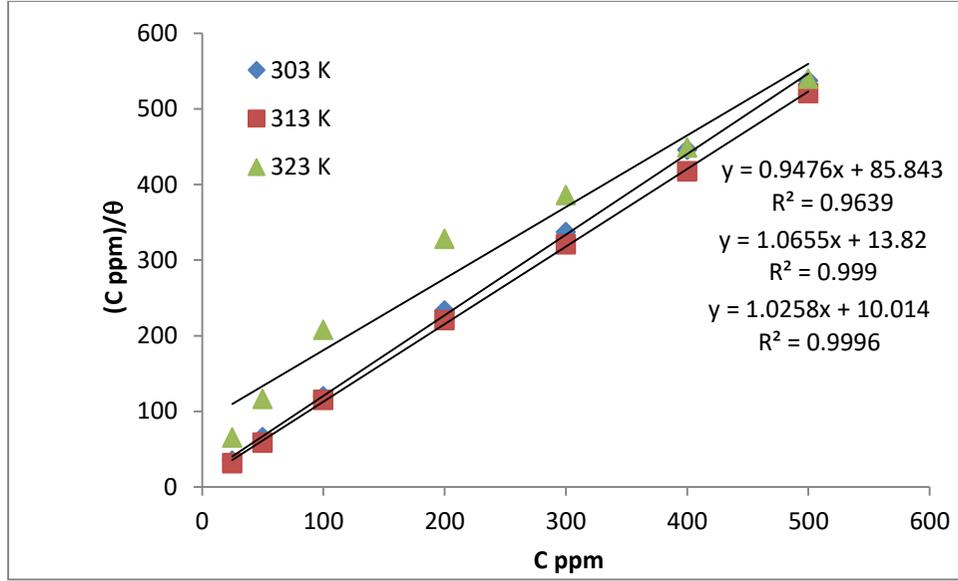
T: درجة الحرارة المطلقة , R: ثابت العام للغازات , ΔG : الطاقة الحرة لعملية الامتزاز ,
55.5: تركيز المولاري للماء في المحلول الحامضي.

وعند رسم العلاقة بين قيم $\log K_{ads.}$ مقابل $1/T$ حيث الميل $-\frac{\Delta H_{ads.}}{2.303 R}$ يمثل قيم $\Delta H_{ads.}$ كما
في المعادلة الاتية (112):

$$\log K_{ads} = \left(-\frac{\Delta H_{ads.}}{2.303 R} \right) + \text{Constan} \dots \dots \dots (3.9)$$

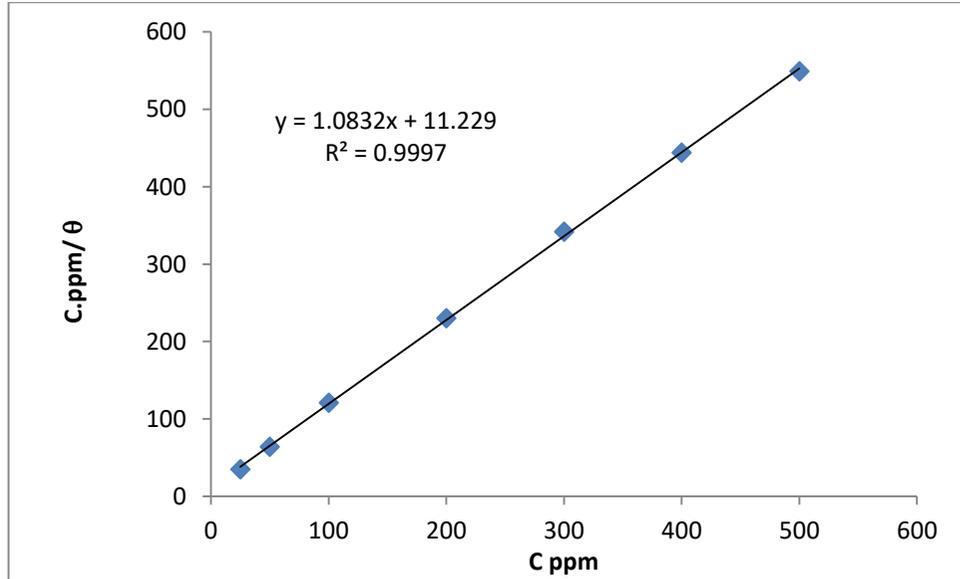
ويمكن حساب $\Delta S_{ads.}$ من المعادلة الاتية:

$$\Delta G_{ads.} = \Delta H_{ads.} - T\Delta S_{ads.} \dots \dots \dots (3.10)$$

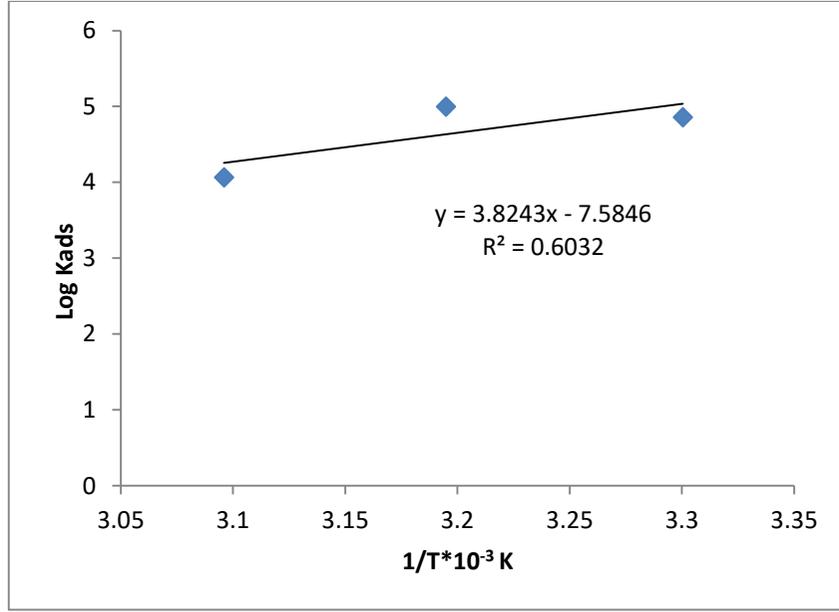


الشكل (3.11) يوضح العلاقة بين C/θ مقابل C للمثبط القطبي ومطاوعته لايزوثيرم لانكماير في 1M من حامض الهيدروكلوريك باختلاف درجات الحرارة (303-323)K.

وجد أن معامل الارتباط يبلغ (0.999) يساوي تقريبا (1) وهذا يعني أن الامتزاز يطاوع ايزوثيرمات لانكماير وهذا يفسر أن امتزاز المثبط على سطح المعدن يكون أحادي الطبقة مع عدم وجود تفاعل جانبي بين الجزيئات الممتزة⁽¹¹³⁾.



الشكل (3.12) يوضح العلاقة بين C/θ مقابل C للمثبط الغير قطبي ومطاوعته لايزوثيرم لانكماير في 1M من حامض الهيدروكلوريك عند درجة حرارة (303) K.



الشكل (3.13) يوضح علاقة لوغاريتم ثابت التآكل مقابل مقلوب الحرارة للفولاذ الكربوني بغياب وجود المثبط القطبي في 1M من حامض الهيدروكلوريك باختلاف درجات الحرارة K. (303-323)

الجدول (3.6) يبين قيم الدوال الترموداينميك لعملية الامتزاز للمثبط القطبي.

Comp.	Temp. K	K _{ads} M ⁻¹	ΔG _{ads} . kJ.mol ⁻¹	ΔS _{ads} . J.mol ⁻¹ .K	ΔH _{ads} . kJ.mol ⁻¹
Polar extract	303	72358.9	-38.305	- 115.460	-73.2244
	313	99860.2	-40.408	- 104.840	
	323	11649.1	-35.929	- 115.240	

الجدول (3.7) يبين الدوال الترموداينميك لعملية الامتزاز للمثبط الغير قطبي.

Compound	Temp.(K)	k _{ads} (M ⁻¹)	ΔG _{ads} . (kJ.mol ⁻¹)	ΔS _{ads} . J .mol ¹ .K	ΔH _{ads} . (kJ.mol ⁻¹)
Non-polar extract	303	89055.125	-38.828	33.375	-28.715

يلاحظ من الجدول (3.7) أعلى قيمة لثابت الامتزاز (K_{ads}) عند درجة حرارية (313) وهذا يدل على أن الامتزاز يكون قوياً بين جزيئات المثبط وسطح المعدن وبالتالي زيادة كفاءة التثبيط⁽¹¹⁴⁾, وكذلك يلاحظ قيم (K_{ads}) في جدول (3.8) أيضاً مرتفعة ويدل على قوة الامتزاز للمثبط الغير قطبي .

إن القيم السالبة للطاقة الحرة (ΔG_{ads}) تدل على تلقائية التفاعل⁽¹¹⁵⁾, بصورة عامة عندما تكون قيم ΔG_{ads} أقل أو تساوي (-20 kJ.mol^{-1}) يحدث تجاذب الكترولستاتيكي بين جزيئات المثبط المشحونة وسطح المعدن المشحون وهذا يعني (امتزاز فيزيائي)، بينما إذا كانت قيمه (ΔG_{ads}) تساوي أو أكبر من (-40 kJ. mol^{-1}) وهذا يعني مشاركة الشحنة أو نقلها من جزيئات المثبط الى سطح المعدن وبالعكس حيث يكون ترابط كيميائي بينهم (امتزاز كيميائي), في هذه الدراسة نلاحظ من قيم ΔG_{ads} اعلاه تدل على وجود امتزاز مختلط (فيزيائي وكيميائي)^(116,117).

القيمة السالبة للانثالبي (ΔH_{ads}) تعني العملية الباعثة للحرارة⁽¹¹⁸⁾, حيث أن هذه العملية تعطي مؤشرين للامتزاز أما كيميائي أو فيزيائي ويمكن التمييز بينهما بواسطة قيمة ΔH_{ads} إذا كانت أقل من (40 kJmol^{-1}) فهو امتزاز فيزيائي أما إذا كانت القيمة أكبر من (100 kJmol^{-1}) فهو امتزاز كيميائي و يلاحظ من الجدول أنها تساوي (73.2244) أي ان الامتزاز يكون مشترك ولكن يميل أكثر للكيميائي⁽¹¹⁹⁾.

القيم السالبة لـ ΔS_{ads} في جدول (3.7) تدل على أن عملية الامتزاز على سطح القطب هي عملية مصحوبة بانخفاض في العشوائية ويمكن تفسيرها على النحو التالي: قبل الامتزاز، يمكن لجزيئات المثبط على سطح الفولاذ الكربوني أن تتحرك بحرية في محلول الكلي (بصورة عشوائية) ولكن أثناء التقدم في الامتزاز، يتم امتزاز جزيئات المثبط بشكل منتظم على سطح الفولاذ الكربوني⁽¹²⁰⁾.

3.7- الاستنتاجات

Conclusions

من خلال هذه الدراسة تبين إن المستخلصات النباتية اثبتت فعاليتها كمثبطات خضراء لتنشيط تآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في الوسط الحامضي (1M HCl) حيث أثبت أن المستخلص القطبي لمذيب الميثانول والمستخلص الغير قطبي لمذيب الهكسان يعملان كمثبطات تآكل فعالة وجيدة. بالمقارنة بين المثبتين عند درجة حرارية (303K) وجد أن كفاءة التنشيط للمستخلص القطبي (93%) اعلى من كفاءة التنشيط للمستخلص الغير قطبي (91%). ووجد أن نتائج عملية الامتزاز لهذه الدراسة تطابق أيزوثيرمات لانكماير. وتبين من خلال قيم طاقة كبس الحرة (ΔG) أن نوع الامتزاز مختلط (كيميائي – فيزيائي)

3.8- التوصيات

Recommendations

1. استخدام أنواع سبائك أخرى.
2. استخدام اوساط متعددة أخرى كأن تكون حامضية أو قاعدية أو متعادلة.
3. استخدام طرق أخرى لدراسة عملية التآكل على سبيكة المعدن.
4. استخدام طرق الاستخلاص اخرى.

المصادر

References

- 1- M. Prabakaran , Synergistic and enhanced corrosion inhibition effect of carbon steel in aqueous solution by new inhibitor formulations. The Gandhigram Rural Institute (Department of Chemistry) ,(2014) 1-4 .
- 2- H.H. Uhlig, and R.W. Revie, Corrosion and corrosion control. 1985.
- 3- R.W. Revie, Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering, John Wiley & Sons, (2008) 145.
- 4- Z. Ahmad, Principles of corrosion engineering and corrosion control, Elsevier, (2006) 262-267 .
- 5- P. Muthukrishnan, Corrosion behavior of steel exposed to some natural and synthetic corrosion inhibitors. 2013.
- 6- W. Chun, Erosion-corrosion mitigation using chemicals, University of Leeds, 2007.
- 7- E.E. Stansbury, and R.A. Buchanan, Fundamentals of electrochemical corrosion, ASM international, (2000) 172-197 .
- 8- K. Shinagawa , Anti-corrosion Measures for Cable Bearers and Other Iron Fittings in Manholes. NTT Technical Review , 6 (2011) (11).
- 9- P.R. Roberge, Corrosion engineering, McGraw-Hill Education, 2008 .
- 10- H.E. Salman, A.A. Balakit, and A.A. Abdulridha, New Aromatic Azo-Schiff as Carbon Steel Corrosion Inhibitor in 1 M H₂SO₄. Oriental Journal of Chemistry 34 (2018) 2471-2476.
- 11- B. Einar , Corrosion and protection–Engineering materials and Processes , Springer-Verlag, London Limited , 1 (2004) 156.
- 12- V. Kain, K. Chandra, K. Adhe, and P. De, Effect of cold work on low-temperature sensitization behaviour of austenitic stainless steels. Journal of nuclear materials 334 (2004) 115-132.
- 13- D. Gurudatt, Synthesis of some novel nitrogen containing heterocycles and study of their antioxidant activity and corrosion inhibition performance on mild steel ,2014.
- 14- R. Patel, Corrosion Damage Studies Through Microscopy and Stress Analysis. (2008) 196.

- 15- R. Narayan, An introduction to metallic corrosion and its prevention, Mohan Pramlani for Oxford & IBH Publishing Company, 1983.
- 16- L.J. Berchmans, V. Sivan, and S.V.K. Iyer, Studies on triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of muntz metal in acidic and neutral solutions. *Materials chemistry and physics* 98 (2006) 395-400.
- 17- C. Ahner, P. Maaß, and P. Peißker, Handbook of hot-dip galvanization, John Wiley & Sons, 2011.
- 18- G. Blustein, and C. Zinola, Inhibition of steel corrosion by calcium benzoate adsorption in nitrate solutions: theoretical and experimental approaches. *Journal of colloid and interface science* 278 (2004) 393-403.
- 19- C.B. Verma, M. Quraishi, and E. Ebenso, Application of some oligopolymers as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: gravimetric, thermodynamic and electrochemical analysis. *Int. J. Electrochem. Sci* 9 (2014) 5507-5519.
- 20- C.G. Dariva, and A.F. Galio, Corrosion inhibitors—principles, mechanisms and applications. *Developments in corrosion protection* 16 (2014) 365-378.
- 21- M.A. Amin, S.S. Abd El-Rehim, E. El-Sherbini, and R.S. Bayoumi, The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid: Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 3588-3600
- 22- H.B. SHERINE, and A.J.A. NASSER, Inhibition of corrosion of mild steel in well water by phenolic compounds. (2014) 50-56.
- 23- H. Benita Sherine, Inhibition of corrosion of mild steel in well water by Phenolic compounds. Bharathidasan university, 2010 .
- 24- J. Woodtli, and R. Kieselbach, Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. *Engineering failure analysis* 7 (2000) 427-450.
- 25- A. Srikanth, Synthesis characterization and corrosion protection properties of organic polymer coatings on mild steel. 2006.
- 26- P.A. Schweitzer, Fundamentals of metallic corrosion: atmospheric and media corrosion of metals, Crc, (2006) 200-215.

- 27- X. Cheng, Y. Zhou, J. Qin, and Z. Li, Reaction-based colorimetric cyanide chemosensors: rapid naked-eye detection and high selectivity. *ACS applied materials & interfaces* 4 (2012) 2133-2138.
- 28- P. Wattanaphan, Studies and Prevention of Carbon Steel Corrosion and Solvent Degradation During Amine-Based CO₂ Capture from Industrial Gas Streams, The University of Regina (Canada),(2012) 123-126.
- 29- A. Akbar, X. Hu, A. Neville, and C. Wang, The Influence of Flow Rate And Inhibitor On The Protective Layer Under Erosion-Corrosion Conditions Using Rotating Cylinder Electrode, *CORROSION 2011, OnePetro*, 2011.
- 30- L.T. Popoola, A.S. Grema, G.K. Latinwo, B. Gutti, and A.S. Balogun, Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation. *International Journal of Industrial Chemistry* 4 (2013) 1-15.
- 31- N. Rashidi, S.R. Alavi-Soltani, and R. Asmatulu, Crevice corrosion theory, mechanisms and prevention methods. (2007) 215-216.
- 32- E. McCafferty, Introduction to corrosion science, Springer Science & Business Media, (2010) 515.
- 33- H. Czychos, T. Saito, and L. Smith, Springer handbook of materials measurement methods, Springer, 2006.
- 34- P. Marcus, Corrosion mechanisms in theory and practice, CRC press, 2011.
- 35- H. A. Abdulameer , Corrosion and Corrosion Inhibition Study of Galvanized Steel in Salty Acidic and Basic Media . University of Baghdad .(2012) 26-30 .
- 36- A. Sankar, Conducting polymers as corrosion inhibitors for carbon steel.2007.
- 37- F. El-Hajjaji, R. Belkhmima, B. Zerga, M. Sfaira, M. Taleb, M.E. Touhami, B. Hammouti, S. Al-Deyab, and E. Ebenso, Temperature performance of a thione quinoxaline compound as mild steel corrosion inhibitor in hydrochloric acid medium. *Int. J. Electrochem. Sci* 9 (2014) 4721-4731.

- 38- R. Vashi, and D. Naik, Hexamine as Corrosion Inhibitors for Zinc in Phosphoric Acid. *E-Journal of Chemistry* 7 (2010) S1-S6.
- 39- M. Schütze, Corrosion and environmental degradation. *Prakt. Metallogr* 37 (2000) 2.
- 40- T.H. Abood, The influence of various parameters on pitting corrosion of 316L and 202 stainless steel. Department of chemical Engineering of the University of Technology. University of Technology (2008) 18.
- 41- A. Philip, and P. Schweitzer, Fundamentals of corrosion: Mechanisms, causes, and preventative methods, CRC Press, Taylor & Francis Group, USA, (2009) 5053.
- 42- A.R. Elkais, M.M. Gvozdenović, B.Z. Jugović, and B.N. Grgur, The influence of thin benzoate-doped polyaniline coatings on corrosion protection of mild steel in different environments. *Progress in Organic Coatings* 76 (2013) 670-676.
- 43- W.S. Tait, An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists, PairODocs Publications, 1994.
- 44- L. Abosrra, Corrosion of steel reinforcement in concrete. Corrosion of mild steel bars in concrete and its effect on steel-concrete bond strength, University of Bradford, (2012) 20-22.
- 45- H.M. Tawancy, A. Ul-Hamid, and N.M. Abbas, Practical engineering failure analysis, CRC Press, (2004) 352.
- 46- A. Fouda, A. Attia, and A. Rashed, Corrosion inhibition of mild steel in aqueous solutions using nonionic surfactants. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 53 (2017) 743-752.
- 47- A. Fouda, and A.H. Badr, Aqueous extract of propolis as corrosion inhibitor for carbon steel in aqueous solutions. *African journal of pure and applied chemistry* 7 (2013) 350-359.
- 48- H. Czichos, T. Saito, and L. Smith, Springer handbook of materials measurement methods, Springer, 978 (2006) 51 .

- 49- B.M. Mistry, S.K. Sahoo, D.H. Kim, and S. Jauhari, Tetrazolo [1, 5-a] quinoline-4-carbaldehyde and its Schiff base on mild steel as corrosion inhibitor in 1 M HCl solution: electrochemistry, theoretical and SEM surface analysis. *Surface and Interface Analysis* 47 (2015) 706-718.
- 50- H.Gerengi, Anticorrosive properties of date palm (*Phoenix dactylifera* L.) fruit juice on 7075 type aluminum alloy in 3.5% NaCl solution. *Industrial & engineering chemistry research* 51 (2012) 12835-12843.
- 51- M.S. Cheyad, Characterization of Red Apple and Pomegranate Peels Extracts as Corrosion Inhibitors for α Brass in Acidic Media. College of Science/Al-Nahrain University A thesis of Master of Science in Chemistry (2018).
- 52- G.Trabanelli, 1991 Whitney award lecture: inhibitors—an old remedy for a new challenge. *Corrosion* 47 (1991) 410-419.
- 53- P.B. Raja, and M.G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—a review. *Materials letters* 62 (2008) 113-116.
- 54- Y.-K. Tsui, S. Devaraj, and Y.-P. Yen, Azo dyes featuring with nitrobenzoxadiazole (NBD) unit: a new selective chromogenic and fluorogenic sensor for cyanide ion. *Sensors and Actuators B: Chemical* 161 (2012) 510-519.
- 55- H. Ju, Z.-P. Kai, and Y. Li, Aminic nitrogen-bearing polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic media: a quantum chemical calculation. *Corrosion Science* 50 (2008) 865-871
- 56- O. Abiola, N. Oforika, E. Ebenso, and N. Nwinuka, Eco-friendly corrosion inhibitors: the inhibitive action of *Delonix Regia* extract for the corrosion of aluminium in acidic media. *Anti-Corrosion Methods and Materials* .84 (2007) 219-244.
- 57- S. Lyon, and L. Bilyi, Specific features of the corrosion inhibition of an aluminum alloy by a nonchromate pigment mixture. *Materials Science* 44 (2008) 638-645.

- 58- P. Garcés, P. Saura, A. Méndez, E. Zornoza, and C. Andrade, Effect of nitrite in corrosion of reinforcing steel in neutral and acid solutions simulating the electrolytic environments of micropores of concrete in the propagation period. *Corrosion science* 50 (2008) 498-509.
- 59- E.E. Stansbury, and R.A. Buchanan, *Fundamentals of electrochemical corrosion*, ASM international, 2000.
- 60- N. Souissi, and E. Triki, A chemiometric approach for phosphate inhibition of copper corrosion in aqueous media. *Journal of materials science* 42 (2007) 3259-3265.
- 61- P.R. Roberge, *Corrosion inspection and monitoring*, John Wiley & Sons, 2007.
- 62- R. Solmaz, Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1, 3-dienylideneamino)-1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid. *Corrosion Science* 52 (2010) 3321-3330.
- 63- K. Khaled, Experimental, density function theory calculations and molecular dynamics simulations to investigate the adsorption of some thiourea derivatives on iron surface in nitric acid solutions. *Applied Surface Science* 256 (2010) 6753-6763.
- 64- R. Herle, S.D. Shetty, U.A. Kini, and P. Shetty, Inhibiting effect of N-cyclohexyl-N'-phenyl thiourea on the corrosion of 304 SS in hydrochloric acid solution. *Chemical Engineering Communications* 198 (2010) 120-130.
- 65- S. Sharma, A. Mudhoo, and E. Khamis, Adsorption studies, modeling and use of green inhibitors in corrosion inhibition: an overview of recent research, green corrosion inhibitors: status in developing countries. *Green corrosion chemistry and engineering*. Wiley-VCH Publications, Weinheim 319 (2011).
- 66- P.C. Okafor, M.E. Ikpi, U. Ekanem, and E. Ebenso, Effects of extracts from *Nauclea latifolia* on the dissolution of carbon steel in H₂SO₄ solutions. *Int. J. Electrochem. Sci* 8 (2013) 12278-12286.

- 67- M. Banu, R. Joany, and S. Rajendran, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in acid medium by aqueous extract of *Pedaliom murex* L. Leaves. *Der Pharma Chemica* 10 (2018) 21-28.
- 68- J. R. Sandoval, , and P. A. Rodríguez, water hyacinth *Eichhornia crassipes* .Datasheet . CABI Organization , 2013.
- 69- A. Villamagna, and B. Murphy, Ecological and socio-economic impacts of invasive water hyacinth (*Eichhornia crassipes*): a review. *Freshwater biology* 55 (2010) 282-298.
- 70- S. Kushwaha, Remote sensing of invasive alien plant species. *Invasive Alien Plants: An Ecological Appraisal for the Indian Subcontinent* (Ed. JR Bhatt, JS Singh, SP Singh, RS Tripathi and RK Kohli). CABI International, United Kingdom (2012) 131-138.
- 71- W.T. Parsons, W.T. Parsons, and E. Cuthbertson, Noxious weeds of Australia, CSIRO publishing, (2001) 139-144 .
- 72- R.d.S. Trindade, M.R. dos Santos, R.F.B. Cordeiro, and E. D'Elia, A study of the gorse aqueous extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl aqueous solution. *Green Chemistry Letters and Reviews* 10 (2017) 444-454.
- 73- P. Desai, Inhibitory action of extract of ankado (*calotropis gigantea*) leaves on mild steel corrosion in hydrochloric acid solution. *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci* 4 (2015) 437-447.
- 74- I. Iloamaeke, T. Onuegbu, V. Ajiwe, and U. Umeobika, Corrosion inhibition of mild steel by *Pterocarpus soyauxi* leaves extract in HCl medium. *International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences* 2 (2012) 22-28.
- 75- D.K. Verma, and F. Khan, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid using extract of glycine max leaves. *Research on Chemical Intermediates* 42 (2016) 3489-3506.

- 76- I. Iloamaeke, C. Egwuatu, U. Umeobika, H. Edike, and E. Ohaekenyem, Corrosion inhibition and adsorption studies of ethanol extract of *Senna alata* for mild steel in 2.0 M H_2SO_4 solution. *Int. J. Mater. Chem. Phys* 1 (2015) 295-299.
- 77- A. Chetouani, H. Elmsellem, H. Bendaha, A. Aouniti, M. Mimouni, and A. Bouyanzer, Comparative study of the inhibition of extracts from the peel and seeds of *Citrus Aurantium* against the corrosion of steel in molar HCl solution. *Moroccan Journal of Chemistry* 2 (2014) 2-1 (2014) 1-9.
- 78- P. Ejikeme, S. Umana, M. Menkiti, and O. Onukwuli, Inhibition of mild steel and aluminium corrosion in 1M H_2SO_4 by leaves extract of African Breadfruit. *International Journal of Materials and Chemistry* 5 (2015) 14-23.
- 79- K.H. Hassan, A.A. Khadom, and N.H. Kurshed, *Citrus aurantium* leaves extracts as a sustainable corrosion inhibitor of mild steel in sulfuric acid. *South African Journal of Chemical Engineering* 22 (2016) 1-5.
- 80- D.E. Arthur, A. Adedayo, G. Igelige, and E. Ogwuche, Corrosion inhibition of mild steel in 0.1 M H_2SO_4 solution by *Anacardium occidentale* gum. *American Chemical Science Journal* 4 (2014) 847-854.
- 81- A. Fouda, A. Emam, R. Refat, and M. Nageeb, *Cascabela thevetia* plant extract as corrosion inhibitor of carbon steel in polluted sodium chloride solution. *J. Anal Pharm Research* 6 (2017) 00168.
- 82- A. Fouda, H. Megahed, N. Fouad, and N. Elbahrawi, Corrosion inhibition of carbon steel in 1 M hydrochloric acid solution by aqueous extract of *Thevetia peruviana*. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion* 2 (2016) 1-13.
- 83- E. El Ouariachi, J. Paolini, M. Bouklah, A. Elidrissi, A. Bouyanzer, B. Hammouti, J. Desjobert, and J. Costa, Adsorption properties of *Rosmarinus officinalis* oil as green corrosion inhibitors on C38 steel in 0.5 M H_2SO_4 . *Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.)* 23 (2010) 13-20.

- 84- R. Fdil, M. Tourabi, S. Derhali, A. Mouzdahir, K. Sraidi, A. Zarrouk, and F. Bentiss, Evaluation of alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. stems as a green corrosion inhibitor for carbon steel in pickling acidic medium by means of gravimetric, AC impedance and surface studies. 9 (2018) 1-12.
- 85- B. TK, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by leaves extract of *Tephrosia purpurea*. *Journal of Adhesion Science and Technology* 34 (2020) 2424-2447.
- 86- B.T. Karunanithi, and J. Chellappa, Adsorption and inhibition properties of *Tephrosia Purpurea* as corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid solution. *Journal of Dispersion Science and Technology* (2019).
- 87- H.M. Abd El-Lateef, Experimental and computational investigation on the corrosion inhibition characteristics of mild steel by some novel synthesized imines in hydrochloric acid solutions. *Corrosion Science* 92 (2015) 104-117.
- 88- G. Prashanth, and G. Krishnaiah, Phytochemical screening and GC-MS analysis of the leaves of *Pongamia pinnata* Linn. *Int J Innov Res Sci Eng Technol* 3 (2014).
- 89- D. Gusti, A.A. Emriadi, and M. Efdi, Corrosion inhibition of ethanol extract of cassava (*manihot esculenta*) leaves on mild steel in sulfuric acid. *Int J ChemTech Res* 10 (2017) 163-171.
- 90- BABOIAN, Robert. *Electrochemical techniques for corrosion engineering*. 1987.
- 91- K. Zhang, B. Xu, W. Yang, X. Yin, Y. Liu, and Y. Chen, Halogen-substituted imidazoline derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science* 90 (2015) 284-295.
- 92- H. Gadow, M. Motawea, and H. Elabbasy, Investigation of myrrh extract as a new corrosion inhibitor for α -brass in 3.5% NaCl solution polluted by 16 ppm sulfide. *Rsc Advances* 7 (2017) 29883-29898.

- 93- M. Behpour, S. Ghoreishi, M. Khayatkashani, and N. Soltani, The effect of two oleo-gum resin exudate from *Ferula assa-foetida* and *Dorema ammoniacum* on mild steel corrosion in acidic media. *Corrosion science* 53 (2011) 2489-2501.
- 94- M. Quraishi, A. Singh, V.K. Singh, D.K. Yadav, and A.K. Singh, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves. *Materials chemistry and Physics* 122 (2010) 114-122.
- 95- A. El-Etre, and M. Abdallah, Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. II. C-steel in high saline water. *Corrosion Science* 42 (2000) 731-738.
- 96- M.H. Hussin, and M.J. Kassim, The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Uncaria gambir* extract on mild steel in 1 M HCl. *Materials Chemistry and Physics* 125 (2011) 461-468.
- 97- M. Chevalier, F. Robert, N. Amusant, M. Traisnel, C. Roos, and M. Lebrini, Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1 M hydrochloric acid solution by alkaloids extract from *Aniba rosaeodora* plant: Electrochemical, phytochemical and XPS studies. *Electrochimica Acta* 131 (2014) 96-105.
- 98- P. Singh, E.E. Ebenso, L.O. Olasunkanmi, I. Obot, and M. Quraishi, Electrochemical, theoretical, and surface morphological studies of corrosion inhibition effect of green naphthyridine derivatives on mild steel in hydrochloric acid. *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 3408-3419.
- 99- C. Verma, M. Quraishi, L. Olasunkanmi, and E.E. Ebenso, L-Proline-promoted synthesis of 2-amino-4-arylquinoline-3-carbonitriles as sustainable corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: experimental and computational studies. *RSC advances* 5 (2015) 85417-85430.
- 100- H. Tian, W. Li, K. Cao, and B. Hou, Potent inhibition of copper corrosion in neutral chloride media by novel non-toxic thiadiazole derivatives. *Corrosion science* 73 (2013) 281-291.

- 101- A. Zarrouk, T. Chelfi, A. Dafali, B. Hammouti, S. Al-Deyab, I. Warad, N. Benchat, and M. Zertoubi, Comparative study of new pyridazine derivatives towards corrosion of copper in nitric acid: part-1. *Sci* 5 (2010) 696.
- 102- Y. Abboud, B. Hammouti, A. Abourriche, A. Bennamara, and H. Hannache, 5-Naphthylazo-8-hydroxyquinoline (5NA8HQ) as a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. *Research on Chemical Intermediates* 38 (2012) 1591-1607.
- 103- I. El Ouali, B. Hammouti, A. Aouniti, Y. Ramli, M. Azougagh, E. Essassi, and M. Bouachrine, Thermodynamic characterisation of steel corrosion in HCl in the presence of 2-phenylthieno (3, 2-b) quinoxaline. *J. Mater. Environ. Sci* 1 (2010) 1-8.
- 104- A.K. Singh, Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by 3-(4-((Z)-indolin-3-ylideneamino) phenylimino) indolin-2-one. *Industrial & engineering chemistry research* 51 (2012) 3215-3223.
- 105- M. Bouklah, B. Hammouti, M. Lagrenee, and F. Bentiss, Thermodynamic properties of 2, 5-bis (4-methoxyphenyl)-1, 3, 4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium. *Corrosion science* 48 (2006) 2831-2842.
- 106- H. Shokry, R. Shah, and E. Mabrouka, Corrosion monitoring of Sabc iron in hydrochloric acid solutions using some azo compounds molecular dynamics, chemical and electrochemical studies. *J. Adv. Chem* 5 (2013).
- 107- N. Raghavendra, An investigation on the effect of Areca plant extracts as corrosion inhibitors for aluminum mild steel and copper in acid and alkali media , (2018) 82.
- 108- H.J. Habeeb, H.M. Luaibi, T.A. Abdullah, R.M. Dakhil, A.A.H. Kadhum, and A.A. Al-Amiery, Case study on thermal impact of novel corrosion inhibitor on mild steel. *Case studies in thermal engineering* 12 (2018) 64-68.

- 109- Z. Murthy, and K. Vijayaragavan, Mild steel corrosion inhibition by acid extract of leaves of Hibiscus sabdariffa as a green corrosion inhibitor and sorption behavior. *Green Chemistry Letters and Reviews* 7 (2014) 209-219.
- 110- N. Chafai, S. Chafaa, K. Benbouguerra, D. Daoud, A. Hellal, and M. Mehri, Synthesis, characterization and the inhibition activity of a new α -aminophosphonic derivative on the corrosion of XC48 carbon steel in 0.5 M H₂SO₄: experimental and theoretical studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 70 (2017) 331-344.
- 111- Y.-K. Tsui, S. Devaraj, and Y.-P. Yen, Azo dyes featuring with nitrobenzoxadiazole (NBD) unit: a new selective chromogenic and fluorogenic sensor for cyanide ion. *Sensors and Actuators B: Chemical* 161 (2012) 510-519.
- 112- R. Vashi, and D. Naik, Hexamine as Corrosion Inhibitors for Zinc in Phosphoric Acid. *E-Journal of Chemistry* 7 (2010) S1-S6.
- 113- E. Ating, S. Umoren, I. Udousoro, E. Ebenso, and A. Udoh, Leaves extract of Ananas sativum as green corrosion inhibitor for aluminium in hydrochloric acid solutions. *Green Chemistry Letters and Reviews* 3 (2010) 61-68.
- 114- P. Singh, V. Srivastava, and M. Quraishi, Novel quinoline derivatives as green corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: electrochemical, SEM, AFM, and XPS studies. *Journal of Molecular Liquids* 216 (2016) 164-173.
- 115- O. Abiola, N. Oforika, E. Ebenso, and N. Nwinuka, Eco-friendly corrosion inhibitors: the inhibitive action of Delonix Regia extract for the corrosion of aluminium in acidic media. *Anti-Corrosion Methods and Materials* 54 (2007) 219-224 .
- 116- N.I. Kairi, and J. Kassim, The effect of temperature on the corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by curcuma longa extract. *International Journal of Electrochemical Science* 8 (2013) 7138-7155.

- 117- L. Tang, G. Mu, and G. Liu, The effect of neutral red on the corrosion inhibition of cold rolled steel in 1.0 M hydrochloric acid. *Corrosion Science* 45 (2003) 2251-2262.
- 118- M. Znini, M. Bouklah, L. Majidi, S. Kharchouf, A. Aouniti, A. Bouyanzer, B. Hammouti, J. Costa, and S. Al-Deyab, Chemical composition and inhibitory effect of *Mentha spicata* essential oil on the corrosion of steel in molar hydrochloric acid. *Int. J. Electrochem. Sci* 6 (2011) 691-704.
- 119- I. El Ouali, B. Hammouti, A. Aouniti, Y. Ramli, M. Azougagh, E. Essassi, and M. Bouachrine, Thermodynamic characterisation of steel corrosion in HCl in the presence of 2-phenylthieno (3, 2-b) quinoxaline. *J. Mater. Environ. Sci* 1 (2010) 1-8.
- 120- G. Mu, X. Li, and G. Liu, Synergistic inhibition between tween 60 and NaCl on the corrosion of cold rolled steel in 0.5 M sulfuric acid. *Corrosion Science* 47 (2005) 1932-1952.

Abstract :

Due to the increase of the Water hyacinth plant on water and rivers and its seriousness on the water environment where it consumes 5 liters of water per day as well as affects the purity of water and has significant social and economic effects, these problems led us to choose this plant and benefit from it as an environmentally friendly corrosion inhibitor.

This study aimed to prepare some plant extracts as green inhibitors for carbon steel corrosion in the acid medium, Green inhibitors were extracted from the roots of the Water hyacinth plant and using the succulent device where the extraction was successive by using the hexane as a non-polar solvent and methanol as a polar solvent. And the chemical components of these extracts were diagnosed with an analysis of the GC-MS gas chromatographic mass spectrometer.

The performance of corrosion inhibition of polar and non-polar extract on carbon steel corrosion in the middle of hydrochloric acid (1M) was studied using the polarization technique (TAFL).

Where the results of the static stress study showed that the inhibition efficiency of Water hyacinth root extract increased as the concentration of the inhibitor increased and the highest value of inhibition efficiency (96%) was obtained when concentrated (500ppm) for polar extract while it was (91%) when concentrated (500ppm) for non- polar extract, these result were used in calculating the isotherms of the adsorption process based on Lankmayer's theory by forming an adsorbed monolayer on the surface of the alloy.

Where the value of the free piston energy was equal to (-35 KJ Mol^{-1} — -40 KJ Mol^{-1}) which means automatic interaction and the type of adsorption is a mixed adsorption, the enthalpy was negative in value, which means the process is heat- emitting, Where the results showed the negative value of randomness, which means that the process of adsorption on the polar surface is accompanied by a decrease in randomness, i.e. the adsorption of inhibitor particles is organized on the surface.

Ministry of Higher Education and Scientific Research

University of Karbala College of Education for pure Science

Department of Chemistry



Corrosion inhibition Carbon Steel alloy in acidic media by using Root Extract of Echinops Crassipes plant

**A Thesis Submitted to the Council of College of Education for pure Science
University of Karbala/ In Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master in Chemistry Sciences By**

BY

Saja Ahmed Abdul Kareem Abdul Raheem

(B.Sc. in Chemistry / Karbala University / 2011-2012)

Supervisors

Professor Dr.

Hamida Idan Salman

Assistant Professor Dr.

Sajid Hassan Kizar

2021 August

1443 A.D