



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

**دراسة بعض الالصبغ العضوية ( Methyl Violet , Cresol Red  
Luxol Fast Blue ) كمتبذات لتأكل سبببقة الكربون الصلب في  
محلول حامض الكبريتبب**

**هذه الرسالة مقدمة إلى**

**مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء ، كجزء من متطلبات نبيل  
درجة الماجستير في علوم الكيمياء**

**من قبل**

**مها جاسم منشذ المرشذبي**

**( بكالوريوس كيمياء – جامعة كربلاء - 2016 )**

**إشراف**

**أ.ذ. حمبذة عبذان سلمان**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ يَرْفَعُ اللَّهُ الَّذِينَ ءَامَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ

وَاللَّهُ بِمَا تَعْمَلُونَ خَبِيرٌ ﴾

صَدَقَ اللَّهُ الْعَظِيمَ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ  
هَذَا مَشْرُوعٌ

**أهدي عملي المتواضع هذا لكل من  
أحبني و تمنى لي الخير**

مها جاسم

## الشكر والتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيد المرسلين نبينا محمد (ﷺ)

أما بعد ...

ليس هناك أجمل من رد الفضل لأصحابه

أعجز عن صياغة عبارات الشكر والتقدير فتقف حروفي احتراماً وامتناناً لها إذ تتسابق الكلمات وتنزاحم العبارات لتنظم الشكر والامتنان إلى الأستاذ الدكتور (حميدة عيدان سلمان) التي أشرفت على رسالتي ولي الفخر أن أكون ممن أنتهل من علمها وثقافتها و أفادتني بنصائحها وإرشاداتها القيمة ولم تقصر معي في شيء فلقد وجدت فيها رحابة الصدر لأسئلتني وكان لها الفضل الكبير في انجاز رسالتي بعد فضل الله فالشكر الجزيل والتقدير لها على جهدها المبذول و وفقها الله لكل خير . ويسعدني أن أقدم شكري وتقديري إلى زملائي الأساتذة (علي احمد عبد الرضا) ، ( محمود عبد الحمزة ) ، (ليث باقر جاسم) لما لهم الفضل الكبير لمساعدتهم في عملي هذا . وكذلك اتقدم بالشكر والتقدير إلى عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة و اساتذة قسم الكيمياء لما لهم الفضل في مسيرتي العلمية .

والشكر والتقدير

إلى الحنون العاشق و المحب القاسي.....والذي الغالي .

إلى مصدر الامان و الوجدان و بحر الدعاء ونبع الحنان..... أُمي الغالية .

وإلى من هن أقرب إلى روحي وبهن أستمد قوتي واصراري فلذات قلبي..... أخواتي .

إلى من أنسني في دراستي وشاركني همومي ودعمني وساعدني..... صديقاتي العزيزات وبالأخص (بسمه - سرى) .

أما الشكر الذي هو من الطراز الخاص فيتوجه إلى كل من لم يقف إلى جانبي ومن وقف في طريقي ، وعرقل مسيرتي هذه وزرع الشوك فيه ، فلولا وجودهم لما أحسست بمتعة التفوق ، ولا حلوة المنافسة ، ولولاهم لما وصلت إلى ما وصلت إليه فلهم مني جزيل الشكر .

**أليكم أهدي هذا الجهد المتواضع محبة واعتزازاً وفخراً**

مها جاسم

## الخلاصة :

يتناول موضوع الدراسة الحالية الدراسة الكهروكيميائية لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني واستعمال الاصبغ ( Luxol Fast Blue ، Methyl Violet ، Cresol Red ) كمثبطات بتراكيز مختلفة من ( 0 - 200 ) جزء بالمليون في محلول حامض الكبريتيك (1مولاري) بمدى من الدرجات الحرارية (303-323) كلفن وباستعمال جهاز المجهاد الساكن (potentiostat device) إذ تمت مناقشة النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها من ميل منحنيات الاستقطاب (او تافل) الانودية والكاثودية ( $\beta_a, \beta_c$ ) , كثافة تيار التآكل ( $I_{corr}$ ) , جهد التآكل ( $E_{corr}$ ) , والنسبة المئوية لكفاءة التثبيط (%E). و درست تأثير درجة الحرارة والتركيز على كفاءة تثبيط . إذ زادت كفاءة التثبيط بزيادة درجة الحرارة وتركيز المثبط ، وأن النتائج التي تم الحصول عليها تبين أن الاصبغ التي استعملت كمثبطات تعتبر مثبطات فعالة و جيدة لمنع تآكل سبيكة الفولاذ الكربوني تحت الظروف التجريبية المستعملة وبكفاءة تثبيط تصل الى 94.10% لصبغة Luxol Fast Blue و 85.30% لصبغة Cresol Red و 83.30% لصبغة methyl violet. تم دراسة ومناقشة كل من الدوال الدينامية الحرارية لعملية التآكل ( $\Delta G$  ،  $\Delta H$  ،  $\Delta S$ ) و كذلك الدوال الترموديناميكية للمعقد المنشط ( $\Delta G^*$  ،  $\Delta H^*$  ،  $\Delta S^*$ ) و ايزوثيرمات الامتزاز للأصبغ المستعملة كمثبطات ، وجد انها تطاوع معادلة لانكماير وكذلك تم حساب الدوال الترموديناميكية لعملية الامتزاز ( $\Delta G_{ads}$  ،  $\Delta H_{ads}$  ،  $\Delta S_{ads}$ ).

## المحتويات

رقم الصفحة	العنوان	رقم الموضوع
	الفصل الاول – المقدمة	
1	مقدمة	1.1
3	تعريف التآكل	2.1
5	تصنيف التآكل	3.1
5	الطريقة الأولى : وفقاً لدرجة الحرارة	1.3.1
5	الطريقة الثانية : وفقاً لمنشأ التآكل	2.3.1
5	الطريقة الثالثة : وفقاً لوجود او انعدام الرطوبة	3.3.1
6	الطريقة الرابعة : وفقاً لنوع التآكل	4.3.1
6	تآكل العام او المنتظم	1.4.3.1
6	تآكل التماس الثنائي	2.4.3.1
7	تآكل الإجهادي التشققي	3.4.3.1
8	تآكل ما بين الحبيبات	4.4.3.1
8	تآكل النزاع الاختياري	5.4.3.1
9	تآكل النقص الهيدروجيني	6.4.3.1
9	تآكل التعرية	7.4.3.1
10	تآكل النقري	8.4.3.1
10	تآكل الشقي او الصدعي	9.4.3.1
11	الامتزاز	4.1
11	أنواع الامتزاز	5.1
13	الامتزاز في المحاليل	6.1
13	ايزوثيرمات الامتزاز	7.1
14	معادلة لانكماير	1.7.1
15	معادلة فرمكس	2.7.1
15	معادلة تيمكن	3.7.1
15	معادلة فرندلش	4.7.1
16	الاستقطابية وفوق الجهد	8.1
17	استقطاب التركيز	1.8.1
17	استقطاب التنشيط	2.8.1
18	منحنى الاستقطاب	9.1
18	السلبية	10.1
19	قياس سرعة التآكل	11.1
19	طريقة تافل الاستقرائية	1.11.1
20	طريقة فقدان الوزن	2.11.1
20	الطريقة المجهرية	3.11.1
21	طرق السيطرة على التآكل	12.1
22	الحماية الكهروكيميائية	1.12.1
22	الحماية الكاثودية	1.1.12.1

22	الحماية الانودية	2.1.12.1
23	الحماية بواسطة الطلاء	2.12.1
23	الحماية بواسطة المثبطات التآكل	3.12.1
24	المثبطات العضوية	1.3.12.1
25	المثبطات اللاعضوية	2.3.12.1
26	المثبطات الانودية	3.3.12.1
27	المثبطات الكاثودية	4.3.12.1
28	المثبطات المختلطة	5.3.12.1
28	الاصباغ كمثبطات للتآكل	13.1
29	الفولاذ الكربوني	14.1
30	مراجعة الادبيات	15.1
34	أهداف الدراسة	16.1
<b>الفصل الثاني / الجزء العملي</b>		
35	المواد الكيميائية	1.2
38	الاجهزة	2.2
38	مكونات منظومة قياس التآكل	1.2.2
38	جهاز المجهاد الساكن من نوع ( M lab 200 )	1.1.2.2
39	حمام مائي منظم درجة الحرارة	2.1.2.2
40	خلية التآكل	3.1.2.2
40	اقطاب خلية التآكل	3.2
40	القطب العامل	1.3.2
41	القطب المرجع (RE)	2.3.2
42	القطب المساعد (AE)	3.3.2
42	جهاز الصقل والتنعيم	4.2
42	ميزان	5.2
42	عينات الفولاذ الكربوني	6.2
43	تحضير المحاليل الكيميائية	7.2
43	المحلول الحامضي	1.7.2
44	تحضير المحاليل المثبطة	2.7.2
44	طريقه العمل النموذجية	8.2

### الفصل الثالث / النتائج والمناقشة

46	استعمال مثبتات التآكل	1.3
46	Cresol Red Dye صبغة الكريزول الاحمر	1.1.3
46	القياسات الكهروكيميائية	1.1.1.3
49	حركات عملية التآكل	2.1.1.3
54	الدينامية الحرارية لعملية التآكل	3.1.1.3
57	الدينامية الحرارية لعملية التثبيط	4.1.1.3
60	حساب سرعة التآكل	5.1.1.3
61	Methyl Violet Dye صبغة المثيل البنفسجي	2.1.3
61	القياسات الكهروكيميائية	1.2.1.3
64	حركات عملية التآكل	2.2.1.3
68	الدينامية الحرارية لعملية التآكل	3.2.1.3
71	الدينامية الحرارية لعملية التثبيط	4.2.1.3
73	حساب سرعة التآكل	5.2.1.3
75	Luxol Fast Blue Dye صبغة اللوكسول الزرقاء السريعه	3.1.3
75	القياسات الكهروكيميائية	1.3.1.3
78	حركات عملية التآكل	2.3.1.3
82	الدينامية الحرارية لعملية التآكل	3.3.1.3
85	الدينامية الحرارية لعملية التثبيط	4.3.1.3
87	حساب سرعة التآكل	5.3.1.3

### الفصل الرابع / الاستنتاجات والتوصيات

89	الاستنتاجات	1.4
90	التوصيات	2.4
91	المصادر	



## فهرس الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
12	الفرق بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي	1.1
35	المواد الكيميائية	1.2
43	نسب العناصر المكونة لعينة الفولاذ الكربوني	2.2
48	معطيات منحنيات الاستقطاب لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتركيز مختلفة من صبغة ( Cresol Red ) في محلول حامض الكبريتيك بتركيز 1M بمدى حراري (323-303) K.	1.3
53	قيم طاقة التنشيط وثابت ارينوس لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتركيز مختلفة من صبغة (Cresol Red) بمدى حراري (323-303)K.	2.3
53	قيم الدوال الترموديناميكية للمعدن المنشط $\Delta H^*$ , $\Delta S^*$ , $\Delta G^*$ لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتركيز مختلفة من صبغة (Cresol Red) بمدى حراري (323-303) K.	3.3
56	قيم الدوال الدينامية الحرارية لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتركيز مختلفة من صبغة (Cresol Red) في محلول حامض الكبريتيك بتركيز 1M ومدى حراري (323-303) K.	4.3
59	قيم الدوال الدينامية الحرارية لامتزاز صبغة (Cresol Red) على سطح سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول M1 من حامض $H_2SO_4$ بمدى حراري (323-303) K.	5.3
60	قيم سرعة التآكل الفولاذ الكربوني بتركيز مختلفة من صبغة (Cresol Red) كمتشط بمدى حراري (323-303)K.	6.3
63	معطيات منحنيات الاستقطاب لتآكل سبيكة الفولاذ بتركيز مختلفة من صبغة (methyl violet) في محلول حامض الكبريتيك بتركيز M1 بمدى حراري (323-303)K.	7.3
67	قيم طاقة التنشيط وثابت ارينوس لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني $H_2SO_4$ بتركيز مختلفة من صبغة (methyl violet) بمدى حراري (323-303)K.	8.3

67	قيم الدوال الترموديناميكية للمعدن المنشط * $\Delta H^*$ , $\Delta S^*$ , $\Delta G^*$ لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني $H_2SO_4$ بتركيزات مختلفة من صبغة (methyl violet) بمدى حراري (323-303) K	9.3
70	قيم الدوال الدينامية الحرارية لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتركيزات مختلفة من صبغة (methyl violet) في محلول حامض الكبريتيك بتركيز 1M ومدى حراري (323-303) K.	10.3
73	قيم الدوال الدينامية الحرارية لامتناز صبغة (methyl violet) على سطح سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول M1 من حامض $H_2SO_4$ بمدى حراري (323-303) K.	11.3
74	قيم سرعة التآكل للفولاذ الكربوني $H_2SO_4$ بتركيزات مختلفة من صبغة (methyl violet) كمتبسط بمدى حراري (303-323)K	12.3
77	معطيات منحنيات الاستقطاب لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتركيزات مختلفة من صبغة (Luxol Fast Blue) في محلول حامض الكبريتيك بتركيز 1M بمدى حراري (323-303) K.	13.3
81	قيم طاقة التنشيط و ثابت ارينوس لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتركيزات مختلفة من صبغة (Luxol Fast Blue) بمدى حراري (323-303)K.	14.3
81	قيم الدوال الترموديناميكية للمعدن المنشط * $\Delta H^*$ , $\Delta S^*$ , $\Delta G^*$ لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتركيزات مختلفة من صبغة (Luxol Fast Blue) بمدى حراري (323-303) K	15.3
84	قيم الدوال الدينامية الحرارية لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتركيزات مختلفة من صبغة (Luxol fast blue) في محلول حامض الكبريتيك بتركيز 1M بمدى حراري (323-303)K	16.3
87	قيم الدوال الدينامية الحرارية لامتناز صبغة (Luxol Fast Blue) على سطح سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول M1 من حامض $H_2SO_4$ بمدى حراري (323-303)K	17.3
88	قيم سرعة التآكل للفولاذ الكربوني بوجود بتركيزات مختلفة من صبغة (Luxol Fast Blue) كمتبسط بمدى حراري (323-303) K	18.3

## فهرس الاشكال

رقم الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
4	آلية عملية التآكل	1.1
6	تآكل المنتظم	2.1
7	تآكل التماس الثنائي	3.1
7	تآكل الاجهادي التشقي	4.1
8	تآكل ما بين الحبيبات	5.1
8	تآكل النزاع الاختياري	6.1
9	تآكل التقصف الهيدروجيني	7.1
9	تآكل التعرية	8.1
10	تآكل النقري	9.1
10	تآكل الشقي	10.1
11	امتزاز جزيئات المثبط على سطح المعدن	11.1
14	تصنيف (Giles) لايروثيرمات الامتزاز	12.1
19	السلوك الاستقطابي لمعدن من نوع نشط - خامل	13.1
20	منحنى الاستقطاب اللوغاريتمي لنظام التآكل (سلوك تافل)	14.1
22	مخطط لأنواع الحماية	15.1
23	مخطط لتصنيف مثبطات التآكل	16.1

25	السلوك الكهروكيميائي للمعدن في محلول يحتوي على المثبط العضوي يسلك سلوك انودي وكاثودي ( مختلط ) (a) مقارنة مع المحلول نفسه بغياب المثبط (b)	17.1
25	آلية المثبطات العضوية اثناء الامتزاز السطحي للمعدن	18.1
26	منحنى الاستقطاب: السلوك الكهروكيميائي للمعدن في المحلول بغياب المثبط (b) وبوجود المثبط الانودي (a)	19.1
26	آلية عمل المثبطات الانودية	20.1
27	منحنى الاستقطاب: السلوك الكهروكيميائي للمعدن في محلول يحتوي على مثبط كاثودي (a) مقارنة مع المحلول نفسه بغياب المثبط (b)	21.1
28	آلية عمل المثبطات الكاثودية	22.1
38	منظومة قياس تآكل السبائك و المعادن	1.2
39	جهاز المجهاد الساكن	2.2
39	حمام مائي منظم درجة الحرارة	3.2
40	خلية التآكل	4.2
41	مراحل تحضير القطب العامل	5.2
41	تصميم قطب المرجع	6.2
42	جهاز الصقل والتنعيم	7.2
43	عينة الفولاذ الكربوني قبل (A) وبعد (B) عملية الصقل والتنعيم	8.2
47	منحنيات الاستقطاب لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتركيز مختلفة من صبغة (Cresol Red) في محلول حامض الكبريتيك بتركيز M1 بمدى حراري K (323-303)	1.3
49	تأثير التغير في درجة الحرارة على كفاءة التثبيط لصبغة (Cresol red) بتركيز مختلفة.	2.3
51	علاقة ارينوس بين $\log i_{corr}$ مقابل T/1 لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول 1 M من حامض $H_2SO_4$ بتركيز مختلفة من صبغة (Cresol Red) بمدى حراري K (323-303).	3.3

52	العلاقة الخطية بين $\text{Log } i_{\text{corr}}/T$ مقابل $T/1$ لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول 1 M من حامض $\text{H}_2\text{SO}_4$ بتركيزات مختلفة من صبغة (Red Cresol) بمدى حراري K (303-323).	4.3
52	علاقة بين $\text{Log } A$ مقابل $E_a$ لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول M1 من حامض $\text{H}_2\text{SO}_4$ بتركيزات مختلفة من صبغة (Cresol Red) بمدى حراري K (303-323).	5.3
55	العلاقة بين $G/T\Delta$ مقابل $T/1$ لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول M1 من حامض $\text{H}_2\text{SO}_4$ بتركيزات مختلفة من صبغة (Cresol Red) ومدى حراري K (303-323).	6.3
58	علاقة لأنكماير لامتراز صبغة (Cresol Red) على سطح سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول M1 من حامض $\text{H}_2\text{SO}_4$ بمدى حراري K (303-323)	7.3
59	العلاقة بين $\text{Log } k_{\text{ads}}$ مقابل $T/1$ لتآكل سبيكة الفولاذ بتركيزات مختلفة من صبغة (Cresol Red) في المحلول M1 من حامض $\text{H}_2\text{SO}_4$ بمدى حراري K (303-323).	8.3
62	منحنيات الاستقطاب لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتركيزات مختلفة من صبغة (methyl violet) في محلول حامض الكبريتيك بتركيز M1 بمدى حراري (303-323) K.	9.3
64	تأثير التغير في درجة الحرارة على كفاءة التثبيط لصبغة (methyl violet) بتركيزات مختلفة	10.3
65	علاقة ارينوس بين $\text{Log } i_{\text{corr}}$ مقابل $T/1$ لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول M1 من حامض $\text{H}_2\text{SO}_4$ بتركيزات مختلفة من صبغة (methyl violet) بمدى حراري K (303-323)	11.3
66	العلاقة الخطية بين $\text{Log } i_{\text{corr}}/T$ مقابل $T/1$ في محلول M1 من حامض $\text{H}_2\text{SO}_4$ بتركيزات مختلفة من صبغة (methyl violet) بمدى حراري K (303-323)	12.3
66	علاقة بين $\text{Log } A$ مقابل $E_a$ لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول M1 من حامض $\text{H}_2\text{SO}_4$ بتركيزات مختلفة من صبغة (methyl violet) بمدى حراري K (303-323).	13.3
69	العلاقة بين $\Delta G/T$ مقابل $T/1$ لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول M1 من حامض $\text{H}_2\text{SO}_4$ بتركيزات مختلفة من صبغة (methyl violet) ومدى حراري K (303-323)	14.3
72	علاقة لأنكماير لامتراز صبغة (methyl violet) على سطح سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول M1 من حامض $\text{H}_2\text{SO}_4$ بمدى حراري K (303-323)	15.3
72	العلاقة بين $\text{Log } k_{\text{ads}}$ مقابل $T/1$ لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول M1 من حامض $\text{H}_2\text{SO}_4$ بتركيزات مختلفة من صبغة (methyl violet) بمدى حراري K (303-323).	16.3

76	منحنيات الاستقطاب لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتراكيز مختلفة من صبغة (Luxol Fast Blue) في محلول حامض الكبريتيك بتركيز M1 بمدى حراري K (323-303)	17.3
78	تأثير التغير في درجة الحرارة على كفاءة التثبيط لصبغة (Luxol Fast Blue) بتراكيز مختلفة	18.3
79	علاقة ارينوس بين $\text{Log } i_{\text{corr}}$ مقابل T/1 لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول M1 من حامض $\text{H}_2\text{SO}_4$ بتراكيز مختلفة من صبغة (Luxol Fast Blue) بمدى حراري K (323-303)	19.3
80	العلاقة الخطية بين $\text{Log } i_{\text{corr}}/T$ مقابل T/1 لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول M1 من حامض $\text{H}_2\text{SO}_4$ بتراكيز مختلفة من صبغة (Luxol Fast Blue) بمدى حراري K (323-303)	20.3
80	علاقة بين $\text{Log } A$ مقابل $E_a$ لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول M1 من حامض $\text{H}_2\text{SO}_4$ بتراكيز مختلفة من صبغة (Luxol Fast Blue) بمدى حراري K (323-303)	21.3
83	العلاقة بين $G/T\Delta$ مقابل T/1 لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول M1 من حامض $\text{H}_2\text{SO}_4$ بتراكيز مختلفة من صبغة (Luxol Fast Blue) بمدى حراري K (323-303)	22.3
86	علاقة لأنكماير لامتزاز صبغة (Luxol fast blue) على سطح سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول M1 من حامض $\text{H}_2\text{SO}_4$ بمدى حراري K (323-303)	23.3
86	العلاقة بين $\text{Log } k_{\text{ads}}$ مقابل T/1 لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول M1 من حامض $\text{H}_2\text{SO}_4$ بتراكيز مختلفة من صبغة (Luxol Fast Blue) بمدى حراري K (323-303)	24.3

## قائمة الرموز والمختصرات

المختصر او الرمز	المعنى
M	فلز
SCC	تآكل الإجهادي التشنقي
IGC	تآكل ما بين الحبيبات
I	تيار
$I_{corr}$	كثافة تيار التآكل
$I_{inh}$	كثافة تيار التآكل بوجود المثبط
$i \leftarrow$	كثافة تيار تفاعل الاكسدة
$\rightarrow i$	كثافة تيار تفاعل الاختزال
$i_o$	كثافة تيار تبادل عند التوازن
$i_a$	كثافة تيار الانودي الصافي
$i_c$	كثافة تيار الكاثودي الصافي
E	جهد القطب
$E_{cell}$	جهد الخلية
$E_{corr}$	جهد التآكل
$E_{eq}$	جهد القطب عند الاتزان
$E_{p.c}$	جهد القطب الكاثودي
$E_{p.a}$	جهد القطب الانودي
$\eta$	فوق الجهد
$\eta_c$	فوق الجهد الكاثودي
$\eta_a$	فوق الجهد الانودي
$\beta_c$	ميل تافل الكاثودي
$\beta_a$	ميل تافل الانودي
WE	قطب العامل
RE	قطب المرجع
AE	قطب المساعد
$C_{inh}$	تركيز المثبط
$k_{ads.}$	ثابت الامتزاز
OCP	جهد الدائرة المفتوحة
E%	النسبة المئوية لكفاءة التثبيط
$\theta$	مقدار تغطية السطح
A	عامل ما قبل الاس

$E_a$	طاقة التنشيط
C.R	سرعة التآكل
R	ثابت العام للغازات
AFM	مجهز القوة الذرية
TEM	مجهز الالكتروني النافذ
F	ثابت فردي
$\Delta S$ ، $\Delta H$ ، $\Delta G$	الطاقة الحرة ( طاقة كبس ) ، الانتالبي ، الانتروبي
$\Delta S_{ads}$ ، $\Delta H_{ads}$ ، $\Delta G_{ads}$	الطاقة الحرة ( طاقة كبس ) ، الانتالبي ، الانتروبي لعملية الامتزاز
$\Delta S^*$ ، $\Delta H^*$ ، $\Delta G^*$	الطاقة الحرة ( طاقة كبس ) ، الانتالبي ، الانتروبي (قيم دوال التنشيط)



الفصل الأول

المقدمة

*Introduction*

## 1.1- مقدمة

## introduction

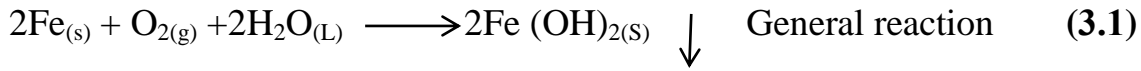
أن تلف او فقدان الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمعادن او المعدات تبعا لوسط خارجي معادي و نتيجة لاحتواء البيئة الخارجية على عوامل او عناصر مثل الاوكسجين و الرطوبة والملوثات وغيرها إذ تسبب لهذه المعادن والمعدات تلف او تغير سلبي يعرف بظاهرة التآكل (Corrosion) (1). و يعد التآكل (Corrosion) من اهم المشكلات التي تحدث في كثير من المجالات ولاسيما الصناعية منها لما يسببه من اضرار كبيرة في المصانع والمباني والهياكل المعدنية و خطوط البترول والغاز و ابراج التقطير (2) وكذلك الاضرار التي تكون على المستوى البشري والاقتصادي الناجمة عن التآكل الذي يسببها الفشل السطحي للمعادن او السبائك تقدر حوالي 4-5% من الناتج القومي العام لمعظم دول العالم للعام الواحد (3). وقد تنوعت اشكال وأنواع التآكل مع التقدم التقني في العالم نتيجة للتطور السريع في أنواع واشكال المعدات والمكانن والأجهزة واستعمال معادن و مواد متنوعة في تصنيع تلك المعدات والاجهزة بسبب تواجدها بتماس مع مواد كيميائية معادية او تلوث البيئة (الهواء الجوي والمياه والتربة) بغازات او المواد غير مرغوب فيها مثل غاز ( $CO_2$  ،  $SO_2$  و  $Cl_2$ ) وغيرها من مواد الناتجة من احتراق الوقود او ما تخلفه المصانع من غازات في الهواء الجوي او الملوثات المطروحة عن طريق المجاري المائية او ما يتم رميه في مياه الانهار . وأن الأدلة على حدوث ظاهرة التآكل وما تسببه من اضرار كثيرة التي يمكن ملاحظتها في كل مكان داخل او خارج المنزل مثل التآكل الذي يحدث للأدوات المنزلية وهياكل السيارات واعمدة الكهرباء والانابيب المدفونة تحت التربة وكثير من أنواع المعدات والآلات التي تستعمل في حياتنا اليومية (4). ولأن التآكل ظاهرة طبيعية تحدث دون تدخل الإنسان أحيانا يتم فيها اعادة المعادن من صورتها الحرة الانتقالية إلى صورتها الثابتة التي كانت متواجدة عليها في الطبيعة قبل استخلاصها ، من الصعب ايقافها بشكل نهائي ولكن من الممكن تثبيطها او الحد من حدوثها باستعمال وسائل مختلفة . وعادة يفضل الامام بكافة المعلومات الرئيسية في ملاحظة كيف حدوثه وكيف يمكن قياس معدل وقوعه والاجهزة اللازمة لذلك وطرق فحص العينات . وأن كافة المعادن والسبائك والمواد الاخرى تكون معرضة لظاهرة التآكل ولا توجد مادة بعينها تكون ملائمة لكافة التطبيقات والاستعمالات فعلى سبيل المثال فلز الذهب المعروف بمقاومته الجيدة للتآكل الجوي إذ نجده سريع التآكل والذوبان اذا تلامس مع الزئبق عند درجات الحرارة الاعتيادية وعلى العكس نجد فلز الحديد لا يتأثر بفعل الزئبق لكنه سرعان ما يصدا عند تعرضه للهواء الجوي والرطوبة ولكن ولحسن الحظ توجد الكثير من المعادن والسبائك التي لها القدرة على اداء عملها بنجاح في اوساط محددة (5). وقديما كان تعامل العلماء مع مفهوم التآكل بشكل سلبي ولكن في العقود الستة الماضية ومع تطور مفهوم التآكل والذي اصبح علم يدرس في اغلب

الجامعات في جميع انحاء العالم لذلك تطلب الامر إلى نشر المزيد من البحوث باستعمال الطرق المعروفة والمتوفرة التي يمكن من خلالها السيطرة على التآكل وتقليص حجم المشكلة في هذا المجال (6). ويعد الفولاذ الكربوني من اكثر الأنواع استعمالا في التطبيقات الهندسية وتعتمد خواص الفولاذ الكربوني لما يحتويه من نسبة كاربون في تركيبة ، يستعمل في العديد من مجالات الحياة منها هياكل الجسور والبنيات ووسائل النقل البري والبحري وكذلك انابيب نقل البترول لما له خصائص ومميزات ميكانيكية ممتازة رغم ذلك فإنه يعاني من أنواع معينة من التآكل في بعض الاوساط لذلك فإنه يحتاج إلى طرائق مختلفة لحماية من التآكل (8,7).

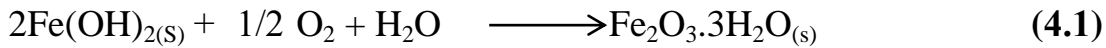
## Corrosion Definition

## 2.1- تعريف التآكل

عملية التآكل هي ظاهرة طبيعية تسبب أضراراً في بنية المعادن والسبائك الناتجة من التفاعلات الكهروكيميائية والكيميائية التي تحدث بين السبائك أو المعادن والبيئات المسببة للتآكل (درجة الحرارة ، الأوكسجين ، الضغط العالي ، الرطوبة ، الكلوريد ، الأحماض العضوية). تحصل المعادن أو السبائك على طاقة حره تنشأ من معادن خام ، وستفقد هذه الطاقة في عملية التآكل التلقائية لتحويل المعدن إلى حالة أكثر استقراراً بالديناميكة الحرارية مثل الكربونات أو الهيدروكسيدات أو الأكاسيد أو الأملاح (9-11). ومن الأمثلة الشائعة على التآكل تكون صدأ الحديد (الشكل 1.1). في هذه العملية ، تأكسد الحديد هو تفاعل أنودي (المعادلة 1.1) ، واختزال الأوكسجين بوجود الماء هو التفاعل الكاثودي (المعادلة 2.1) ، مما يعطي التفاعل الكلي (المعادلة 3.1) كالتالي (12):



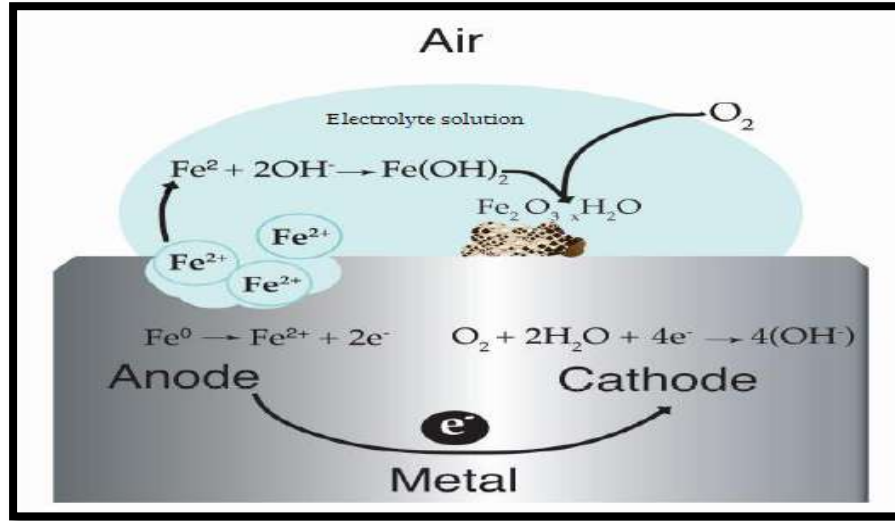
يتأكسد الناتج  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  بوجود الأوكسجين والرطوبة إلى  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (البنّي - الأحمر) اللون المعروف بالصدأ كما في المعادلة (4.1)



وإن وجود الأملاح الذائبة في الماء يؤدي إلى زيادة سرعة تكوين الصدأ لأنه يسهل عملية انتقال أيونات الحديد والهيدروكسيد في المحلول الأيوني (13). ويوجد فرق بين مصطلحي التآكل والصدأ ، إذ أن مصطلح الصدأ لا يطلق على جميع المعادن بدلا من التآكل لان الصدأ هو عملية كيميائية بحتة تتم على اساس اتحاد ذرات الأوكسجين مع ذرات الحديد لينتج أكاسيد الحديد الثلاثي المائي (Hydrous Ferric Oxides) او ما يعرف بالصدأ. اي هو مصطلح خاص بالحديد والسبائك التي اساسها الحديد، و تبعا لهذا فإن المعادن الأخرى غير الحديد تتآكل ولكن لا تصدأ (14).

ومن المتطلبات الضرورية لحصول عملية التآكل هي (15).

- ❖ قطب الانودي (Anodic Electrode)
- ❖ قطب الكاثودي (Cathodic Electrode)
- ❖ محلول الكتروليتي (Electrolyte solution)
- ❖ اتصال كهربائي (Electrical Connection)

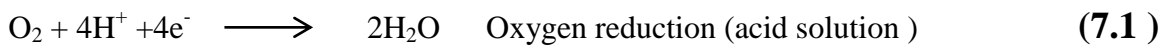
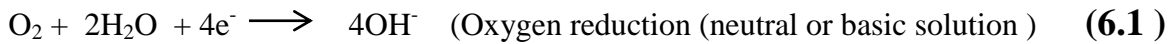


شكل (1.1) آلية عملية التآكل

تتضمن عملية التآكل تفاعلين هما تفاعل انودي وتفاعل كاثودي اللذان يحدثان في أن واحد على سطح المعدن، أذ تحدث عملية الاكسدة على القطب الانودي للخلية ، التي تولد الالكترونات ، يصاحبها في أن واحد حدوث عملية الاختزال على القطب الكاثودي و التي تتضمن فقدان الالكترونات ، اي أن التفاعل الكهروكيميائي يعتمد على حركة الالكترونات بين قطبي الخلية الانودي والكاثودي في المحلول الكتروليتي ويمكن توضيح التفاعل الانودي بشكل عام كما يلي (16):



ويوضح التفاعل الكاثودي في التآكل الفلزي بشكل عام بعدة اشكال (13)



## Classification of Corrosion

### 3.1- تصنيف التآكل

يصنف التآكل وفقاً للطرق الآتية :

#### 1.3.1- الطريقة الأولى : وفقاً لدرجة الحرارة <sup>(17)</sup> .

❖ التآكل الحادث عند درجة الحرارة العالية High Temperature Corrosion

ينشأ هذا النوع من التآكل ضمن مدى حراري K ( 1273-373 )

❖ التآكل الحادث عند درجة الحرارة الواطئة Low Temperature Corrosion

ينشأ هذا النوع من التآكل ضمن مدى حراري K ( 298-353 )

#### 2.3.1 - الطريقة الثانية : وفقاً لمنشأ التآكل <sup>(18)</sup>

❖ التآكل الكيميائي Chemical corrosion

هو التآكل الذي يحدث نتيجة تفاعل الفلز او السبيكة مع الوسط المحيط به .

❖ التآكل الكهرو كيميائي Electrochemical Corrosion

هو التآكل الذي يحدث نتيجة تعرض الفلز او السبيكة لتيار كهربائي ، وتنشأ هذه التيارات نتيجة تسليط جهد خارجي.

#### 3.3.1- الطريقة الثالثة : وفقاً لوجود او انعدام الرطوبة <sup>(19,2)</sup>

❖ التآكل الرطب Wet Corrosion

هو التآكل الذي يحدث في الاوساط السائلة مثل تآكل الحديد في الاوساط الحامضية او المائية.

❖ التآكل الجاف Dry Corrosion

هو التآكل الذي يحدث بانعدام السوائل او عند درجة حرارة اعلى من درجه تكثيف بخار السائل ، وبيئة التآكل في هذه الحالة تكون ابخرة الغازات . وهذا النوع من التآكل يكون مرتبط بدرجات الحرارة العالية . ومثال على ذلك تآكل الحديد عن طريق الأبخرة والغازات الموجودة في الجو او المتصاعدة من الافران

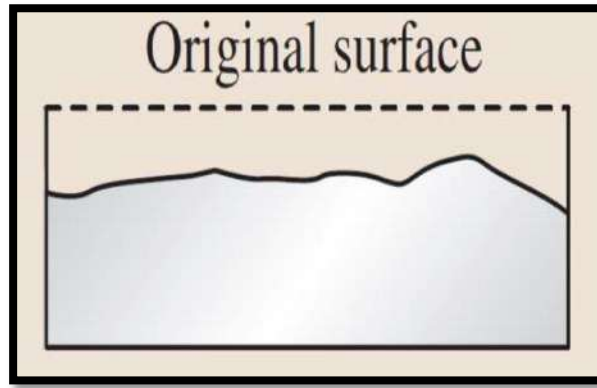
## Type Of Corrosion

## 4.3.1- الطريقة الرابعة: وفقاً لنوع التآكل

## Uniform or General Corrosion

## 1.4.3.1- تآكل العام او المنتظم

هو اكثر أنواع التآكل شيوعاً ، ويحصل التآكل فيه على جميع اجزاء سطح المعدن بنفس الدرجة والشده ، إذ تظهر عدة مناطق كاثودية و انودية . وتستمر الحركة للمناطق الكاثودية والانودية على سطح المعدن او السبيكة مما يؤدي إلى التآكل منتظم. ولهذا فإن سطح المعدن او السبيكة الذي يكون معرض لمحيط التآكل سوف يتآكل كلياً ، وأن محيط التآكل يكون اما :سائل مثل ( ماء ، حوامض ، قواعد) او غازات مثل ( $CO_2$ ،  $SO_2$  والهواء )<sup>(21,20)</sup>. كما موضح في الشكل (2.1)

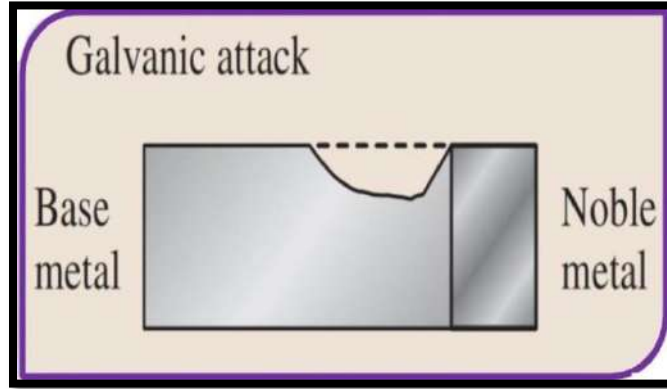


الشكل (2.1) تآكل المنتظم

## Dissimilar Metal Corrosion

## 2.4.3.1- تآكل التماس الثنائي

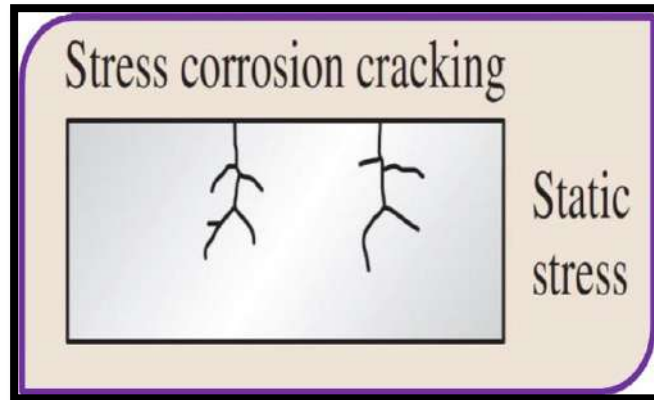
يسمى ايضا بالتآكل الكلفاني ( Galvanic Corrosion ) ويحدث هذا النوع من التآكل عندما يكون معدنين مختلفين في النشاط الكهروكيميائي بتماس مع بعضهما في محيط التآكل إذ يؤدي إلى تكوين خلية تآكل كهروكيميائية ( Electrochemical Corrosion Cell ) . في هذه الحالة يزداد معدل تآكل احد المعدنين ويقل معدل تآكل الاخر وذلك بالنسبة لمعدل تآكل كل منهما عندما يتعرضان بصورة منفردة لمحيط التآكل. إذ أن انود خلية التآكل الكلفانية هو المعدن الاكثر نشاطا ( More Negative Metal ) لذلك تزداد سرعة تآكله بينما كاثود خلية التآكل الكلفانية هو المعدن الاكثر ايجابية ( More Noble Metal ) لذلك سوف يقل معدل تآكله<sup>(22)</sup> . كما موضح في الشكل (3.1)



الشكل (3.1) تآكل التماس الثاني

### 3.4.3.1- تآكل الإجهادي التشققي : Stress Corrosion Cracking ( SCC)

يحدث بسبب تعرض المعادن او السبائك لقوة شد في ظروف بيئية معينة وهذا النوع من التآكل يكون على هيئة شقوق في بعض المناطق على سطح المعدن دون غيرها وهذه الشقوق تتوسع وتتعمق لوجود جهدا مسلط عليها . والمعدن النقي يكون مقاوم نسبيا لهذا النوع من التآكل، ولكي يحدث يتوجب وجود جسيمات ذائبة في محيط التآكل. تعتمد أسباب حدوث التآكل الإجهادي على عوامل معدنية مثل التركيب الكيميائي للسبائك ، والترتيب التفصيلي للحبيبات ، وتوزيع وتركيب المواد المترسبة<sup>(24,23)</sup>. كما موضح في الشكل (4.1).



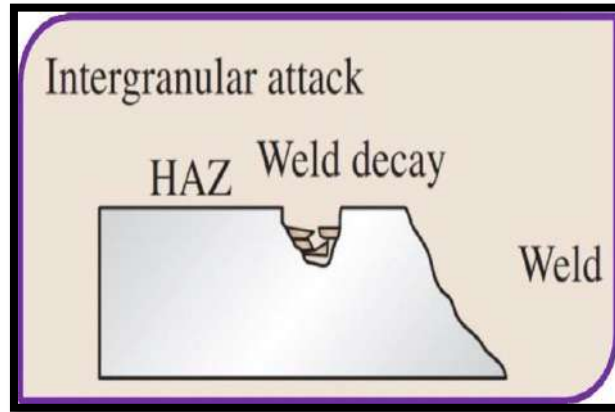
الشكل (4.1) تآكل الاجهادي التشققي



## 4.4.3.1- تآكل ما بين الحبيبات

## Intergranular Corrosion (IGC)

وهذا النوع يؤدي إلى حدوث تآكل موقعي في منطقة حدود الحبيبات (Grain Boundaries) او المناطق المجاورة لها وذلك لان منطقة حدود الحبيبات تكون مختلفة كيميائياً و فيزيائياً عن منطقة الحبيبات (Grain) نفسها التي تكون في المركز و تكون اكثر نشاطاً ، عادةً ما يكون التآكل سريعاً ، إذ يخترق عمق سطح المعدن وينتج عنه فقدان القوة وفي بعض الأحيان حالات فشل فادحة<sup>(25)</sup>. كما موضح في الشكل (5.1)



الشكل (5.1) تآكل ما بين الحبيبات

## 5.4.3.1- تآكل النزع الاختياري

## Selective leaching Corrosion

يتكون هذا النوع من التآكل نتيجة ازالة نوع واحد من الأنواع المكونة للسبيكة في جزء منه ، وتحت بعض الظروف مما يؤدي إلى تدهور الهيكل المتبقي للسبيكة. ويحدث ذلك في أنواع كثيرة من السبائك مثل سبيكة النحاس الاصفر التي يتم فيها ازالة الخارصين من سطح السبيكة وبقاء النحاس إذ تدعى هذه الحالة بظاهرة ازالة الخارصين (De-zincification)<sup>(26)</sup>. كما موضح في الشكل (6.1)

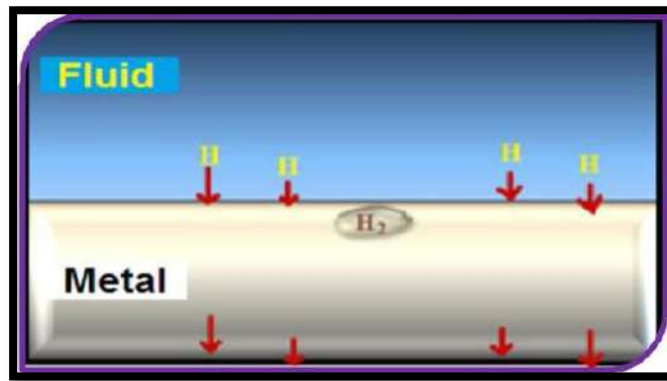


الشكل (6.1) تآكل النزع الاختياري

## Hydrogen Embrittlement

## 6.4.3.1- تآكل التقصف الهيدروجيني

إن هذا النوع من التآكل يشبه تماما في مظهره الخارجي تآكل الاجهادي التشققي إذ إن كلا النوعين تسببه البيئة المحيطة للمعدن . ويحدث التقصف الهيدروجيني نتيجة تجمع جزيئات الهيدروجين على سطح المعدن ثم تمتص إلى داخله مما يسبب تجمع الهيدروجين داخل البنية التركيبية للمعدن او السبيكة ينتج عنه تدهور في الخواص الميكانيكية للمعدن او السبيكة وبالخصوص عندما تتواجد بعض الاخاديد او الثقوب على سطح المعدن .ويمكن السيطرة عليه من خلال عمليات كيميائية ، فيزيائية او كهروميكانيكية<sup>(28,27)</sup> . كما موضح في الشكل (7.1)

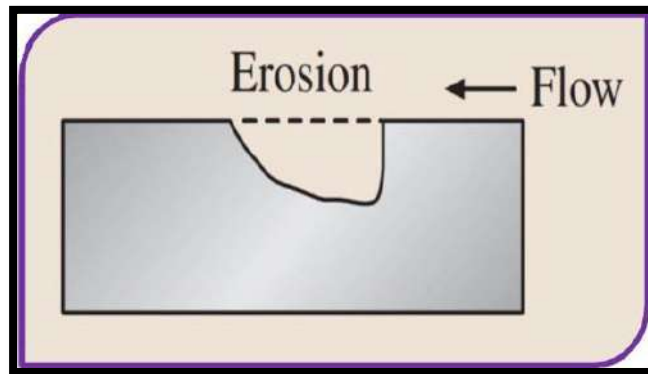


الشكل (7.1) تآكل التقصف الهيدروجيني

## Erosion Corrosion

## 7.4.3.1- تآكل التعرية

يحدث هذا النوع نتيجة للحركة النسبية بين سطح المعدن او السبيكة مع البيئة المسببة للتآكل والتي قد تكون (سائلة او غازية ) مما يؤدي إلى تدهور المعدن او السبيكة ،وينتج عن هذا التآكل تكون اخاديد او ثقوب او حفر صغيرة وعادة يحدث هذا النوع بمدة قصيره نسبيا<sup>(29)</sup> . كما موضح في الشكل (8.1)

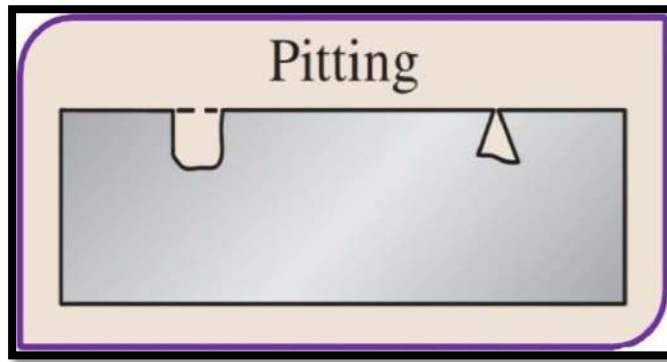


الشكل (8.1) تآكل التعرية

8.4.3.1- تآكل النقري

Pitting Corrosion

إن هذا النوع يكون فيه معدل التآكل في بعض مناطق سطح السبيكة او المعدن أكثر من المناطق الأخرى ، وأيضًا هو أحد أشكال التآكل الموضعي الذي يؤدي إلى حصول نقر او ثقوب في سطح المعدن وهذه النقر قد تكون صغيرة او كبيرة ، عميقة او سطحية او قد تكون متباعدة او قريبة من بعضها إذ يظهر سطح المعدن خشنا جدا . سبب هذا التآكل هو وجود شوائب وتخدشات على سطح المعدن ، او عدم تساوي سطح المعدن بتركيبه في جميع المناطق . وفي حالات عديدة لا يمكن معرفة هذا النوع من التآكل الا بعد حدوث الضرر الكلي <sup>(31,30)</sup>. كما موضح في الشكل (9.1)

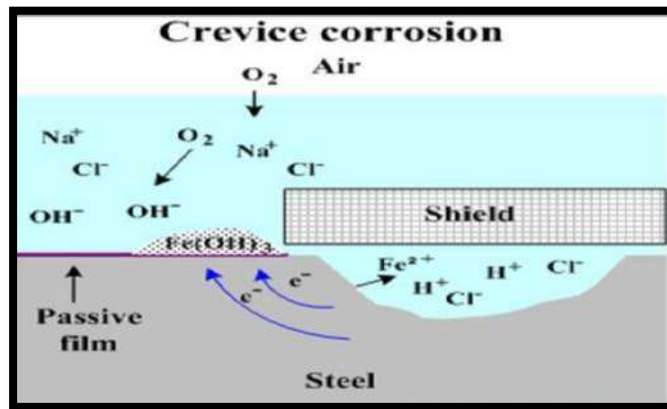


الشكل (9.1) تآكل النقري

9.4.3.1- تآكل الشقي او الصدعي

Crevice Corrosion

هو نوع من أنواع التآكل الموضعي الذي يمكن إيجاده في المناطق الذي يقتصر فيها تدفق المحلول داخل شقوق ضيقة أو على الاسطح المحمية بوجود محلول الكتروليتي ساكن وبوجود غاز الأوكسجين وكذلك وجود اختلاف في تركيز محلول التآكل على سطح المعدن يسبب تآكل شقي <sup>(33,32)</sup>. كما موضح في الشكل (10.1)



الشكل (10.1) تآكل الشقي

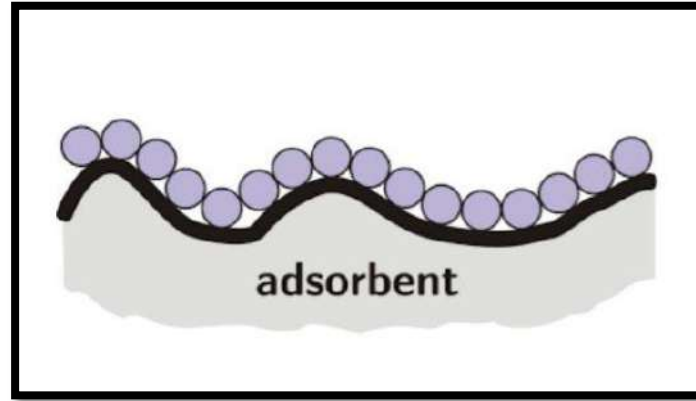
## Adsorption

## 4.1- الامتزاز

ظاهرة تجمع المواد (ايونات او ذرات او جزيئات) الذائبة في المحلول التي تعرف بالمادة الممتزة (Adsorbate) على سطح مادة صلبة و سائلة يعرف بالسطح الماز (Adsorbent) (34). أن الحالات الفيزيائية للمادة المحتوية على اسطح محددة تكون في حالة صلبة او سائلة لذلك فإن ظاهرة الامتزاز تكون (صلب - سائل) ، (صلب - غاز) ، (صلب - صلب) ، (سائل - سائل) ، (سائل - غاز) (35). ويعود سبب حدوث ظاهرة الامتزاز بسبب وجود قوى غير مشبعة الكترونيا نتيجة عدم اكتمال التنسيق او اتصال الجزيئات مع جزيئات السطح ويكون الحال كما في داخل الطور الصلب او السائل إذ يؤدي الامتزاز إلى تشبع القوى الموجودة على السطح وبذلك يؤدي إلى انخفاض في الطاقة الحرة للسطح ( $\Delta G$ ) وبالتالي فان الامتزاز عملية تلقائية (spontaneous process) مما يلزمه نقصان في الانتروبي ( $\Delta S$ ) لان الجزيئات التي تعاني من ظاهرة الامتزاز تقل عدد الجزيئات الحرة لها نتيجة لارتباطها بالسطح وينتج عن انخفاض كل من الطاقة الحرة والانتروبي إلى انخفاض في الانتالبي ( $\Delta H$ ) وذلك حسب معادلة كيبس (11.1).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots(11.1)$$

سوف يكون الانتالبي لهذه العملية ذات قيمة سالبة وبذلك ستكون معظم عمليات الامتزاز هي باعثة للحرارة (exothermic process) (36).



الشكل (11.1) امتزاز جزيئات المشبط على سطح المعدن

## Adsorption Type

## 5.1- أنواع الامتزاز

يصنف الامتزاز تبعا لنوع الاواصر المكونة والتي تكون طبقة أحادية أو طبقات متعددة على سطح المعادن إلى نوعين : (37)

- 1- الامتزاز الكيميائي .
- 2- الامتزاز الفيزيائي .

جدول 1.1 الفرق بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي (38)

الامتزاز الفيزيائي <i>Physical Adsorption</i>	الامتزاز الكيميائي <i>Chemical Adsorption</i>
هو ارتباط الجزيئة الممتزة مع السطح الماز من خلال قوى تجاذب فيزيائية ضعيفة اشبه بقوى فاندر فالز لذلك يسمى بامتزاز فاندر فالز (Vander Vaal's Adsorption )	1- هو ارتباط الجزيئة الممتزة مع السطح الماز من خلال قوى ذات طبيعة كيميائية.
أنعكاسي	2- غير أنعكاسي
لا يمتاز بالخصوصية (non-Specific)	3- يمتاز بالخصوصية (Specificity) اي يشترط لحدوثه توفير سطح مناسب عند ظروف معينة.
يتميز بتكوين عدة طبقات (Multilayer) من المادة الممتزة على السطح الماز	4- يتميز بأنه محدد بطبقة واحدة ممتزة على السطح اي انه احادي الجزيئه (uni molecular)
لا يحتاج إلى طاقة تنشيط	5- يحتاج إلى طاقة تنشيط Activation Energy
يحدث في درجات حرارة قليلة او مقتربة من درجة غليان المادة الممتزة	6- يحدث في درجات الحرارة العالية تزيد على درجة غليان المادة الممتزة
كمية الطاقة المتحررة تكون بحدود اقل $(40-20) \text{ kJ mol}^{-1}$	7- كمية الطاقة المتحررة كبيره بحدود $(40-400) \text{ kJ mol}^{-1}$
زيادة الضغط تؤدي إلى زيادة الامتزاز	8- لا يتأثر بتغير الضغط

## Adsorption in Solution

## 6.1- الامتزاز في المحاليل

أن عملية الامتزاز من المحلول تشمل على تكوين طبقة جزيئة واحدة ، وتكون بتماس مع سطح المادة المازة ، والطبقات التي تليها اما ان تكون موجودة داخل المحلول وتكون ضعيفة الارتباط بالطبقة الجزيئية وهذا يشبه إلى حد كبير الامتزاز الكيميائي للغازات على المواد الصلبة ، او تكون بسمك عدة جزيئات اذا يكون الفعل المتبادل بين المذاب والمادة المازة يقل عند تجاوز سمك الطبقة الواحدة وهذه شبيهة بالامتزاز الفيزيائي للأبخرة على سطوح المواد الصلبة حيث يصبح الامتزاز متعدد الجزيئات عند بلوغ ضغط البخار المشبع . والقاعدة العامة المعروفة التي تتحكم في كثير من أنظمة الامتزاز وهي ( المادة القطبية المازة تمتز المكون الاكثر قطبية ) علما ان كلما كانت المادة الممتزة قليلة الذوبان في المذيب زادت قوة الامتزاز للمادة المازة . هناك عدة عوامل لها تأثير مباشر على الامتزاز في المحاليل وهي : طبيعة المادة الممتزة (Nature of Adsorbate)، درجة الحرارة (Temperature) ، طبيعة السطح الماز (Nature of Adsorbent)، تأثير الدالة الحامضية (pH)، تأثير المذيب (effect Solvent) (39).

## Adsorption Isotherms

## 7.1- ايزوثيرمات الامتزاز

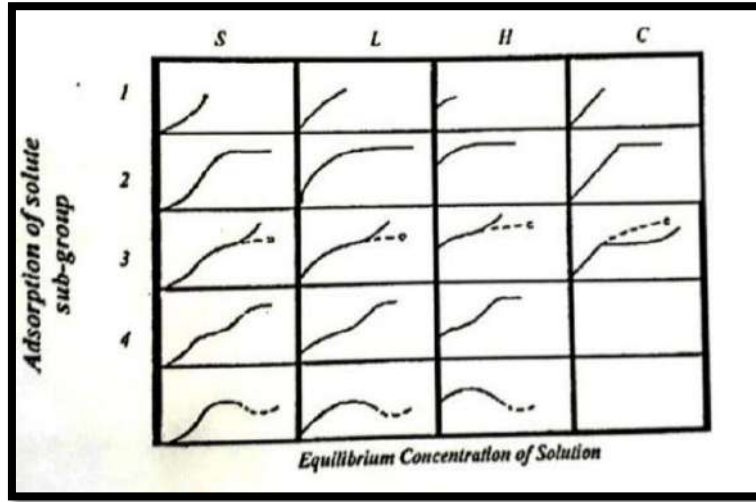
هو العلاقة بين كمية و تركيز المادة الممتزة على سطح المادة المازة في حالة الاتزان عند ثبوت درجة الحرارة (40). درس العالم (Giles) تصنيف منحنيات الامتزاز وقسم ايزوثيرمات الامتزاز من المحاليل على سطح المادة المازة إلى اربعة اصناف اساسية وذلك بالاعتماد على الاحرف الابتدائية للايزوثيرمات واعطى لهذا التصنيف الرموز (S, L, H, C) والفائدة من تصنيف (Giles) في معرفة نوع الامتزاز وبالتالي تحديد نوع التفاعل ووضعية الجزيئات الممتزة على السطح كما في الشكل (12.1) (41).

الصنف (L) يكون مخصص لايزوثيرم لانكماير تكون الجزيئات الممتزة على السطح بالاتجاه الأفقي ويكون الامتزاز فيها أحادي الطبقة .

الصنف (S) يكون الايزوثيرم بشكل حرف S عندما تكون الجزيئات الممتزة على السطح بالاتجاه المائل او العمودي مثل( امتزاز السلاسل الكربونية و الهيدروكربونات الحلقية ).

الصنف (H) مخصص للمحاليل المخففة جدا .

الصنف (C) يدل هذا الصنف إلى احتمال كبير لحدوث الامتزاز الكيميائي .



الشكل (12.1) تصنيف (Giles) لايروثيرمات الامتزاز

### Langmuir Equation

### 1.7.1- معادلة لانكماير

اقترح العالم لانكماير معادلة لتفسير الامتزاز من صنف (L) حسب تصنيف (Gelis) يتم الاعتماد على علاقة لانكماير في حالة امتزاز المواد الصلبة من محاليلها المخففة وغالبا يعتمد عليها لغرض وصف امتزاز الغازات على سطوح المواد الصلب ، تستند معادلة لانكماير على فرضيات الاتية: (42)

❖ افترض فيها حصول امتزاز احادي الطبقة على سطح المادة المازة المتجانسة (Homogeneous) .

❖ يكون الإمتزاز موضعي يحدث بين الجزيئة الممتزة وبين السطح الماز الفارغ ولا تمتلك فيه الجزيئات الممتزة القابلية على التنقل والتفاعل ولا يمكن للموقع الفارغ امتزاز أكثر من دقيقة واحدة .

❖ يحدث جميع الامتزاز بالآلية بنفسها.

يمكن توضيح علاقة لانكماير من خلال المعادلة (12.1)(43) .

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \dots\dots\dots(12.1)$$

وعند رسم العلاقة اعلاه بين قيم كل من  $C_{inh} / \theta$  مقابل  $C_{inh}$  يتم الحصول على العلاقة الخطية التي يكون مقلوب قطعها مساوي إلى ثابت الامتزاز ( $k_{ads}$ ) .

$C_{inh}$  : تركيز المثبط ،  $k_{ads}$ : ثابت الامتزاز ،  $\theta$  : مقدار تغطية السطح .

$\theta$  تحسب قيمتها من خلال المعادلة (13.1)

$$\theta = \frac{E\%}{100} \dots\dots\dots(13.1)$$

### Frumkin Equation

### 2.7.1- معادلة فرمكن

افترض العالم فرمكن الجزيئات تمتز على سطوح غير متجانسه او أن التفاعل الجانبي يكون غير مهمل وتعطى معادلة فرمكن (14.1)<sup>(44)</sup>

$$\text{Ln} \frac{\theta}{(1-\theta)C_{inh}} = \text{Ln} K_{ads} + 2a\theta \dots\dots\dots(14.1)$$

عند رسم العلاقة اعلاه بين قيم كل من  $\text{Ln} \frac{\theta}{(1-\theta)C_{inh}}$  مقابل  $\theta$  يتم الحصول على العلاقة الخطية الذي يكون ميلها  $2a$  وقطعها ثابت الامتزاز  $k_{ads}$ .

$\theta$  : مقدار تغطية السطح ،  $C_{inh}$  : تركيز المثبط ،  $k_{ads}$ : ثابت الامتزاز ،  $a$  : عامل التفاعل مع الأخذ في الاعتبار ، تجاذب ( $a > 0$ ) أو التنافر ( $a < 0$ ) بين الأنواع الممتزة ، وعندما  $a=0$  فلا يوجد تفاعل ويصبح ايزوثيرم فرمكن مكافئ لايزوثيرم لانكماير .

### Temkin Equation

### 3.7.1- معادلة تيمكن

يقترح العالم تيمكن بأن الجزيئات تمتز في محاليل التآكل على سطوح غير متجانسة . توضيح علاقة تيمكن من خلال المعادلة (15.1)<sup>(45)</sup>

$$\theta = 2.303 \left( \frac{\text{Log} K_{ads}}{2a} - \frac{\text{Log} C_{inh}}{2a} \right) \dots\dots\dots(15.1)$$

عند رسم العلاقة بين قيم كل من  $\theta$  مقابل  $\text{Log} C_{inh}$  يتم الحصول على علاقة خطية ميلها  $(-2.303/2a)$  والقطع  $(-2.302 \text{ Log} k_{ads}/2a)$  نستخرج منه ثابت الامتزاز  $k_{ads}$  .  
 $\theta$  : مقدار تغطية السطح ،  $C_{inh}$  : تركيز المثبط ،  $k_{ads}$ : ثابت الامتزاز ،  $a$ : قيمة ثابتة.

### Freundlich Equation

### 4.7.1- معادلة فرندلش

وضع العالم الالمانى فرندلش معادلة لتفسير الامتزاز من المحاليل على سطوح غير متجانسة والتي تعد من اهم المعادلات الايزوثيرمية ، توضيح علاقة فرندلش من خلال المعادلة (16.1)<sup>(46)</sup>

$$\theta = k_{ads} \cdot C_{inh} \dots\dots\dots(16.1)$$

عند رسم العلاقة بين  $\theta$  مقابل  $C_{inh}$  يتم الحصول على علاقة خطية ميلها يكون ثابت الامتزاز  $k_{ads}$ .



❖ وسوف تقتصر الدراسة على معادلة لانكماير لان المثبطات المستعملة تطوع هذه المعادلة .

## 8.1- الاستقطابية وفوق الجهد Polarization & Overpotential

عندما يكون المعدن في حالة عدم اتزان مع محلول ايوناته فان جهد القطب الكهربائي سوف ينحرف عن جهد الاتزان بمقدار معين و يعرف هذا بمصطلح الاستقطابية او فوق الجهد (Over potential or Polarization) ويرمز له  $(\eta)^{(47)}$  كما في المعادلة (17.1). أن التغير الحاصل في الجهد نتيجة تدفق التيار يسمى الاستقطاب (Polarization) إذ يزداد الجهد الانودي بزيادة معدل سريان التيار القادم من القطب الانودي إلى المحلول الالكتروليتي بينما يقل الجهد الكاثودي مع سريان التيار من محلول الالكتروليتي الي القطب الكاثودي لذلك سوف يستقطب كلا القطبين ( الانودي والكاثودي) في الخلية الي أن يصلان إلى الجهد نفسة  $(48)$  .

$$\eta = E - E_{eq} \dots\dots\dots(17.1)$$

$E$  جهد القطب ،  $E_{eq}$  جهد القطب الكهربائي عندما يكون التيار المتدفق مساوي صفر ويعرف ايضا بجهد الدائرة المفتوحة (Open Circuit Potential) $(49)$  .

وعندما يكون القطب الكهربائي في حالة توازن مع محلول ايوناته فان فوق الجهد يكون مساويا للصفر كما في المعادلة (18.1) وكذلك يكون كثافة التيار مساوي صفر اي أن كثافة التيار لتفاعل الاكسدة  $i \leftarrow$  سيكون مساويا لكثافة التيار لتفاعل الاختزال  $i \rightarrow$  وبالتالي كلاهما يكونان مساويان لكثافة تيار المتبادل المتوازن  $i_0$  كما في المعادلة (19.1)

$$\eta = E - E_{eq} = 0 \dots\dots\dots(18.1)$$

$$\leftarrow i = \rightarrow i = i_0 \dots\dots\dots(19.1)$$

ويمكن حساب كثافة تيار المتبادل المتوازن عن طريق سرعة الاكسدة والاختزال للقطب كما في المعادلة (20.1) $(50)$  .

$$rate_{oxd.} = rate_{red.} = i_0/nF \dots\dots\dots(20.1)$$

$$E = E_{eq} \quad \text{وبما أن}$$

وللتفاعل الكاثودي اي أن القطب يكون مستقطب  $E_{p.c}$  (جهد القطب الكاثودي) . كما في المعادلة (21.1) تبين العلاقة بين كثافات التيار

$$\rightarrow_i > \leftarrow_i , i_c = \rightarrow_i - \leftarrow_i \dots\dots\dots(21.1)$$

$i_c$  هو كثافة التيار الكاثودي الصافي ،  $\eta_c$  فوق الجهد للقطب الكاثودي  
إذ أن

$$\eta_c = E_{p.c} - E_{eq} \dots\dots\dots(22.1)$$

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

ولتفاعل الانودي كما في معادلة (23.1)

$$i^{\leftarrow} > i^{\rightarrow} , i_a = i^{\leftarrow} - i^{\rightarrow} \dots\dots\dots(23.1)$$

$i_a$  كثافة التيار الانودي الصافي ،  $\eta_a$  فوق الجهد للقطب الانودي .  
إذ أن

$$\eta_a = E_{p.a} - E_{eq} \dots\dots\dots(24.1)$$

$$E_{p.a} > E_{eq} , \eta > 0 \quad (\text{موجبة دائما})$$

هناك نوعان من تأثير الاستقطاب في التفاعلات الكهروكيميائية

### Concentration Polarization

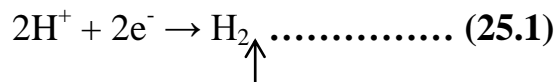
### 1.8.1 - استقطاب التركيز

وينشأ هذا النوع من الاستقطاب نتيجة للاختلاف الحاصل في تراكيز جزيئات المحلول المتجمعه عند السطح البيني للمعدن والمحلول ، إن انخفاض في سرعة انتشار المحلول الالكتروني يؤدي عرقلة او تأخير التفاعل بسبب استهلاك الجزيئات على سطح المعدن لذلك لا يمكن أن يتجاوز معدل التفاعل قيمه معينة وهذا يرتبط بكثافة التيار المحدد ( كثافة التيار المحدد هي اقصى كثافة ممكنة للتفاعل في بيئة معدنية معينة بسبب تقييد انتشار الجزيئات في المحلول الالكتروني )<sup>(51)</sup>.

### Activation Polarization

### 2.8.1 - استقطاب التنشيط

يشير استقطاب التنشيط إلى التفاعلات الكهروكيميائية التي يتم من خلال التحكم في معدل تدفق شحنة الالكترونات في تفاعل نصف الخلية ( half cell ) في خطوة معينة . وأن هذا النوع من الاستقطاب يؤدي إلى تجمع غاز الهيدروجين على سطح المعدن<sup>(52)</sup> .



هذه العملية تحدث بثلاث خطوات :-

الخطوة الاولى : تفاعل ايون الهيدروجين ( $H^+$ ) مع الالكترن المتحرر من سطح المعدن يؤدي إلى تكوين ذرات الهيدروجين الممتزة على سطح المعدن  $H_{ads}$  كما في المعادلة (26.1)



الخطوة الثانية : تشمل على تفاعل ذرتين من الهيدروجين الممتزة على سطح المعدن يؤدي إلى تكوين جزيئات الهيدروجين كما في المعادلة (27.1)



الخطوة الثالثة : يشترط وجود عدد كافيا من جزيئات الهيدروجين على سطح المعدن ، ويمكن السيطرة بمعدل التفاعل من خلال التحكم باي خطوة من الخطوات المذكورة اعلاه مسيبه استقطاب التنشيط . أن العلاقة بين معدل السرعة التفاعل واستقطاب التنشيط او فوق الجهد تعطي من خلال معادلات تافل الاتية<sup>(53)</sup>.

$$\eta_a = \beta_a \log i_a/i_o \dots\dots\dots(28.1)$$

$$\eta_c = \beta_c \log i_c/i_o \dots\dots\dots(29.1)$$

إذ أن  $\eta_c, \eta_a$  فوق الجهد ،  $\beta_c, \beta_a$  ميل تافل ( ثابت تافل ) ،  $i_c, i_a$  ; كثافة تيار تآكل (الانودي والكاثودي على التوالي )

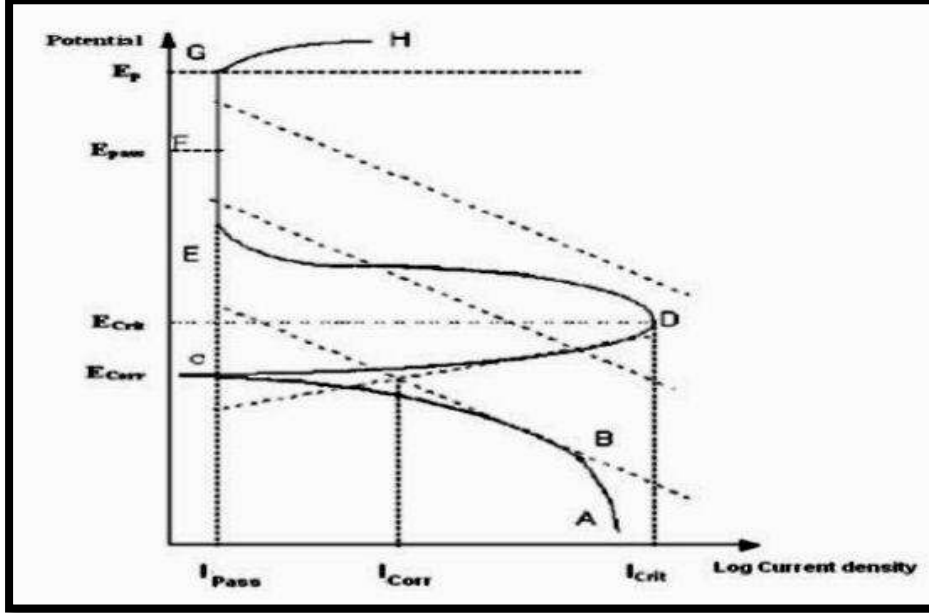
### 9.1- منحنى الاستقطاب : Polarization Curve

يوضح منحنيات استقطاب لعملية التآكل من خلال الرسم البياني بين لوغاريتم كثافة التيار ( $I_{corr}$ ) وجهد التآكل ( $E_{corr}$ ) يتكون المنحنى من الجزء الانودي الذي يمثل القسم العلوي من المنحنى والجزء الكاثودي الذي يمثل القسم السفلي من المنحنى . تبعا لقانون فردي تناسب سرعة التفاعل طرديا مع كثافة التيار المار بين القطب والمحلل الالكتروليتي في الخلية<sup>(54)</sup>.

### 10.1- السلبية Passivity

عند تسلط جهد خارجي أعلى من جهد تآكل المعدن لغرض دراسة سلوكه التآكلي من خلال طريقة المجهد الساكن مثلا فإن المعدن سوف يحصل على جهد اعلى من جهد تآكله ولذا سوف يكون أكثر نبلا و يسلك سلوك انود الخلية وعندها يبدا بالتآكل والذوبان ويزداد هذا الجهد بزيادة كثافة التيار المار فيه نتيجة لاستقطاب التركيز وقد تبدأ كثافة التيار المارة في الخلية بالانخفاض بشكل ملحوظ وحاد

عند الاستمرارية بزيادة الجهد نحو النبل عندها سوف يتحول الجهد إلى قيمة معينة ويسمى بالجهد الحرج او الجهد الايجابي السلبي . وعند ارتفاع قيمة الجهد إلى قيم اعلى سوف تبدأ قيم التيار بالانخفاض إلى قيم واطئة وفي هذه الحالة سوف يكون المعدن اكتسب صفة السلبية لذا سوف تقل عندها التيار السلبي ( $i_{pass}$ ) وسرعة التآكل إلى قيم منخفضة(4).



الشكل (13.1) السلوك الاستقطابي لمعدن من نوع نشط - خامل

## Measurement of Corrosion Rates

## 11.1- قياس سرعة التآكل

هناك العديد من الطرائق المستخدمة لتقدير معدل التآكل للمعادن مثل الطريقة الكهروكيميائية (التي تقيس كثافة تيار التآكل وجهد التآكل من خلال منحنيات الاستقطاب) ، طريقة فقدان الوزن والطريقة المجهرية . إذ أن الطريقة الكهروكيميائية هي الأكثر دقة ومن أهم الطرائق المستخدمة لهذا الغرض. من خلالها يمكن معرفة جهد التآكل وتيار التآكل وكذلك معرفة ثوابت الامتزاز وثوابت الحرارية والحركية ومن هذا يمكن معرفة سلوك التآكل و كفاءة التثبيط وميكانيكية التثبيط (55).

### Tafel Extrapolation Method

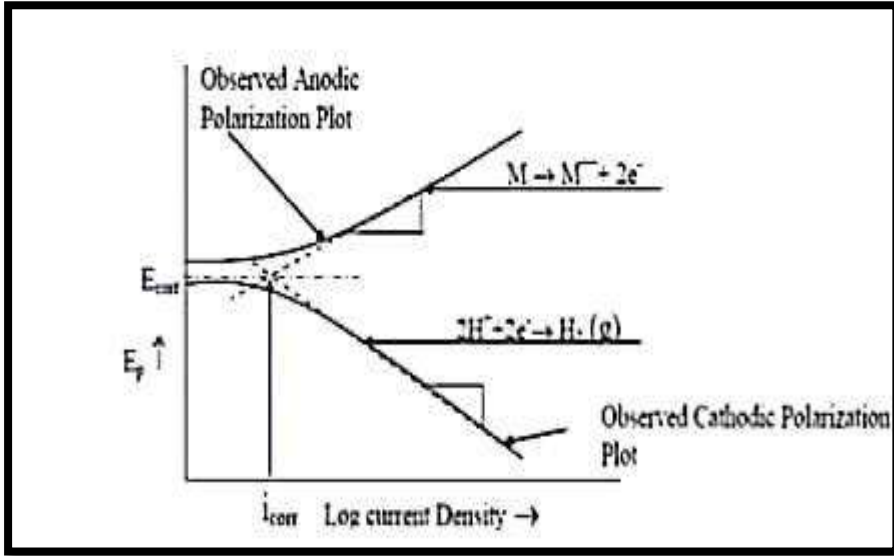
### 1.11.1 طريقة تافل الاستقرائية

اكتشف العالم تافل العلاقة البيانية بين الجهد ( $E_{corr}$ ) ولوغاريتم كثافة التيار ( $i_{corr}$ ) ، ويمكن ايجاد الميل الذي يتكون من منحنى الاستقطاب بين كل من الجزء الانودي والجزء الكاثودي ويتقاطعان هذان الخطان في نقطة يقابلها على المحور السيني والصادي كل من لوغاريتم كثافة تيار التآكل  $i_{corr}$  والجهد  $E_{corr}$  على التوالي وأن المنطقة التي تطيع هذه العلاقة تسمى منطقة تافل ، وهذا المخطط يعتمد

على نوع المعدن والوسط المحيط به ، وتوضح المعادلة ( 30.1) الفرق بين التيار المار عبر المحلول وكثافة تيار التآكل (56).

$$i = i_{corr} \left\{ \exp \left[ \frac{2.303(E-E_{corr})}{\beta a} \right] - \exp \left[ - \frac{2.303(E-E_{corr})}{\beta c} \right] \right\} \dots\dots\dots(30.1)$$

i: تيار المسلط الذي يمر خلال المحلول ، E : الجهد المسلط ،  $I_{corr}$  : تيار عند جهد التآكل  $E_{corr}$  ،  $\beta a$  ثابت تافل الانودي ،  $\beta c$  ثابت تافل الكاثودي .



الشكل (14.1) منحنى الاستقطاب اللوغاريتمي لنظام التآكل (سلوك تافل)

**2.11.1- طريقة فقدان الوزن Weight loss Method**

تعد من الطرائق الأساسية و البسيطة التي يتم من خلالها حساب معدل سرعة التآكل ، والتي تتضمن وزن العينة المراد دراسة سلوكها التآكلي قبل تعرضها لمحلول التآكل ، ثم يتم وضعها في الوسط ، والتي يمثل بيئة التآكل خلال مدة زمنية محددة ويتم وزن العينة بعد ذلك مرة أخرى ، ومعدل التآكل يمثل الفرق بين أوزان العينة (57).

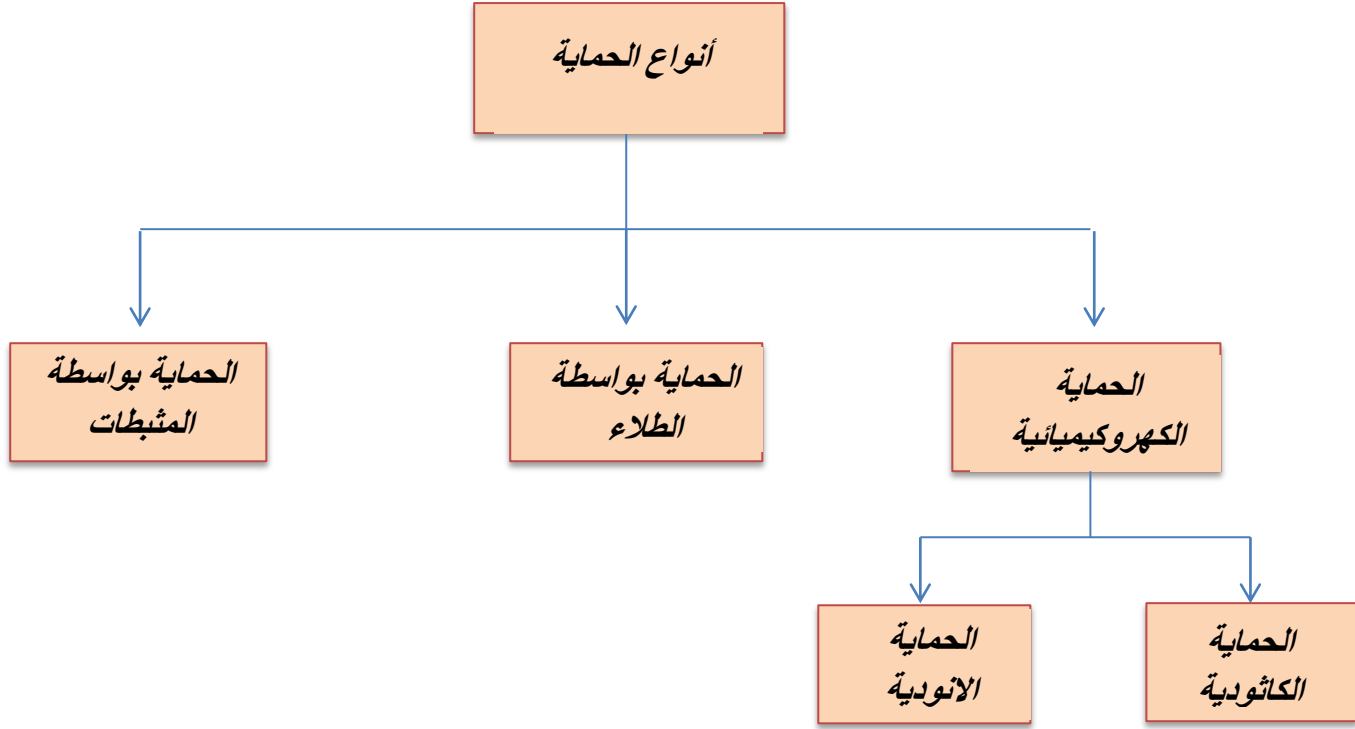
**3.11.1- الطريقة المجهرية Microscopic Methods**

يكثر استعمال تقنيات التشكل السطحي أو التصوير لغرض الفحص والتنبؤ عن التآكل . تقدم هذه التقنيات تفاصيل اكثر حول سطح المعدن الذي يتأثر بعملية التآكل مثل الشقوق والحفر ونوع التآكل وأيضا خشونة السطح. تتضمن هذه التقنيات مجهر القوة الذرية AFM ، مجهر الالكتروني النافذ TEM والمجهر الضوئي Optical microscope (58).

## 12.1 - طرق السيطرة على التآكل Control Methods On Corrosion

هناك العديد من التقنيات والاساليب التي يمكن من خلالها السيطرة على ظاهرة التآكل ومنها (59).

- ❖ اختيار نوع المعدن:- يجب أن يكون مقاوم للتآكل في بيئة معينة وملائم للظروف التشغيلية ومن هذه المواد الكروم ، النيكل ، الرصاص ، القصدير ، البلاستيك .
- ❖ التصميم :- إن اعتماد التصميم الجيد يقلل من احتمال حدوث التآكل . ومن الامور التي يجب إن تؤخذ بالحسبان لتجنب حدوث ظاهرة التآكل هو منع التماس المباشر بين معدنين مختلفين ، وعدم وجود مصائد لجمع الماء والهواء والغازات .
- ❖ السيطرة على المحيط الخارجي :- إن اي تغير يحدث في تركيب البيئة المحيطة بالمعدن يؤدي الي تقليل او منع حصول عملية التآكل ومن الوسائل المستخدمة في معالجة المحيط هو التحكم في تركيز ايونات الهيدروجين والتخلص من الاوكسجين والرطوبة والاملاح المذابة .
- ❖ استعمال معيقات التآكل : تُعد من الطرائق المستخدمة لحماية المعدن من التآكل إذ يتم اضافة المادة إلى وسط التآكل تعمل على ازالة الترسبات و تؤدي إلى تكوين طبقة عازلة غير قابله للذوبان على سطح المعدن المراد حمايته وقد تعمل هذه المواد على تكوين طبقة على الموقع الانودي مؤدية بذلك إلى ايقاف تحلل الانود او تضاف مواد تعمل على تكوين غشاء ذات مقاومة كهربائية عالية على السطح الكاثودي مما يؤدي إلى تكوين حاجز لمرور التيار الكهربائي وبذلك سوف يقلل من حدوث عملية التآكل .
- ❖ الحماية الكهروكيميائية :- من اساليب الحماية الكهروكيميائية الحماية الانودية والكاثودية إذ تستعمل هذه الطرائق بشكل واسع في الصناعة لحماية المعدن .
- ❖ الطلاء او التغليف.
- ❖ استعمال المثبطات. يوضح الشكل (15.1) مخطط لأنواع الحماية .



الشكل (15.1) مخطط لأنواع الحماية.

## Electrochemical protection

### 1.12.1 الحماية الكهروكيميائية

#### Cathodic Protection

#### 1.1.12.1- الحماية الكاثودية

تقنية تستخدم لتحكم في معدل تآكل سطح المعدن من خلال تكوين خلية كهروكيميائية. فالحماية الكاثودية تمنع التآكل عن طريق تحويل جميع مواقع الأنوديه على سطح المعدن إلى مواقع الكاثودية عن طريق تزويدها بتيار كهربائي (أو الإلكترونات الحرة) من مصدر بديل ، ومن التطبيقات لأنظمة الحماية الكاثودية هي السفن وجسم القوارب ، انابيب المياه والوقود ، سخانات المياه المنزلية<sup>(60)</sup>.

#### Anodic Protection

#### 2.1.12.1- الحماية الانودية

تقنية تستخدم لتحكم في معدل تآكل سطح المعدن بحيث يصبح الأنود لخلية كهروكيميائية والتحكم في جهد القطب في المنطقة التي يكون فيها المعدن سالبا. واستعمالها لحماية المعادن التي تكون فيها الكثافة التيار التآكل بحرية أعلى بكثير من الكثافة التيار السليبي على مدى واسع من الجهود. تستخدم الحماية الانودية عندما تكون كلا من الحماية الكاثودية والطلاء غير ملائمة لحماية المعدن من خطر التآكل<sup>(61)</sup>.

### 2.12.1- الحماية بواسطة الطلاء

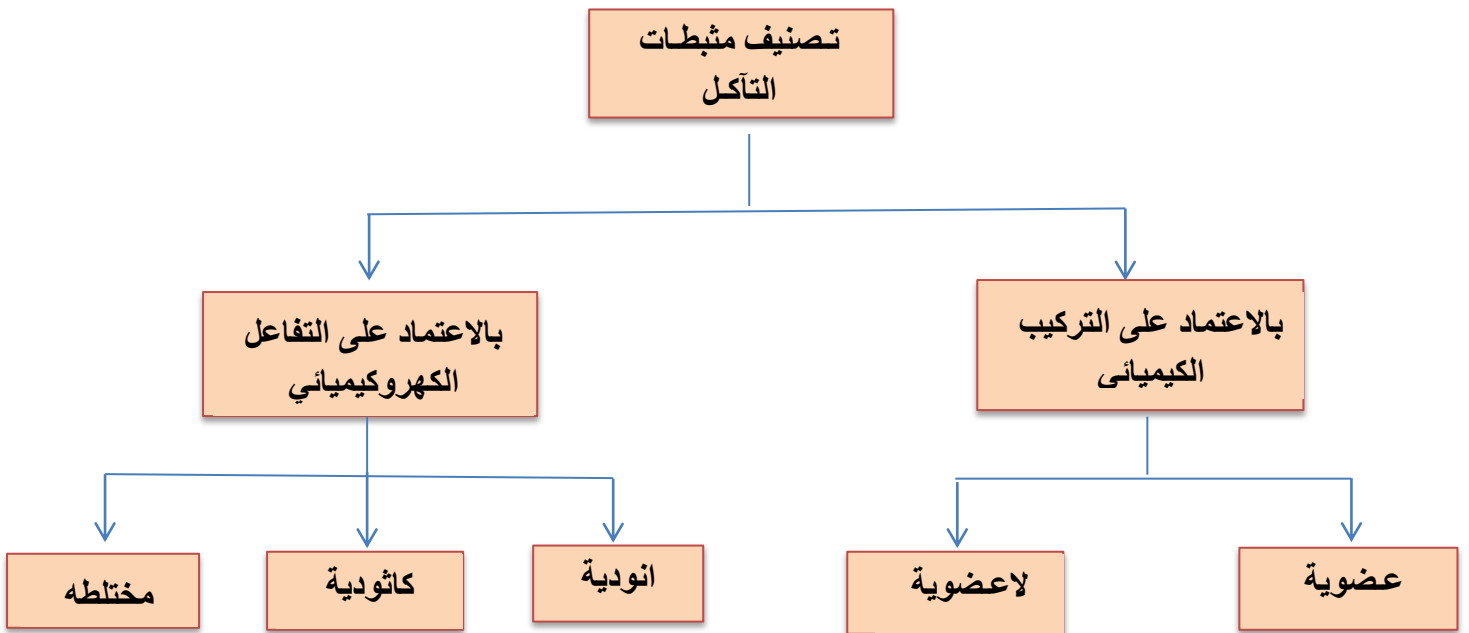
### Paint of Protection

تُعد من اساليب حماية المعدن إذ يتم عزله عن الوسط المسبب للتآكل لتشكيل طبقة واقية لمنع المعادن من تأثير التآكل بسبب العوامل الجوية بالإضافة إلى إعطاء المعدن بريق ولون وشكل مناسب ، يجب أن تكون طبيعة التصاق الطلاء على المعدن قوية ، ولا يتأثر بالحرارة وأن تبلغ نفاذيته إلى الحد التي لا يسمح بعبور الرطوبة من خلاله لتجنب التفكك بسبب العوامل البيئية مثل الرياح والرطوبة<sup>(62)</sup>.

### 3.12.1- الحماية بواسطة مثبطات التآكل

### Corrosion Inhibitors

هي مادة كيميائية او مزيج من المواد التي عندما تتواجد في البيئة بتراكيز قليلة تعمل على منع او تقليل من التآكل المعدن دون ان تؤدي إلى تفاعل كبير مع مكونات البيئة<sup>(63)</sup>. ويمكن أن تكون مثبطات التآكل على شكل مواد صلبة ، سائلة ، غازية (الطور البخاري) ويمكن استعمالها في الاوساط الصلبة كأن تكون خرسانة ، الدهانات (الطلاءات العضوية) و الاوساط السائلة (ماء ، مذيبات عضوية ، محاليل مائية) والغازية (الهواء او بخار الماء). هناك طريقتان رئيسيتان في عملية التثبيط هما انتقال المثبط إلى سطح المعدن وتفاعل المثبط مع سطح المعدن ومع ذلك فإن عملية التثبيط تعتمد في المرتبة الاولى على تكوين طبقات الدرع على سطح المعدن<sup>(64)</sup>. تصنف المثبطات بالاعتماد على التركيب الكيميائي إلى مثبطات (عضوية و لاعضوية)<sup>(65)</sup>، مثبطات بحسب التفاعل الكهروكيميائي إلى مثبطات ( انودية وكاثودية ومختلطة)<sup>(66)</sup>. ويوضح الشكل (16.1) مخطط لتصنيف مثبطات التآكل.



الشكل (16.1) مخطط لتصنيف مثبطات التآكل.



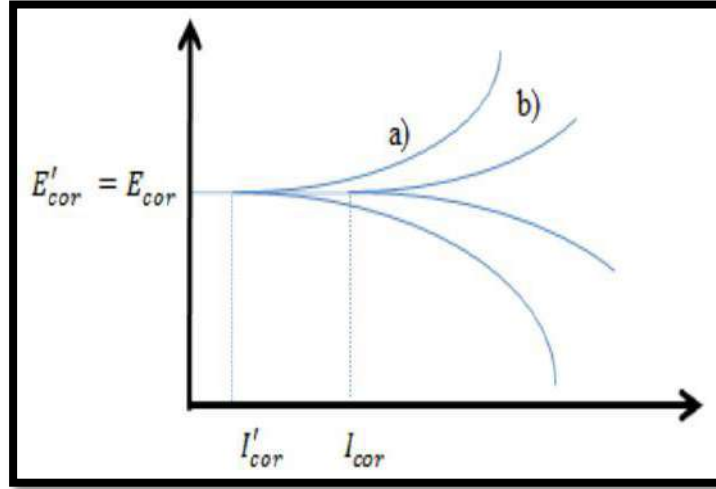
## 1.3.12.1- المثبطات العضوية

## Organic Inhibitors

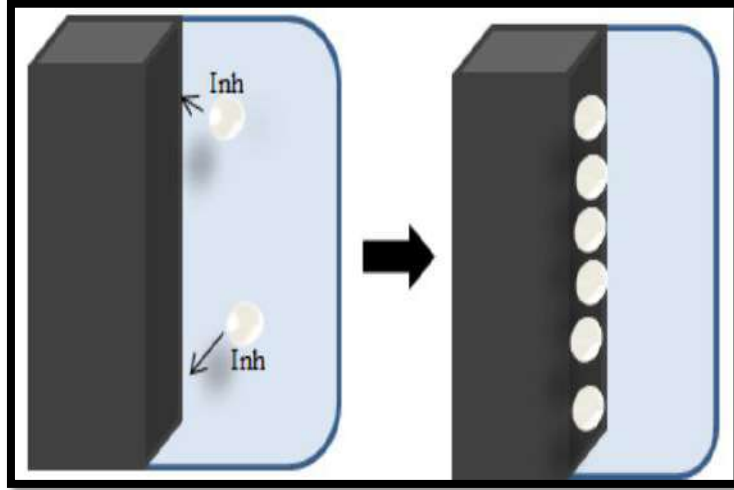
تستخدم المركبات العضوية على نطاق واسع لمنع او تقليل التآكل المعدني إذ تعمل هذه المواد على المواقع الانودية او المواقع الكاثودية او كليهما كما في المثبطات الانودية والكاثودية . أن آلية المثبطات العضوية تتم من خلال الإمتزاز السطحي لتشكل طبقة واقية كارهة للماء على السطح المعدني مما يوفر حاجزا لتفكك المعدن في المحلول الكتروليتي<sup>(67)</sup>. والمركبات العضوية التي تحتوي على ذرات غير متجانسة في بنيتها مثل ( النتروجين ، الكبريت ، الاوكسجين ، الفسفور ) سواء كانت في الحلقة او في سلسلة جانبية او المركبات المحتوية على الالكترونات  $\pi$  او مجاميع قطبية فعالة ( -OH , -NH<sub>2</sub> , -SH , -NO<sub>2</sub> ) تعزز امتزازها على السطح المعدني مما يزيد من كفاءة تثبيطها<sup>(68-70)</sup>. وأن كفاءة المثبطات العضوية تعتمد على مما يأتي<sup>(71)</sup>.

- ❖ التركيب الكيميائي وحجم المثبط العضوي .
- ❖ طبيعة وشحنة سطح المعدن لنوع الامتزاز.
- ❖ امكانية المثبط للارتباط بسطح المعدن .
- ❖ الاروماتيه وتعاقب الارتباط لسلسلة الكربون.
- ❖ نوع وعدد الذرات او المجاميع المرتبطة في الجزيئة ( سكما او باي ).
- ❖ المجاميع الفعالة التي يحتويها المثبط .
- ❖ نوع المحلول الالكتروليتي .

الشكل (17.1) يوضح منحنى الاستقطاب لتآكل المعدن ويمكن ملاحظة تأثير المحلول المحتوي على المثبط العضوي على المعدن بوجود السلوك الكاثودي والانودي ( المختلط ) ، عند اضافة المثبط العضوي إلى وسط التآكل فإن جهد التآكل يبقى كما هو لكن يودي إلى انخفاض تيار التآكل من  $I_{corr}$  إلى  $I'_{corr}$ . والشكل (18.1) يبين آلية المثبطات العضوية عندما تمتز على سطح المعدن او السبيكة وتكوين طبقة واقية عليه.



الشكل (17.1) السلوك الكهروكيميائي للمعدن في محلول محتوي على المثبط العضوي يسلك سلوك انودي وكاثودي (مختلط) (a) مقارنة مع المحلول نفسه بغياب المثبط (b)



الشكل (18.1) آلية المثبطات العضوية اثناء الامتزاز السطحي للمعدن

### Inorganic Inhibitors

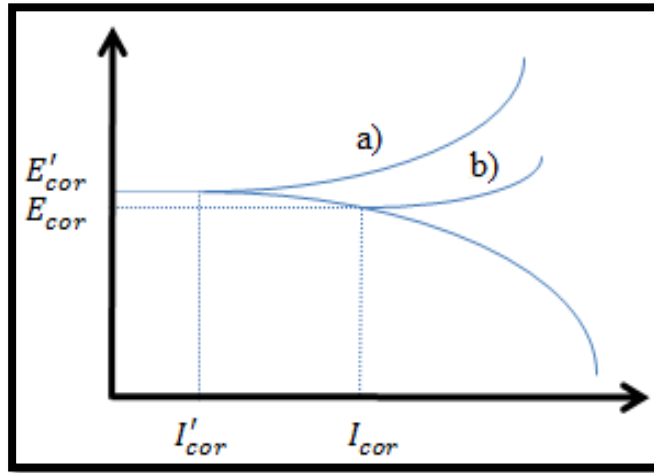
### 2.3.12.1- المثبطات اللاعضوية

وهي مركبات الحاوية على أيونات سالبة مثل (  $\text{CrO}_7^{-2}$  ،  $\text{NO}_2^-$  ،  $\text{SiO}_3^{-2}$  ،  $\text{PO}_4^{-3}$  ) او أيونات موجبة مثل (  $\text{Ni}^{+2}$  ،  $\text{Ca}^{+2}$  ،  $\text{Bi}^{+3}$  ،  $\text{Zn}^{+2}$  ،  $\text{Sb}^{+3}$  ). أنها تقلل من معدل سرعة التآكل. هذه الحماية تحدث نتيجة لتقليل الأيونات الموجبة الكهربائية وترسبها على سطح المعدن وانخفاض الجهد الزائد في تفاعل إزالة الاستقطاب الكاثودي الرئيسي<sup>(72)</sup>.

3.3.12.1- المثبطات الانودية

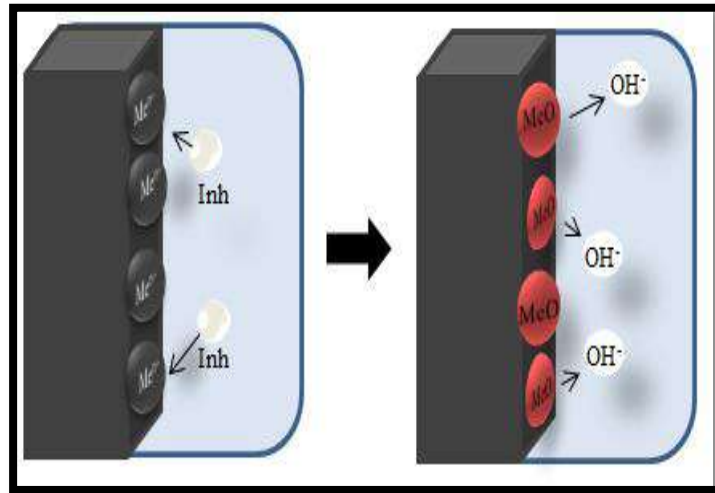
Anodic Inhibitors

تعرف ايضا بمثبطات الاكسياء تعمل هذه المثبطات على ايقاف تفاعل الانودي من خلال تكون طبقة على سطح المعدن عن طريق الامتزاز السطحي إذ تتفاعل هذه المثبطات مع نواتج التآكل مكونه طبقة متماسكة غير قابله للذوبان من على سطح المعدن مما يقلل من تفاعل التآكل (73). والشكل (19.1) يوضح منحني الاستقطاب لتآكل المعدن ويمكن ملاحظة تأثير المحلول المحتوي على المثبط الانودي على المعدن، والشكل (20.1) يبين آلية المثبطات الانودية عندما تمتز على سطح المعدن وتكوين طبقة واقية عليه.



الشكل (19.1) منحني الاستقطاب: السلوك الكهروكيميائي للمعدن في المحلول بغياب المثبط (b) وبوجود المثبط الانودي (a)

تتفاعل هذه المثبطات مع ايونات المعدن  $M^+$  الموجودة على الانود مكونه طبقة من الهيدروكسيدات ( $-OH$ ) مترسبة او مترسبة على سطح المعدن غير قابلة للذوبان إن تكوين هذه الطبقة تقلل من قدرة وصول الاوكسجين إلى سطح المعدن (74).



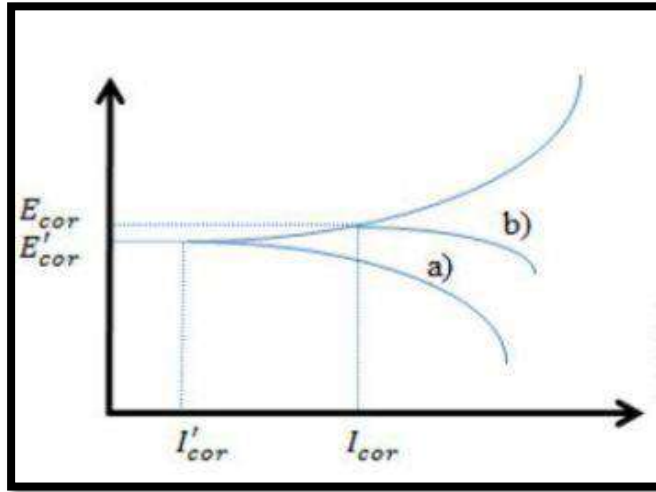
الشكل(20.1) آلية عمل المثبطات الانودية

عندما يكون تركيز المثبط بكمية عالية و كافية فأن كثافة تيار الكاثودي عند جهد الاكساء الابتدائي يصبح اعلى من كثافة التيار الانودي الحرج وهذه الازاحة تكون بالاتجاه النبيل وعلى اساس ذلك يتم اكساء المعدن ، وعندما تكون كمية المثبط غير مناسبة سوف تأثر على الطبقة المتكونة على سطح المعدن لأنها لا تعمل على تغطية المعدن بالكامل تاركة موقع على سطح المعدن مكشوفة مما يؤدي إلى حدوث تآكل موضعي لذلك فأن وجودها اسوء من عدمه لذلك يجب أن تكون تركيز المثبطات الانودية عالية بدرجة كافية في المحلول و بعض الأمثلة على المثبطات الانودية هي النترات ، الموليبيدات ، كرومات الصوديوم ، الفوسفات ، هيدروكسيديات و سيليكات (74-76) .

### Cathodic inhibitors

### 4.3.12.1- المثبطات الكاثودية

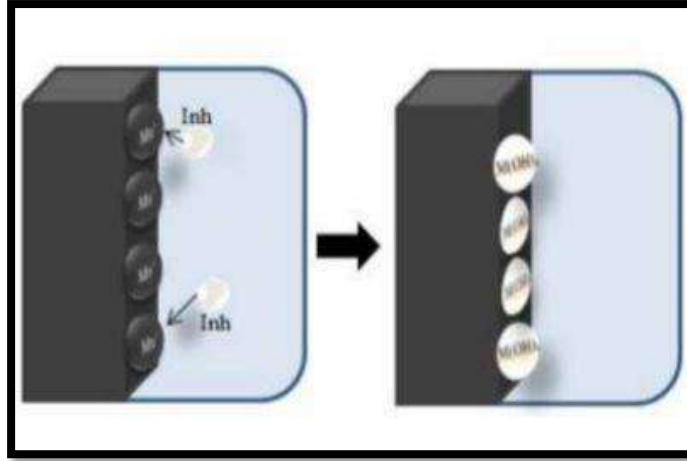
تعمل هذه المثبطات على ابطاء التفاعل الكاثودي نفسه أو ترسب أو تتجمع على المواقع الكاثودية بشكل طبقة ملتصقة على سطح المعدن لزيادة مقاومة السطح والحد من انتشار الأنواع القابلة للاختزال على هذه المناطق (77). الشكل (21.1) يوضح منحنى الاستقطاب لتآكل المعدن ويمكن ملاحظة تأثير المحلول المحتوي على المثبط الكاثودي .



الشكل (21.1) منحنى الاستقطاب: السلوك الكهروكيميائي للمعدن في محلول محتوي

على مثبط كاثودي (a) مقارنة مع المحلول نفسه بغياب المثبط (b)

إن المثبطات الكاثودية تعمل على تكوين حواجز من ترسبات غير قابله للذوبان على سطح المعدن وتغطية مما يؤدي إلى تقييد التلامس المعدني مع وسط التآكل حتى لو كان مغمورا بصوره تامة ويؤدي ذلك إلى ايقاف تفاعل التآكل لهذ السبب يكون المثبط الكاثودي مستقل عن التركيز ويكون اكثر اماناً من المثبط الانودي (74). والشكل (22.1) يوضح آلية الميكانيكية لتأثير المثبطات الكاثودية على تقييد عملية التآكل.



الشكل (22.1) آلية عمل المثبطات الكاثودية

### 5.3.11.1- المثبطات المختلطة :

### Mixed Inhibitors

حوالي 80 ٪ من مثبطات العضوية لا تكون محددة بعملها كما في المثبطات الانودية و المثبطات الكاثودية والتي تعرف بالمثبطات المختلطة<sup>(78)</sup>. هي المركبات التي تعمل على تأخير عملية التآكل عند المواقع الانودية والكاثودية في إن واحد عن طريق الامتزاز العام الذي يغطي السطح المعدن بالكامل<sup>(79)</sup>. وأن هذه المثبطات تعمل على حماية المعدن من التآكل بثلاث طرائق عند اضافتها إلى وسط التآكل وهي (الامتزاز الفيزيائي ، الامتزاز الكيميائي ، وتكوين طبقة واقية ) وأن فعالية المثبطات العضوية يعتمد على مدى قدرتها على الامتزاز على السطح المعدني إذ أن هذا الامتزاز يعتمد على بنية المثبط وعلى شحنة سطح المعدن وعلى نوع المحلول الالكتروليتي<sup>(80)</sup>.

### 13.1-الاصباغ كمثبطات للتآكل

### Dyes as Corrosion Inhibitors

تستخدم الأصباغ بشكل واسع في العديد من الصناعات مثل المواد الغذائية والصيدلانية والمنسوجات والمطاط والورق والبلاستيك ومستحضرات التجميل. يتم إنتاج حوالي مليون طن سنويا من الأصباغ والأصباغ التجارية مختلفة في جميع أنحاء العالم<sup>(81)</sup>. ولكون الاصباغ تمتلك صفات مميزة مثل احتوائها على ذرات غير متجانسة في تركيبها التي تكون سبب تلونها وكذلك تحتوي على الكترولونات  $\pi$ . لذا فقد وجد العديد من الباحثين مؤخر أن الأصباغ العضوية فعالة جدا في تأخير التآكل ولعل الاصباغ التي تحتوي على ذرات مثل (P,N,S) والمركبات ذات الوزن الجزيئي العالي لها قدرة اكبر لتقليل التآكل واستعمال الاصباغ كمثبطات للتآكل يعتمد على عدة عوامل منها طبيعة المعدن المراد حمايته، طبيعة وسط التآكل، الصيغة الجزيئية للصبغة ( المثبط ) ،تركيز وذوبانية الصبغة اضافة إلى تأثير درجة الحرارة وحامضية الوسط إذ أن هذه العوامل لها دور كبير لكفاءة التثبيط<sup>(82,83)</sup>.

## Carbon Steel

## 14.1 - الفولاذ الكربوني

يعد الفولاذ الكربوني اكثر عرضة للتآكل بسبب كثرة استعماله في حياتنا اليومية ولا سيما في التطبيقات الهندسية والصناعية إذ يستعمل في انابيب نقل المياه والنفط ، السفن ، المنشأة البحرية ، وهياكل الجسور والبنائيات ، وسائل النقل البري لذلك نحن بحاجة للحماية من التآكل. الفولاذ الكربوني هو سبيكة من الحديد والكربون بشكل اساسي وتتواجد فيه العناصر الاخرى بنسبة قليلة<sup>(85,84)</sup>. لا تتجاوز نسبة الكربون فيه عمليا ( 1.7%) بالإضافة إلى بعض العناصر الاخرى المتواجدة فيه مثل (Cu, Ni ,P, S ,Mn ,Si) التي تعتبر شوائب متكونه نتيجة لإنتاج الصلب ويجب أن لا تزداد نسبة (S,P) في الفولاذ الكربوني عن (0.05%) الا في حالات خاصة ونسبة (Si ,Mn) عن (0.5%) اذ أن خواص الفولاذ الكربوني تعتمد على نسبة الكربون الموجودة فيه مما يغير من مجال تطبيقاته نسبة لذلك ويوجد عدة أنواع من الفولاذ الكربوني وهي<sup>(87,86)</sup>.

❖ الفولاذ الكربوني سهل التشغيل Free - Cutting Steel

❖ الفولاذ الكربوني منخفض الكربون Low Carbon Steel

تكون نسبة الكربون بين % ( 0.3- 0.15 )

❖ الفولاذ الكربوني متوسط الكربون Mild Carbon Steel

تكون نسبة الكربون % (0.6-0.3)

❖ الفولاذ الكربوني عالي الكربون High Carbon Steel

تكون نسبة الكربون % (1- 0.6)

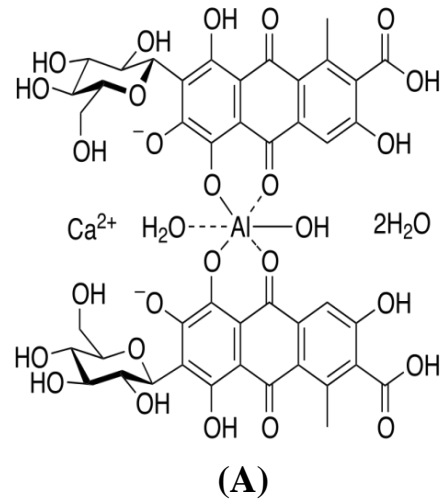
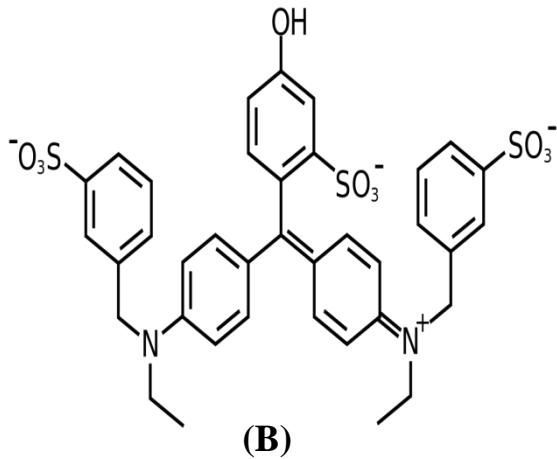
## 15.1 – مراجعة الادبيات

## Literature Review

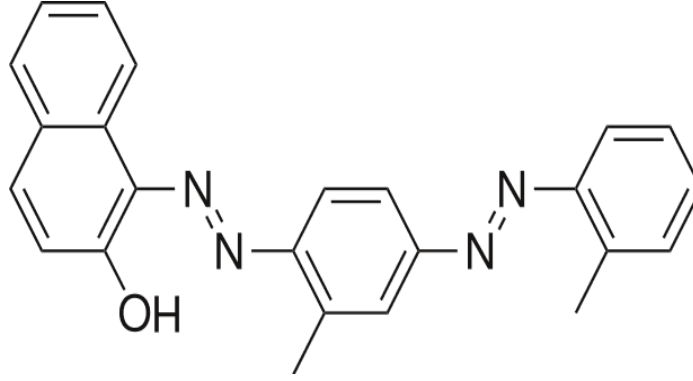
يعد الفولاذ الكربوني من السبائك المستخدمة بشكل واسع في معظم مجالات الحياة ولكون هذا النوع من السبائك يكون عرضة لآفة التآكل فلا بد من ايجاد ما يعمل على تثبيط او ايقاف هذه الظاهرة فقد اجريت العديد من الدراسات لمعالجة التآكل اما باستعمال حماية انودية او حماية كاثودية ، المثبطات العضوية او اللاعضوية ، مستخلصات نباتية و الطلاء .

في (2007) قام (Salih)<sup>(88)</sup> باستعمال صبغات احادية الازو كمثبطات للتآكل في محلول هيدروكسيد الصوديوم إذ وجد أن كفاءة التثبيط تزداد بزيادة المثبط وبنقصان درجة الحرارة وأن آلية التثبيط تعتمد على امتزاز المعقدات المتكونة على سطح المعدن .

في (2009) قام الباحث (R.A.Prabhu) واخرون<sup>(89)</sup> باستعمال صبغتين ( Carmine and Fast Green ) كمثبط لتآكل الفولاذ متوسط الكربون في وسط حامضي باستعمال تراكيز مختلفة من كلا الصبغتين إذ كانت اعلى كفاءة تثبيط لصبغة Carmine (A) عند درجة حرارة 303k بتركيز 0.001 M هي 92% نتيجة لاحتواء تركيبها الكيميائي ذرة الاوكسجين الفعالة الكترونيا بالإضافة إلى الحلقة الاروماتيه ، بينما صبغة Fast green (B) تكون اعلى كفاءة لها 99% وذلك نتيجة لوجود الذرات الفعالة الكترونيا (O,N) بالإضافة إلى الحلقة.

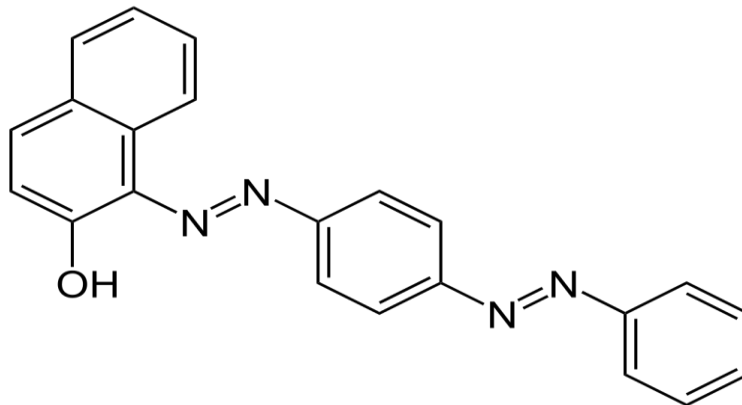


في (2013) قام (S.A. Kumar)<sup>(90)</sup> بدراسة تثبيط تآكل الفولاذ متوسط الكربون في محلول حمض الكبريتيك (0.5M) باستعمال صبغة (Sudan IV) كمثبط ، إذ وجد أن كفاءة التثبيط من خلال طريقة فقدان الوزن و استقطابية الجهد الحركي ومقياس مطيافية مقاومة الكيمياء الكهربائية . إذ بلغت أعلى كفاءة تثبيط 81.8% إذ تبين إن كلما زاد تركيز المثبط من 10ppm إلى 100ppm زادت كفاءة التثبيط.



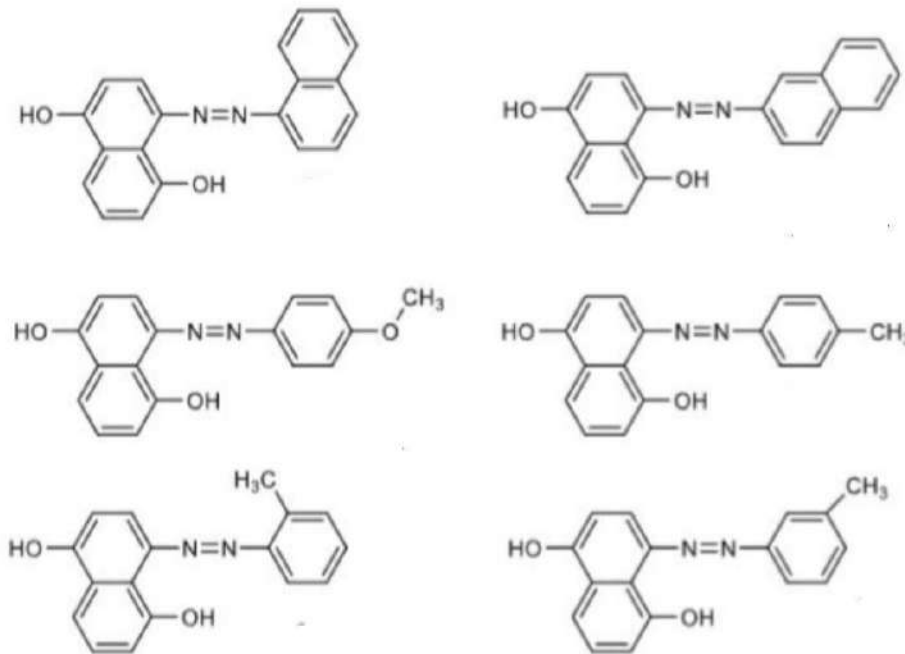
في عام (2014) قام E.Rodriguez وجماعته<sup>(91)</sup> باستعمال (Allium Sativam) واحد من المستخلصات الطبيعية كمثبط لتآكل الفولاذ الكربوني في وسط حامضي (0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) بتركيز متعددة من (100 إلى 800) ppm بدرجات حرارية مختلفة (25-40-60) C<sup>o</sup> إذ كانت أعلى كفاءة تثبيط 96% عند تركيز 400 ppm.

في (2015) قام S.A. Hassan and A. K. Hadi<sup>(92)</sup> باستعمال صبغة (Sudan III) كمثبط لتآكل الفولاذ الكربوني ST37- بتركيزين من محلول حامض الكبريتيك (0.01 ، 0.5 x10<sup>-5</sup>) كانت أعلى كفاءة التثبيط في محلول حامض الكبريتيك بتركيز 0.01 M هي 50% عند درجة حرارة 303K بتركيز 25 ppm من المثبط ، بينما كفاءة التثبيط في محلول حامض الكبريتيك بتركيز 0.5x10<sup>-5</sup> M هي 99.6% عند درجة حرارة 313 K بتركيز 150ppm من المثبط.

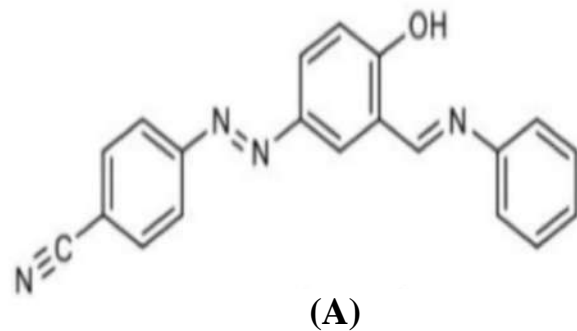
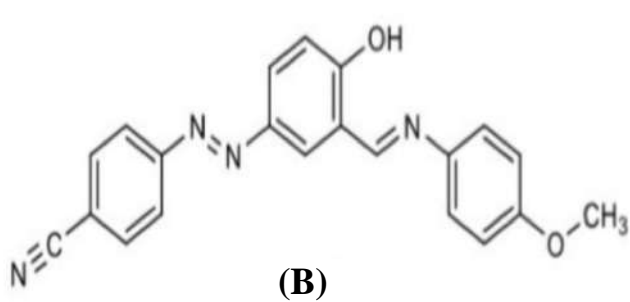




في (2016) قام H.Loutfy وجماعته<sup>(93)</sup> بتحضير مشتقات صبغة الازو احادية ودراسة كفاءة التثبيت باستعمال تقنية فقدان الوزن ، قياسات الاشعة فوق البنفسجية إذ كانت كفاءة التثبيت 78.5% للمثبط (11) في وسط حامضي(2M) من HNO<sub>3</sub> عند تركيز 10<sup>-4</sup>M من المثبط بدرجة حرارة 303 K.

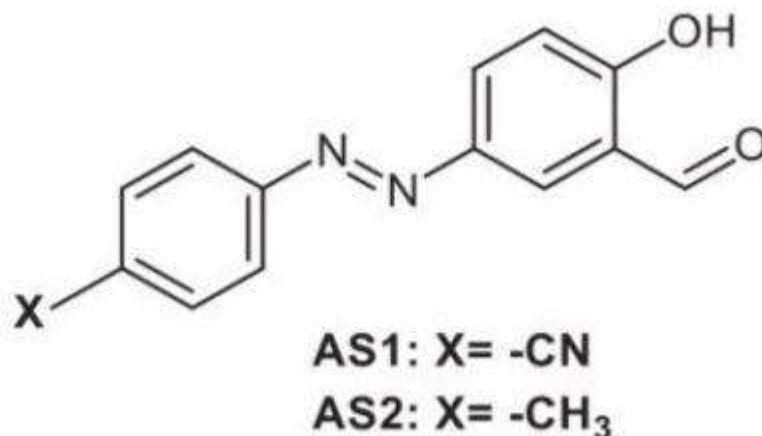


في (2018) قام H.E, Salman وجماعته<sup>(94)</sup> بتحضير مشتقات ازو جديدة ودراسة تأثير تركيبها الكيميائي على كفاءة التثبيت تآكل الفولاذ الكربوني في محلول حامض الكبريتيك 1M باستعمال طريقة فقدان الوزن و الطريقة الكهروكيميائية إذ وجد أن اعلى كفاءة تثبيت للمركب (A) 97% و 93% للمركب (B) بتركيز 0.08M .

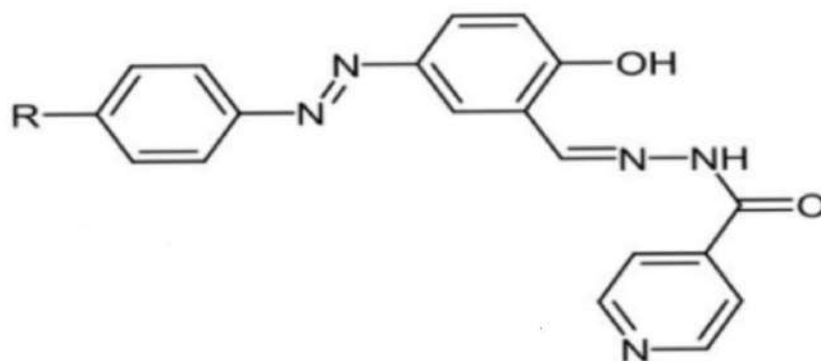


في (2019) قام H.E, Salman وجماعته<sup>(95)</sup> بتحضير مركبات عضوية من نوع ازو ودراسة تأثير تركيبها الكيميائي على كفاءة التثبيت تآكل الفولاذ الكربوني في محلول حامض الكبريتيك 1M باستعمال طريقة فقدان الوزن و الطريقة الكهروكيميائية إذ كانت اعلى كفاءة تثبيت للمركب 94.7% عند درجة حرارة 303 K بتركيز 0.02 M.

في (2019) قام H.E, Salman وجماعته<sup>(96)</sup> بتحضير مركبات عضوية من نوع ازو- الديهايد ودراسة تأثير تركيبها الكيميائي على كفاءة التثبيت تآكل الفولاذ الكربوني في محلول حامض الكبريتيك 1M باستعمال طريقة فقدان الوزن و الطريقة الكهروكيميائية إذ كانت اعلى كفاءة تثبيت للمركب (AS1) 90 % و للمركب (AS2) 93.11% عند درجة حرارة 303K بتركيز 0.02 M.



في (2019) قام H.E, Salman وجماعته<sup>(97)</sup> دراسة تثبيت تآكل الفولاذ الكربوني في محلول حامض الكبريتيك 1M باستعمال مشتق هيدرازون جديد كمتببط بطريقة فقدان الوزن و الطريقة الكهروكيميائية إذ كانت اعلى كفاءة تثبيت للمركب 91.02% عند درجة حرارة 323K بتركيز 0.08mM.



## 16-1. أهداف الدراسة

## Aims of Research

- 1) تهدف الدراسة الحالية إلى توسيع افاق الاعمال العلمية السابقة عن طريق دراسة منحنيات الاستقطاب لتآكل الفولاذ الكربوني في محلول حامضي ( $1M H_2SO_4$ ) بمدى حراري (303-323)K باستعمال جهاز المجهاد الساكن.
- 2) تناولت الدراسة معرفة تأثير استعمال أنواع مختلفة من الاصباغ (Methyle ، Cresol Red ، Luxol Fast Blue ، Violet) كمنشطات لتآكل الفولاذ الكربوني و دراسة كفاءة تثبيطها.
- 3) قياس اعتمادية كثافة تيار التآكل على درجة الحرارة وايجاد طاقة التنشيط  $E_a$  ، وعامل ارينيوس A لعملية التآكل من خلال معادلة ارينوس .
- 4) دراسة العلاقة بين هيكل المثبط وكفاءة تثبيطه من خلال تغيير عنصر بديل في موضع معين في الجزيء المثبط .
- 5) دراسة ايزوثيرمات الامتزاز ومدى مطاوعتها لمعادلات الامتزاز ( لانكماير , فرمك , تمكن , فرندلش) وحساب الدوال الترموديناميكية لعملية الامتزاز ( $\Delta G_{ads}$ ،  $\Delta H_{ads}$  ،  $\Delta S_{ads}$ ) .

الفصل الثاني

الجزء العملي

*Experimental*

*part*

## Materials Chemicals

## 1.2-المواد الكيميائية

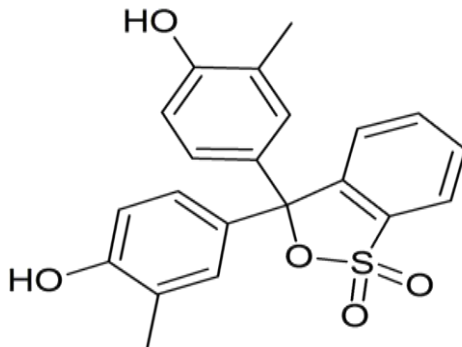
تم الحصول على المواد الكيميائية من مناشئ تجارية وتم استعمالها دون تنقية اخرى

الجدول (1.2) المواد الكيميائية

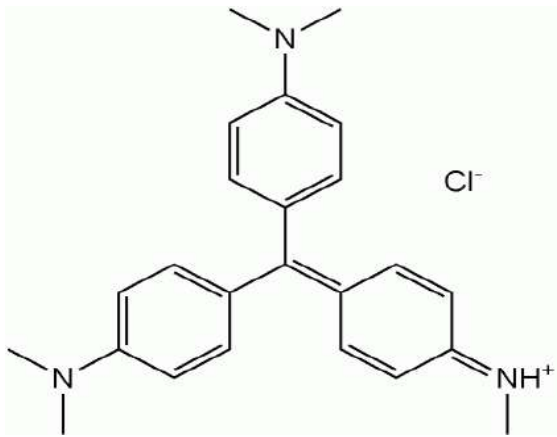
النقاوة / النسبة المئوية	اسم الشركة المجهزة	اسم المادة الكيميائية	ت
98.0%	Merck	حامض الكبريتيك المركز	1
99.0%	Romil	الايثانول مطلق	2
99.8%	Romil	ثنائي ميثيل سلفوكسيد	3
97.0%	CDH	محلول الدايموند العالق	4
98.5%	HIMEDIA	كلوريد البوتاسيوم	5

وفيما يلي التركيب الكيميائي والصفات الفيزيائية للصبغات المستعملة كمنشطات في هذه الدراسة:

## Cresol Red Dye

Specification		Structure of dye
Molecular Formula	$C_{21}H_{17}O_5S$	
Molar Mass (g/mol)	382.43	
Solubility	DMSO ,Ethanol	
Color powder	Brown	
Origin	Aldrich	
IUPAC Name	<i>O</i> -Cresolsulfonephthalein 4,4 - (1,1-Dioxido-3h-2,1-Benzoxathiol-3-Ylidene)	

## Methyl Violet Dye

Specification		Structure of dye
Molecular Formula	$C_{24}H_{28}N_3Cl$	
Molar Mass (g/mol)	393.9522	
Solubility	Water, Ethanol, DMSO	
Color powder	Green To Dark-Green	
Origin	Aldrich	
IUPAC Name	Hexa methyl parosanilinium Chloride	

## Luxol Fast Blue Dye

Specification		Structure of dye
Molecular Formula	$C_{32}H_{14}CuN_8Na_2O_6S_2$	
Molar Mass (g/mol)	780.16	
Solubility	Methanol , Ethanol, Propanol , Choline Ethanolamine, DMSO	
Color powder	Blue	
Origin	Aldrich	
IUPAC Name	Alpha-Bis[4-(Diethylamino)Phenyl]-4-(Ethylamino)Naphthalene-1-Methanol	

## Instrumentation

## 2.2-الأجهزة

## Corrosion measurement system

## 1.2.2- مكونات منظومة قياس التآكل

استعملت منظومة قياس التآكل للسبائك والفلزات كما موضحة في الشكل (1.2) والموجود في مختبر الدراسات العليا / جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء.



الشكل (1.2) منظومة قياس تآكل السبائك و المعادن

## 1.1.2.2- جهاز المجهاد الساكن من نوع ( M Lab 200 ) /Galvanostal Device

## Potentiostat

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

ويبين الشكل (2.2) جهاز المجهاد الساكن والذي يعتبر من الاجهزة المختبرية الحديثة في نطاق الكيمياء الكهربائية، إذ يتم العمل ببرنامج ( M Lab 200 ) والذي يتحكم بكافة بيانات جهاز المجهاد الساكن بالإضافة إلى تسجيله لجميع بيانات عملية التآكل داخل خلية التآكل والذي يقوم بكافة حسابات الكيمياء الكهربائية التي لها علاقة بعملية التآكل والتي يتم خزنها من خلال جهاز الكمبيوتر المكتبي (Computer Desktop) الذي يتم توصيلة مع الجهاز عن طريق سلك موصل ذي نوع RS- 232 .





الشكل (2.2) جهاز المجهاد الساكن

**Water Bath Thermostat****2.1.2.2 حمام مائي منظم درجة الحرارة**

يستعمل الحمام المائي الرقمي لغرض التنظيم والسيطرة على درجة حرارة وسط التآكل من نوع

Sahara Ppo S5p ,Sc100 Controller ,5l , Temperature Range From Ambient +13 To 100 C , 220v , Accuracy Of Temperature

وبحسب الشكل (3.2)

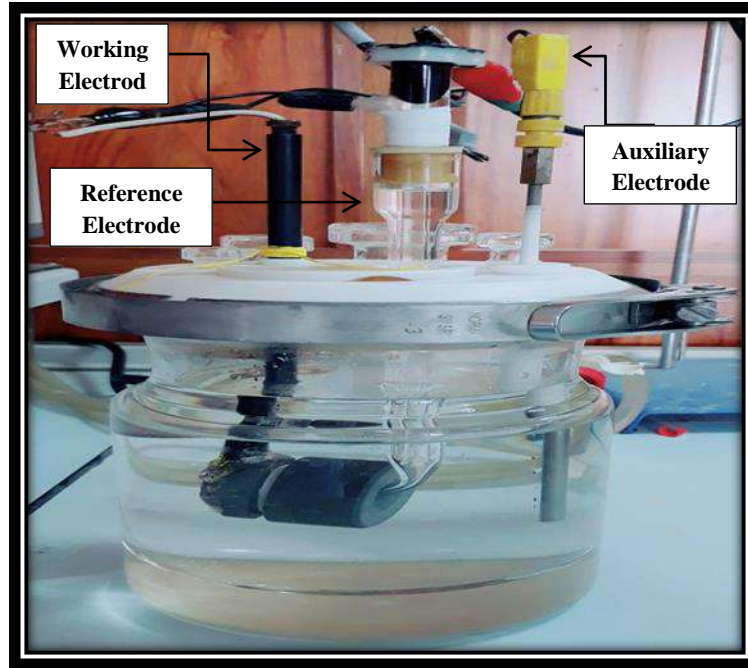


الشكل (3.2) حمام مائي منظم درجة الحرارة

## Corrosion Cell

### 3.1.2.2- خلية التآكل

في الشكل (4.2) يبين خلية التآكل والتي تكون مصنوعة من نوع خاص من الزجاج الذي يعرف بـ (Duran glass) يتميز هذا النوع كونه صلب ويتحمل درجات الحرارة العالية . إذ يتم ربط الجهاز (MLab200) بخلية التآكل عن طريق اسلاك مناسبة لذلك.



الشكل (4.2) خلية التآكل

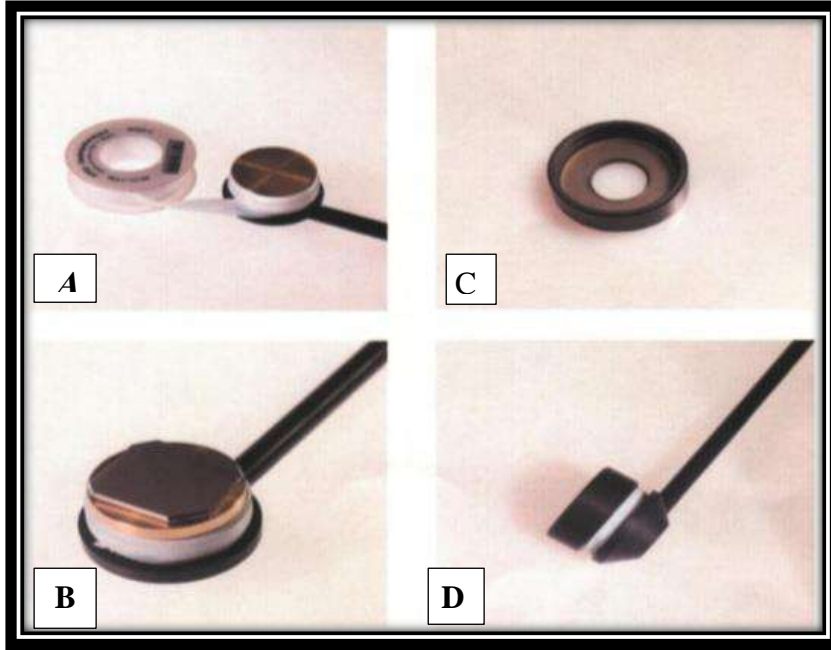
## Electrodes of corrosion cell

### 3.2- اقطاب خلية التآكل

#### Working Electrode ( WE )

#### 1.3.2- قطب العامل

يوضح شكل (5.2) القطب العامل والذي يتكون من قاعدة دائرية ذي قطر (3cm) متصلة بذراع طولة حوالي (20cm) تكون مصنوعة من بوليمر خاص يتحمل درجة الحرارة العالية وتحتوي القاعدة بداخلها على قرص ثابت من سبيكة البراص والمتصل بسلك موصل يمر من خلال الذراع لإيصال التيار الكهربائي للقطب وتوصيله بجهاز المجهاد الساكن وتوضع على القاعدة عينه الفولاذ الكربوني المراد معرفة سلوكها التآكلي ثم تغلق القاعدة بغطاء دائري مسنن ومحكم الغلق يحتوي في الوسط على ثقب دائري مساحته ( $1\text{cm}^2$ ) التي تمثل مساحة الفولاذ الكربوني المعرض لوسط التآكل .

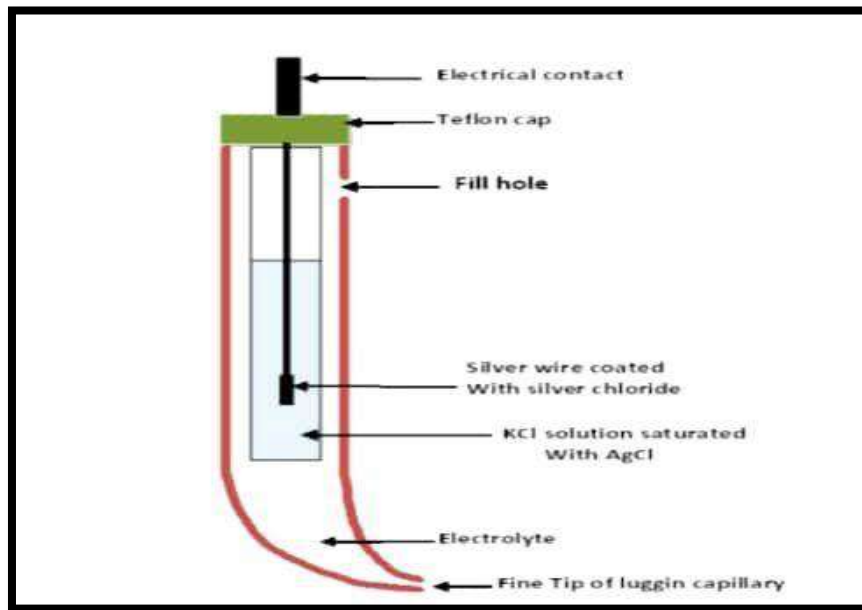


الشكل (5.2) مراحل تحضير القطب العامل

### Reference Electrode (RE)

### 2.3.2 - القطب المرجع

يوضح الشكل (6.2) قطب الكالوميل المشبع ( قطب المرجع ) والذي يُعد من الاقطاب القياسية ويكون القطب مغمور في المحلول الالكتروليتي عن طريق انبوبة زجاجية ذات نهاية شعريه مدببة تدعى ( Lugging capillary ) التي تكون اقرب ما يمكن من القطب العامل في خلية التآكل .



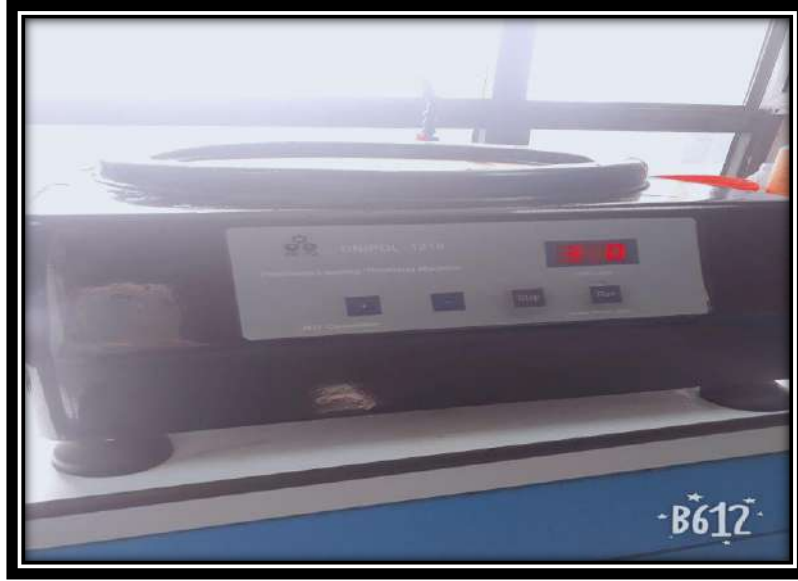
الشكل (6.2) تصميم قطب المرجع

**Auxiliary Electrode (AE )****3.3.2- القطب المساعد**

يكون مصنوع من البلاتين طولها 50mm وقطره 6mm والذي يستخدم لإكمال خلية التفاعل .

**Grinding And Polishing****4.2- جهاز الصقل والتنعيم**

تم صقل وتنعيم عينات الفولاذ الكربوني باستعمال جهاز الصقل والتنعيم نوع (Precision Lapping / polishing machine) موجود في مختبر الدراسات العليا / جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء. كما في الشكل (7.2)



الشكل (7.2) جهاز الصقل والتنعيم

**Balance****5.2- ميزان**

تم استعمال ميزان حساس، ذا اربع مراتب بعد الفارزة Denver Instrument , Germany .

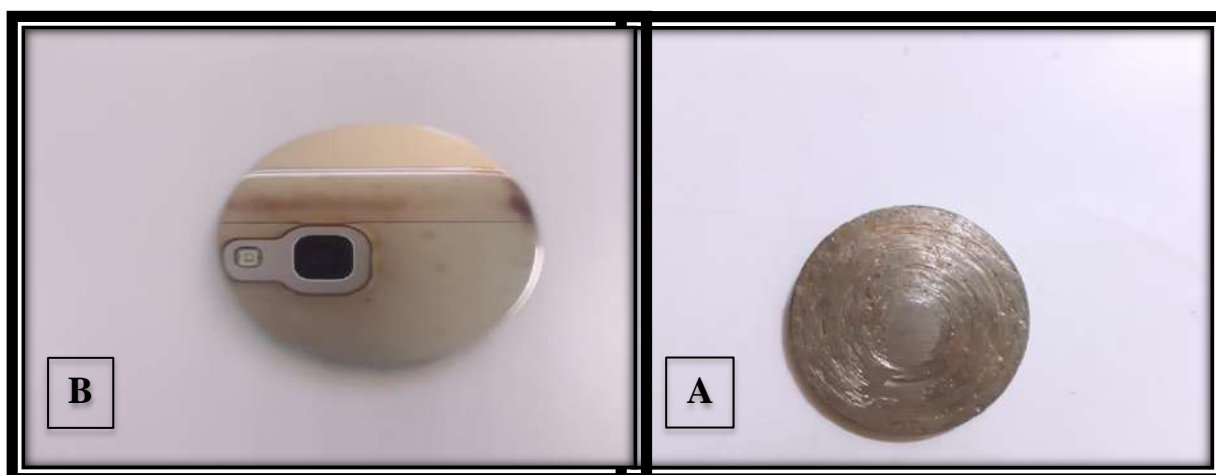
**Carbon steel samples****6.2 - عينات الفولاذ الكربوني**

لقد اجريت عملية التقطيع على عمود مصنوع من الفولاذ الكربوني لكي يتم الحصول على عينات اسطوانية الشكل قطرها ( 2.5cm ) وارتفاعها (3mm) وبعد ذلك تم صقلها وتنعيمها ميكانيكيا بواسطة جهاز (Precision Lapping / polishing machine) وباستعمال اوراق الصنفرة تبدأ بدرجة خشونة من (3000,2500,2000 ،1500، 1000,800,600,400,320,220,180,100,80).

للحصول على سطح صقيل يشبه المرآة بعد ما تم استعمال القذيفة المختبرية (Microclotha) مع محلول الدايموند العالق وفي النهاية يتم غسل العينات بالإيثانول المطلق ، ثم خزنها في وعاء التجفيف ( Desiccator ) لحين استعمالها . والجدول ادناه يوضح نسب مكونات الفولاذ الكربوني والتي تم قياسها في وزارة الصناعة والمعادن (الشركة العامة للفحص والتأهيل الهندسي) بالكتاب المرقم 1004 بتاريخ 28 /7/ 2019. أذ يوضح الشكل (8.2) عينات المستعملة قبل وبعد عملية الصقل والتنعيم.

الجدول (2.2) نسب العناصر المكونة لعينة الفولاذ الكربوني

مكونات السبيكة	C %	Si %	Mn %	P %	S%	Cr%	Mo%	Ni%	Al%	Cu%	Fe %
نسبة المكون	0.169	0.141	0.652	0.0062	0.018	0.0545	0.0039	0.0678	0.0104	0.224	Bal



الشكل (8.2) عينة الفولاذ الكربوني قبل (A) وبعد (B) عملية الصقل والتنعيم

## Preparation of solutions

## 7.2- تحضير المحاليل الكيميائية

### Acidic Solution

### 1.7.2- المحلول الحامضي

تم تحضير محلول حامض الكبريتيك ( $H_2SO_4$ ) ذو تركيز 1M إذ تم سحب 54.40 mL من حامض الكبريتيك المركز ثم اكمل الحجم إلى 1000 mL من الماء المقطر .

### 2.7.2- تحضير المحاليل المثبطة Preparation of Inhibitor Solutions

حضرت التراكيز المستعملة للمثبطات في الوسط الحامضي بتراكيز (200, 150, 100, 50, 25) ppm من خلال وزن كمية معينة من المثبط (الصبغة) لتحضير التراكيز المطلوبة، وبعدها تم اذابة هذه الاوزان باقل كمية ممكنة من ثنائي مثل سلفوكسيد (DMSO) تتناسب مع كمية الوزن المستعمل وتتراوح بين (3-5mL) ما عدا صبغة (Methyl violet) فأنها تذوب مباشرة في المحلول الحامضي من ثم تم اكمال الحجم إلى 1000 mL من  $1M H_2SO_4$ .

### 8.2- طريقه العمل النموذجية Typical Experimental Method

يتم قياس التآكل من خلال استعمال خلية التآكل المكونة من ثلاثة اقطاب ( القطب العامل والقطب المرجع والقطب المساعد ) أذ تعتمد في هذه الدراسة على الطريقة المرجعية القياسية لقياسات الاستقطابية بجهاز المجهاد الساكن والتي تتضمن ما يأتي :

1. وضع عينة الفولاذ الكربوني التي تم تهيئتها ضمن المواصفات المطلوبة على القطب العامل وغلقت القطب بغطاء محكم الغلق يحتوي في الوسط على ثقب دائري مساحته  $(1cm^2)$  والتي تمثل مساحة الفولاذ الكربوني المعرض لوسط التآكل .
2. وضع القطب المساعد البلاتيني والقطب الكالوميل فضلا عن القطب العامل في خلية التآكل .
3. وضع النهاية المدببة للقطب المرجع (قطب الكالوميل) اقرب ما يمكن من القطب العامل لتجنب ما يعرف بانحدار الجهد من جراء مقاومة المحلول الذي يملئ الفسحة بين قطب الكالوميل وقطب العامل الذي يحتوي على عينة الفولاذ الكربوني بداخلها ومن ثم ملئ خلية التآكل بالمحلول الذي يعد الوسط اللازم لقياس التآكل فيه .
4. ضبطت درجة حرارة الوسط المراد العمل بها إلى القيمة المطلوبة باستعمال جهاز Thermostat .
5. ربطت خلية التآكل بجهاز المجهاد الساكن من خلال استعمال اسلاك موصله مناسبة .
6. يتم تشغيل جهاز الكومبيوتر والمجهاد الساكن لغرض البدء بالقياسات ، إذ أن برنامج التشغيل يقوم بأرسال الاوامر من الكومبيوتر إلى جهاز المجهاد الساكن .

7. أن الخطوة الأولى في هذه البرمجة يتم الحصول على جهد الدائرة المفتوحة (OPC) الذي يعرف بجهد التآكل والذي يكون فيه التيار المتدفق صفر. إذ يبدأ منحنى الاستقطاب بأقل من جهد (OPC) وأعلى منه بمدى الجهود ( $\pm 250$  mv).

8. الخطوة الثانية للحصول على معطيات الجهد الساكن إذ يتم تثبيت بيانات الجهاز كالآتي

$$\text{Range } \pm 250\text{mV} , \text{Interval } 1\text{mV} , \text{Slope } 0.3 \text{ mV/s}$$

يقصد بـ (  $\pm$  Range ) مدى الجهد الذي يظهر فيه منحنى الاستكمالي للدائرة، Interval 1mv العدد الاحصائي للقراءات التي تظهر لكل من  $I_{\text{corr}}$  و  $E_{\text{corr}}$  ضمن مدى قيم الجهد المذكور اعلاه ، اما Slope 0.3 mV/s سرعة رسم منحنى الاستقطاب . من تقاطع مماسات تافل الانودية والكاثودية يتم استنتاج كثافة تيار التآكل  $I_{\text{corr}}$  التي من خلاله يتم حساب كفاءة التثبيط تبعاً للمعادلة ادناه .

$$E\% = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{inh}}}{I_{\text{corr}}} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots(1.2)$$

إذ أن E% النسبة المئوية لكفاءة التثبيط ،  $I_{\text{Corr}}$  ،  $I_{\text{inh}}$  كثافة تيار التآكل بوجود وانعدم المثبط.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

*Results*

*and*

*Discussion*



## 1.3 – استعمال مثبتات التآكل

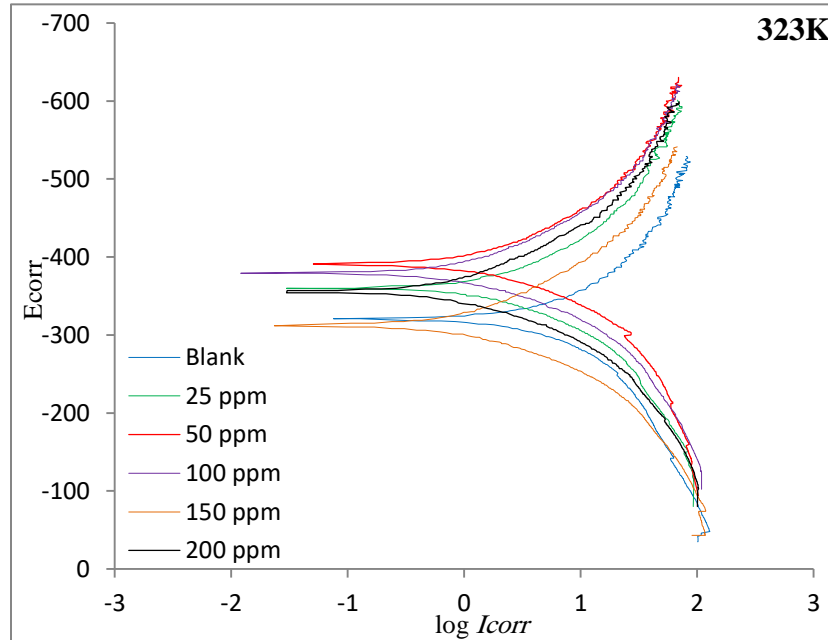
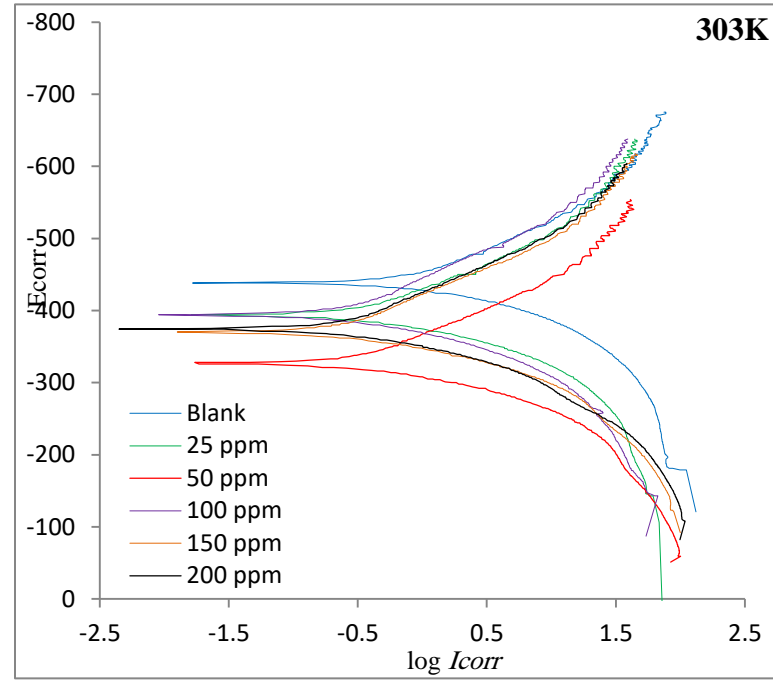
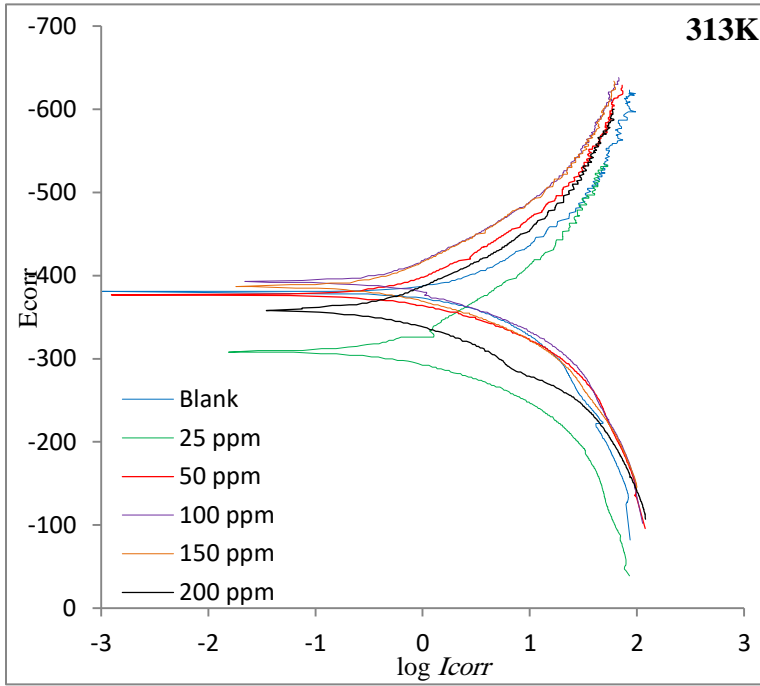
## Cresol Red Dye

## 1.1.3- صبغة الكريزول الاحمر

## Electrochemical Measurement

## 1.1.1.3- القياسات الكهروكيميائية

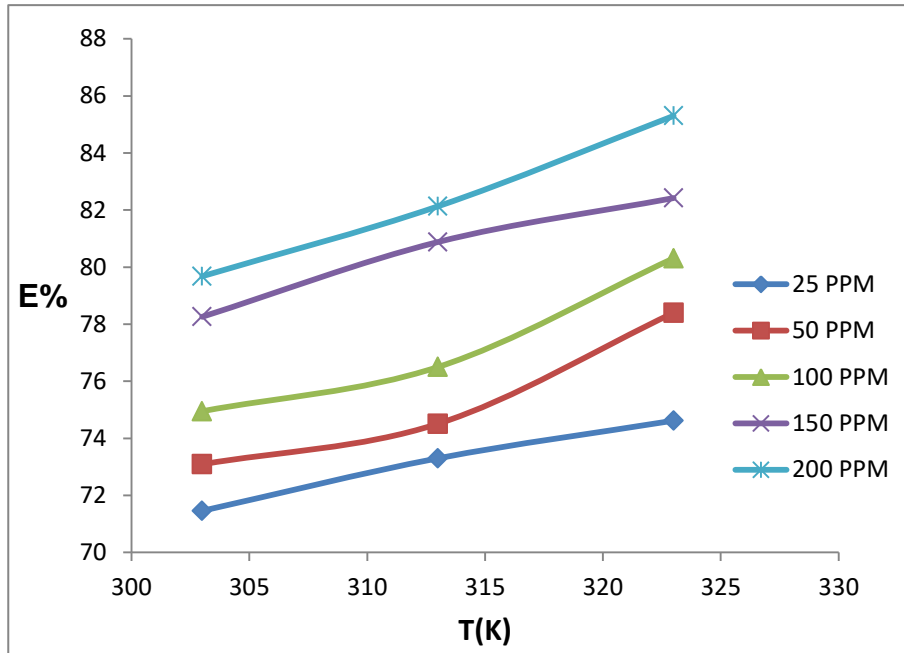
يوضح الشكل (1.3) منحنيات الاستقطاب لغرض فهم تأثير عمل المثبط على تآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول حامض الكبريتيك بتركيز (1M) بمدى حراري (303 - 323)K، إذ تم اجراء قياسات الاستقطاب بتركيز مختلفة (0-200) ppm من صبغة (Cresol Red) من خلال طريقة تافل الاستقرائية<sup>(98)</sup>. يوضح الجدول (1.3) النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها المتمثلة بجهد التآكل ( $E_{corr}$ )، وكثافة تيار التآكل ( $i_{corr}$ )، ومنحدرات Tafel الأنودية والكاثودية ( $\beta_c$ ،  $\beta_a$ )، وكفاءة التثبيط (E%) وتغطية السطح ( $\theta$ ) في الوسط الحامضي بتركيز مختلفة من المثبط (الصبغة)<sup>(92)</sup>. إذ وجد بشكل عام عند استعمال صبغة (Cresol Red) كمثبط أن قيم كثافة تيار التآكل للتركيز الواحد من المثبط يزداد بزيادة درجة الحرارة، تنخفض قيمة تيار التآكل بزيادة التركيز وذلك بثبوت درجة الحرارة، اما قيم جهد التآكل فإنه تزداد بزيادة درجة الحرارة وبالتالي زادت كفاءة التثبيط بزيادة درجة الحرارة وكان اعلى تثبيط في تركيز 200ppm بدرجة حرارة 323K كما في الشكل (2.3). وأن التغير في قيم كل من ميل تافل الأنودي ( $\beta_a$ ) والكاثوي ( $\beta_c$ ) يمكن أن يعزى إلى التغيير في الخطوة المحددة لسرعة تفاعل انحلال فلز الحديد في السبيكة او التغيير في آلية التفاعل الأنودي والكاثودي، إذ تشير قيم ميل تافل الكاثودي إلى أن تفاعل تحرر غاز الهيدروجين على الاجزاء الكاثودية تخضع إلى ميكانيكية الابتزاز الكيميائي الغير مشحون (Discharge Chemical Desorption) اي أن عملية تعادل البروتونات هي عملية المحددة لسرعة التفاعل (Rate Determining Step) والتي تكون عندها سرعة التفاعل غير معتمده على فوق الجهد نتيجة لعدم حدوث انتقال للشحنات في هذه الخطوة، وفي هذه الحالة فإن السرعة سوف تتناسب بصورة مباشرة مع التركيز او مقدار التغطية السطحية ( $\theta$ ) لذرات الهيدروجين الممتزة على سطح السبيكة وهذا يحدث عندما تكون مقدار التغطية قليل غير كافي لتكون طبقة على سطح السبيكة<sup>(100,99)</sup>.



الشكل (1.3) منحنيات الاستقطاب لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتركيز مختلفة من صبغة (Cresol Red) في محلول حامض الكبريتيك بتركيز 1M بمدى حراري (303-323) .

الجدول (1.3) معطيات منحنيات الاستقطاب لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتركيز مختلفة من صبغة  
(Cresol Red) في محلول حامض الكبريتيك بتركيز IM بمدى حراري K (303-323).

Temp. (K)	Inhibitor Conc.( ppm)	$-E_{\text{corr}}$ (M V)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\beta_a$ (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	E%	$\theta$
303	0	439.8	1020	52.3	89.1	0	0
313		382.2	1810	73.9	73.0	0	0
323		319.8	3880	91.3	90.1	0	0
303	25	395.1	291.04	36.5	67.3	<b>71.46</b>	0.7146
313		308.7	483.15	39.6	76.3	73.30	0.7330
323		359.7	984.69	46.2	56.0	74.62	0.7462
303	50	327.1	274.39	34.8	70.8	73.09	0.7309
313		378.2	461.33	36.5	58.0	74.51	0.7451
323		390.9	837.99	42.8	55.4	78.40	0.7840
303	100	395.0	255.50	43.7	83.9	74.95	0.7495
313		394.7	242.25	40.8	62.5	76.50	0.7650
323		379.6	763.67	50.6	63.5	80.31	0.8031
303	150	371.5	221.65	37.0	77.9	78.26	0.7826
313		386.3	346.00	36.4	64.9	80.88	0.8088
323		313.0	681.93	47.5	61.7	82.42	0.8242
303	200	374.6	207.24	36.2	74.6	79.68	0.7968
313		359.4	323.33	42.5	56.6	82.13	0.8213
323		356.0	570.16	46.7	61.8	<b>85.30</b>	0.8530



الشكل (2.3) تأثير التغير في درجة الحرارة على كفاءة التثبيط لصبغة (Cresol red) بتركيز مختلفة.

### 2.1.1.3- حركيات عملية التآكل Kinetic of corrosion process

تم دراسة تأثير درجة الحرارة على معدل التآكل بمدى حراري (303-323) K بالاعتماد على معادلة أرينوس (1.3) <sup>(101)</sup>. اذ يبين الشكل (3.3) العلاقة الخطية بين  $\log I_{corr}$  مقابل  $1/T$  التي من خلالها يتم حساب طاقة التنشيط  $E_a$  من ميل العلاقة المرسومة ومن القطع يحسب  $\log A$ .

$$\log I_{corr} = \log A - \frac{E_a}{2.303 RT} \dots\dots\dots(1.3)$$

$I_{corr}$  : كثافة تيار التآكل .

$E_a$  : طاقة التنشيط .

A : عامل التردد او عامل ما قبل الاس (ثابت أرينوس) .

R : الثابت العام للغازات .

T : درجة الحرارة المطلقة .

كما يتم حساب الدوال الحركية للمعدن المنشط ( $\Delta G^*$ ,  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$ ) التي تعطي معلومات كافية عن كيفية تكوين المعدن المنشط لعملية تآكل الفولاذ الكربوني في محيط التآكل إذ يتم حساب  $\Delta H^*$  ( $\Delta S^*$ ) من خلال المعادلة (3.3) (103,102).

$$I_{corr} = \frac{RT}{Nh} e^{\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right)} e^{\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right)} \dots\dots\dots(2.3)$$

$$\log \frac{I_{corr}}{T} = \frac{R}{Nh} + \frac{\Delta S^*}{2.303 R} - \frac{\Delta H^*}{2.303 RT} \dots\dots\dots(3.3)$$

N : عدد افكادرو ( $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) .

h : ثابت بلانك ( $6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ ) .

الشكل (4.3) يوضح العلاقة الخطية بين  $\log I_{corr}/T$  مقابل  $1/T$  التي يكون قطع محورها

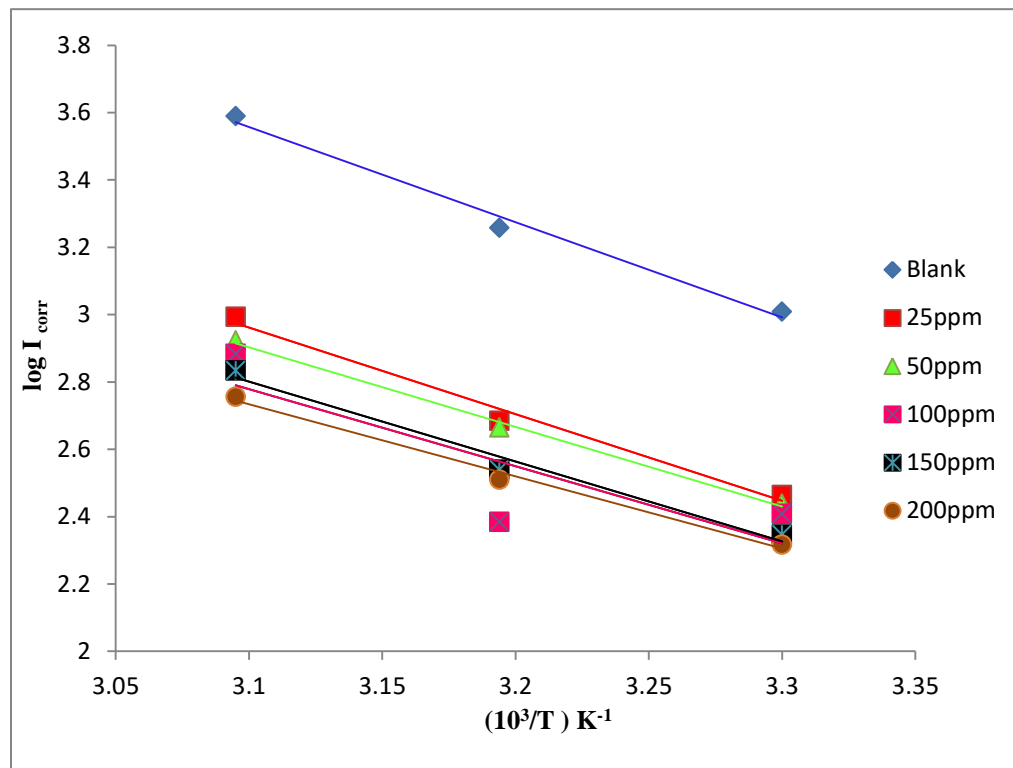
التي من خلالها يحسب ( $\Delta H^*$ ) ومن خلال قيمة كل من الميل والقطع يتم حساب ( $\Delta G^*$ ) بموجب المعادلة الدينامية الحرارية لكبس (4.3) .

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \dots\dots\dots(4.3)$$

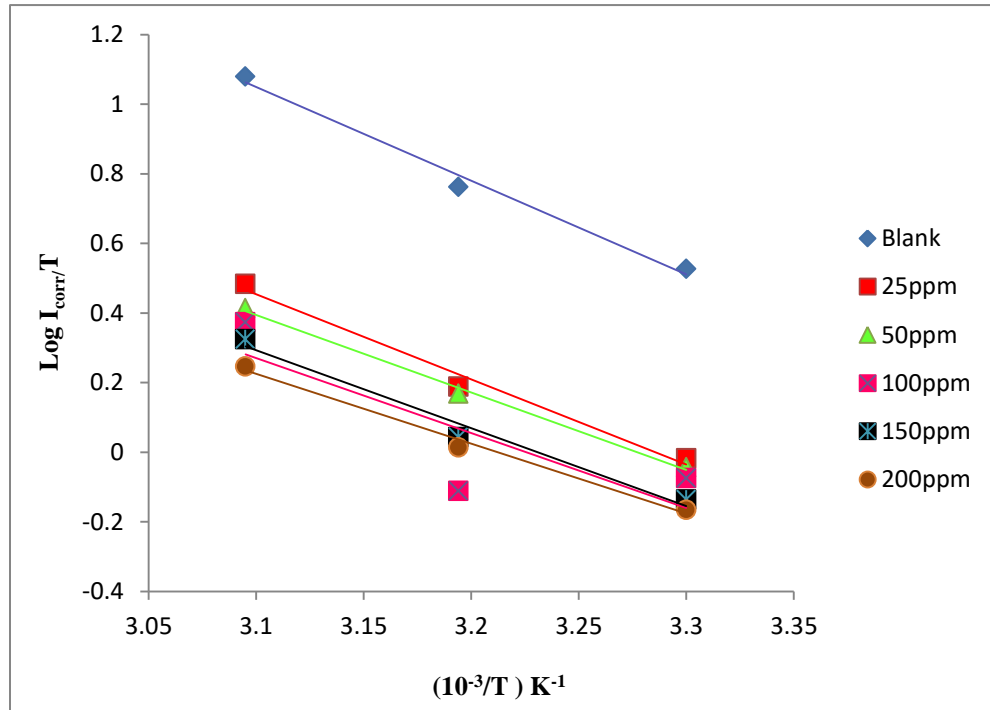
ويبين الجدولين (2.3، 3.3) قيم كل من ( $E_a$ , A,  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$ ,  $\Delta G^*$ ) إذ بينت بعض الدراسات أن طاقة التنشيط تنخفض عند وجود المثبطات ويعزى ذلك الى حصول الامتزاز الفيزيائي (105,104). أن القيم الموجبة لأنثالي التنشيط ( $\Delta H^*$ ) لتفاعل انحلال سبيكة الفولاذ الكربوني في الوسط الحامضي تدل على أن طبيعة التفاعل تكون ماصه للحرارة (endothermic) وبصورة صعبة (106,107). اما القيم السالبة لأنثروبي التنشيط ( $\Delta S^*$ ) فأنها تدل على تكوين المعدن المنشط من خلال امتزاز جزيئات المثبط على سطح السبيكة او المعدن و الذي يمكن اعتباره عملية تبادل بين جزيئات الماء المتواجدة على السطح وبين جزيئات المثبط في الطور السائل (108). وأن القيم الموجبة لطاقة كبس الحرة ( $\Delta G^*$ ) تدل على أن تكوين المعدن المنشط يكون غير تلقائي في الظروف التجريبية (109). كما تم العثور على العلاقة الخطية بين  $\log A$  مقابل  $E_a$  لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتراكيز متعددة من صبغة (Cresol Red) في الوسط الحامضي كما موضح في الشكل (5.3) والتي توصف بالمعادلة (5.3) (111,110).

$$\log A = b + a E_a \dots\dots\dots(5.3)$$

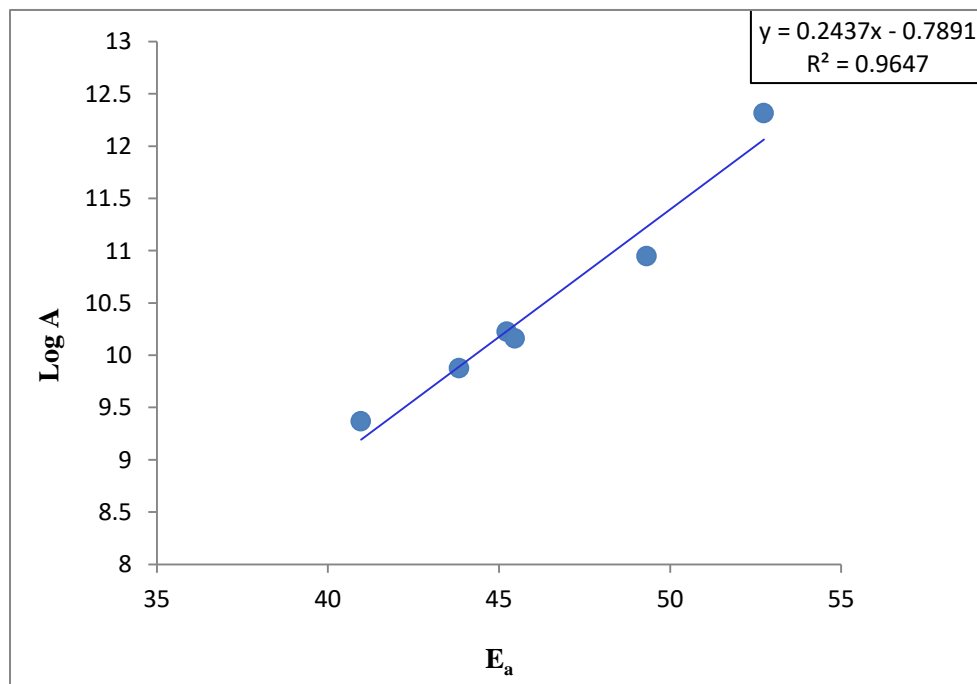
أن قيم كل من  $a$  و  $b$  هي ميل و قطع العلاقة على التوالي ، وتعرف العلاقة هذه بتأثير التعويض (Compensation Effect) إذ وجدت هذه المعادلة لوصف حركيات التفاعلات التحفيزية ، وأن الزيادة والنقصان المتزامن في كل من  $E_a$  ,  $\text{Log } A$  لنظام معين يلجأ إلى التعويض الذي يظهر في معدل سرعة التفاعل ، من الممكن حصول تباين في قيم كل من  $E_a$  ,  $\text{Log } A$  عن طريق سلسلة من المواقع السطحية على المعدن عند وجود تأثير التعويض والتي تؤدي إلى تغيرات بسيطة في التفاعل.



الشكل (3.3) علاقة ارينوس بين  $\text{Log } i_{\text{corr}}$  مقابل  $T/1$  لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول MI من حامض  $\text{H}_2\text{SO}_4$  بتركيزات مختلفة من صبغة (Cresol Red) بمدى حراري  $(323-303)\text{K}$ .



الشكل (4.3) العلاقة الخطية بين  $\text{Log } i_{\text{corr}} / T$  مقابل  $T/1$  لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول MI من حامض  $\text{H}_2\text{SO}_4$  بتركيزات مختلفة من صبغة (Cresol Red) بمدى حراري  $(323-303)\text{K}$ .



الشكل (5.3) علاقة بين  $\text{Log } A$  مقابل  $E_a$  لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول MI من حامض  $\text{H}_2\text{SO}_4$  بتركيزات مختلفة من صبغة (Cresol Red) بمدى حراري  $(323-303)\text{K}$ .

الجدول (2.3) قيم طاقة التنشيط وثابت ارينوس لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتراكيز مختلفة من صبغة (Cresol Red) بمدى حراري K(303-323).

Inhibitor Conc./ (ppm)	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	A (Molecule.Cm <sup>2</sup> .S <sup>-1</sup> )
0	52.74	$1.20 \times 10^{12}$
25	49.32	$8.87 \times 10^{10}$
50	45.23	$1.68 \times 10^{10}$
100	43.84	$7.53 \times 10^9$
150	45.46	$1.45 \times 10^{10}$
200	40.97	$2.33 \times 10^9$

الجدول (3.3) قيم الدوالا الترموديناميكية للمعدن المنشط  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$ ,  $\Delta G^*$  لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتراكيز مختلفة من صبغة (Cresol Red) بمدى حراري K(303-323).

Inhibitor Conc./ (ppm)	$\Delta H^*$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$-\Delta S^*$ (kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^*$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )		
			303	313	323
0	50.2152	0.0221	56.9058	57.0657	57.2437
25	46.7343	0.0440	60.0663	60.5063	60.9463
50	42.6425	0.0578	60.1559	60.7339	61.3119
100	41.2486	0.0645	60.7921	61.4371	62.0821
150	42.8685	0.0590	60.7455	61.3355	61.9255
200	38.3861	0.0742	60.8687	61.6107	62.3527



### Thermodynamic of Corrosion Process

#### 3.1.1.3- الدينامية الحرارية لعملية التآكل

تم حساب التغير في طاقة كبس الحرة ( $\Delta G$ ) لعملية التآكل الفولاذ الكربوني في الوسط الحامضي بتراكيز مختلفة من صبغة (Cresol Red) بمدى حراري (303-323) K وفق المعادلة (6.3)<sup>(112)</sup>.

$$\Delta G = -nFE_{\text{cell}} \dots\dots\dots(6.3)$$

n : عدد الالكترونات المتحررة من عملية الاكسدة عند قطب الأنود ويساوي (2).

F: ثابت فرداي ويساوي (96500 coulomb)

$E_{\text{cell}}$  : جهد الخلية .

ويمكن حساب التغير في الأنتالبي ( $\Delta H$ ) لعملية التآكل من خلال القيم التي تم حسابها لطاقة كبس الحرة ( $\Delta G$ ) عند درجات حرارة متعددة لكل تركيز وفق معادلة Gibbs-Helmholtz (7.3)<sup>(113)</sup>.

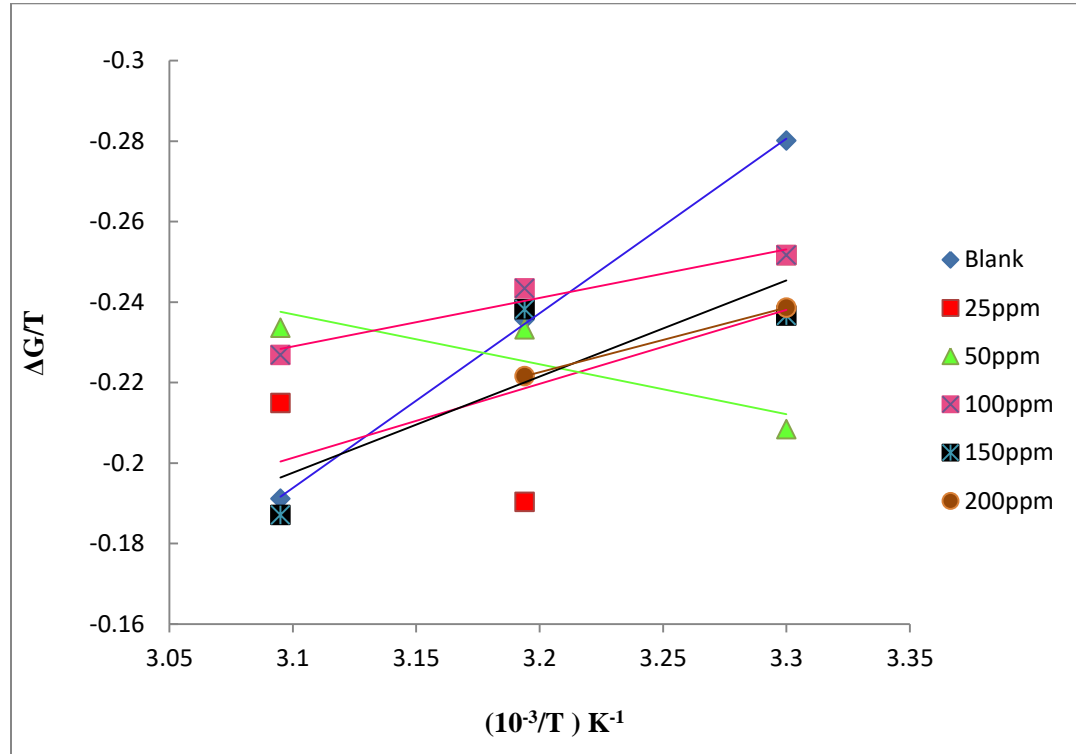
$$\Delta G/T = \Delta H/T + \text{cons} \dots\dots\dots(7.3)$$

عند رسم بين  $\Delta G/T$  مقابل  $1/T$  يتم الحصول على العلاقة الخطية التي يكون ميلها مساوي إلى ( $\Delta H$ ) كما في الشكل (6.3) . ومن قيم كل من ( $\Delta H$ ) و ( $\Delta G$ ) يتم حساب قيم التغير في الأنتروبي لعملية التآكل ( $\Delta S$ ) وفق المعادلة كبس (8.3)<sup>(114)</sup>.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots(8.3)$$

ويوضح الجدول (4.3) قيم الدوال الدينامية الحرارية ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ) لعملية تآكل الفولاذ الكربوني في الوسط الحامضي بتراكيز مختلفة من صبغة (Cresol Red) وبمدى حراري (303-323) K إذ بينت النتائج أن القيمة السالبة لطاقة كبس الحرة ( $\Delta G$ ) تدل على أن التفاعل يتم بصورة تلقائية، وأن التغير في قيم انتالبي التفاعل الموجبة او السالبة تدل على ان التفاعلات بطبيعتها تكون ماصة او باعثة للحرارة إذ أن التفاعلات الباعثة للحرارة (exothermic process) تشير إلى حدوث الامتزاز كيميائي او فيزيائي او كليهما ، بينما التفاعلات الماصة للحرارة (endothermic process) والتي تشير إلى حدوث الامتزاز الكيميائي<sup>(115)</sup>. وأن القيم السالبة

لأنثروبي التفاعل ( $\Delta S$ ) يدل على الانخفاض في العشوائية وهو انعكاس لاستقراره نظام تكوين الطبقات التي تمتز على السطح<sup>(116,117)</sup>، بينما القيم الموجبة تدل على زيادة التدخل العشوائي ما بين المعدن والمحلول وهذه الزيادة في عدم الانتظام (العشوائية) التي تنتج من أن الكثير من جزيئات الماء سوف تمتز على سطح السبيكة<sup>(92)</sup>.



الشكل (6.3) العلاقة بين  $\Delta G/T$  مقابل  $1/T$  لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول MI من حامض  $H_2SO_4$  بتراكيز مختلفة من صبغة (Cresol Red) وبمدى حراري  $K(303-323)$ .

الجدول (4.3) قيم الدوال الدينامية الحرارية لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتركيز مختلفة من صبغة (Cresol Red) في محلول حامض الكبريتيك بتركيز IM وبمدى حراري K (303-323).

Temp. (K)	Inhibitor Conc./ (ppm)	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
303	0	-84.8814	-1.1528	-434.2
313		-73.7646	-1.1515	
323		-61.7214	-1.1531	
303	25	-76.2543	-0.3552	-183.9
313		-59.5791	-0.3971	
323		-69.4221	-0.3544	
303	50	-63.1303	0.6191	124.3
313		-72.9926	0.6303	
323		-75.4437	0.6184	
303	100	-76.2350	-0.1457	-120.4
313		-76.1771	-0.1412	
323		-73.2628	-0.1459	
303	150	-71.6995	-0.5521	-239.0
313		-74.5559	-0.5253	
323		-60.4090	-0.5529	
303	200	-72.2978	-0.2904	-160.3
313		-69.3642	-0.2905	
323		-68.7080	-0.2835	

### 4.1.1.3-الدينامية الحرارية لعملية التثبيط Thermodynamic of Inhibition Process

إن فعالية المثبط في وسط التآكل تدل على حصول عملية الامتزاز على السطح البيني بين المعدن والمحلول ، وتُعد عملية امتزاز جزيئات المثبط العضوي على سطح السبيكة أو المعدن عملية استبدال بين جزيئات الماء الموجودة على سطح المعدن وبين جزيئات المثبط الموجودة في وسط التآكل<sup>(118)</sup>. ويمكن وصف سلوك الامتزاز لصبغة (Cresol Red) بالامتزاز الكيميائي أو الفيزيائي وتحديد آلية الامتزاز من خلال اختبار معادلات الامتزاز (Frumkin, Temkin) ، ووجد أن عملية الامتزاز تطوع معادلة (Langmuir) كما في المعادلة (9.3)<sup>(119)</sup>.

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \dots\dots\dots(9.3)$$

$C_{inh}$  : تركيز المثبط ،  $\theta$  : مقدار تغطية السطح ،  $k_{ads}$  : ثابت الامتزاز .

وعند رسم العلاقة اعلاه بين قيم كل من  $C_{inh}/\theta$  مقابل  $C_{inh}$  يتم الحصول على العلاقة الخطية التي يكون مقلوب قطعها مساوي إلى ثابت الامتزاز ( $k_{ads}$ ). كما في الشكل (7.3). وتم حساب طاقة كبس الحرة للامتزاز ( $\Delta G_{ads}$ ) من خلال تعويض قيم ثابت الامتزاز في المعادلة (10.3)<sup>(120)</sup>.

$$\Delta G_{ads} = - RT \ln (55.5 k_{ads}) \dots\dots\dots(10.3)$$

$R$  : ثابت العام للغازات ،  $T$  : درجة الحرارة المطلقة ، 55.5 : قيمة ثابتة لتركيز الماء بوحدة (mol/L) .

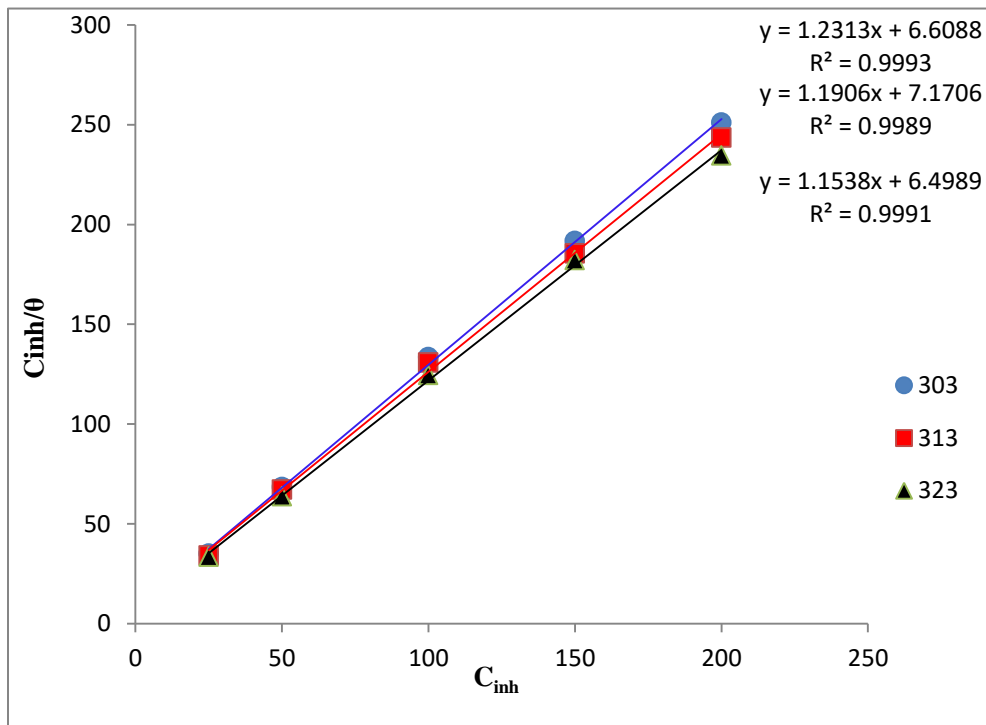
ومن خلال معادلة (Vant Hoff equation) (11.3) يتم الحصول على علاقة خطية بين  $\text{Log} k_{ads}$  مقابل  $1/T$  كما في الشكل (8.3) التي يكون ميلها مساوي إلى أنثالي الامتزاز ( $\Delta H_{ads}$ )<sup>(121)</sup>.

$$\text{Log } K_{ads} = \left( - \frac{\Delta H_{ads}}{2.303 RT} \right) + \text{Con.} \dots\dots\dots(11.3)$$

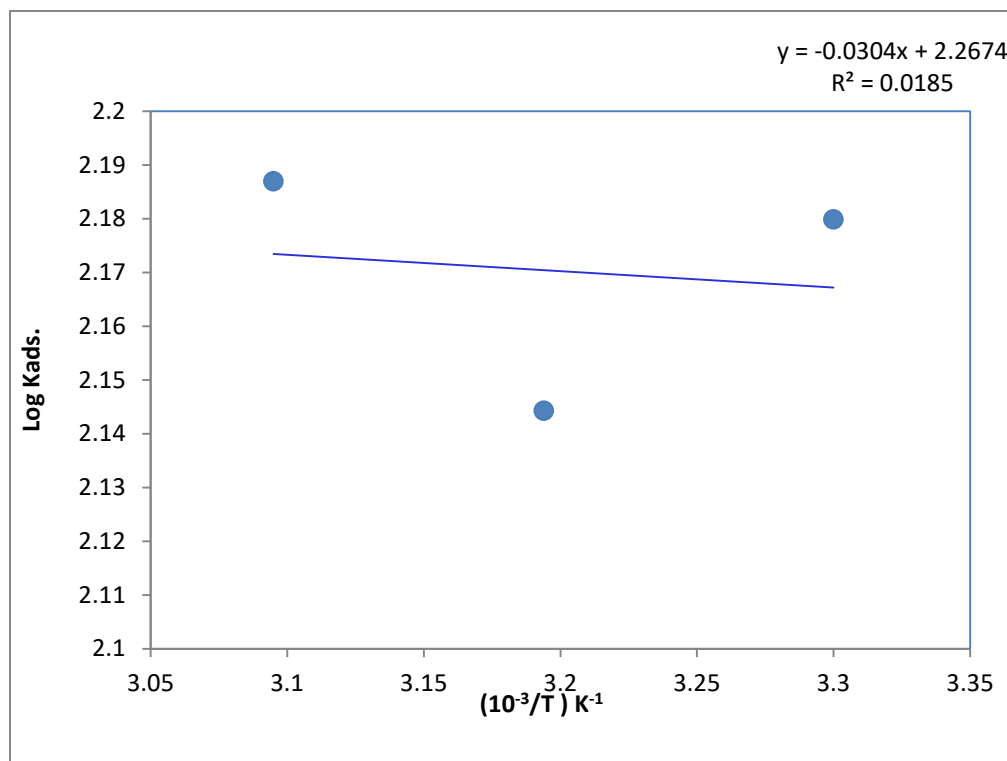
ومن قيم كل من  $\Delta G_{ads}$  و  $\Delta H_{ads}$  يتم حساب أنتروبي الامتزاز  $\Delta S_{ads}$  وفقا للمعادلة (12.3)

$$\Delta G_{ads.} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \dots\dots\dots(12.3)$$

الجدول (5.3) يوضح قيم الدوال الدينامية الحرارية لعملية الامتزاز صبغة (Cresol Red) على سطح سبيكة الفولاذ الكربوني ، أن القيم السالبة لطاقة كبس الحرة للامتزاز ( $\Delta G_{ads}$ ) تدل على أن الامتزاز يكون تلقائي ، وعندما تكون قيم طاقة كبس حوالي ( -20kJ/mol ) او اقل يدل على حصول امتزاز فيزيائي بين سطح المعدن المشحون وبين جزيئات المثبط ،بينما عندما تكون قيمتها ( $-40\text{kJ/mol}$ ) او اكثر يدل على حصول امتزاز كيميائي اي تعني حصول انتقال او مشاركة الكترونية بين سطح المعدن وجزيئات المثبط <sup>(122)</sup> . أن القيم الموجبة للأنتالبي الامتزاز ( $\Delta H_{ads}$ ) تشير إلى أن التفاعل يكون ماص للحرارة (endothermic) <sup>(124,123)</sup> . وأن القيم الموجبة للأنتروبي الامتزاز ( $\Delta S_{ads}$ ) يشير إلى عشوائية او عدم انتظام الطبقات الممتزة على سطح السبيكة <sup>(92)</sup> .



الشكل (7.3) علاقة لانكماير لامتزاز صبغة (Cresol Red) على سطح سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول MI من حامض  $H_2SO_4$  بمدى حراري (303-323)K



الشكل (8.3) العلاقة بين  $\text{Log } k_{\text{ads}}$  مقابل  $1/T$  لتآكل سبيكة الفولاذ بتراكيز مختلفة من صبغة (Cresol Red) في المحلول MI من حامض  $\text{H}_2\text{SO}_4$  بمدى حراري  $(323-303)\text{K}$ .

الجدول (5.3) قيم الدوال الدينامية الحرارية لامتزاز صبغة (Cresol Red) على سطح سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول MI من حامض  $\text{H}_2\text{SO}_4$  بمدى حراري  $(323-303)\text{K}$

Medium Conc./ (M)	Temp. (K)	$k_{\text{ads}}$ ( $\text{M}^{-1}$ )	$\Delta G_{\text{ads}}$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S_{\text{ads}}$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	$\Delta H_{\text{ads}}$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
1M	303	151.300	-22.761	0.07703	0.5820
	313	139.400	-23.300	0.07630	
	323	153.800	-24.308	0.07705	

### 5.1.1.3- حساب سرعة التآكل Calculation of Corrosion Rate

تُعد سرعة التآكل من المعايير المهمة لمعرفة تأثير الاوساط المسببة لتآكل المعادن او السبائك بوجود تراكيز مختلفة من المثبطات . والجدول (6.3) يوضح سرعة تآكل الفولاذ الكربوني بوجود تراكيز مختلفة صبغة (Cresol Red) كمثبط بمدى حراري K (303-323) وتم حسابها بواسطة المعادلة (13.3) التي تبين اعتماد سرعة التآكل على كثافة تيار التآكل<sup>(125)</sup>.

$$C.R = K \cdot I_{corr} \cdot eq.wt \dots\dots\dots(13.3)$$

C.R: سرعة التآكل ،  $I_{corr}$ : كثافة تيار التآكل بوحدة  $A/m^2$  ، eq.wt : الوزن المكافئ للمعدن المستخدم وبما أن السبيكة المستخدمة من الفولاذ الكربوني فإن الوزن المكافئ لفلز الحديد (27.8) ، K : قيمة ثابتة تعتمد على وحدة تيار التآكل المستخدم والتي تساوي (0.8953 g / A . d ) .

الجدول (6.3) قيم سرعة التآكل الفولاذ الكربوني بتراكيز مختلفة من صبغة (Cresol Red) كمثبط بمدى حراري (323-303)K

Temp. (K)	Conc. (ppm)	$I_{corr}$ ( $A/m^2$ )	C.R ( $g/m^2.d$ )
303	0	10.2	253.8
213		18.1	450.4
323		38.8	965.7
303	25	2.9104	72.43
213		4.8315	120.25
323		9.8469	245.08
303	50	2.7439	68.29
213		4.6133	114.82
323		8.3799	208.57
303	100	2.5550	63.592
213		2.4225	60.294
323		7.6367	190.07
303	150	2.2165	55.167
213		3.4600	86.117
323		6.8193	169.72
303	200	2.0724	51.580
213		3.2333	80.474
323		5.7016	141.90

## Methyl Violet Dye

## 2.1.3- صبغة الميثيل البنفسجي

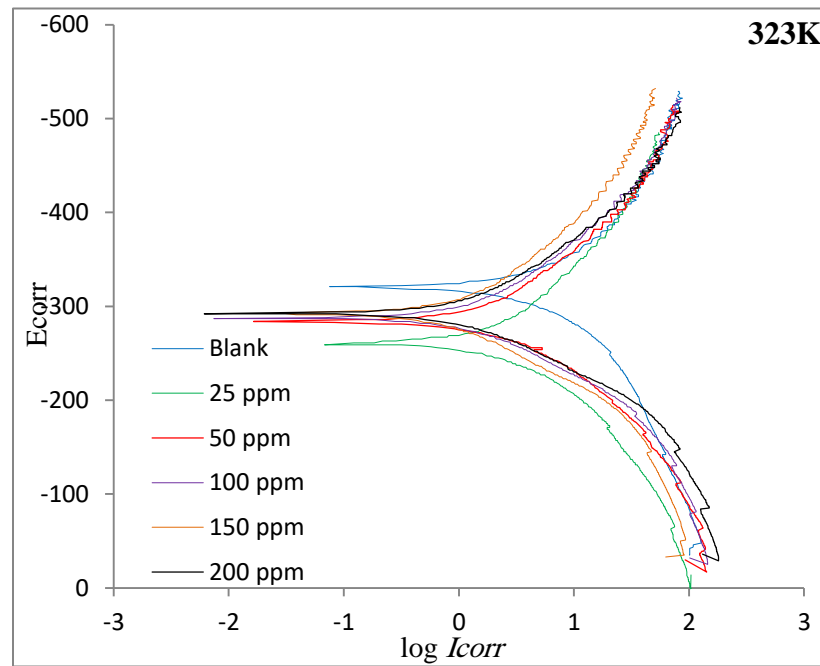
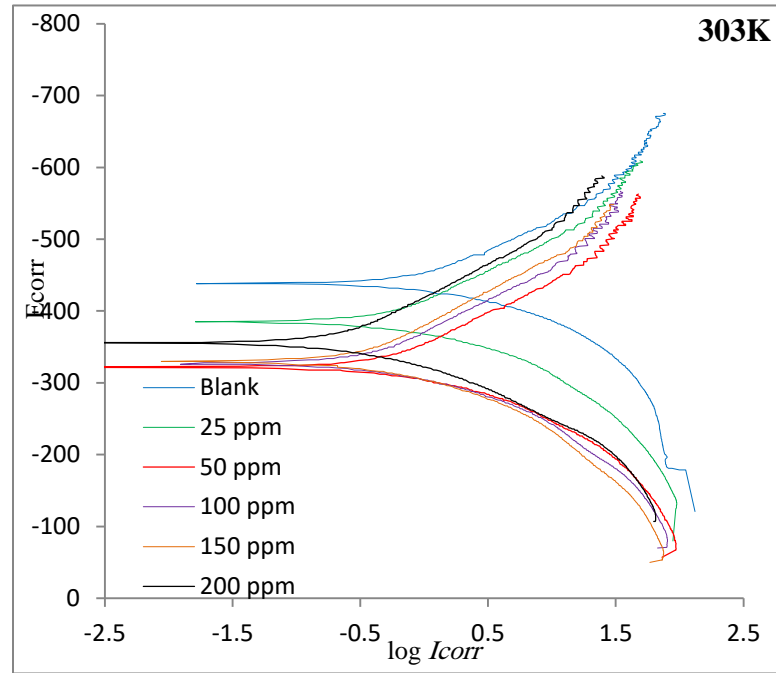
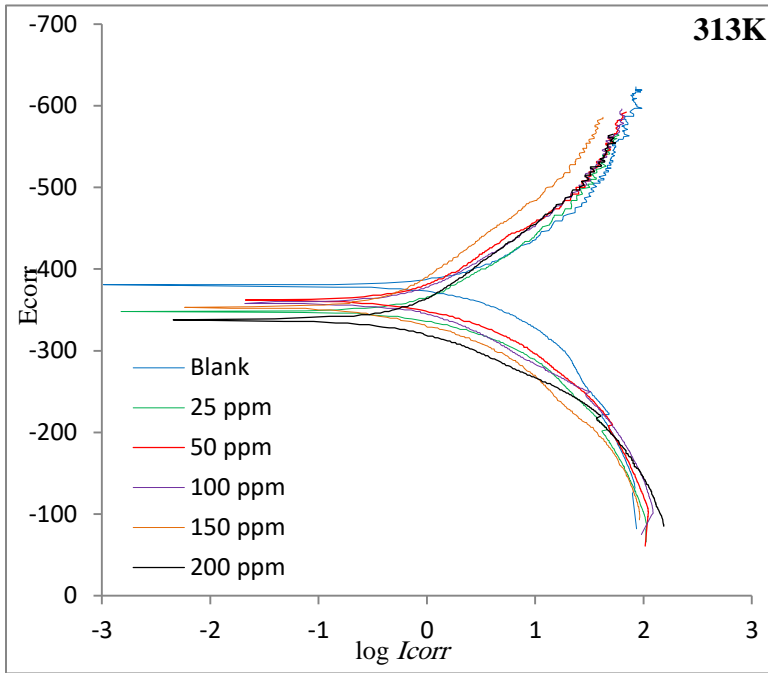
## Electrochemical Measurement

## 1.2.1.3- القياسات الكهروكيميائية

يوضح الشكل (9.3) منحنيات الاستقطاب لغرض فهم تأثير عمل المثبط على تآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول حامض الكبريتيك بتركيز (1M) بمدى حراري (303 - 323)K، إذ تم اجراء قياسات الاستقطاب بتركيز مختلفة (200-0)ppm من صبغة (methyl violet) من خلال طريقة تافل الاستقرائية<sup>(98)</sup>. يوضح الجدول (7.3) النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها وشملت جهد التآكل ( $E_{corr}$ )، وكثافة تيار التآكل ( $i_{corr}$ )، ومنحدرات Tafel الأنودية والكاثودية ( $\beta_a$ )، ( $\beta_c$ )، وكفاءة التثبيط (E%) وتغطية السطح ( $\theta$ ) في الوسط الحامضي بتركيز مختلفة من المثبط (الصبغة)<sup>(92)</sup>. إذ وجد بشكل عام عند استعمال صبغة (methyl violet) كمثبط إن قيم كثافة تيار التآكل للتركيز الواحد من المثبط يزداد بزيادة درجة الحرارة، تنخفض قيمة تيار التآكل بزيادة التركيز وذلك بثبوت درجة الحرارة، اما قيم جهد التآكل فإنه تزداد بزيادة درجة الحرارة وبالتالي زادت كفاءة التثبيط بزيادة درجة الحرارة وكان اعلى تثبيط في تركيز 200ppm بدرجة حرارة 323K كما في الشكل (10.3). وإن التغير في قيم كل من ميل تافل الانودي  $\beta_a$  و الكاثودي  $\beta_c$  يمكن إن يعزى إلى التغيير في خطوة المحددة لسرعة تفاعل انحلال فلز الحديد في سبيكة او التغير في آلية التفاعل الانودي و الكاثودي إذ يشير قيم ميل تافل الكاثودي إلى إن تفاعل تحرر غاز الهيدروجين على الاجزاء الكاثودية تخضع إلى ميكانيكية الابتزاز الكيميائي الغير مشحون (Discharge Chemical Desorption) اي إن عملية تعادل البروتونات هي عملية المحددة لسرعة التفاعل (Rate Determining Step) والتي تكون عندها سرعة التفاعل غير معتمده على فوق الجهد نتيجة لعدم حدوث انتقال للشحنات في هذه الخطوة. وفي هذه الحالة فإن السرعة سوف تتناسب بصورة مباشرة مع التركيز او مقدار التغطية السطحية ( $\theta$ ) لذرات الهيدروجين الممتزة على سطح السبيكة وهذا يحدث عندما تكون مقدار التغطية قليل غير كافي لتكون طبقة على سطح السبيكة

(100:99)



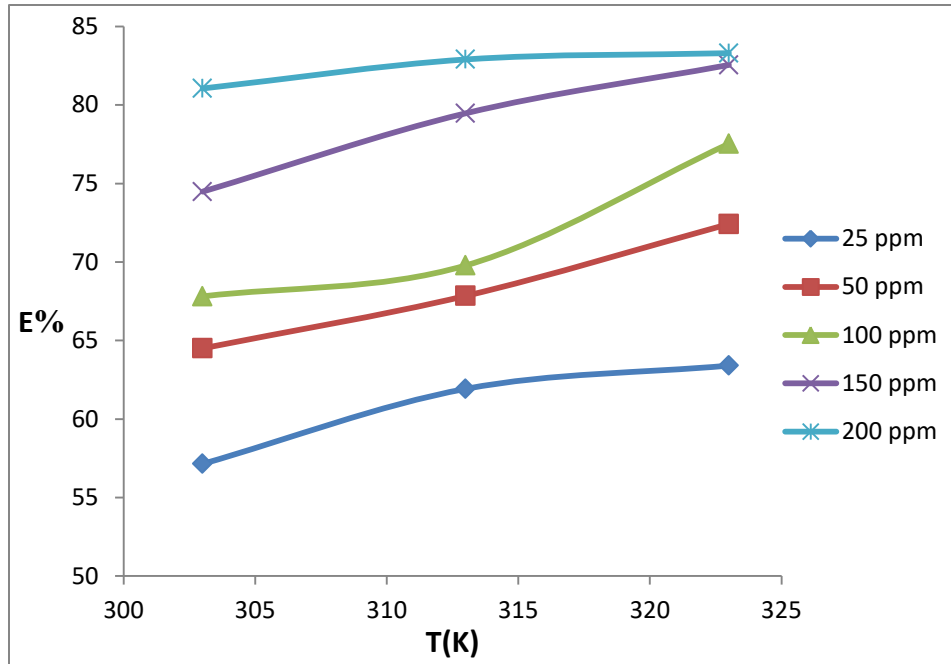


الشكل (9.3) منحنيات الاستقطاب لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتركيز مختلفة من صبغة (methyl violet) في محلول

حامض الكبريتيك بتركيز 1M بمدى حراري (303-323) K .

الجدول (7.3) معطيات منحنيات الاستقطاب لتآكل سبيكة الفولاذ بتركيز مختلفة من صبغة (methyl violet) في محلول حامض الكبريتيك بتركيز MI بمدى حراري (303-323K).

Temp. (K)	Inhibitor Conc. (ppm)	$-E_{corr}$ (M V)	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	%E	$\theta$
303	0	439.8	1020	52.3	89.1	0	0
313		382.2	1810	73.9	73.0	0	0
323		319.8	3880	91.3	90.1	0	0
303	25	384.8	437.15	40.3	84.0	<b>57.14</b>	0.5714
313		350.8	689.18	47.4	74.8	61.92	0.6192
323		260.7	1420	58.3	88.5	63.40	0.6340
303	50	320.6	362.01	37.6	76.6	64.50	0.6450
313		361.7	581.99	43.1	72.0	67.84	0.6784
323		284.4	1070	47.1	68.4	72.42	0.7242
303	100	327.2	328.30	45.6	90.0	67.81	0.6781
313		359.3	546.94	48.8	65.6	69.78	0.6978
323		287.7	871.56	54.8	66.9	77.53	0.7753
303	150	329.3	260.23	43.3	86.8	74.48	0.7448
313		351.3	371.49	45.0	91.4	79.47	0.7947
323		292.4	676.72	64.7	66.1	82.55	0.8255
303	200	356.1	193.25	48.4	87.8	81.05	0.8105
313		338.0	309.50	36.9	51.8	82.90	0.8290
323		291.9	647.89	44.4	55.6	<b>83.30</b>	0.8330

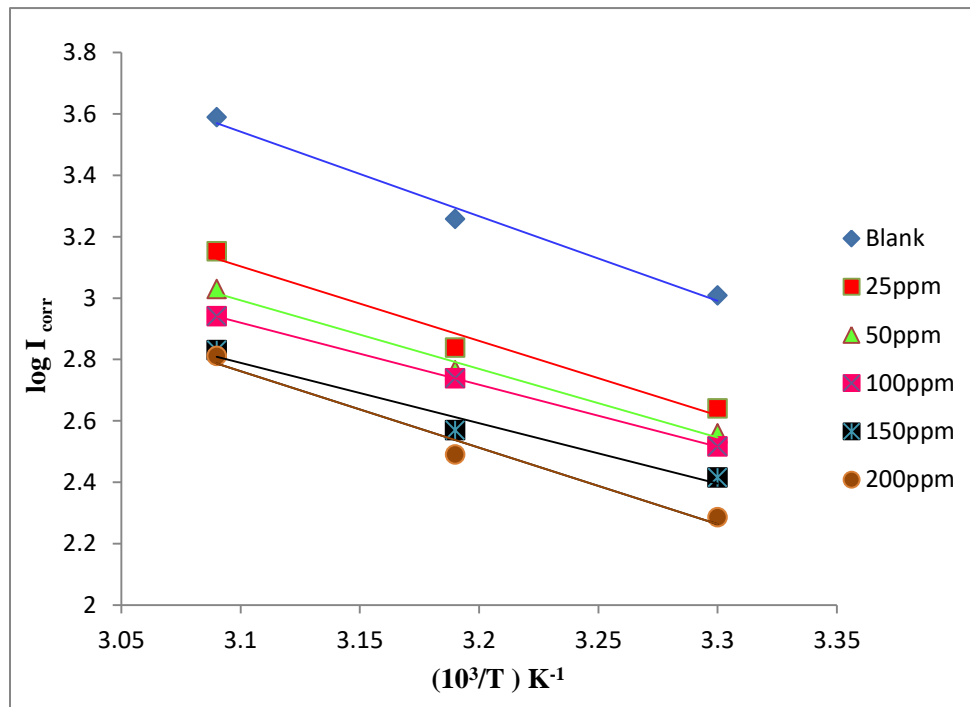


الشكل (10.3) تأثير التغير في درجة الحرارة على كفاءة التثبيت لصبغة (methyl violet) بتركيز مختلفة.

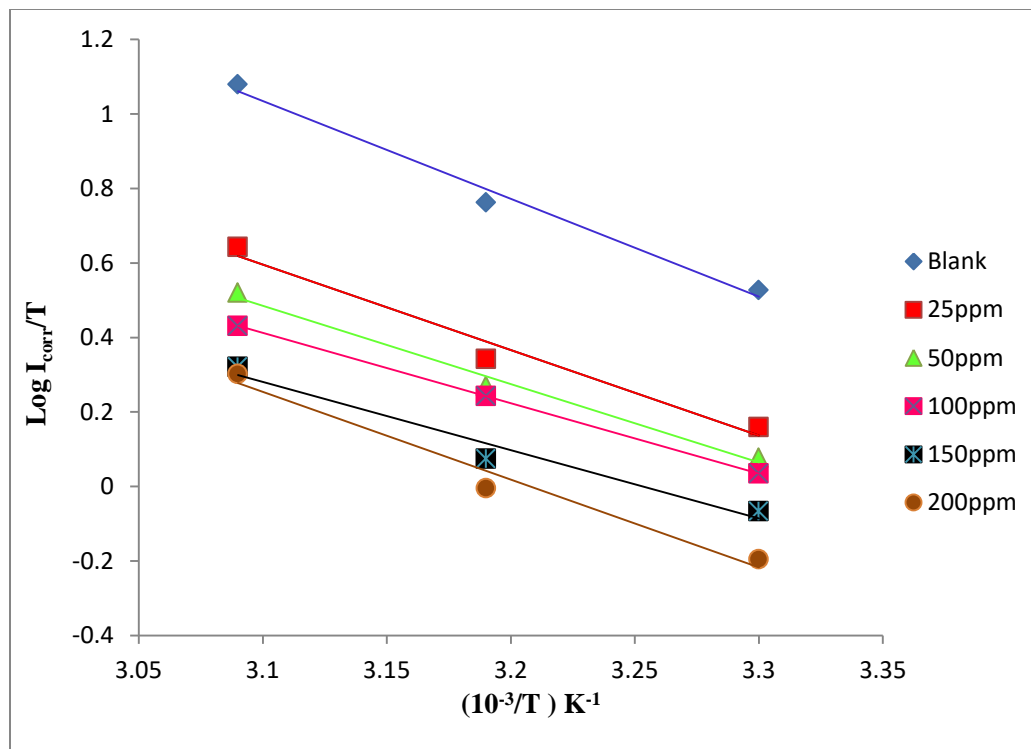
### 2.2.1.3- حركيات عملية التآكل Kinetic of corrosion process

تم دراسة تأثير درجة الحرارة على معدل التآكل بمدى حراري (323-303) K بالاعتماد على معادلة أرينوس (1.3) <sup>(101)</sup>. أذ يبين الشكل (11.3) العلاقة الخطية بين  $\log I_{\text{corr}}$  مقابل  $1/T$  التي من خلالها يتم حساب طاقة التنشيط  $E_a$  من ميل العلاقة المرسومة ومن القطع يحسب  $\log A$ . كما يتم حساب الدوال الحركية للمعدن المنشط ( $\Delta G^*$ ,  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$ ) التي تعطي معلومات كافية عن كيفية تكوين المعدن المنشط لتآكل الفولاذ الكربوني في محيط التآكل إذ يتم حساب ( $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$ ) من خلال المعادلة (3.3) <sup>(103,102)</sup>، الشكل (12.3) يوضح العلاقة الخطية بين  $\log I_{\text{corr}}/T$  مقابل  $1/T$  التي يكون قطع محورها ( $\log R/Nh + \Delta S^*/2.303R$ ) التي يحسب من خلالها ( $\Delta S^*$ ) و ميلها ( $-\Delta H^*/2.303R$ ) التي من خلالها يحسب ( $\Delta H^*$ ) ومن خلال قيمة كل من الميل والقطع يتم حساب ( $\Delta G^*$ ) بموجب المعادلة الدينامية الحرارية لكبس (4.3) وبيبين الجدولين (9.3,8.3) قيم كل من ( $\Delta G^*$ ,  $\Delta S^*$ ,  $\Delta H^*$ ,  $A$ ,  $E_a$ ) إذ بينت بعض الدراسات إن طاقة التنشيط تنخفض عند وجود المثبطات ويعزى ذلك إلى حصول الامتزاز الفيزيائي <sup>(105,104)</sup>. إن القيم الموجبة لأنثالي التنشيط ( $\Delta H^*$ ) لتفاعل انحلال سبيكة الفولاذ الكربوني في الوسط

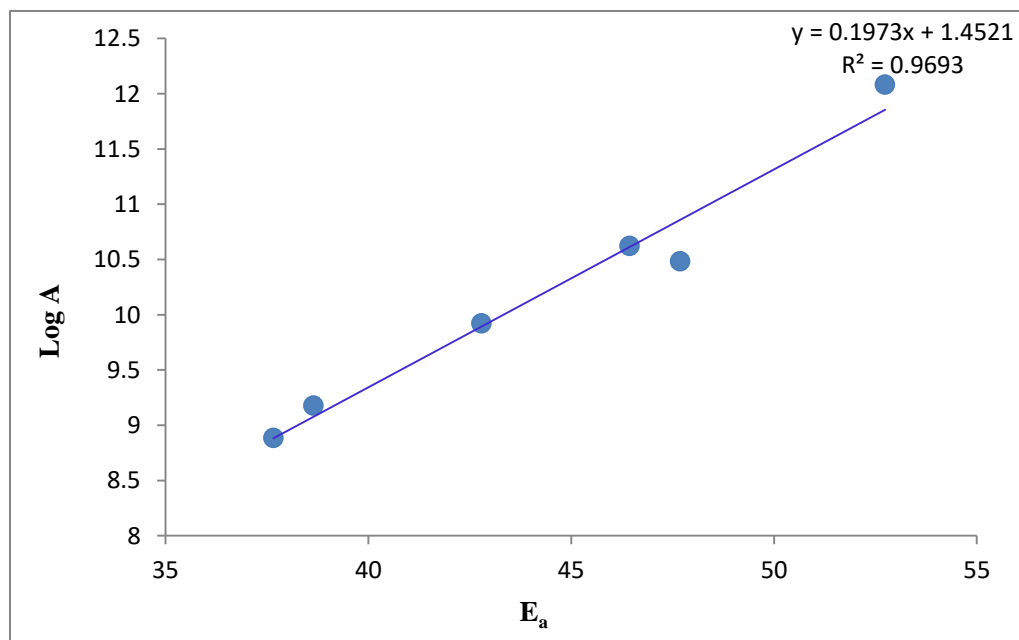
الحامضي تدل على إن طبيعة التفاعل تكون ماصه للحرارة (endothermic) وبصورة صعبة<sup>(107,106)</sup> اما القيم السالبة لأنثروبي التنشيط ( $\Delta S^*$ ) فانها تدل على تكوين المعقد المنشط من خلال امتزاز جزيئات المثبط على سطح السبيكة او المعدن و الذي يمكن اعتباره عملية تبادل بين جزيئات الماء المتواجدة على السطح وبين جزيئات المثبط في الطور السائل<sup>(108)</sup>. وإن القيم الموجبة لطاقة كبس الحرة ( $\Delta G^*$ ) تدل على إن تكوين المعقد المنشط يكون غير تلقائي في الظروف التجريبية<sup>(109)</sup>. كما تم العثور على العلاقة الخطية بين  $\text{Log } A$  مقابل  $E_a$  لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتركيز متعددة من صبغة (methyl violet) في الوسط الحامضي كما موضح في الشكل (13.3) والتي توصف بالمعادلة (5.3)<sup>(111,110)</sup>. إن قيم كل من  $a$  و  $b$  هي ميل و قطع و العلاقة على التوالي، وتعرف العلاقة هذه بتأثير التعويض (Compensation Effect) إذ وجدت هذه المعادلة لوصف حركات التفاعلات التحفيزية، وإن الزيادة والنقصان المتزامن في كل من  $\text{Log } A$ ,  $E_a$  لنظام معين يلجأ إلى التعويض الذي يظهر في معدل سرعة التفاعل، من الممكن حصول تباين في قيم كل من  $E_a$ ,  $\text{Log } A$  عن طريق سلسلة من المواقع السطحية على المعدن عند وجود تأثير التعويض والتي تؤدي إلى تغيرات بسيطة في التفاعل.



الشكل (11.3) علاقة ارينوس بين  $\text{Log } I_{corr}$  مقابل  $T/1$  لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول  $MI$  من حامض  $H_2SO_4$  بتركيز مختلفة من صبغة (methyl violet) بمدى حراري  $(303-323)K$ .



الشكل (12.3) العلاقة الخطية بين  $\text{Log } i_{\text{corr}}/T$  مقابل  $T/1$  في محلول MI من حامض  $\text{H}_2\text{SO}_4$  بتركيز مختلفة من صبغة (methyl violet) بمدى حراري  $303\text{K}$ - $323\text{K}$ .



الشكل (13.3) علاقة بين  $\text{Log } A$  مقابل  $E_a$  لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول MI من حامض  $\text{H}_2\text{SO}_4$  بتركيز مختلفة من صبغة (methyl violet) بمدى حراري  $303\text{K}$ - $323\text{K}$ .

الجدول (8.3) قيم طاقة التنشيط وثابت ارينوس لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني  $H_2SO_4$  بتركيز مختلفة من صبغة (methyl violet) بمدى حراري K(303-323)

Inhibitor Conc. (ppm)	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	A (Molecule.Cm <sup>2</sup> .S <sup>-1</sup> )
0	52.74	$1.20 \times 10^{12}$
25	46.44	$4.20 \times 10^{10}$
50	42.79	$8.35 \times 10^9$
100	38.65	$1.51 \times 10^9$
150	37.66	$7.69 \times 10^8$
200	47.69	$3.04 \times 10^{10}$

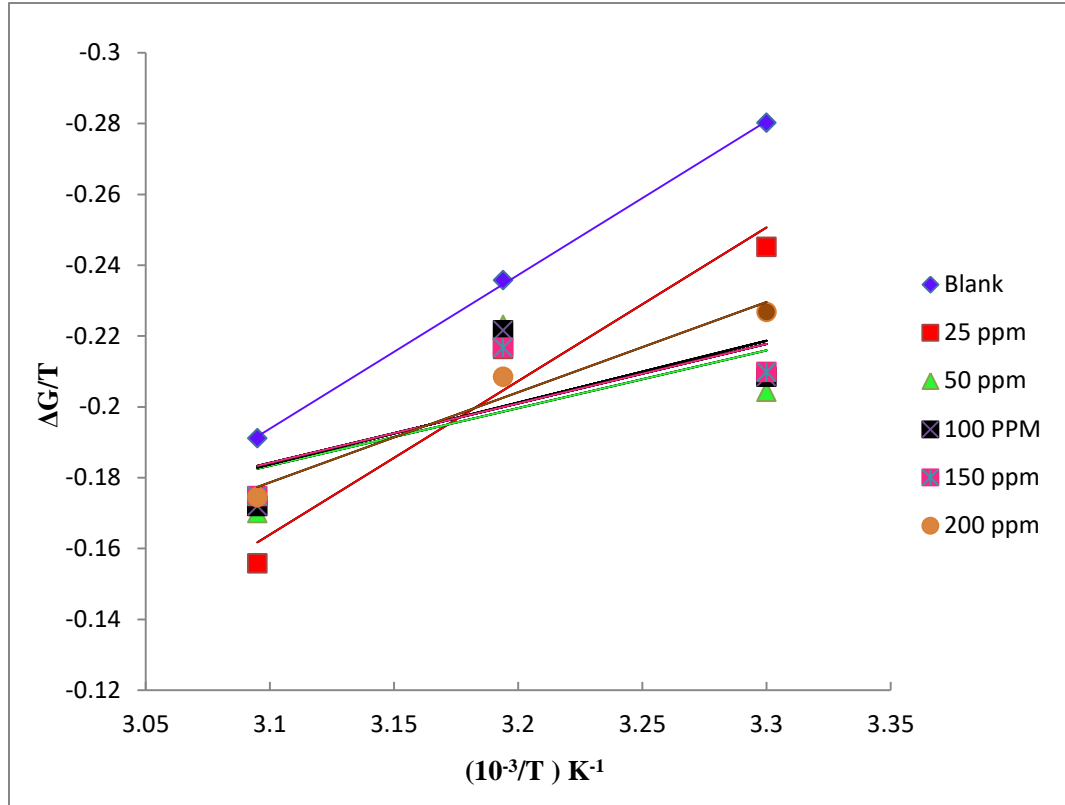
الجدول (9.3) قيم الدوال الترموديناميكية للمعدن المنشط  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$ ,  $\Delta G^*$  لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني  $H_2SO_4$  بتركيز مختلفة من صبغة (methyl violet) بمدى حراري K(303-323).

Inhibitor Conc./ (ppm)	$\Delta H^*$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$-\Delta S^*$ (kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^*$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )		
			303	313	323
0	50.2152	0.0221	56.9115	57.1325	57.3535
25	43.9177	0.0500	59.0677	59.5677	60.0677
50	40.2664	0.0634	59.4766	60.1106	60.7446
100	36.1306	0.0776	59.6434	60.4494	61.1954
150	35.1311	0.0832	60.3407	61.1727	62.0047
200	45.1681	0.0526	61.1301	61.6569	62.1837

### 3.2.1.3- الدينامية الحرارية لعملية التآكل Thermodynamic of Corrosion Process

تم حساب طاقة كبس الحرة ( $\Delta G$ ) لعملية التآكل الفولاذ الكربوني في الوسط الحامضي وبوجود وغياب عدة تراكيز من صبغة (methyl violet) بمدى حراري (303-323) K وفق المعادلة (6.3)<sup>(112)</sup>. ويمكن حساب التغير في الأنتالبي ( $\Delta H$ ) لعملية التآكل من خلال القيم التي تم حسابها لطاقة كبس الحرة ( $\Delta G$ ) عند درجات حرارة متعددة لكل تركيز وفق معادلة Gibbs-Helmoholtz (7.3)<sup>(113)</sup> عند رسم بين  $\Delta G/T$  مقابل  $1/T$  يتم الحصول على العلاقة الخطية التي يكون ميلها مساوي إلى ( $\Delta H$ ) كما في الشكل (14.3). ومن قيم كل من ( $\Delta H$ ) و( $\Delta G$ ) يتم حساب قيم التغير في الأنتروبي لعملية التآكل ( $\Delta S$ ) وفق المعادلة كبس (8.3)<sup>(114)</sup>.

ويوضح الجدول (10.3) قيم الدوال الدينامية الحرارية ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ) لعملية تآكل الفولاذ الكربوني في الوسط الحامض بتراكيز مختلفة من صبغة (methyl violet) وبمدى حراري (303-323) K إذ بينت النتائج إن القيمة السالبة لطاقة كبس الحرة ( $\Delta G$ ) تدل على أن التفاعل يتم بصورة تلقائية، وإن القيم السالبة للأنثالبي التفاعل ( $\Delta H$ ) تدل على أن عملية التآكل تكون باعثة للحرارة (exothermic process) والتي تشير على أن الامتزاز يكون إما امتزاز كيميائياً أو فيزيائياً أو كليهما، بينما التفاعلات الماصة للحرارة تدل على حدوث الامتزاز الكيميائي<sup>(115)</sup>. وإن القيم السالبة للأنتروبي التفاعل ( $\Delta S$ ) يدل على الانخفاض في العشوائية والانتظام وهو انعكاس لاستقراره النظام تكوين الطبقات التي تمتز على السطح<sup>(116,117)</sup>.



الشكل (14.3) العلاقة بين  $\Delta G/T$  مقابل  $1/T$  لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول MI من حامض  $H_2SO_4$  بتركيزات مختلفة من صبغة (methyl violet) وبمدى حراري  $K(303-323)$



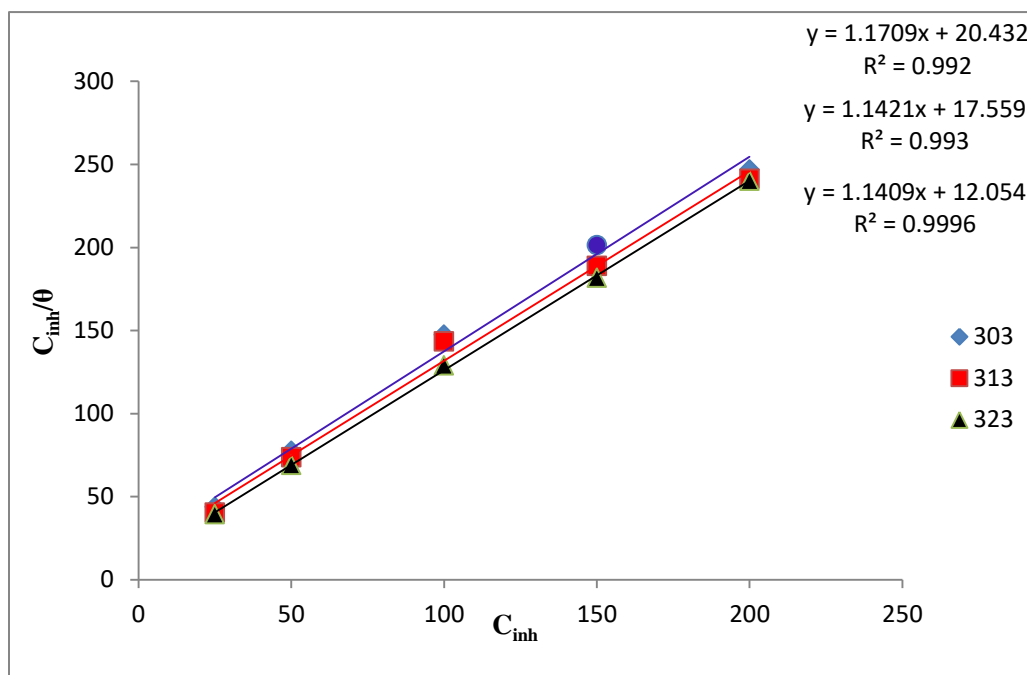
الجدول (10.3) قيم الدوال الدينامية الحرارية لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني  $H_2SO_4$  بتركيز مختلفة من صبغة (methyl violet) في محلول حامض الكبريتيك بتركيز  $IM$  وبمدى حراري  $K(303-323)$ .

Temp. (K)	Inhibitor Conc./ (ppm)	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
303	0	-84.8814	-1.1528	- 434.2
313		-73.7646	-1.1515	
323		-61.7214	-1.1531	
303	25	-74.2664	-1.1865	- 433.8
313		-67.7044	-1.16963	
323		-50.3151	-1.1872	
303	50	-61.8758	-0.3340	-163.1
313		-69.8081	-0.2980	
323		-54.8892	-0.3350	
303	100	-63.1496	-0.3674	-174.5
313		-69.3449	-0.3359	
323		-55.5261	-0.3683	
303	150	-63.5549	-0.3450	-168.1
313		-67.8009	-0.3204	
323		-56.4332	-0.3457	
303	200	-68.7273	-0.6137	-254.7
313		-65.234	-0.6053	
323		-56.3367	-0.6141	

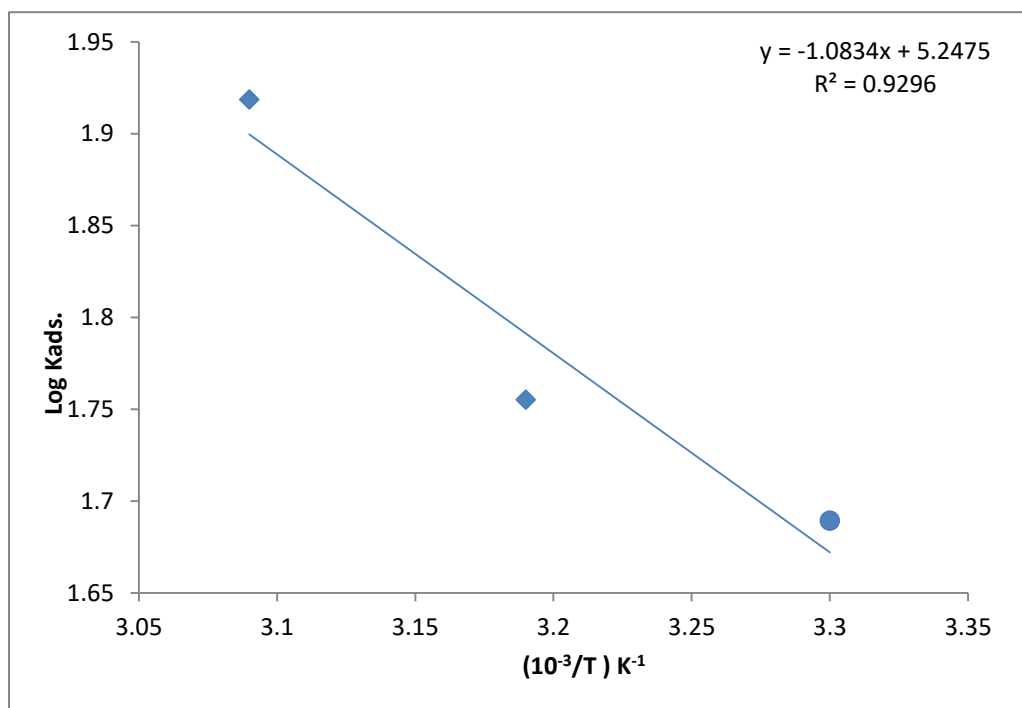
### 4.2.1.3- الدينامية الحرارية لعملية التثبيط Thermodynamic of Inhibition Process

#### Process

إن فعالية المثبط في وسط التآكل تدل على حصول عملية الامتزاز على السطح البيني بين المعدن والمحلول ، وتُعد عملية امتزاز جزيئات المثبط العضوي على سطح السبيكة أو المعدن عملية استبدال بين جزيئات الماء الموجودة على سطح المعدن وبين جزيئات المثبط الموجودة في وسط التآكل<sup>(118)</sup>. ويمكن وصف سلوك الامتزاز لصبغة (methyl violet) بالامتزاز الكيميائي أو الفيزيائي وتحديد آلية الامتزاز من خلال اختبار معادلات الامتزاز (Frumkin, Temkin ) و (Langmuir) و وجد إن عملية الامتزاز تطوع معادلة (Langmuir) كما في المعادلة (9.3)<sup>(119)</sup> وعند رسم العلاقة بين قيم كل من  $\theta$  مقابل  $C_{inh}/C_{inh}$  يتم الحصول على العلاقة الخطية التي يكون مقلوب قطعها مساوي إلى ثابت الامتزاز ( $k_{ads}$ ) كما في الشكل (15.3). وتم حساب طاقة كبس الحرة للامتزاز ( $\Delta G_{ads}$ ) من خلال تعويض قيم ثابت الامتزاز في المعادلة (10.3)<sup>(120)</sup>. ومن خلال معادلة (Vant Hoff equation) (11.3) يتم الحصول على علاقة خطية بين  $\log k_{ads}$  مقابل  $T/1$  كما في الشكل (16.3) التي يكون ميلها مساوي إلى انثالبي الامتزاز ( $\Delta H_{ads}$ )<sup>(121)</sup>. ومن قيم كل من  $\Delta G_{ads}$  و  $\Delta H_{ads}$  يتم حساب انتروبي الامتزاز  $\Delta S_{ads}$  وفقا للمعادلة (12.3) الجدول (11.3) يوضح قيم الدوال الدينامية الحرارية لعملية الامتزاز صبغة (methyl violet) على سطح سبيكة الفولاذ الكربوني ، ان القيم السالبة لطاقة كبس الحرة للامتزاز ( $\Delta G_{ads}$ ) تدل على إن الامتزاز يكون تلقائي ، وعندما تكون قيم طاقة كبس حوالي ( $-20\text{kJ/mol}$ ) أو اقل يدل على حصول امتزاز فيزيائي بين سطح المعدن المشحون وبين جزيئات المثبط، بينما عندما تكون قيمتها ( $-40\text{kJ/mol}$ ) أو اكثر يدل على حصول امتزاز كيميائي اي تعني حصول انتقال أو مشاركة الكترونية بين سطح المعدن وجزيئات المثبط<sup>(122)</sup>. إن القيم الموجبة للانثالبي الامتزاز ( $\Delta H_{ads}$ ) تشير إلى إن التفاعل يكون ماص للحرارة ( endothermic )<sup>(124,123)</sup>. وإن القيم الموجبة للانتروبي الامتزاز ( $\Delta S_{ads}$ ) يشير إلى عشوائية أو عدم انتظام الطبقات الممتزة على سطح السبيكة<sup>(92)</sup>.



الشكل (15.3) علاقة لانكماير لامتزاز صبغة (methyl violet) على سطح سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول MI من حامض  $H_2SO_4$  بمدى حراري  $K(323-303)$



الشكل (16.3) العلاقة بين  $\text{Log } k_{ads}$  مقابل  $1/T$  لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول MI من حامض  $H_2SO_4$  بتركيز مختلفة من صبغة (methyl violet) بمدى حراري  $K(323-303)$ .

الجدول (11.3) قيم الدوال الدينامية الحرارية لامتناز صبغة (methyl violet) على سطح سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول M1 من حامض  $H_2SO_4$  بمدى حراري K(303-323).

Medium Conc.(M)	Temp. (K)	$k_{ads}$ ( $M^{-1}$ )	$\Delta G_{ads}$ ( $kJ.mol^{-1}$ )	$\Delta S_{ads}$ ( $kJ.mol^{-1}.K^{-1}$ )	$\Delta H_{ads}$ ( $kJ.mol^{-1}$ )
1M	303	48.900	-19.916	0.1341	20.7440
	313	56.900	-20.968	0.1332	
	323	82.900	-22.648	0.1343	

### Calculation of Corrosion Rate

### 5.2.1.3- حساب سرعة التآكل

تُعد سرعة التآكل من المعايير المهمة لمعرفة تأثير الاوساط المسببة لتآكل المعادن او السبائك بوجود تراكيز مختلفة من المثبطات . والجدول (12.3) يوضح سرعة تآكل الفولاذ الكربوني بوجود تراكيز مختلفة من صبغة (methyl violet) كمثبط بمدى حراري K (303-323) وتم حسابها بواسطة المعادلة (13.3) التي تبين اعتماد سرعة التآكل على كثافة تيار التآكل<sup>(125)</sup>.

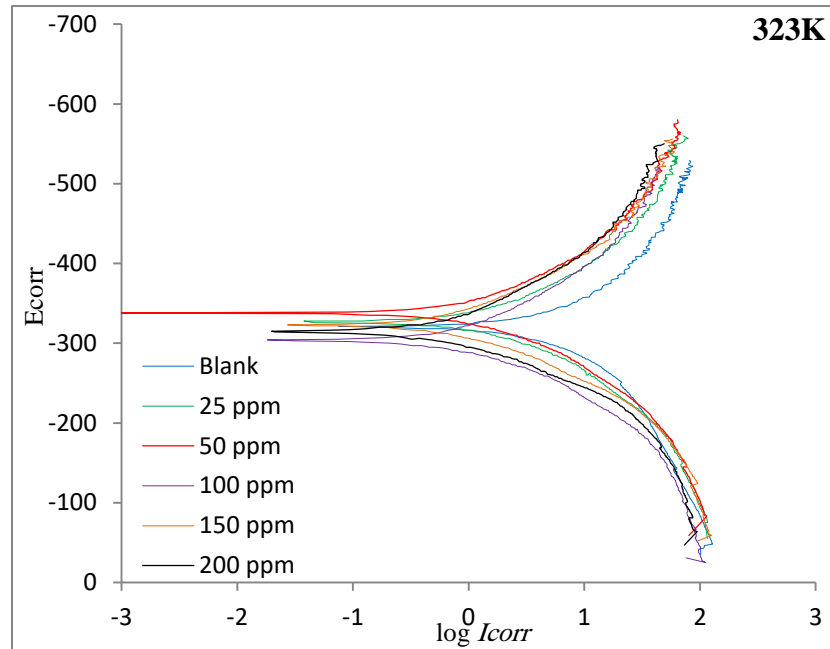
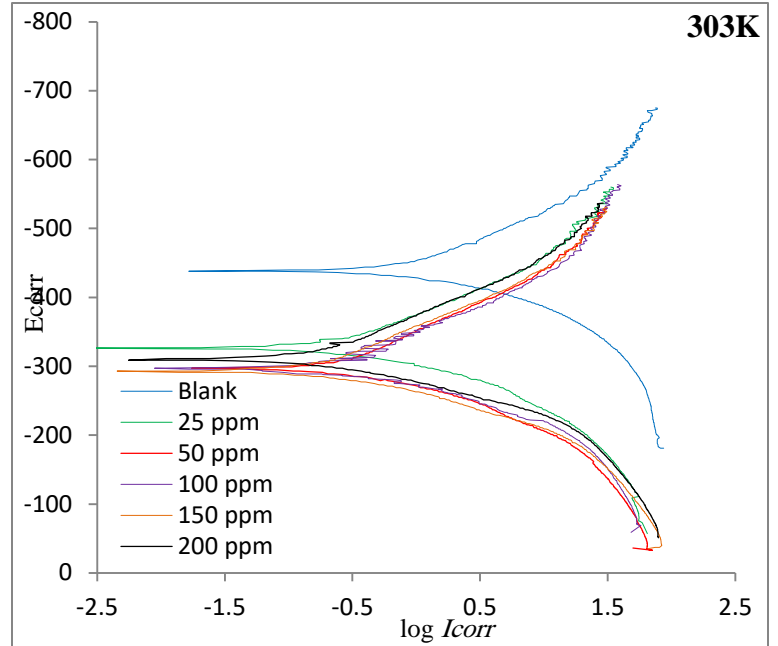
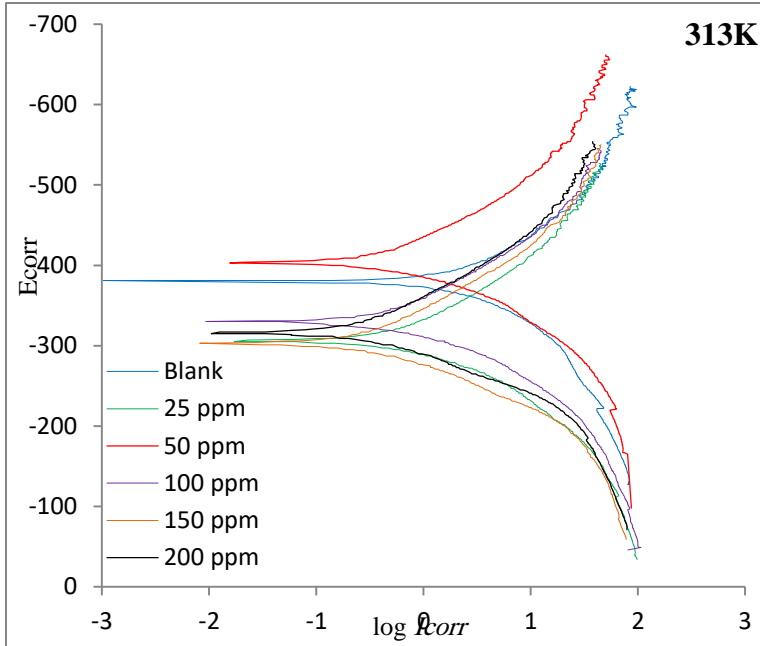
الجدول (12.3) قيم سرعة التآكل الفولاذ الكربوني  $H_2SO_4$  بتراكيز مختلفة من صبغة (methyl violet) كمثبط بمدى حراري (303-323)K

Temp. (K)	Conc. (ppm)	$I_{corr}$ (A/m <sup>2</sup> )	C.R (g/m <sup>2</sup> .d)
303	0	10.2	253.8
213		18.1	450.4
323		38.8	965.7
303	25	2.9104	72.43
213		4.8315	120.25
323		9.8469	245.08
303	50	2.7439	68.29
213		4.6133	114.82
323		8.3799	208.57
303	100	2.5550	63.592
213		2.4225	60.294
323		7.6367	190.07
303	150	2.2165	55.167
213		3.4600	86.117
323		6.8193	169.72
303	200	2.0724	51.580
213		3.2333	80.474
323		5.7016	141.90

### 3.1.3 - صبغة اللوكسول الزرقاء السريعة Luxol Fast Blue Dye

#### 1.3.1.3 - القياسات الكهروكيميائية Electrochemical Measurement

يوضح الشكل (17.3) منحنيات الاستقطاب لغرض فهم تأثير عمل المثبط على تآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول حامض الكبريتيك بتركيز ( 1M ) بمدى حراري (303 - 323)K، إذ تم اجراء قياسات الاستقطاب بتركيز مختلفة (200-0) ppm من صبغة (Luoxe Fast Blue) من خلال طريقة تافل الاستقرائية<sup>(98)</sup>. يوضح الجدول (13.3) النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها وشملت جهد التآكل ( $E_{corr}$ ) ، وكثافة تيار التآكل ( $i_{corr}$ ) ، ومنحدرات Tafel الأنودية والكاثودية ( $\beta_c$  ،  $\beta_a$ ) ، وكفاءة التثبيط ( $E\%$ ) وتغطية السطح ( $\theta$ ) في الوسط الحامضي بتركيز مختلفة من المثبط (الصبغة)<sup>(92)</sup> . إذ وجد بشكل عام عند استعمال صبغة (Luxol Fast Blue) كمثبط إن قيم كثافة تيار التآكل للتركيز الواحد من المثبط يزداد بزيادة درجة الحرارة ، تنخفض قيمة تيار التآكل بزيادة التركيز وذلك بثبوت درجة الحرارة ، اما قيم جهد التآكل فإنه يزداد بزيادة درجة الحرارة وبالتالي زادت كفاءة التثبيط بزيادة درجة الحرارة وكان اعلى تثبيط في تركيز 200ppm بدرجة حرارة 323K كما في الشكل (18.3). وإن التغير في قيم كل من ميل تافل الانودي  $\beta_a$  و الكاثودي  $\beta_c$  يمكن ان يعزى إلى التغير في خطوة المحددة لسرعة تفاعل انحلال فلز الحديد في السبيكة او التغير في آلية التفاعل الانودي و الكاثودي، إذ يشير قيم ميل تافل الكاثودي إلى إن تفاعل تحرر غاز الهيدروجين على الاجزاء الكاثودية تخضع إلى ميكانيكية الابتزاز الكيميائي الغير مشحون (Discharge Chemical Desorption) اي إن عملية تعادل البروتونات هي عملية المحددة لسرعة التفاعل (Rate Determining Step) والتي تكون عندها سرعة التفاعل غير معتمده على فوق الجهد نتيجة لعدم حدوث انتقال للشحنات في هذه الخطوة. وفي هذه الحالة فإن السرعة سوف تتناسب بصورة مباشرة مع التركيز او مقدار التغطية السطحية ( $\theta$ ) لذرات الهيدروجين الممتزه على سطح السبيكة وهذا يحدث عندما تكون مقدار التغطية قليل غير كافي لتكون طبقة على سطح السبيكة<sup>(99,100)</sup> .

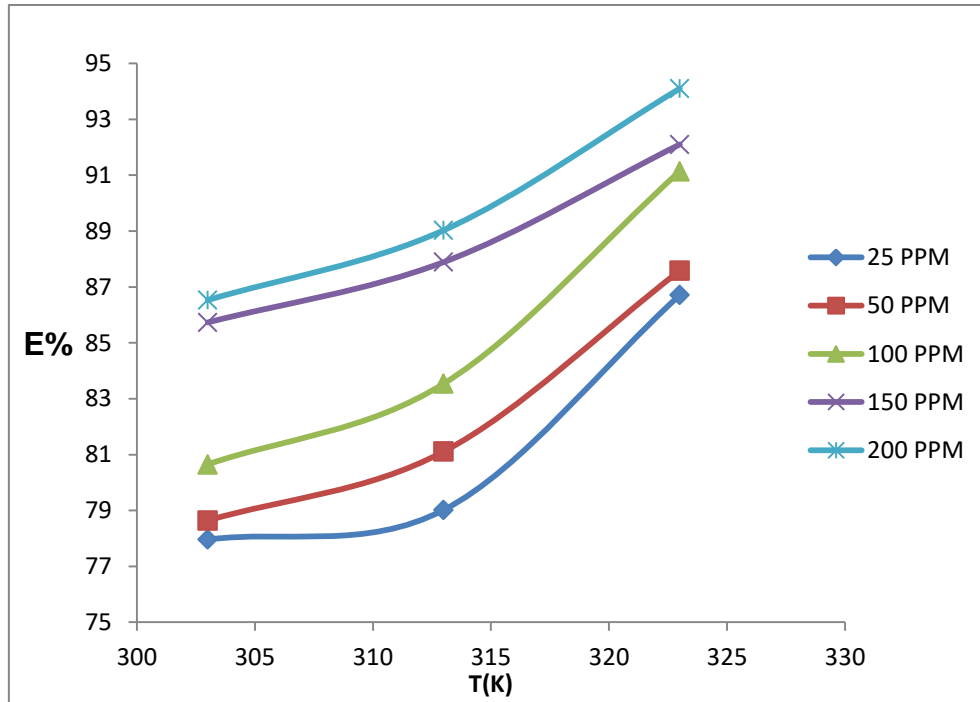


الشكل (17.3) منحنيات الاستقطاب لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتركيز مختلفة من صبغة (Luxol Fast Blue) في محلول حامض الكبريتيك بتركيز 1M بمدى حراري (303-323 K)

الجدول (13.3) معطيات منحنيات الاستقطاب لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتركيز مختلف من صبغة  
(Luxol Fast Blue) في محلول حامض الكبريتيك بتركيز  $IM$  بمدى حراري  $K(303-323)$ .

Temp. (K)	Inhibitor Conc. (ppm)	$-E_{corr}$ (M V)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\beta_a$ (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	%E	$\theta$
303	0	439.8	1020	52.3	89.1	0	0
313		382.2	1810	73.9	73.0	0	0
323		319.8	3880	91.3	90.1	0	0
303	25	328.8	224.79	40.8	72.5	<b>77.96</b>	0.7796
313		307.5	379.57	40.7	62.1	79.02	0.7902
323		328.2	515.27	34.9	37.4	86.71	0.8671
303	50	296.2	217.82	38.6	83.5	78.64	0.7864
313		404.5	341.79	39.3	64.2	81.11	0.8111
323		336.8	481.64	37.3	47.0	87.58	0.8758
303	100	296.0	197.27	34.3	76.1	80.65	0.8065
313		328.8	297.79	33.9	59.4	83.54	0.8354
323		302.9	343.53	32.1	43.3	91.14	0.9114
303	150	293.1	145.46	35.4	77.5	85.73	0.8573
313		301.6	219.05	39.0	68.3	87.89	0.8789
323		322.2	306.30	31.8	41.8	92.10	0.9210
303	200	309.6	137.34	36.9	73.8	86.53	0.8653
313		316.5	198.42	38.9	63.6	89.03	0.8903
323		314.6	228.90	30.3	33.7	<b>94.10</b>	0.9410





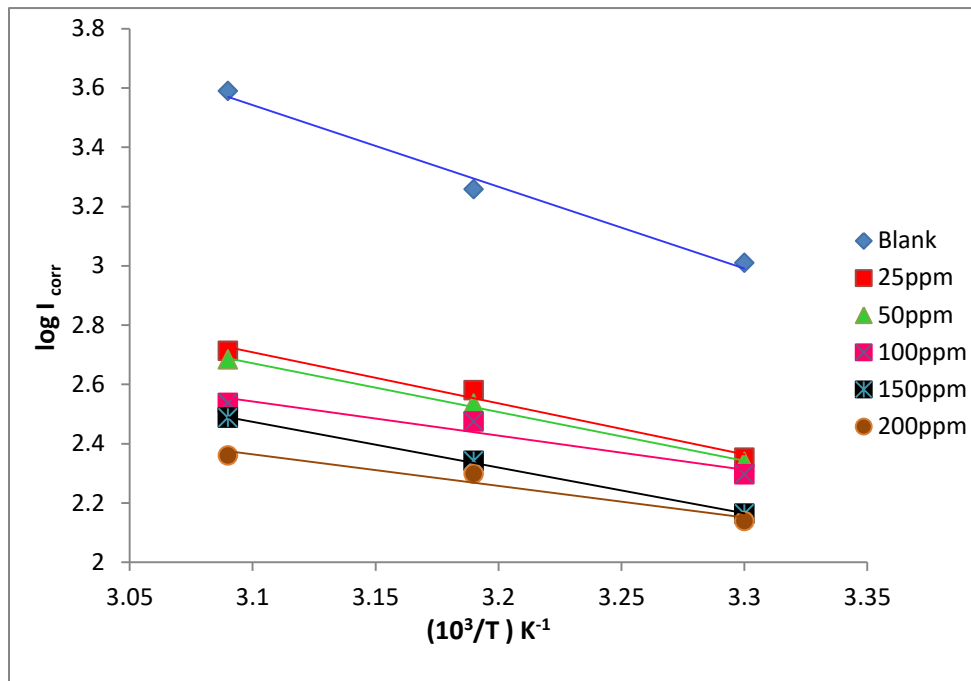
الشكل (18.3) تأثير التغير في درجة الحرارة على كفاءة التثبيت لصبغة (Luxol Fast Blue) بتركيز مختلفة.

### Kinetic of corrosion process

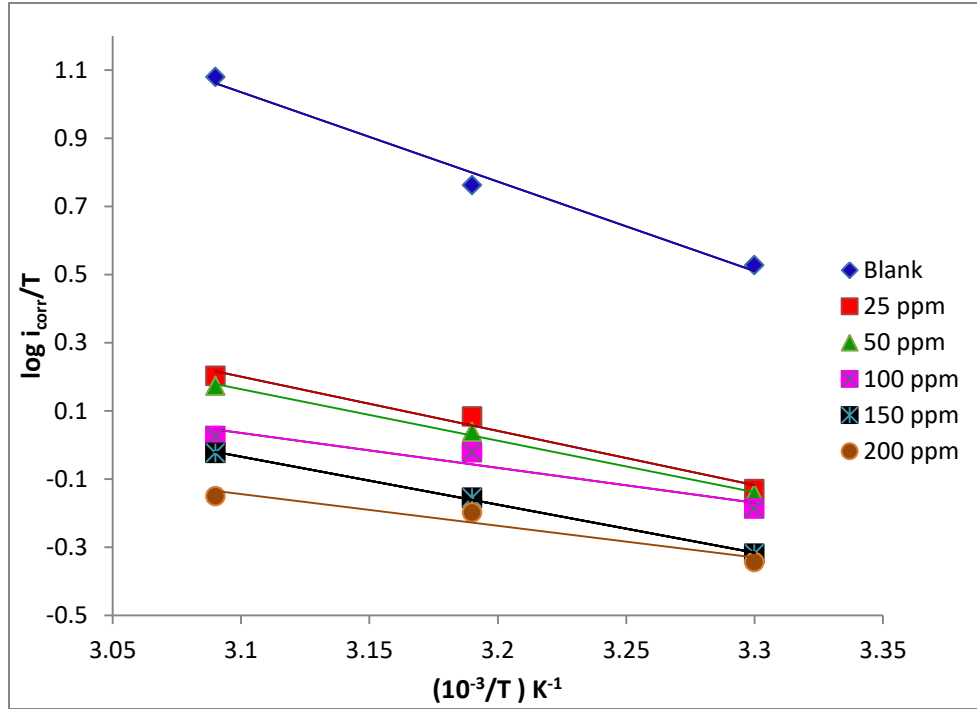
### 2.3.1.3- حركيات عملية التآكل

تم دراسة تأثير درجة الحرارة على معدل التآكل بمدى حراري (323-303) K بالاعتماد على معادلة أرينوس (1.3) <sup>(101)</sup>. أذ يبين الشكل (19.3) العلاقة الخطية بين  $\text{Log } I_{\text{corr}}$  مقابل  $1/T$  التي من خلالها يتم حساب طاقة التنشيط من ميل العلاقة المرسومة ومن القطع يحسب  $\text{Log } A$ . كما يتم حساب الدوال الحركية للمعدن المنشط ( $\Delta G^*$ ,  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$ ) التي تعطي معلومات كافية عن كيفية تكوين المعدن المنشط لعملية تآكل الفولاذ الكربوني في محيط التآكل إذ يتم حساب ( $\Delta S^*$ ,  $\Delta H^*$ ) من خلال المعادلة (3.3) <sup>(103,102)</sup>. الشكل (20.3) يوضح العلاقة الخطية بين  $\text{Log } I_{\text{corr}} / T$  مقابل  $1/T$  التي يكون قطع محورها ( $\text{Log } R/Nh + \Delta S^*/2.303R$ ) التي يحسب من خلالها ( $\Delta S^*$ ) و ميلها ( $-\Delta H^*/2.303R$ ) التي من خلالها يحسب ( $\Delta H^*$ ) ومن خلال قيمة كل من الميل والقطع يتم حساب ( $\Delta G^*$ ) بموجب المعادلة الدينامية الحرارية لكبس (4.3). ويبين الجدولين (15.3, 14.3) قيم كل من ( $\Delta G^*$ ,  $\Delta S^*$ ,  $\Delta H^*$ ,  $E_a$ ,  $A$ ) إذ بينت بعض الدراسات إن طاقة التنشيط تنخفض عند وجود المثبطات ويعزى ذلك إلى حصول الامتزاز الفيزيائي

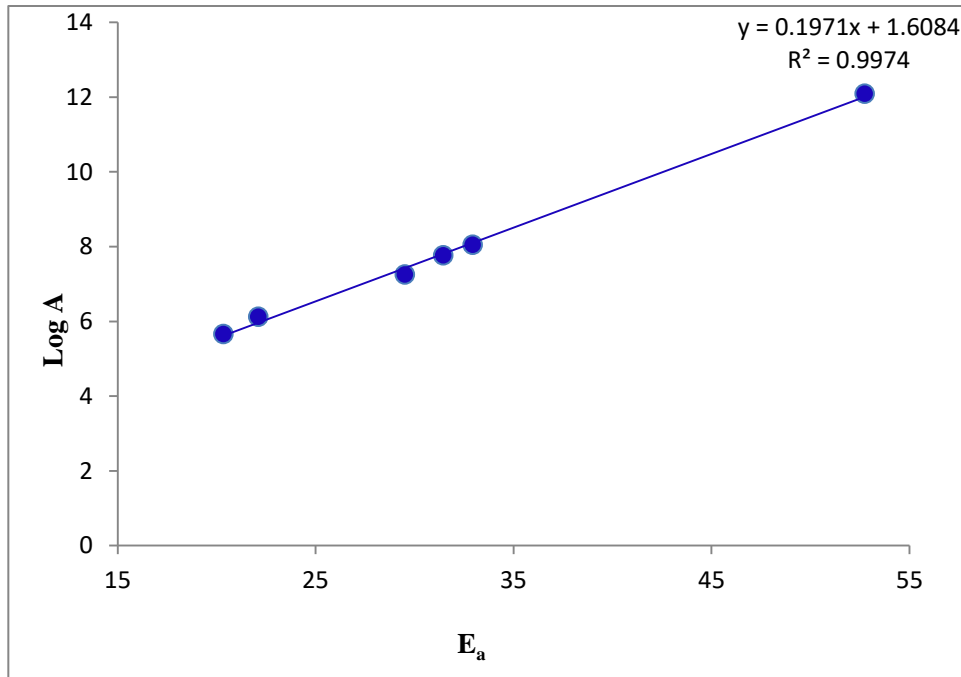
(105,104). إن القيم الموجبة لأنثالي التنشيط ( $\Delta H^*$ ) لتفاعل انحلال سبيكة الفولاذ الكربوني في الوسط الحامضي تدل على إن طبيعة التفاعل تكون ماصه للحرارة وبصورة صعبة (107,106). أما القيم السالبة لأنثروبي التنشيط ( $\Delta S^*$ ) فأنها تدل على تكوين المعقد المنشط من خلال امتزاز جزيئات المثبط على سطح السبيكة او المعدن و الذي يمكن اعتباره عملية تبادل بين جزيئات الماء المتواجدة على السطح وبين جزيئات المثبط في الطور السائل (108). وإن القيم الموجبة لطاقة كبس الحرة ( $\Delta G^*$ ) تدل على إن تكوين المعقد المنشط يكون غير تلقائي في الظروف التجريبية (109). كما تم العثور على العلاقة الخطية بين  $\log A$  مقابل  $E_a$  لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتراكيز متعددة من صبغة (Luxol Fast Blue) في الوسط الحامضي كما موضح في الشكل (21.3) والتي توصف بالمعادلة (5.3) (110,111). إن قيم كل من  $a$  و  $b$  هي قطع وميل العلاقة على التوالي ، وتعرف العلاقة هذه بتأثير التعويض (Compensation Effect) إذ وجدت هذه المعادلة لوصف حركات التفاعلات التحفيزية ، وإن الزيادة والنقصان المتزامن في كل من  $\log A$  ,  $E_a$  لنظام معين يلجأ إلى التعويض الذي يظهر في معدل التفاعل ، من الممكن حصول تباين في قيم كل من  $E_a$  ,  $\log A$  عن طريق سلسلة من المواقع السطحية على المعدن عند وجود تأثير التعويض والتي تؤدي إلى تغيرات بسيطة في التفاعل.



الشكل (19.3) علاقة ارينوس بين  $\log i_{corr}$  مقابل  $T/1$  لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول MI من حامض  $H_2SO_4$  بتراكيز مختلفة من صبغة (Luxol Fast Blue) بمدى حراري  $(303-323)K$ .



الشكل (20.3) العلاقة الخطية بين  $\text{Log } i_{\text{corr}}/T$  مقابل  $T/1$  لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول MI من حامض  $\text{H}_2\text{SO}_4$  بتركيزات مختلفة من صبغة (Luxol Fast Blue) بمدى حراري  $323\text{-}303\text{K}$



الشكل (21.3) علاقة بين  $\text{Log } A$  مقابل  $E_a$  لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول MI من حامض  $\text{H}_2\text{SO}_4$  بتركيزات مختلفة من صبغة (Luxol Fast Blue) بمدى  $323\text{-}303\text{K}$

الجدول (14.3) قيم طاقة التنشيط وثابت ارينوس لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتراكيز مختلفة من صبغة (Luxol Fast Blue) بمدى حراري K(303-323).

Inhibitor Conc./ (ppm)	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	A (Molecule.Cm <sup>2</sup> .S <sup>-1</sup> )
0	52.74	1.20×10 <sup>12</sup>
25	32.95	1.10×10 <sup>8</sup>
50	31.46	5.83×10 <sup>7</sup>
100	22.11	1.32×10 <sup>6</sup>
150	29.51	1.78×10 <sup>7</sup>
200	20.35	4.56×10 <sup>5</sup>

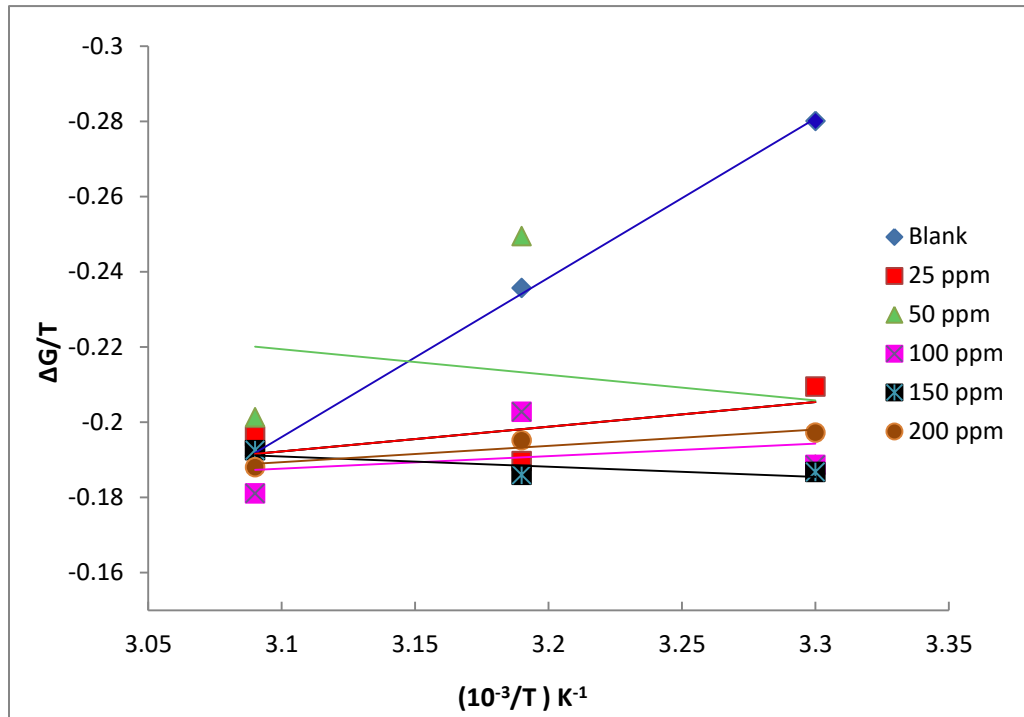
الجدول (15.3) قيم الدوال الثرموديناميكية للمعدن المنشط  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$ ,  $\Delta G^*$  لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتراكيز مختلفة من صبغة (Luxol Fast Blue) بمدى حراري K (303-323).

Inhibitor Conc./ ppm	$\Delta H^*$ kJ.mol <sup>-1</sup>	- $\Delta S^*$ kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	$\Delta G^*$ kJ.mol <sup>-1</sup>		
			303	313	323
0	50.2152	0.0221	56.9058	57.0657	57.2437
25	30.4305	0.0994	60.5487	61.5427	62.5367
50	28.9351	0.1047	60.6682	61.7155	62.7628
100	19.5875	0.1361	60.8500	62.2118	63.5736
150	26.9821	0.1145	61.6998	62.8456	63.9914
200	17.8240	0.1450	61.7771	63.2277	64.6738

### 3.3.1.3- الدينامية الحرارية لعملية التآكل Thermodynamic of Corrosion Process

تم حساب طاقة كبس الحرة ( $\Delta G$ ) لعملية التآكل الفولاذ الكربوني في الوسط الحامضي وبوجود وغياب عدة تراكيز من صبغة (Luxol Fast Blue) بمدى حراري (303-323) K وفق المعادلة (6.3) <sup>(112)</sup>. ويمكن حساب التغير في الإنثالبي ( $\Delta H$ ) من قيم التي تم حسابها لطاقة كبس الحرة ( $\Delta G$ ) عند درجات حرارة متعددة لكل تركيز وفق معادلة Gibbs-Helmholtz (7.3) <sup>(113)</sup>. عند رسم بين  $\Delta G/T$  مقابل  $1/T$  يتم الحصول على العلاقة الخطية التي يكون ميلها مساوي إلى ( $\Delta H$ ) كما في الشكل (22.3). ومن قيم كل من ( $\Delta H$ ) و ( $\Delta G$ ) يتم حساب قيم التغير في الأنتروبي العملية التآكل ( $\Delta S$ ) وفق المعادلة كبس (8.3) <sup>(114)</sup>.

ويوضح الجدول (16.3) قيم الدوال الدينامية الحرارية ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ) لعملية تآكل الفولاذ الكربوني في الوسط الحامضي بتراكيز مختلفة من صبغة (Luxol Fast Blue) وبمدى حراري (303-323) K إذ بينت النتائج أن القيمة السالبة لطاقة كبس الحرة ( $\Delta G$ ) تدل على أن التفاعل يتم بصورة تلقائية، وأن التغير في قيم إنثالبي التفاعل الموجبة أو السالبة تدل على أن التفاعلات بطبيعتها تكون ماصة أو باعثة للحرارة إذ أن التفاعلات الباعثة للحرارة (exothermic process) تشير إلى حدوث الامتزاز الكيميائي أو فيزيائي أو كليهما، بينما التفاعلات الماصة للحرارة (endothermic process) والتي تشير إلى حدوث الامتزاز الكيميائي <sup>(115)</sup>. وأن القيم السالبة لأنتروبي التفاعل ( $\Delta S$ ) يدل على الانخفاض في العشوائية وهو انعكاس لاستقراره نظام تكوين الطبقات التي تمتز على السطح <sup>(116,117)</sup>، بينما القيم الموجبة تدل على زيادة التدخل العشوائي ما بين المعدن والمحلول وهذه الزيادة في عدم الانتظام (العشوائية) التي تنتج من أن الكثير من جزيئات الماء سوف تبتز على سطح السبيكة <sup>(92)</sup>.



الشكل (22.3) العلاقة بين  $\Delta G/T$  مقابل  $1/T$  لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول MI من حامض  $H_2SO_4$  بتركيز مختلفة من صبغة (Luxol Fast Blue) بمدى حراري  $(323-303)K$ .

الجدول (16.3) قيم الدوال الدينامية الحرارية لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بتركيز مختلفة من صبغة (Luxol fast blue)

في محلول حامض الكبريتيك بتركيز 1M بمدى حراري (323-303 K)

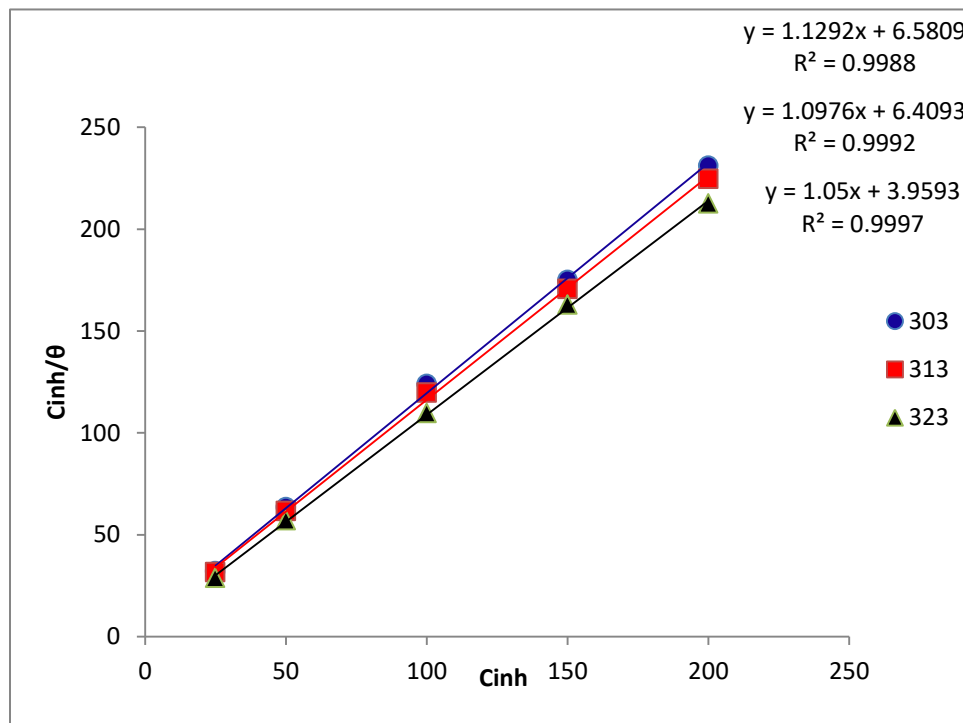
Temp. K	Inhibitor Conc./ ppm	$\Delta G$ kJ.mol <sup>-1</sup>	$\Delta S$ kJ.mol <sup>-1</sup>	$\Delta H$ kJ.mol <sup>-1</sup>
303	0	-84.8814	-1.1528	- 434.2
313		-73.7646	-1.1515	
323		-61.7214	-1.1531	
303	25	-63.4584	-0.0064	-65.4
313		-59.3475	-0.0193	
323		-63.3426	-0.0063	
303	50	-57.1666	0.4134	68.1
313		-78.0685	0.4669	
323		-65.0024	0.4120	
303	100	-57.128	0.0789	-33.2
313		-63.4584	0.0966	
323		-58.4597	0.0782	
303	150	-56.5683	0.2764	27.2
313		-58.2088	0.2728	
323		-62.1846	0.2767	
303	200	-59.7528	0.0536	-43.5
313		-61.0845	0.0561	
323		-60.7178	0.0533	

### 4.3.1.3- الدينامية الحرارية لعملية التثبيط Thermodynamic of Inhibition Process

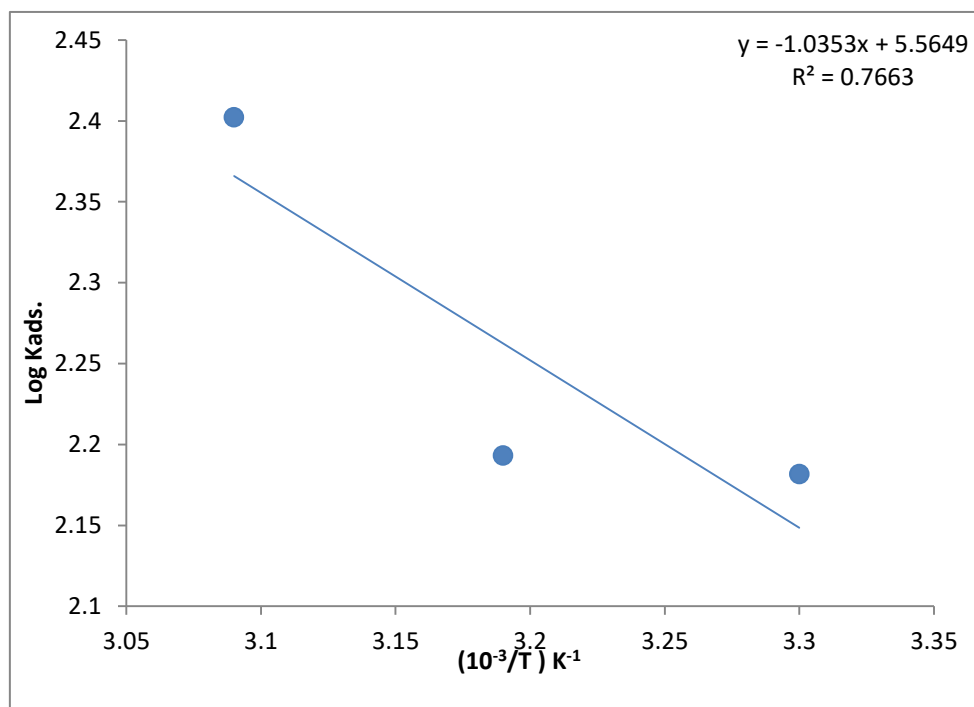
#### Process

إن فعالية المثبط في وسط التآكل تدل على حصول عملية الامتزاز على السطح البيني بين المعدن والمحلول وتُعد عملية امتزاز جزيئات المثبط العضوي على سطح السبيكة أو المعدن عملية استبدال بين جزيئات الماء الموجودة على سطح المعدن وبين جزيئات المثبط الموجودة في وسط التآكل<sup>(118)</sup>. ويمكن وصف سلوك الامتزاز لصبغة (Luxol Fast Blue) بالامتزاز الكيميائي أو الفيزيائي وتحديد آلية الامتزاز من خلال اختبار معادلات الامتزاز (Frumkin, Temkin) و (Langmuir) و وجد إن عملية الامتزاز تطوع معادلة (Langmuir) كما في المعادلة (9.3)<sup>(119)</sup> وعند رسم العلاقة بين قيم كل من  $\theta$  مقابل  $C_{inh}/C_{inh}$  يتم الحصول على العلاقة الخطية التي يكون مقلوب قطعها مساوي إلى ثابت الامتزاز ( $k_{ads}$ ) كما في الشكل (23.3). وتم حساب طاقة كبس الحرة للامتزاز ( $\Delta G_{ads}$ ) من خلال تعويض قيم ثابت الامتزاز في المعادلة (10.3)<sup>(120)</sup>. ومن خلال معادلة (Vant Hoff equation) (11.3) يتم الحصول على علاقة خطية بين  $\log k_{ads}$  مقابل  $T/1$  كما في الشكل (24.3) التي يكون ميلها مساوي إلى انثالبي الامتزاز ( $\Delta H_{ads}$ )<sup>(121)</sup>. ومن قيم كل من  $\Delta G_{ads}$  و  $\Delta H_{ads}$  يتم حساب انتروبي الامتزاز  $\Delta S_{ads}$  وفقا للمعادلة (12.3) الجدول (17.3) يوضح قيم الدوال الدينامية الحرارية لعملية الامتزاز صبغة (Luxol Fast Blue) على سطح سبيكة الفولاذ الكربوني، إن القيم السالبة لطاقة كبس الحرة للامتزاز ( $\Delta G_{ads}$ ) تدل على إن الامتزاز يكون تلقائي، وعندما تكون قيم طاقة كبس حوالي ( $-20\text{kJ/mol}$ ) أو أقل يدل على حصول امتزاز فيزيائي بين سطح المعدن المشحون وبين جزيئات المثبط، بينما عندما تكون قيمتها ( $-40\text{kJ/mol}$ ) أو أكثر يدل على حصول امتزاز كيميائي أي تعني حصول انتقال أو مشاركة الكترونية بين سطح المعدن وجزيئات المثبط<sup>(122)</sup>. إن القيم الموجبة للانثالبي الامتزاز ( $\Delta H_{ads}$ ) تشير إلى إن التفاعل يكون ماص للحرارة (endothermic) <sup>(124,123)</sup>. وإن القيم الموجبة للانتروبي الامتزاز ( $\Delta S_{ads}$ ) يشير إلى عشوائية أو عدم انتظام الطبقات الممتزة على سطح السبيكة<sup>(92)</sup>.





الشكل (23.3) علاقة لانكماير لامتراز صبغة (Luxol fast blue) على سطح سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول MI من حامض  $H_2SO_4$  بمدى حراري  $K(323-303)$



الشكل (24.3) العلاقة بين  $Log k_{ads}$  مقابل  $1/T$  لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول MI من حامض  $H_2SO_4$  بتركيز مختلفة من صبغة (Luxol Fast Blue) بمدى حراري  $K(323-303)$

الجدول (17.3) قيم الدوال الدينامية الحرارية لامتنزاز صبغة (Luxol Fast Blue) على سطح سبيكة الفولاذ الكربوني في محلول M1 من حامض  $H_2SO_4$  بمدى حراري K(303-323)

Medium Conc./M	Temp. (K)	$k_{ads}$ ( $M^{-1}$ )	$\Delta G_{ads}$ ( $kJ.mol^{-1}$ )	$\Delta S_{ads}$ ( $kJ.mol^{-1}.K^{-1}$ )	$\Delta H_{ads}$ ( $kJ.mol^{-1}$ )
1M	303	151.900	-22.772	0.1405	19.8230
	313	156.000	-23.592	0.1387	
	323	252.500	-25.639	0.1407	

### 5.3.1.3- حساب سرعة التآكل Calculation of Corrosion Rate

تعد سرعة التآكل من المعايير المهمة لمعرفة تأثير الاوساط المسببة لتآكل المعادن او السبائك بوجود تراكيز مختلفة من المثبطات . والجدول (18.3) يوضح سرعة تآكل الفولاذ الكربوني بوجود بتراكيز مختلفة من صبغة (Luxol Fast Blue) كمثبط بمدى حراري K (303-323) وتم حسابها بواسطة المعادلة (13.3) التي تبين اعتماد سرعة التآكل على كثافة تيار التآكل<sup>(125)</sup>.

الجدول (18.3) قيم سرعة التآكل الفولاذ الكربوني بوجود بتراكيز مختلفة صبغة (Luxol Fast Blue) كمشط بمدى حراري K (303-323)

Temp. (K)	Conc. (ppm)	$I_{corr}$ (A/m <sup>2</sup> )	C.R (g/m <sup>2</sup> .d)
303	0	10.2	253.8
213		18.1	450.4
323		38.8	965.7
303	25	2.2479	55.94
213		3.7957	94.47
323		5.1527	128.24
303	50	2.1782	54.213
213		3.4179	85.069
323		4.8164	119.87
303	100	1.9727	49.099
213		2.9779	74.117
323		3.4353	85.502
303	150	1.4546	36.204
213		2.1905	54.520
323		3.0630	76.236
303	200	1.3734	34.183
213		1.9842	49.385
323		2.2890	56.971

الفصل الرابع

الاستنتاجات

و

التوصيات

*Conclusions*

*and*

*Recommendations*

## 1.4: الاستنتاجات

## Conclusions

من خلال النتائج التي تم الحصول عليها إذ تبين ما يلي :

(1) إن معدل تآكل الفولاذ الكربوني في الوسط الحامضي ( $1M H_2SO_4$ ) يزداد بزيادة درجة الحرارة ويعتمد ذلك على تركيز وطبيعة الوسط .

(2) تزداد كفاءة التثبيط بزيادة درجة الحرارة وبزيادة التركيز.

(3) إن الصبغات الثلاثة التي تم استعمالها (Methyl ، Cresol Red، Luxol Fast Blue ، Violet) تكون مثبتات جيدة لتآكل الفولاذ الكربوني وتحت الظروف التجريبية المستعملة وقد بينت ما يلي

A. إن صبغة (Luxol Fast Blue) اظهرت اعلى كفاءة تثبيط في الوسط الحامضي إذ بلغت 94.10% عند درجة حرارة (323K) وبتركيز (200ppm) بينما اقل كفاءة تثبيط كانت 77.96% عند درجة حرارة (303 K) وبتركيز (25 ppm) وذلك بسبب وجود ذرات كل من الكبريت والنتروجين بالإضافة إلى الحلقات الاروماتية .

B. إن صبغة (Cresol Red) اظهرت اعلى كفاءة تثبيط 85.30% عند درجة حرارة (323K) وبتركيز (200ppm) وكانت اقل كفاءة 71.46% عند درجة حرارة (303 K) وبتركيز (25 ppm) بسبب احتواء تركيبها على ذرة الكبريت .

C. إن صبغة (methyl violet) اظهرت كفاءة تثبيط 83.30% عند درجة حرارة (323K) وبتركيز (200ppm) وكانت اقل كفاءة 57.14 % عند درجة حرارة (303 K) وبتركيز (25 ppm) بسبب احتواء تركيبها على ذرات النتروجين .

(4) أشارت النتائج إلى إن طاقة التثبيط في وسط التآكل تكون ذات قيمة عالية نسبيا اكبر من التي تم الحصول عليها باستعمال المثبط وبالتالي فإن استعمال الاصبغ الثلاثة وضمن مدى التراكيز المستخدمة ادت إلى انخفاض حاجز الطاقة لعملية التآكل ، ويرجع السبب إلى المجال الكهربائي المتولد عند السطح البيني لمحلول المثبط / العينة والتي يؤدي إلى حصول عملية امتزاز الصبغة على سطح مما يؤدي إلى خفض حاجز الطاقة لتآكل العينة .

(5) بينت قيم الدينامية الحرارية والحركية ان عملية الامتزاز تكون تلقائية وان التغير في قيم المحتوى الحراري للتفاعل بين الموجب والسالب هذا يدل على ان التفاعل بطبيعته يكون ماص وباعث للحرارة إذ أن التفاعل الماص (endothermic process) يدل على حدوث امتزاز كيميائي

وأن التفاعل الباعث (exothermic process) يدل على حدوث امتزاز فيزيائي أو كيميائي أو كليهما إذ أن نوع الامتزاز لهذه الاصبغ على سطح السبيكة المستخدمة هو امتزازا كيميائيا ويرافقه امتزاز فيزيائيا.

(6) تبين نتائج الامتزاز أن عملية امتزاز الصبغات الثلاثة المستخدمة كمثبطات تطاوع ايزوثيرم لانكماير (Langmuir).

## Recommendations

## 2.4 التوصيات

لتوسيع نطاق العمل في المستقبل نشير إلى بعض المقترحات والتوصيات التالية :

- (1) يركز العمل الحالي على تآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في وسط حامضي  $H_2SO_4$  بتركيز 1M لغرض استنتاج والحصول على معلومات واسعة عن طبيعة التآكل لهذه السبيكة فمن الممكن استعمال محاليل حامضية بتركيز مختلفة أو قاعدية أو محاليل ملحية.
- (2) يركز العمل الحالي على استعمال نوع واحد من الفولاذ الكربوني فمن الممكن استعمال سبائك اخرى من معادن مختلفة تحت نفس الظروف التجريبية المستخدمة .
- (3) هناك امكانية استعمال اصباغ اخرى تحتوي على مجاميع فعالة مختلفة عن التي تم دراستها كمثبطات للتآكل .
- (4) هناك امكانية استعمال مثبطات عضوية او لا عضوية اخرى التي قد تظهر افضل كفاءة تثبيط من تلك الاصبغ المستخدمة .
- (5) أن الدراسة الحالية درست سلوك التآكل في نظام ثابت وبوجود الاوكسجين المذاب يمكن اجراء نفس الدراسة ولكن بغياب الاوكسجين واجراء مقارنة تأثير وجود وغياب الاوكسجين على سلوك التآكل .
- (6) يمكن استعمال طرق حماية اخرى على نفس السبيكة ونفس مثبطات التآكل .
- (7) استعمال المواد النانوية للطلاء كطبقة واقية من التآكل .
- (8) استعمال المواد الطبيعية الخضراء لحماية الحديد والمعادن الاخرى من التآكل .

المصادر

*References*

- 1) Abboud, Y., "5-Naphthylazo-8-hydroxyquinoline (5NA8HQ) as a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution." Research on Chemical Intermediates 38.7 (2012): 1591-1607.
- 2) شرف خالد عثمان (دراسة سلوك تآكل الفولاذ الكربوني في الاوساط المائية) مجلة جامعة دمشق لعلوم الهندسية ، مجلد الثامن والعشرون ، العدد الاول ، 2012.
- 3) Revie, R. Winston. Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering. John Wiley and Sons, 2008.
- 4) صالح جلال محمد ( الكيمياء الكهربائية ) ، الفصل الثاني عشر ، الطبعة الثانية 602- 600 ، 1992.
- 5) حواس مالك نعمة ، حميد بشرى رشيد ، موسى نوال حمودي (تطبيق بعض طرق الحماية على مقاومة التآكل الكهروكيميائي لفولاذ عالي الكربون CK80 ) مجلة القاسم للعلوم الهندسية ، المجلد الخامس ، العدد الثالث ، 2012 ، pp95-105.
- 6) Ahmad, Z. (Principles of corrosion engineering and corrosion control) Publisher: Elsevier Science and Technology Books ,chapter 1, p1, 2006.
- 7) Uhling, H. H. "Corrosion and corrosion control." 3 th edition. U.S.A., 1985.
- 8) dio, B. O., Chinwuko, E. C., Chukwuneke, J. L., and Sinebe, J. E. "Investigation of the effect of corrosion on mild steel in five different environments." International Journal of Scientific and Technology Research 3.7 (2014).
- 9) Fontana, M. G. "Corrosion engineering." 3rd ed., New York: mcgraw-Hill Book company, (1986).
- 10) Veronika, B. K. "Knowledge about metals in the first century." korrozios figyelo 48.5 (2008): 133-137.
- 11) Popov, B. N. "Corrosion engineering: principles and solved problems". 1st ed., Elsevier, pp. 2, ISBN: 9780444627223, 2015.
- 12) Moore, J. W., and Stanitski, C. L .Chemistry: The molecular science. ", 4th ed., Chapter 19:Electrochemistry and its Applications, Books/Cole, Cengage



- Learning, pp. 946, ISBN-13: 978-1-4390-4930-3, ISBN-10: 1-4390-49300,2011.
- 13) Joesten, M. D., Hogg, J. L., and Castellion, M. E." The world of chemistry: essentials", 4" ed., Thomson Books/Cole, pp. 217, ISBN:0-495-01213-0,2007.
- 14) Hassan, S. A., and Hadi, A. K. " Protection of Carbon Steel used in Kufa Cement Plant Kilns from Corrosion." University of Kufa Faculty of Education for Girls. pp. 67-70,2016.
- 15) Schweitzer, P. A. Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods. CRC press, 2009. Corrosion Damage Studies Through Microscopy and Stress Analysis Part 1.pp 328-402,2008.
- 16) Salman, H. E., Balakit, A. A., and Abdulridha, A. A. "New Aromatic Azo-Schiff as Carbon Steel Corrosion Inhibitor in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>." Oriental Journal of Chemistry 34.5 (2018): 2471-2476.
- 17) Eliaz, N., Shemesh, G., and Latanision, R. M. "Hot corrosion in gas turbine components." Engineering failure analysis Vol 9,pp 31-34,2002
- 18) Syed, S. "Atmospheric corrosion of materials." Emirates Journal for Engineering Research . ,11(1),pp1-24,2006.
- 19) Bardal, E. (Corrosion and Protection)chapter 6,pp65-86,2003.
- 20) Gurudatt, D. M. "Synthesis of some novel nitrogen containing heterocycles and study of their antioxidant activity and corrosion inhibition performance on mild steel." (2014).
- 21) Bayliss, D. A., and Deacon, D. H.. Steelwork corrosion control. CRC Press,2014.
- 22) Prabakaran, M. "Synergistic and enhanced corrosion inhibition effect of carbon steel in aqueous solution by new inhibitor formulations." (2014).

- 23) Bueno, A. H. S., Moreira, E. D., and Gomes, J. A. C. P. "Evaluation of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement in an API grade steel." *Engineering Failure Analysis* ,pp36 ,423,(2014).
- 24) Ikeh, L. A. parametric investigation on the influence and inhibition performance on CO2 corrosion of carbon steel. Diss. University of Salford,2017.
- 25) Sherine, H. B., and Nasser, A. J. A. "inhibition of corrosion of mild steel in well water by phenolic compounds." lead university. Pp 50-56., (2014).
- 26) Cheng, X., Zhou, Y., Qin, J., and Li, Z ."Reaction-based colorimetric cyanide chemosensors: rapid naked-eye detection and high selectivity." *ACS applied materials and interfaces* 4.4 (2012): pp2133-2138.
- 27) Woodtli, J., and Kieselbach, R. "Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking." *Engineering failure analysis* 7.6 (2000): 427 - 450.
- 28) Srikanth, A. P. "Synthesis characterization and corrosion protection properties of organic polymer coatings on mild steel." Anna University, (2006).
- 29) Ciolkowski, M. Mitigation of corrosion and scale by combined inhibitors. Diss. University of Leeds, 2015.
- 30) Loto, R. T. "Pitting corrosion evaluation of austenitic stainless steel type 304 in acid chloride media." *J. Mater. Environ. Sci.* 4.4 (2013): 448-459.
- 31) Callister, W. D., and Rethwisch, D. G."Materials Science And Engineering: An Introduction." Wiley Asia Student Edition (2007): 665-715.
- 32) Popoola, L. T., Grema, A. S., Latinwo, G. K., Gutti, B., and Balogun, A. S. "Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation." *International Journal of Industrial Chemistry* 4.1 (2013): 35.

- 33) Rashidi, N., Alavi-Soltani, S. R., and Asmatulu, R. "Crevice corrosion theory, mechanisms and prevention methods.", College of Engineering (2007).
- 34) Bellmann, C. "Surface modification by adsorption of polymers and surfactants." Polymer surfaces and interfaces. Springer, Berlin, Heidelberg, 2008. 235-259.
- 35) Adamson, A. W., "Physical Chemistry of Surfaces", Wiley, New York, (2001).
- 36) Nuha. Y., study of adsorption process for some dyes compounds on the surface of (triethanolamine glycerol maleate) polymer, msc Thesis, Department of Chemistry, college of science, Al-Nahrain university, Iraq (June 2006).
- 37) Shaw, D. J. Introduction to colloid and surface chemistry. Butterworths, 1980.
- 38) Adamson, A. "Physical chemistry of surfaces, 3rd." (1976).
- 39) Adamson, A. W. "Physical Chemistry of Surfaces", 4th ed., Wiley, New York, (1982), pp. 369, 387, 388, 550.
- 40) Lawless, K. R. "The oxidation of metals." Reports on Progress in Physics 37.2 (1974): 231. Tompkins, F. C. (1978).
- 41) Anderson, J. (Ed.). Chemisorption and reactions on metallic films. Vol. 1. Elsevier, 2012.
- 42) Ahmad, Z. Principles of corrosion engineering and corrosion control. Elsevier, 2006.
- 43) Akbar, A., Hu, X., Neville, A., and Wang, C. "The Influence of Flow Rate And Inhibitor On The Protective Layer Under Erosion-Corrosion Conditions Using Rotating Cylinder Electrode." CORROSION 2011. NACE International, 2011.

- 44) Al Hamzi, A. H., Zarrok, H., Zarrouk, A., Salghi, R., Hammouti, B., Al-Deyab, S. S. "The role of acridin-9 (10H)-one in the inhibition of carbon steel corrosion: thermodynamic, electrochemical and DFT studies." *Int J Electrochem Sci* 8 (2013): 2586-2605.
- 45) Migahed, M. A. "Electrochemical investigation of the corrosion behaviour of mild steel in 2 M Hcl solution in presence of 1-dodecyl-4-methoxy pyridinium bromide." *Materials chemistry and physics* 93.1 (2005): 48-53.
- 46) Madkour, L. H., Kaya, S., Kaya, C., and Guo, L. "Quantum chemical calculations, molecular dynamics simulation and experimental studies of using some azo dyes as corrosion inhibitors for iron. Part 1: Mono-azo dye derivatives." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 68 (2016): 461-480
- 47) Dehdab, M., Yavari, Z., Darijani, M., and Bargahi, A. "The inhibition of carbon-steel corrosion in seawater by streptomycin and tetracycline antibiotics: an experimental and theoretical study." *Desalination* 400 (2016):7-17.
- 48) Mccafferty, E. *Introduction to corrosion science*. Springer Science and Business Media, 2010:56.
- 49) ElOuali, I., Hammouti, B., Aouniti, A., Ramli, Y., Azougagh, M., Essassi, E. M., and Bouachrine, M. "Thermodynamic characterisation of steel corrosion in Hcl in the presence of 2-phenylthieno (3, 2-b) quinoxaline." *Journal of Materials and Environmental Science* 1.1 (2010) 1-8.
- 50) Heidersbach, R. *Metallurgy and corrosion control in oil and gas production*. John Wiley and Sons, 2018.
- 51) El-Bagoury, N., Amin, M. A., and Shokry, H. "Microstructure and corrosion behavior of Ni<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub>-xcox shape memory alloys in 1.0 M Hcl solution." *Int. J. Electrochem. Sci* 8 (2013): 1246-1261.

- 52) El-Haddad, M. N., Fouda, A. S., and Mostafa, H. A. "Corrosion inhibition of carbon steel by new thiophene azo dye derivatives in acidic solution." *Journal of materials engineering and performance* 22.8 (2013): 2277-2287.
- 53) Eliaz, N., Shemesh, G., and Latanision, R. M. "Hot corrosion in gas turbine components." *Engineering failure analysis* 9.1 (2002): 31-43.
- 54) Elkais, A. R., Gvozdenović, M. M., Jugović, B. Z., and Grgur, B. N. "The influence of thin benzoate-doped polyaniline coatings on corrosion protection of mild steel in different environments." *Progress in Organic Coatings* 76.4 (2013): 670-676.
- 55) Stansbury, E. E., and Buchanan, R. A. *Fundamentals of electrochemical corrosion*. ASM international, 2000:57
- 56) Fouda, A. S., Elmorsi, M. A., Fayed, T. A., Hassan, A. F., and Soltan, M. "Corrosion inhibitors based on antibiotic derivatives for protection of carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions." *Int J Adv Res* 2.4 (2014): 788-807.
- 57) Fouda, A. S., Attia, A. M., and Rashed, A. M. "Corrosion inhibition of mild steel in aqueous solutions using nonionic surfactants." *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 53.4 (2017): 743-752.
- 58) Fouda, A. S., and Badr, A. H. "Aqueous extract of propolis as corrosion inhibitor for carbon steel in aqueous solutions." *Afr J Pure Appl Chem* 7.10 (2013): 350-359.
- 59) Fouda, A. S., and Mukhtar, M. M. "New arylazodyes as corrosion inhibitors for mild steel in Hcl solution." *Chemical Engineering Communications* 198.9 (2011): 1111-1128.
- 60) Ghali, E., Sastri, V. S., and Elboudjaini, M. *Corrosion prevention and protection: practical solutions*. John Wiley and Sons, 2007.

- 61) Ghareba, S., and Omanovic, S. "Interaction of 12-aminododecanoic acid with a carbon steel surface: towards the development of 'green' corrosion inhibitors." *Corrosion Science* 52.6 (2010): 2104-2113.
- 62) Golestani, G., Shahidi, M., and Ghazanfari, D. "Electrochemical evaluation of antibacterial drugs as environment-friendly inhibitors for corrosion of carbon steel in HCl solution." *Applied surface science* 308 (2014): 347-362.
- 63) Gupta, N. K., Verma, C., Quraishi, M. A., and Mukherjee, A. K. "Schiff's bases derived from l-lysine and aromatic aldehydes as green corrosion inhibitors for mild steel: experimental and theoretical studies." *Journal of Molecular Liquids* 215 (2016): 47-57.
- 64) Groysman, A. "Corrosion for Everybody.", Springer Science and Business Media, (2010).
- 65) Gurudatt, D. M. "Synthesis of some novel nitrogen containing heterocycles and study of their antioxidant activity and corrosion inhibition performance on mild steel." (2014).
- 66) Hallas, G., and Choi, J. H. "Synthesis and spectral properties of azo dyes derived from 2-aminothiophenes and 2-aminothiazoles." *Dyes and Pigments* 42.3 (1999): 249-265.
- 67) Yaro, A. S., Khadom, A. A., and Wael, R. K. "Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid." *Alexandria Engineering Journal* 52.1 (2013): 129-135.
- 68) Da Silva, A. B., D'Elia, E., and Gomes, J. A. D. C. P. "Carbon steel corrosion inhibition in hydrochloric acid solution using a reduced Schiff base of ethylenediamine." *Corrosion science* 52.3 (2010): 788-793.
- 69) Heakal, F. E. T., Fouda, A. S., and Zahran, S. S. "Environmentally safe protection of carbon steel corrosion in sulfuric acid by thiouracil compounds." *Int. J. Electrochem. Sci* 10 (2015): 1595-1615.

- 70) Dutta, A., Saha, S. K., Adhikari, U., Banerjee, P., and Sukul, D. "Effect of substitution on corrosion inhibition properties of 2-(substituted phenyl) benzimidazole derivatives on mild steel in 1 M Hcl solution: a combined experimental and theoretical approach." *Corrosion Science* 123 (2017): 256-266.
- 71) El Mouden, O. I., Anejjar, A., Salghi, R., Jodeh, S., Hamed, O., Warad, I., ... and Dassanayake, R. S. "Inhibitive Action of Capparis Spinosa Extract on the Corrosion of Carbon Steel in an Aqueous Medium of Hydrochloric Acid." *Journal of Mineral Metal and Material Engineering* 1 (2015): 1-7.
- 72) Ikeh, L. A parametric investigation on the influence and inhibition performance on CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel. Diss. University of Salford, 2017.
- 73) Alrebh, A. Investigation of 2-(2-methylaminoethyl) pyridine as a Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel for Applications in the Oil and Gas Industry. Diss. McGill University Libraries, 2017: 125-137.
- 74) Gentil .V. "Corrosion" 4th ed., Rio de Janeiro: LTC, 2003.
- 75) Dutra, A. C., and de Paula Nunes, L. Proteção catódica: técnica de combate à corrosão, ed., Rio de Janeiro interciências, 2011.
- 76) Bardal, E. "Corrosion and protection." London Springer, (2004).
- 77) Davis, J. R. (Ed.). Corrosion: Understanding the basics. Asm International, 2000.
- 78) Uhlig, H. H., and Robert, W. R. Uhlig's corrosion handbook. 2000.
- 79) Cicek, V., and Al-Numan, B. Corrosion chemistry. John Wiley and Sons, 2011.
- 80) Roberge, P. R. Corrosion inspection and monitoring. Vol. 2. John Wiley and Sons, 2007:66.

- 81) Christie, R. M. "Environmental aspects of textile dyeing" Woodhead, Boca Raton, Cambridge, (2007).
- 82) Peme, T., Olasunkanmi, L. O., Bahadur, I., Adekunle, A. S., Kabanda, M. M., and Ebenso, E. E. "Adsorption and corrosion inhibition studies of some selected dyes as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: gravimetric, electrochemical, quantum chemical studies and synergistic effect with iodide ions." *Molecules* 20.9 (2015): 16004-16029.
- 83) Fouda, A. S., El-Azaly, A. H., Awad, R. S., and Ahmed, A. M. "New benzonitrile azo dyes as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solutions." *Int. J. Electrochem. Sci* 9 (2014): 1117-1131.
- 84) Davis, Joseph R. *Alloying: understanding the basics.* ASM international, 2003.
- 85) Odio, B. O., Chinwuko, E. C., Chukwunke, J. L., and Sinebe, J. E. "Investigation of the effect of corrosion on mild steel in five different environments." *International Journal of Scientific and Technology Research* 3.7 (2014).
- 86) Oberg, E. *Machinery's Handbook 25th Edition-Full Book.* Industrial Press, 1996.
- 87) Knowles, P. R. *Design of structural steelwork.* ,2nd edition, Taylor and Francis e-Library ,UK, 2005.
- 88) Al-Juaid, S. S. (Mono Azo Dyes Compounds as Corrosion Inhibitors for Dissolution of Aluminium in Sodium Hydroxide Solutions) *Portugaliae Electrochimica Acta*, Vol 25 ,pp 363-373, 2007.
- 89) Prabhu, R. A., Venkatesha, T. V., and Shanbhag, A. V. "Carmines and fast green as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution." *Journal of the Iranian chemical society* 6.2 (2009): 353-363.



- 90) Sankar, S. Ananth Kumara Dr A., And Rameshkumar. S.. "Corrosion Inhibition Of Mild Steel In 0.5 Mh 2so4 By 1-(2-Methyl-4-(2-Methylphenyldiazenyl) Phenyl) Azonaphthalen-2-Ol." Volume 2 Issue 9-September 2013: 17-22.
- 91) Rodriguez-Clemente, E., Gonzalez-Rodriguez, J., and Valladares-Cisneros, M. "Allium sativum as corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid." Int. J. Electrochem. Sci 9 (2014): 5924-5936.
- 92) Hassan, S. A., and Hadi, A. K. "Sudan III as corrosion inhibitor for carbon steel St37- 2 in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions." Int J Recent Sci Res 6.7 (2015): 5445-5453.
- 93) Madkour, L. H., Kaya, S., Kaya, C., and Guo, L. "Quantum chemical calculations, molecular dynamics simulation and experimental studies of using some azo dyes as corrosion inhibitors for iron. Part 1: Mono-azo dye derivatives." Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 68 (2016): 461-480.
- 94) Abdulridha, A. A., Allah, M. A. A. H., Makki, S. Q., Sert, Y., Salman, H. E., and Balakit, A. A.. "Corrosion inhibition of carbon steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> using new Azo Schiff compound: Electrochemical, gravimetric, adsorption, surface and DFT studies." Journal of Molecular Liquids (2020): 113690.
- 95) Salman, H. E., Balakit, A. A., Abdulridha, A. A., and Makki, S. Q. "Synthesis of New Aromatic Azo-Schiff Compound as Carbon Steel Corrosion Inhibitor in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; High Efficiency at Low Concentration." IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Vol. 571. No. 1. IOP Publishing, 2019.
- 96) Salman, H. E., Balakit, A. A., and Allah, M. A. A. H. "Study of the Corrosion Inhibitive Effect and Adsorption Process of Two Azo-Aldehydes

- on Carbon Steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>." IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Vol. 571. No. 1. IOP Publishing, 2019.
- 97) Salman, H. E., Balakit, A. A., and Jasim, L. B. "Azoisonicotinohydrazide derivative as carbon steel corrosion inhibitor in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: potentiostatic, adsorption isotherm and surface studies." International Journal of Corrosion and Scale Inhibition 8.3 (2019): 539-548.
- 98) Singh, A., Ansari, K. R., Haque, J., Dohare, P., Lgaz, H., Salghi, R., and Quraishi, M. A. "Effect of electron donating functional groups on corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid: Experimental and quantum chemical study." Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 82 (2018): 233-251.
- 99) Johnsirani, V., Rajendran, S., Sathiyabama, J., Muthumegala, T. S., Krishnaveni, A., and Beevi, N. H. "Inhibitive action of malachite green-Zn<sup>2+</sup> system." Bulgarian Chemical Communication 44 (2012): 41-51.
- 100) Bockris, J. O. "M., Reddy, AK N., Modern Electrochemistry, vol. 2." Plenum: New York 19.70 (1970): 1238.
- 101) Saxena, A., Prasad, D., Haldhar, R., Singh, G., and Kumar, A. "Use of Saraca ashoka extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>." Journal of Molecular Liquids 258 (2018): 89-97.
- 102) Schriver, M., Regan, W., Gannett, W. J., Zaniewski, A. M., Crommie, M. F., and Zettl, A. "Graphene as a long-term metal oxidation barrier: worse than nothing." ACS nano 7.7 (2013): 5763-5768.
- 103) Sherine, H. B., and Nasser, A. J. A. "Inhibition of corrosion of mild steel in well water by phenolic compounds." (2014).
- 104) Li, X., Deng, S., and Fu, H. "Inhibition effect of methyl violet on the corrosion of cold rolled steel in 1.0 M Hcl solution." Corrosion Science 52.10 (2010): 3413-3420.

- 105) Liu, R. Q., Xiang, L., and Zhang, X. G.. "Inhibitory effect of methyl red on corrosion of steel in acidic solutions." *corrosion and protection-nanchang-22.3* (2001): 98-99.
- 106) Hamani, H., Douadi, T., Daoud, D., Al-Noaimi, M., and Chafaa, S. "Corrosion inhibition efficiency and adsorption behavior of azomethine compounds at mild steel/hydrochloric acid interface." *Measurement* 94 (2016): 837-846.
- 107) Ju, H., Li, X., Cao, N., Wang, F., Liu, Y. and Li, Y. Schiff-base derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel materials in acid media: quantum chemical calculations." *Corrosion Engineering, Science and Technology* 53.1 (2018): 36-43.
- 108) Arjomandi, J., Moghanni-Bavil-Olyaei, H., Parvin, M. H., Lee, J. Y., Ko, K. C., Joshaghani, M., and Hamidian, K. "Inhibition of corrosion of aluminum in alkaline solution by a novel azo-schiff base: Experiment and theory." *Journal of Alloys and Compounds* 746 (2018): 185-193.
- 109) Shokry, H., R. Shah, and E. M. Mabrouk. "Corrosion Monitoring of Sabc Iron in Hydrochloric Acid Solutions using some Azo Compounds" *Molecular Dynamics, Chemical and Electrochemical Studies.* *Journal of Advances in Chemistry* 5.2 (2013): 702-718.
- 110) Liu, L., and Guo, Q. X. "Isokinetic relationship, isoequilibrium relationship, and enthalpy– entropy compensation." *Chemical Reviews* 101.3 (2001): 673-696.
- 111) Gomma, G. K., and Wahdan, M. H. "Effect of temperature on the acidic dissolution of copper in the presence of amino acids." *Materials Chemistry and Physics* 39.2 (1994): 142-148.
- 112) Hamani, H., Douadi, T., Daoud, D., Al-Noaimi, M., Rikkouh, R. A., and Chafaa, S. "1-(4-Nitrophenylo-imino)-1-(phenylhydrazono)-propan-2-one as

- corrosion inhibitor for mild steel in 1 M Hcl solution: weight loss, electrochemical, thermodynamic and quantum chemical studies." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 801 (2017): 425-438.
- 113) Bedair, M. A., El-Sabbah, M. M. B., Fouda, A. S., and Elaryian, H. M. "Synthesis, electrochemical and quantum chemical studies of some prepared surfactants based on azodye and Schiff base as corrosion inhibitors for steel in acid medium." *Corrosion science* 128 (2017): 54-72.
- 114) Singh, D. K., Ebenso, E. E., Singh, M. K., Behera, D., Udayabhanu, G., and John, R. P. "Non-toxic Schiff bases as efficient corrosion inhibitors for mild steel in 1 M Hcl: Electrochemical, AFM, FE-SEM and theoretical studies." *Journal of Molecular Liquids* 250 (2018): 88-99.
- 115) Prabakaran, M., Vadivu, K., Ramesh, S., and Periasamy, V. "Corrosion protection of mild steel by a new phosphonate inhibitor system in aqueous solution." *Egyptian Journal of Petroleum* 23.4 (2014): 367-377.
- 116) Song, D. H., Yoo, H. Y., and Kim, J. P. "Synthesis of stilbene-based azo dyes and application for dichroic materials in poly (vinyl alcohol) polarizing films." *Dyes and pigments* 75.3 (2007): 727-731.
- 117) Stansbury, E. E., and Buchanan, R. A. *Fundamentals of electrochemical corrosion*. ASM international, 2000.
- 118) Habeeb, H. J., Luaibi, H. M., Abdullah, T. A., Dakhil, R. M., Kadhum, A. A. H., and Al-Amiery, A. A. "Case study on thermal impact of novel corrosion inhibitor on mild steel." *Case studies in thermal engineering* 12 (2018): 64-68.
- 119) Chafai, N., Chafaa, S., Benbougerra, K., Daoud, D., Hellal, A., and Mehri, M. "Synthesis, characterization and the inhibition activity of a new  $\alpha$ -aminophosphonic derivative on the corrosion of XC48 carbon steel in 0.5 M

- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: experimental and theoretical studies." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 70 (2017): 331-344.
- 120) Tsui, Y. K., Devaraj, S., and Yen, Y. P. "Azo dyes featuring with nitrobenzoxadiazole (NBD) unit: a new selective chromogenic and fluorogenic sensor for cyanide ion." *Sensors and Actuators B: Chemical* 161.1 (2012): 510-519.
- 121) Fouda, A. S., Eissa, M., and Fakih, M. "Pomegranate Aqueous Extract (PAE) as an Eco-Friendly Inhibitor for Carbon Steel Used in Sanitation Plants: Kinetics and Bacteria Effect." *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion* 5.1 (2019): 5.
- 122) Sherif, E. S. M. "Electrochemical investigations on the corrosion inhibition of aluminum by 3-amino-1, 2, 4-triazole-5-thiol in naturally aerated stagnant seawater." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19.6 (2013): 1884-1889.
- 123) Durnie, W., De Marco, R., Jefferson, A., and Kinsella, B. "Development of a structure-activity relationship for oil field corrosion inhibitors." *Journal of the Electrochemical Society* 146.5 (1999): 1751-1756.
- 124) El-Hajjaji, F., Belkhmima, R. A., Zerga, B., Sfaira, M., Taleb, M., Touhami, M. E., and Ebenso, E. "Temperature performance of a thione quinoxaline compound as mild steel corrosion inhibitor in hydrochloric acid medium." *Int. J. Electrochem. Sci* 9 (2014): 4721-4731.
- 125) Ailor, W. H. (Electrochemical Methods) *Handbook on corrosion testing and evaluation. Symposium on the state of the art in corrosion testing, Toronto, Canada, June 21--26, 1970. No. Conf-700679-. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1971.*

---

## Abstract

The subject of the present study deals with the electrochemical study of carbon steel alloy corrosion and use the dyes (Cresol Red, Methylene Violet, Luxol Fast Blue) as inhibitors and with different concentrations of (0-200) ppm in a (1M) sulfuric acid solution with temperature range (303- 323)K using a device potentiostat. The experimental results obtained through anode and cathode Tafel curves ( $\beta_a$ ,  $\beta_c$ ), corrosion current density ( $I_{corr}$ ), corrosion potential ( $E_{corr}$ ), and percentage of inhibition efficiency ( $\eta\%$ ) were discussed. The effect of temperature and concentration on efficiency of inhibition were studied, as the inhibition efficiency increased with increasing temperature and inhibitor concentration, and the results showed that the dyes used as inhibitors are effective and good inhibitors for corrosion of carbon steel alloy under the experimental conditions used and with an inhibition efficiency of 94.10% for Luxol Fast Blue and 85.30% for Cresol Red and 83.30% for methyl violet. Were also studied The thermodynamic functions of the corrosion process ( $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ), thermodynamic functions of the activated complex ( $\Delta S^*$ ,  $\Delta H^*$ ,  $\Delta G^*$ ), the adsorption isotherms of the dyes used as inhibitors were found to obey the Langmuir equation, and the thermodynamic functions of the adsorption process ( $\Delta S_{ads}$ ,  $\Delta H_{ads}$ ,  $\Delta G_{ads}$ ).

**Ministry of Higher Education  
And Scientific Research  
University of Karbala  
College of Education for pure Science  
Department of Chemistry**



**Study Of Some Organic Dyes (Cresol Red, Methyl Violet  
Luxol Fast Blue) As Corrosion Inhibitors Of Carbon  
Steel In Sulfuric Acid Solution**

**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**

**Maha Jasim Manshad AL-Marshady**

**(B.Sc. in Chemistry / Karbala University – 2016)**

**Supervisors**

**Professor Dr.**

**Hamieda Edan Salman**