



جامعة كربلاء

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

تحضير وتشخيص دقائق السيلينيوم النانوية المطعمة بالبوليمرات ودراسة
كفاءتها في تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني

رسالة مقدمة إلى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة/ جامعة كربلاء وهي جزء من متطلبات نيل درجة
الماجستير في علوم الكيمياء

كُتبت بواسطة:

علي حسن وداعه الفتلاوي

بإشراف:

أ.د. حميدة عيدان سلمان الفتلاوي

الأشراف الثاني:

أ.د. عاصم علاء عبد الحسين

بِسْمِ الْعَظِيمِ

أَفْرَأُ بِأَسْمِ رَبِّي أَلَّذِي خَلَقَهُ ﴿١﴾ خَلَقَ الْإِنْسَانَ مِنْ عَلَقٍ ﴿٢﴾

أَفْرَأُ وَرَبُّهُ الْأَكْرَمُ ﴿٣﴾ أَلَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ ﴿٤﴾

عَلَّمَ الْإِنْسَانَ مَا لَمْ يَعْلَمْ ﴿٥﴾

صدق الله العلي العظيم

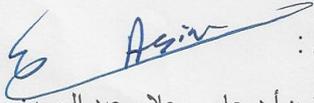
سورة العلق: الآية 1-5

إقرار المشرف

أقر بأن أعداد الرسالة الموسومة :

تحضير وتشخيص دقائق السيلينيوم النانوية المطعمة بالبوليمرات ودراسة كفاءتها في تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني

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

التوقيع : 
المشرف: أ.د.عاصم علاء عبد الحسين

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: / / 2024/

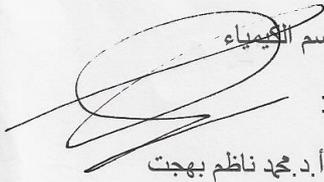
التوقيع : 
المشرف: أ.د.حميدة عيدان سلمان

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: / / 2024/

إقرار رئيس لجنة الدراسات العليا ورئيس القسم

بناءً على التوصيات المقدمة من المشرف أرشح هذه الرسالة للمناقشة.

رئيس قسم الكيمياء
التوقيع : 
الاسم : أ.د.محمد ناظم بهجت

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: / / 2024/

إقرار لجنة المناقشة

نشهد بأننا أعضاء لجنة المناقشة اطلعنا على هذه الرسالة الموسومة
تحضير وتشخيص دقائق السلينيوم النانوية المطعمة بالبوليمرات ودراسة كفاءتها في تثبيط تآكل
الفلوآذ الكربوني

وقد ناقشنا الطالب علي حسن وداعه في محتوياتها وفي ما له علاقة بها ووجدناها جديرة بالقبول لنيل
درجة الماجستير في الكيمياء/كيمياء فيزياوية وبتقدير (امتياز)

رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم: أ.د. محمد ناظم بهجت البياتي
المرتبة العلمية: أستاذ
العنوان: جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة
التاريخ: 2024/ /

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: أ.م.د. علا مهدي عبد علي
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة
التاريخ: 2024/ /

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: أ.م.د. عماد سلام عبود شلاكة
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية الحلة الجامعة
التاريخ: 2024/ /

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

المشرف: أ.د. عاصم علاء عبد الحسين
المرتبة العلمية: أستاذ
العنوان: جامعة بابل/كلية الصيدلة
التاريخ: 2024/ /

التوقيع:

المشرف: أ.د. حميدة عيدان سلمان الفتلاوي
المرتبة العلمية: أستاذ
العنوان: جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة
التاريخ: 2024/ /

مصادقة عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة

التوقيع:

الاسم: أ.د. حميدة عيدان سلمان
المرتبة العلمية: أستاذ
العنوان: جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة
التاريخ: 2024/ 7/14

الوراء

- إلى أمتي وسادتي اصحاب الكساء (عليهم السلام) , (فاطمة وأبيها وبعلمها وبنيتها) اهدي لكم هذا العمل من قلب مؤمن بكم .
- إلى سيدي ومولاي الإمام المنتظر (عجل الله فرجه), هذا العمل يأتي من قلب مؤمن يرتقب ظهوركم بفارغ الصبر, مع أيمان قوي بانكم ستحققون العدل والسلام الحقيقيين في العالم.
- إلى اعظم رمزين للحب والتضحية, والذين كانوا الدعم الاساسي لي في كل مراحل رحلتي التعليمية, هذا العمل تعبير عن امتناني العظيم لكما , أبي وأمي .
- إلى أخوتي وأخواتي الذين يعنون لي الكثير, ويشاركونني كل لحظة من السعادة والحزن , اتمنى إن تصل هذه الرسالة إلى قلوبكم كما وصلت المحبة والتقدير منكم إلى قلبي .
- إلى زوجتي الحبيبة وابنتنا أسينات, بقلب ممتلئ بالحب والامتنان, أهدي لكم نجاحي هذا الذي لكم الدور الكبير فيه.

الباحث علي حسن الفتلاوي

الشكر والاعتراف

الحمد لله حمداً كثيراً طيباً مباركاً , الحمد لله حتى يبلغ الحمد منتهاه, الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات , الحمد لله حمداً لا ينفد أوله ولا ينقطع آخره.

لا يوجد ما هو اجمل من العرفان بالجميل ...

لا يسعني وأنا في المرحلة الاخيرة من رسالتي هذه الا ان أقدم أسمى آيات الشكر والعرفان بالجميل إلى **أ.د. حميدة عيدان سلمان و أ.د. عاصم علاء عبد الحسين**. لتفضلهم باقتراح العنوان وقبول الاشراف على رسالة الماجستير , شكراً لتواضعكم اللامحدود, وإنسانيتمكم الرائعة, شكراً لمنحكم لي وقتكم الثمين , وبحر معلوماتكم وخبراتكم الواسعة , التي أفادنتي كثيراً في حياتي , سواء من حيث المستوى الأخلاقي أو من حيث المستوى التعليمي, شكراً لنصائحكم وعنايتكم طوال فترة الدراسة , جزاكم الله خير الجزاء.

- اتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى اساتذة قسم الكيمياء كافة في كلية التربية للعلوم الصرفة, وخص بالذكر رئيس قسم الكيمياء **أ.د. محمد ناظم بهجت البياتي**.
- الشكر الكبير **لدعوات امي وابي , نصائح اخوتي واخواتي , اهتمام وعناية زوجتي**
- يسعدني ويشرفني ان اقدم الشكر الجزيل **للدكتور علي احمد عبد الرضا والاستاذ كاظم عدنان** لمساعدتي في تنظيم الخلية الكهروكيميائية .
- كما اقدم الشكر الجزيل والامتنان الكبير لأصدقائي, وخص منهم **الاستاذ كرار علي الاسدي, والاستاذ بهاء الغانمي** لتقديمهم الدعم المعنوي والمساندة في كافة احتياجاتي الدراسية .

الباحث علي حسن الفتلاوي

النتائج

تم تحضير جسيمات السيلينيوم النانوية المطعمة بالبولي فينيل الكحول (PVA-SeNPs) وجسيمات السيلينيوم النانوية المطعمة بالكيتوسان (Ch-SeNPs) بطريقة الاختزال الكيميائي باستخدام حامض الأسكوربيك كعامل مختزل. وتم تشخيص الجسيمات النانوية باستخدام فحص XRD، DLS، Zeta Potential، FT-IR، و TEM. الدليل الأول لتكوين جسيمات السيلينيوم النانوية تغير لون المحلول من عديم اللون الى اللون البرتقالي، اظهرت صور المجهر TEM أن جسيمات السيلينيوم النانوية ذات شكلاً كروياً، مع متوسط قطر 42.14 nm، 59.8 nm لكل من (Ch-SeNPs، PVA-SeNPs) على التوالي. فضلاً عن أن XRD اكد الطبيعة غير البلورية للجسيمات النانوية، اظهر فحص FT-IR الاصرة المعدنية Se-Se عند 720 cm^{-1} دلالة على تكوين جسيمات السيلينيوم.

تم استخدام محلول (Ch-SeNPs، PVA-SeNPs) كمثبطات لتآكل الفولاذ الكربوني في $1.0\text{ M H}_2\text{SO}_4$. تمت دراسة تأثير وجود المثبطات في وسط التآكل عن طريق الاستقطاب الجهدى (الدراسات الكهروكيميائية) باستخدام تقنية نافل الاستقرائية وطريقة فقدان الوزن. وصلت كفاءة تثبيط التآكل بنسبة 92.86% في وجود PVA-SeNPs بتركيز 600 ppm و 93.02% في وجود Ch-SeNPs بتركيز 500 ppm عند درجة حرارة 303 k، تشير نتائج الدراسات الكهروكيميائية أن جسيمات السيلينيوم النانوية المطعمة بالكيتوسان (Ch-SeNPs) تعطي كفاءة تثبيط افضل عند تركيز اقل من جسيمات السيلينيوم النانوية المطعمة بالبولي فينيل الكحول (PVA-SeNPs)، وقد وجد إن زيادة التركيز يزيد من كفاءة التثبيط، ودرجة الحرارة تأثير سلبي، إذ وصلت اقل كفاءة تثبيط 65.67%، 62.35% لكل من (Ch-SeNPs، PVA-SeNPs) على التوالي عند تركيز 100 ppm ودرجة حرارة 323 k. تم التأكد من تثبيط عملية التآكل بواسطة دراسة السطح المعدني للعينات المستخدمة باستخدام تقنيات SEM و AFM، والتي اظهرت إن تأثير

الوسط الحامضي على سطح الفولاذ الكربوني انخفض بشكل كبير في وجود (Ch-SeNPs , PVA-SeNPs). تمت دراسة ايزوثيرمات الامتزاز (فرنديلش , لانكماير , تيمكن) للمثبطات المدروسة على السطح المعدني، وقد وجد ان امتزاز لانكماير الاكثر ملائمة مع عملية امتزاز تلقائية من النوع المختلط (امتزاز كيميائي وفيزيائي). كما تم دراسة الدوال الحركية والديناميكية الحرارية لعملية التثبيت .

المحتويات

الصفحة	الموضوع	
V	قائمة المحتويات	
VII	قائمة الجداول	
IX	قائمة الاشكال	
XI	قائمة الرموز والمختصرات	
30-1	الفصل الأول – المقدمة	
الصفحة	الموضوع	التسلسل
1	المقدمة	1.1
3	أنواع التآكل	2.1
4	التآكل العام المنتظم	1.2.1
5	التآكل غير المنتظم (الموضعي)	2.2.1
5	التآكل الكلفاني	1.2.2.1
6	التآكل النقري	2.2.2.1
7	تآكل الاجهاد	3.2.2.1
8	تآكل التعرية (الحث)	4.2.2.1
8	تآكل التصدع	5.2.2.1
9	التآكل الاختياري الانتقائي	6.2.2.1
10	التآكل والصدأ	3.1
11	السيطرة على التآكل	4.1
12	المنشطات	1.4.1
13	المنشطات العضوية	1.1.4.1
15	المنشطات اللاعضوية	2.1.4.1
15	المنشطات الأنودية	3.1.4.1
16	المنشطات الكاثودية	4.1.4.1
17	المنشطات المختلطة (الامتزاجية)	5.1.4.1
17	منحنيات الاستقطاب	5.1
18	قياس سرعة التآكل	6.1
18	الطريقة الكهروكيميائية	1.6.1
20	طريقة فقدان الوزن	2.6.1
20	الطريقة المجهرية	3.6.1
20	الامتزاز	7.1
22	أنواع الامتزاز	1.7.1
22	الامتزاز الكيميائي	1.1.7.1
22	الامتزاز الفيزيائي	2.1.7.1
23	تقنية النانو	8.1
25	استخدام الجسيمات النانوية في تثبيط التآكل	9.1
25	جسيمات السيلينيوم النانوية	10.1

26	البوليمرات المستخدمة في الدراسة	1.10.1
27	مراجعة الادبيات	11.1
30	الهدف من الدراسة	12.1
43-31	الفصل الثاني – الجزء العملي	
31	خطوات الدراسة	1.2
32	المواد الكيميائية المستخدمة	2.2
33	الاجهزة المستخدمة	3.2
33	جهاز الصقل والتنعيم	1.3.2
33	المحرك المغناطيسي	2.3.2
34	الميزان الحساس	3.3.2
34	منظومة قياس التآكل	4.3.2
34	جهاز المجهاد الساكن	1.4.3.2
35	الحمام المائي (المنظم الحراري)	2.4.3.2
36	خلية التآكل	3.4.3.2
36	اقطاب الخلية	1.3.4.3.2
37	القطب العامل	1.1.3.4.3.2
37	القطب المساعد	2.1.3.4.3.2
37	القطب المرجعي (قطب الكالوميل)	3.1.3.4.3.2
38	تحضير عينات الفولاذ الكربوني	4.2
39	اجهزة التشخيص	5.2
40	المجهر الالكتروني النافذ	1.5.2
40	المجهر الالكتروني الماسح	2.5.2
40	مجهر القوة الذرية	3.5.2
40	مطيافية الاشعة تحت الحمراء	4.5.2
40	تشتت الضوء الديناميكي وجهد زيتا	5.5.2
40	حيود الاشعة السينية	6.5.2
40	تحضير المحاليل	6.2
40	تحضير محلول حامض الكبريتيك	1.6.2
40	تحضير محلول كحول البولي فينيل	2.6.2
41	تحضير محلول الكيتوسان	3.6.2
41	تحضير محلول PVA-SeNPs	4.6.2
41	تحضير محلول Ch-SeNPs	5.6.2
42	طريقة العمل النموذجية	7.2
42	القياسات الكهروكيميائية	1.7.2
43	طريقة فقدان الوزن	2.7.2
71-44	الفصل الثالث – النتائج والمناقشة	
44	تحضير وتشخيص Ch-SeNPs , PVA-SeNPs	1.3
44	المجهر الالكتروني النافذ	1.1.3
45	تشتت الضوء الديناميكي	2.1.3
46	تحليل جهد زيتا	3.1.3

47	حيود الاشعة السينية	4.1.3
48	مطيافية الاشعة تحت الحمراء	5.1.3
49	القياسات الكهروكيميائية	2.3
50	تأثير التركيز	1.2.3
50	تأثير درجة الحرارة	2.2.3
55	حساب سرعة التآكل	4.3
57	حركات عملية التآكل	5.3
61	الدينامية الحرارية لعملية التآكل	5.3
63	الدينامية الحرارية لعملية التثبيط (الامتزاز)	6.3
67	فقدان الوزن ودراسة سطح العينات	7.3
67	المجهر الالكتروني الماسح	1.7.3
67	مجهر القوة الذرية	2.7.3
70	الاستنتاجات	8.3
71	التوصيات	9.3
95-72	المصادر	

الجداول والمخططات

الجداول		
الصفحة	الموضوع	تسلسل
الفصل الأول – المقدمة		
22	الفرق بين الامتزاز الفيزيائي والكيميائي	1.1
الفصل الثاني – الجزء العملي		
32	المواد الكيميائية المستخدمة في الدراسة	1.2
39	نسب العناصر المكونة لسبيكة الفولاذ الكربوني	2.2
الفصل الثالث – النتائج والمناقشة		
53	معطيات منحنيات الاستقطاب لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بوجود تراكيز مختلفة من PVA-SeNps في 1.0 M من حامض الكبريتيك H ₂ SO ₄ بمدى حراري (303-323)K.	1.3
54	معطيات منحنيات الاستقطاب لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بوجود تراكيز مختلفة من Ch-SeNps في 1.0 M من حامض الكبريتيك H ₂ SO ₄ بمدى حراري (303-323)K.	2.3
56	قيم معدل سرعة التآكل لسبيكة الفولاذ الكربوني في 1.0M من حامض الكبريتيك بوجود وغياب PVA-SeNPs بتراكيز مختلفة ومدى حراري (303,313,323)k.	3.3

57	يمثل قيم معدل سرعة التآكل لسبيكة الفولاذ الكربوني في 1.0 M من حامض الكبريتيك بوجود وغياب Ch-SeNPs بتراكيز مختلفة ومدى حراري k(303,313,323).	4.3
59	يبين قيم طاقة التنشيط وثابت ارينيوس لتآكل الفولاذ الكربوني في 1M من حامض الكبريتيك بمدى حراري K(323-303) بوجود وغياب المثبطات .Ch-SeNPs,PVA-SeNPs.	5.3
60	يبين قيم الدوال (ΔS^* , ΔG^* , ΔH^*) للمعدن المنشط لتآكل الفولاذ الكربوني في 1M H ₂ SO ₄ بمدى حراري K(303-323) بغيات ووجود تراكيز مختلفة من Ch-SeNPs , PVA-SeNPs.	6.3
62	قيم الدوال الترموديناميكية ($\Delta G, \Delta H, \Delta S$) لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في 1.0M H ₂ SO ₄ ومدى حراري K(303-323) بغياب ووجود المثبطات النانوية .	7.3
64	يبين قيم R ² لايزوثيرمات الامتزاز (Freundlich , Temkin , Langmuir) للمثبطات النانوية عند درجات حرارية مختلفة (303,313,323) كلفن .	8.3
66	الدوال الدينامية الحرارية لامتزاز المثبطات PVA-SeNPs ,Ch-SeNPs على سطح الفولاذ الكربوني في 1.0 M H ₂ SO ₄ بمدى حراري (323-303) كلفن.	9.3

المخططات		
الصفحة	الموضوع	تسلسل
الفصل الأول		
12	أنواع السيطرة على التآكل	1.1
13	تصنيف مثبطات التآكل	2.1
18	منحنى الاستقطاب	3.1
18	طرائق قياس سرعة التآكل	4.1
الفصل الثاني		
31	خطة الدراسة	1.2
36	اقطاب خلية التآكل	2.2

الإشكال

الصفحة	الموضوع	التسلسل
الفصل الأول – المقدمة		
5	التآكل العام	1.1
6	التآكل الكلفاني	2.1
6	التآكل النقري	3.1
7	تآكل التقصف الهيدروجيني	4.1
8	التآكل بين الحبيبات وعبر الحبيبات	5.1
8	تآكل التعرية	6.1
9	تآكل الشقوق	7.1
9	التآكل الاختياري	8.1
11	عملية حدوث صدأ الحديد	9.1
14	تأثير المثبط العضوي (a) بوجود المثبط (b) عدم وجود المثبط	10.1
15	امتزاز المثبطات العضوية على سطح المعدن	11.1
16	الآلية عمل المثبط الأنودي	12.1
16	الآلية عمل المثبط الكاثودي	13.1
17	كيفية امتزاز المثبطات المختلطة على سطح المعدن	14.1
19	منحنى الاستقطاب الأنودي والكاثودي (طريقة نافل)	15.1
21	الامتزاز احادي الجزيئة	16.1
21	الامتزاز متعدد الطبقات	17.1
24	آليات بناء المواد النانوية	18.1
26	التركيب الكيميائي للبولي فينيل الكحول (PVA)	19.1
26	التركيب الكيميائي للبوليمر الخطي الكيتوسان.	20.1
الفصل الثاني – الجزء العملي		
33	جهاز الصقل والتنعيم	1.2
34	منظومة خلية التآكل	2.2
35	جهاز المجهاد الساكن	3.2
35	المنظم الحراري	4.2
36	مكونات خلية التآكل	5.2
37	القطب العامل	6.2
37	القطب المساعد	7.2
38	قطب الكالوميل القياسي	8.2
39	A ابعاد عينة الفولاذ B العينة قبل الصقل C العينة بعد الصقل	9.2
41	الآلية تكوين المثبط النانوي PVA-SeNPs	10.2
42	الآلية تكوين المثبط النانوي Ch-SeNPs	11.2

الفصل الثالث – النتائج والمناقشة		
44	صور مجهرية TEM للمثبطات النانوية	1.3
45	توزيع حجم الجسيمات النانوية Ch-SeNPs(B) PVA-SeNPs(A)	2.3
45	تحليل DLS للمثبطات النانوية	3.3
46	تحليل Zeta potential للمثبطات النانوية	4.3
46	جسيمات السيلينيوم النانوية مع وبدون المثبطات	5.3
47	تحليل حيود الاشعة السينية (XRD) للمثبطات النانوية	6.3
49-48	طيف FT-IR للمثبطات النانوية	7.3
51	منحنيات الاستقطاب لتآكل الفولاذ الكربوني بدون ومع تراكيز مختلفة من PVA-SeNPs وتوضيح 3D لتباين كفاءة التثبيط عند تراكيز مختلفة من المثبط في 1M H ₂ SO ₄ على نطاق درجة الحرارة K(303-323)	8.3
52	منحنيات الاستقطاب لتآكل الفولاذ الكربوني بدون ومع تراكيز مختلفة من Ch-SeNPs وتوضيح 3D لتباين كفاءة التثبيط عند تراكيز مختلفة من المثبط في 1M H ₂ SO ₄ على نطاق درجة الحرارة K(303-323).	9.3
58	علاقة أرينيوس لتآكل الفولاذ الكربوني في 1M H ₂ SO ₄ على مدى درجة حرارة K(303-323) وتراكيز مختلفة من PVA-SeNPs (A) , Ch-SeNPs(B).	10.3
59	العلاقة الخطية بين Log I _{corr} /T مقابل 1/T لتآكل الفولاذ الكربوني في 1M H ₂ SO ₄ في مدى حراري K(303-323) دون ووجود تراكيز مختلفة من PVA-SeNPs (A) , Ch-SeNPs(B).	11.3
61	العلاقة بين $\frac{\Delta G}{T}$ مقابل $\frac{1}{T}$ لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في 1.0M H ₂ SO ₄ ومدى حراري K(303-323) بغياب ووجود تراكيز مختلفة من PVA-SeNPs(A) Ch-SeNPs(B).	12.3
65	ايزوثيرم لإنجمير (A) PVA-SeNPs (B) Ch-SeNPs على سطح الفولاذ الكربوني عند درجات حرارة مختلفة k(303,313,323).	13.3
65	العلاقة بين Log K _{ads} مقابل 1/T Ch-(B) PVA-SeNPs (A) للمثبطات النانوية في 1.0 M H ₂ SO ₄ بمدى حراري (303-323) كلفن.	14.3
68	الصور المجهرية SEM لسطح عينات الفولاذ الكربوني (A) العينة الاصلية (B) العينة المتأكلة (C) العينة المثبطة PVA-SeNPs (D) Ch-SeNPs.	15.3

69	الصور المجهرية AFM لسطح عينات الفولاذ الكربوني (A) العينة الاصلية (B) العينة المتآكلة (C) العينة المثبطة PVA-SeNPs (D) Ch-SeNPs.	16.3
----	--	------

الرموز والمختصرات

الرمز	الوصف
M	فلز
E_{corr}	جهد التآكل
I_{corr}	كثافة تيار التآكل
I	التيار المسلط
E	الجهد المسلط
β_a, β_c	ميل تافل الأنودي والكاثودي
η_c, η_a	فوق الجهد الأنودي والكاثودي
SEM	المجهر الالكتروني الماسح
TEM	المجهر الالكتروني النافذ
AFM	مجهر القوة الذرية
ΔG	التغير في طاقة كبس الحرة
ΔS	التغير في الإنتروبي
ΔH	التغير في الإنتالبي
T	درجة الحرارة
SeNPs	جسيمات السيلينيوم النانوية
PVA-SeNPs	جسيمات السيلينيوم النانوية المستقرة بالبولي فينيل الكحول
Ch-SeNPs	جسيمات السيلينيوم النانوية المستقرة بالكيتوسان
PVA	بولي فينيل الكحول
β	بيتا
OCP	جهد الدائرة المفتوحة
ppm	جزء من المليون
PMAA/AgNPs	جسيمات الفضة النانوية المغطاة بحامض بولي ميثا أكرليك
Ch- AgNPs	جسيمات الفضة النانوية المطعمة بالكيتوسان
M-NPs /PVP	جسيمات المغنتيت النانوية المستقرة بالبولي فينيل بيروليدون

PTGM	Poly Terphthalic acid-co Glycerol-G-Maleic
Cur-AgNp	جسيمات الفضة النانوية المستقرة بالكرميين
WE	القطب العامل
AE	القطب المساعد
RE	القطب المرجعي
FT-IR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء
DLS	تشتت الضوء الديناميكي
XRD	حيود الأشعة السينية
HOAC	حامض الخليك
DW	الماء المقطر
$\eta_p \%$	النسبة المئوية لكفاءة التنشيط بالطريقة الكهروكيميائية
I_{inh}	كثافة تيار التآكل بوجود المثبط .
$\eta_w \%$	النسبة المئوية لكفاءة التنشيط بالطريقة فقدان الوزن
$\Delta W_{corr}, \Delta W_{inh}$	التغير في وزن العينة في غياب وجود المثبطات
θ	التغطية السطحية
C.R	معدل سرعة التآكل
E_a	طاقة التنشيط
A	ثابت ارينيوس
R	الثابت العام للغازات
ΔG^*	التغير في طاقة كبس للتنشيط
ΔH^*	التغير في إنثالبي التنشيط
ΔS^*	التغير في إنتروبي التنشيط
N	عدد افوكادرو
h	ثابت بلانك
E_{cell}	جهد الخلية
F	ثابت فاراداي
n	ثابت فرنديش
C_{inh}	تركيز المثبط
B	ثابت تيمكن
A_T	ثابت توازن الربط
K_{ads}	ثابت الامتزاز

R^2	معامل الارتباط الخطي
ΔG_{ads}	طاقة كبس للامتزاز
ΔH_{ads}	التغير في إنثالبي الامتزاز
ΔS_{ads}	التغير في إنتروبي الامتزاز

القصة الأولى

الفرقة

Introduction

1- المقدمة

Introduction

التآكل (corrosion) ظاهرة موجودة بكثرة في حياتنا اليومية كالطبقات والترسبات ذات اللون الاصفر على المناطق النحاسية, وظهور طبقات على نوافذ وابواب المنازل التي تصنع من الحديد^[1]. فضلاً عن العديد من الأمثلة مثل صدأ هياكل السيارات, والصفائح والمقاطع الفولاذية والأنابيب الفولاذية في التربة و تآكل أجزاء معدنية عديدة تتعرض إلى أوساط صناعية مثل الحوامض والقواعد والمياه المالحة وغيرها^[2].

تعد المعادن الحديدية (Ferrous metals) من اكثر المواد الصناعية استعمالاً في الهندسة الصناعية, وتمثل حوالي 90% من اجمالي وزن الآلات الصناعية الأخرى , لذلك تحتل مركزاً مهماً في الصناعة يميزها عن غيرها من المواد المعدنية الأخرى^[3].

إن التآكل مفهوم عام وله الكثير من التعاريف التي يعرف بها منها :

- ظاهرة تهشم المعادن وفقدانها خصائصها سواء كانت هذه الخصائص كيميائية أو فيزيائية بسبب الوسط الخارجي المعادي (The Environment) مثل الأوكسجين والرطوبة^[4].
- هو ضرر المعادن أو السبائك (Metals and Alloys) نتيجة الظروف البيئية والكيميائية والكهروكيميائية^[5].
- هو الضرر غير المرغوب فيه الذي يصيب المعادن والسبائك الفلزية عند تفاعلها مع المحيط مثل الضرر الذي يسببه محلول الحامض عند ملامسته لسطح المعدن^[6].
- أو كما يعرفه فيرميليا (Vermilia) هو عملية نزع أو إزالة ذرات أو جزيئات من سطح مادة صلبة مثل الفلز أو السبيكة^[7].
- هو عبارة عن مجموعة من العمليات الكهروكيميائية والثرموديناميكية والحركية التي تتمثل بانتقال الكترولونات ضمن دوائر قصيرة مكونه خلية كهروكيميائية مغلقة^[8].
- هو عملية اكسدة (oxidation) المعادن الفلزية وتحولها للأيونات نتيجة تكوين خلايا كهروكيميائية (Electrochemical Cell)^[9].
- هو ميل الفلزات والسبائك (Metals and Alloys) للعودة لتكوين المركبات أو الخامات التي وجد فيها اصلاً في الطبيعة^[10].
- هو تفاعل غير انعكاسي للمادة مع الوسط المحيط بها و الذي يستلزم نقص أو انحلال المادة^[11].

حيث تقدر تكاليف التآكل في الدول ذات الصناعات المتقدمة بين (3-5%) من الدخل الوطني, وتزداد هذه النسبة في الدول المتقدمة ودول العالم الثالث. يعتبر التآكل من الظواهر التي تعطل التقدم الصناعي لذلك يسمى بسرطان الصناعة [12-14].

إن الأهمية الاقتصادية لمكافحة التآكل ضرورية جداً إذ إن العالم يتغير كثيراً حينما لا يكون هناك تآكل للمعادن [15]. فمثلا السيارات والعربات والسفن وخطوط الأنابيب والهياكل المعدنية الأخرى , سوف لن تحتاج إلى طلاء، كما إن الصلب المقاوم وسبائك النيكل الباهظة الثمن سوف لا نحتاج إليها، ومعظم المصانع والادوات سوف تكون من الصلب الكربوني المقاوم أو حديد. ولكن لم يكن ذلك ممكناً، فالتآكل يصل إلى جميع المعادن الموجودة داخل المنزل أو خارجه، مثل الطرق، وفي البحر، وكذلك موجود في المصانع، وحتى في سفن الفضاء [16].

أهمية دراسة التآكل في الصناعة وتأثيرها تتضمن المجالات الأساسية الآتية [17]:

أ - تخفيض التكلفة : (Cost reduction)

ويشمل التقليل من استعمال أو فقدان المواد نتيجة التآكل ومن امثلتها الخزانات، والآلات، ومعظم المواد والهياكل المعدنية.

ب - سلامة التشغيل: (Operation safety)

وذلك بالمحافظة على الأرواح البشرية والممتلكات العامة من الانهيارات المفاجئة, مثل الغلايات ، وخزانات الغاز خوفاً من التسرب ، والهياكل المحتوية المواد المشعة، والطائرات، والمواد المتحركة في الآلات .

ج - المحافظة على الثروات المعدنية: (Preserving mineral wealth)

إن هذه الثروات محدودة في العالم، واهدارها يتضمن إهداراً عاماً للطاقة زيادة على المادة نفسها [18, 19]. أما الخسائر أو الأضرار الناتجة عن التآكل فيمكن تقسيمها إلى قسمين رئيسيين :

1 - التكاليف المباشرة: (Direct costs)

والتي تشمل على تبديل قطع الغيار والقطع المتآكلة مثل أنابيب الغلايات , والمكثفات وأسقف البناء وغيرها من القطع ، الطلاء الدائم لمنع الصدأ والمحافظة على المظهر اللائق كما في السيارات والآلات , وأيضا من التكاليف المباشرة الأجهزة الخاصة بحماية المعادن مثل الحماية المهبطية (الكاثودية), واستعمال السبائك المكلفة (غالية الثمن).

2 – التكاليف غير المباشرة: (Indirect costs)

إن التكاليف غير المباشرة أكبر وأعظم من التكاليف المباشرة، إذ إنه من الصعوبة تقديرها أو معرفتها، تؤدي إلى تعطيل الإنتاج مثل انسداد احد الأنابيب في مصانع أنابيب الغلايات بسبب في توقف المصنع بأكمله , وفقدان المنتجات فعند حدوث انهيار في أنابيب المصنع تؤدي إلى فقدان معظم المنتجات والمواد المستعملة كالزيوت و كذلك المشتقات النفطية , إضافة انخفاض مستوى الكفاءة إذ تقل كفاءة المعدات بسبب تواجد الصدأ المتراكم والمواد العالقة على سطوحها فتقل توصيلية المعادن للحرارة وينخفض معدل الضخ في الأنابيب, وتلوث المنتجات, والافراط في التصميم , كلها اضرار غير مباشرة ناتجة عن التآكل [18, 20].

الفولاذ الكربوني (Carbon steel) هو عبارة عن سبيكة معدنية تتكون بشكل أساسي من عنصرين هما الحديد والكربون، وهناك عناصر أخرى تتواجد بنسب قليلة، ويعتمد الفولاذ الكربوني على محتوى الكربون الموجود في تركيبه. يعد من السبائك المهمة المستخدمة في العديد من المجالات الصناعية، كصناعة اجزاء وسائل النقل البحرية كالسفن والبرية كالسيارات والطائرات وكذلك في الجسور والسكك الحديدية , وعلى الرغم من الصفات الميكانيكية الجيدة للفولاذ الكربوني، والكلفة الاقتصادية القليلة (رخص الثمن) مقارنةً بالأنواع الأخرى، وعلى الرغم من إن وجود الإضافات السببكية التي تزيد مقاومة الفولاذ للتآكل، إلا إنه يبقى اكثر المواد عرضة للتآكل في بعض الأوساط , أن شدة هذا التآكل تظهر بشكل خاص في الأوساط الحامضية (Acid media) المستخدمة في عمليات التنظيف الحامضي والمعالجة السطحية للمعادن عند الإنتاج، وازالة الترسبات وفي المبادلات الحرارية. في مثل هذه الحالات، يعد استخدام مثبطات التآكل (corrosion inhibitors) العملية الأكثر فعالية لحماية المعادن من التآكل [21-23].

Types of corrosion

2.1-أنواع التآكل

إن للتآكل أنواعاً واشكالاً وتصانيف متعددة تبعاً لمسبباته ومواقع الضرر المحدثة في المعدن (مظهره الخارجي) والبيئة المسببة, وعلى هذا الاساس يمكن تصنيفه إلى التآكل الجاف (Dry corrosion) الذي يحدث عند غياب السوائل والمحاليل. والتآكل الرطب (wet corrosion) الذي يحدث بوجود السوائل والمحاليل مثل الحديد المتآكل بوجود الماء أو الحوامض [24].

كما يمكن تصنيفه (تبعاً لدرجات الحرارة) حيث يصنف إلى التآكل الذي يحدث بدرجات الحرارة العالية (High Temperatures) التي تقدر بحدود K (373 - 1273) والتآكل الذي يمكن أن يحدث بدرجات الحرارة المنخفضة (Low Temperatures) بحدود K (298 – 353) وكذلك يصنف التآكل (حسب ميكانيكية حدوث التآكل) إلى [25] [26].

التآكل الكيميائي (Chemical corrosion) يحدث عند التفاعل بصورة مباشرة بين المعدن والمحيط المسبب للتآكل ومن امثلته :

تأثير الحوامض على الخرسانة (CaCO_3) وجعلها مادة مذابة :



والتآكل الكهروكيميائي (Electrochemical corrosion) يحدث عند تسليط جهد كهربائي على سطح الفلز أو السبيكة , إن التآكل ذو الطبيعة الكهروكيميائية هو التآكل الأكثر انتشاراً و خطورة للمعادن، وفيه يتم تهشم سطح الفلز بتأثير التيارات الكهربائية (Electric Currents) التي تتكون عند وجود إلكترودين يفصلان بين منطقتين في المعدن , منطقة القطب الكهربائي الأنود (Anode) , و منطقة القطب الكهربائي الكاثود (Cathode) [28,27].

لكي نحصل على تفاعل كهروكيميائي يجب إن يتوفر ما يلي:

1 – قطب أنود (Anodic Electrode) تحدث عنده عملية الأكسدة (فقدان الإلكترونات من سطح الفلز) وتحول الفلز إلى ايون , وتحرر بعض الغازات كغاز الأوكسجين.
كما في الامثلة :



2 – قطب الكاثود (Cathode Electrode) تحدث عنده عملية الاختزال (اكتساب الإلكترونات) وتتحول الأيونات إلى ذرات وتحرر بعض الغازات كالهيدروجين .
كما في الامثلة :



3- محلول الكتروليتي (Electrolyte) يعمل على نقل الايونات بين الأنود والكاثود لإتمام التفاعل الكهروكيميائي .

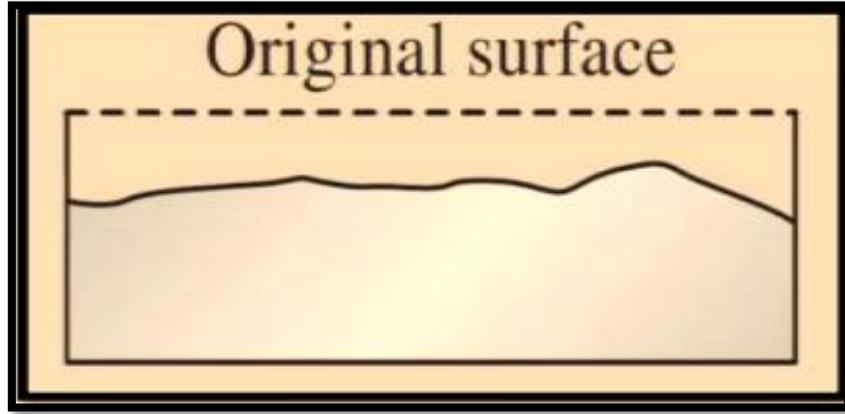
كما يمكن تقسيم التآكل (حسب المظهر الخارجي) إلى [25,24]:

General corrosion :

1.2.1: التآكل العام (المتجانس):

هو التآكل الذي يسبب ضرر أو تهشم لجميع اجزاء سطح المعدن أو السبيكة , وهو الاكثر شيوعاً وانتشاراً , يكون محيط التآكل اما غاز مثل(الهواء , CO_2 , SO_2) كتعرض أسقف المباني المصنوعة من الحديد

إلى العوامل الجوية، أو سائل مثل (الحوامض , الماء) , كذوبان الفولاذ الكربوني في محلول مخفف من حامض الهيدروكلوريك (HCl) . كذلك تآكل صفيحة الخارصين في حامض الكبريتيك المخفف (H_2SO_4)، يمكن التقليل من هذا النوع من التآكل بالاختيار المناسب للمعدن أو زيادة سمكه، أو استخدام الطلاء (coating) كالدهان والزيوت لعزل المعدن عن الوسط المحيط ، استخدام معدن يساعد على تكوين اكاسيد لتقليل من حدوث التفاعل[29].



الشكل (1-1) التآكل العام[29].

Localized Corrosion

2.2.1- التآكل غير المنتظم (الموضعي):

التآكل الذي يصيب مواقع (مواضع) معينة في المعدن إذ يصيب أجزاء معينة من المعدن بشكل أكبر من أجزاء أخرى وله العديد من الأشكال :

Galvanic corrosion

1. 2.2.1- التآكل الكلفاني:

يعرف أيضاً بتآكل التلامس الثنائي ويتكون هذا النوع من التآكل عند تماس فلزين مختلفين في النشاط الكيميائي (اختلاف جهود الاختزال) في السلسلة الكهروكيميائية إذ تتكون خلية كهروكيميائية (كلفانية) (galvanic cell) مكونه من[25] :

- **قطب أنود (Anode):** متمثل بالمعدن الذي يعاني التآكل وهو الفلز الذي يمتلك جهد الاختزال الأقل في السلسلة الكهروكيميائية.
- **قطب الكاثود (Cathode):** الفلز الآخر الذي يمتلك جهد الاختزال الأعلى.

ومن الأمثلة عليه تآكل المعادن المطلية عند حدوث خدش في سطح المعدن كالصلب المطلية بمادة القصدير. أن التصميم المناسب و استخدام العوازل التي تعمل على منع تماس المعدنين يساعد على الحد من تآكل هذا النوع [30, 31].

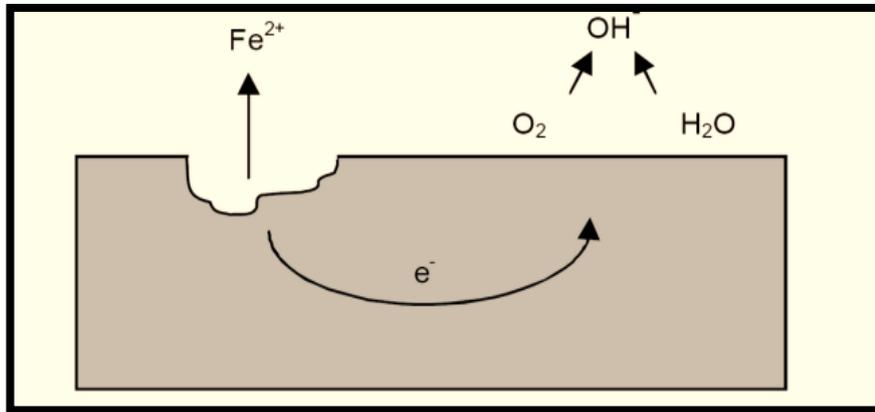


الشكل (1-2) التآكل الكلفاني [29].

Pitting Corrosion

2.2.2.1- التآكل النقري

هو نوع من التآكل الموضعي الذي يسبب بحدوث نقر أو ثقب في المعدن أو السبيكة، يمتاز بخطورته إذ أن النقر التي يسببها قد تكون صغيرة أو مغطاة بنواتج التآكل لذلك يصعب تحديده، له القدرة على اختراق سطح المعدن عموديا من الأعلى إلى الأسفل وينشط بشكل كبير في المحاليل التي تحتوي على أيونات الكلوريد (Cl^-)، كتعرض الفولاذ المقاوم لمحلول من كلوريد الحامض [32].



الشكل (1-3) التآكل النقري [33].

يمكن التقليل من هذا النوع من التآكل باستخدام المعدن المناسب حيث إن المعادن الأكثر عرضة للتآكل النقري هي المعادن المستعملة في المنشأة الصناعية كالنيكل (Ni) والنحاس (Cu) والالمنيوم (Al) والتيتانيوم (Ti) عند وجودها في وسط يحتوي على أيونات الهالوجين، في حين أن وجود معادن مثل الموليبدنيوم (Mo) والزركونيوم (Zr) والتنجستن (W) يمكن أن تساعد على منع بدء التآكل النقري، كما أن تنظيف سطح المعدن وخلوه من الترسبات يساعد على عدم ظهور الخلايا الموضعية وتستخدم

منظفات قلوية ، والعناية بسطح الفلز لمنع الخدوش والحزوز ،كذلك تستخدم المعالجات الحرارية لمجانسة الجزيئات في المعدن [34].

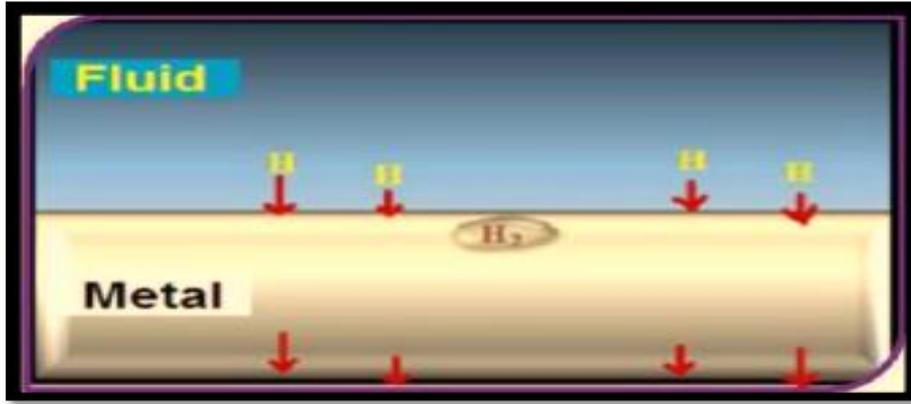
Stress Corrosion

3. 2.2.1- تآكل الاجهاد:

هو تآكل موضعي ينتج عنه شقوق للمعدن أو السبيكة تتوسع وتزداد بوجود ضغط (اجهاد) مسلط عليه وهو عملية تشقق بطيئة لمعدن موجود تحت تأثير اجهادات سواء أكانت تلك الاجهادات داخلية أم خارجية [35].

يمكن أن يأخذ هذا النوع من التآكل أشكالاً معينة [36]:

أ - حسب ميكانيكية حدوثه : ويسمى بتآكل التقصف الهيدروجيني (Hydrogen Embrittlement Corrosion) عندما يكون فيه تفاعل الكاثود (المهبط) هو عبارة عن تصاعد غاز الهيدروجين (H_2) بدلا من اختزال غاز الأوكسجين (O_2) في قاع النقرة بسبب صعوبة وصول الأوكسجين لقاع النقرة .

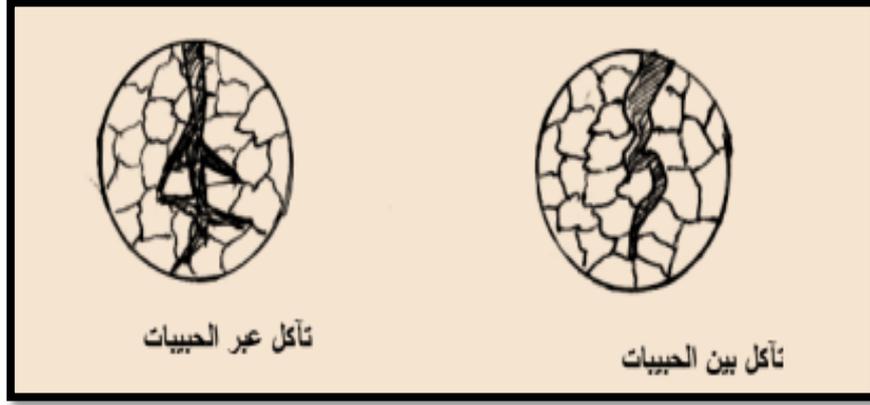


الشكل (1-4) تآكل التقصف الهيدروجيني [37].

ب - حسب مظاهر التشقق:

هناك نوعان أحدهما يحدث بين الحبيبات وبتجاه واحد ويسمى بالتآكل بين الحبيبات (Intergranular corrosion) كما في التآكل الذي يحدث في النحاس الأصفر .

اما النوع الثاني فيكون فيه التشقق باتجاهات متعددة وهو ما يسمى بالتآكل عبر الحبيبات (Corrosion across the granules) كما في سبائك الالمنيوم ، وقد يحدث النوعان في سبيكة واحدة اعتماداً على هيكل المعدن والبيئة المحيطة به [38].



الشكل (1-5) التآكل بين الحبيبات وعبر الحبيبات [39].

Erosion Corrosion

4. 2.2.1- تآكل التعرية (الحث) :

هو التآكل الناتج من الحركة النسبية (الميكانيكية) بين المعدن أو السبيكة والوسط المحيط به، وينتج عنها تكون ثقوب (وأخاديد)، ويظهر كثيراً في الظروف المتواجدها سرعات وجريان عاليين، كما في المضخات والأنابيب وبالأخص الانحناءات، كذلك الفولاذ المقاوم للصدأ كما في المبادلات الحرارية [40]-

[42]



الشكل (1-6) التآكل بالحث (التعرية) [43].

Crevice Corrosion

5. 2.2.1- تآكل التصدع

هو تآكل موضعي ناتج من اختلاف تراكيز المحلول الذي يحدث فيه التآكل (الأوكسجين المذاب) على سطح المعدن، أن لهذا النوع العديد من التسميات منها تآكل الشقوق أو تآكل الترسبات أو التآكل الصدعي (تآكل كرفز) [44,45].

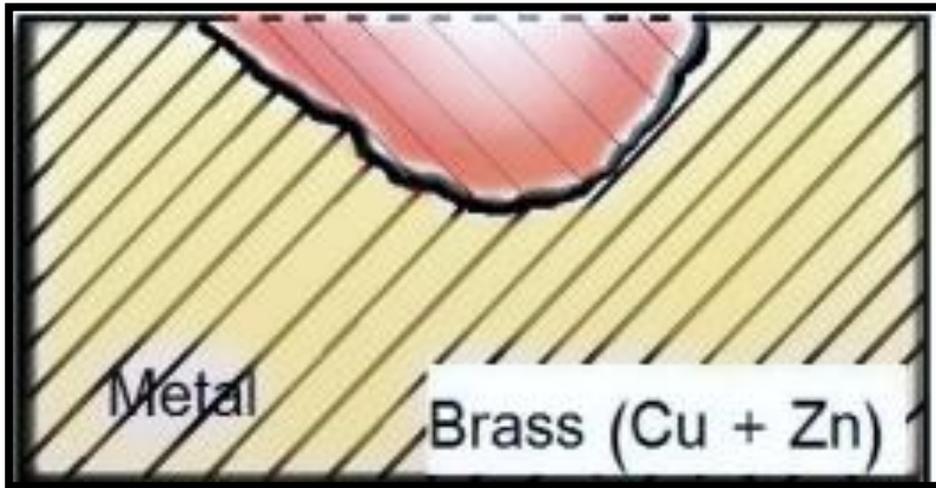


الشكل (1-7) التآكل التصدع [29].

Selective corrosion

6.2.2.1- التآكل الاختياري (الانتقائي)

هو التآكل الذي يحدث لمعدن معينين في سبيكة اعتماداً على نشاطه الكيميائي (جهد الاختزال الأقل) حيث يتم انتقاء (إزالة) المعدن بالانحلال الكهروكيميائي، إن انحلال (ذوبان) الخارصين من أحد سبائك النحاس الأصفر (Brass) من الأمثلة الجيدة عن هذا النوع من التآكل الشكل (1-8)، حيث يتم فيه إزالة الخارصين (جهد الاختزال الأقل) والمتمثل بقطب الأنود) من السبيكة وبقاء النحاس (جهد الاختزال الأعلى المتمثل بقطب الكاثود)، حيث يمكن ملاحظة ذلك بواسطة اللون الأحمر للمنطقة المعرضة للتآكل [45].



الشكل (1-8) التآكل الانتقائي [46].

Corrosion and Rust

3.1- التآكل والصدأ

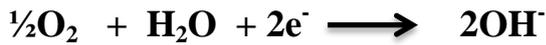
يخط الكثيرون بين المصطلحين (التآكل والصدأ)، إلا أن هناك فرقاً بينهما، التآكل هو مفهوم عام ويشمل جميع المواد وعادة المعادن أو السبائك التي تتدهور أو تتحلل أو تفقد خصائصها سواء أكانت هذه الخصائص الكيميائية أم الفيزيائية عند تفاعلها مع الوسط المحيط، يتيح لنا هذا النهج أيضاً التحدث عن تآكل المواد غير المعدنية مثل البوليمرات، والسيراميك، والزجاج. في حين أن مصطلح الصدأ يشير إلى التآكل لمعدن معين ويحدث بشكل خاص لمعدن الحديد والسبائك الحديدية، أي أنه يمكن القول أن المعادن غير المحتوية على الحديد تتآكل في حين إن الحديد أو سبائكه تصدأ [49-47].

يعرف الصدأ بأنه طبقة بنية (محمرة) اللون من أكسيد الحديد (III) المائي $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ ، حيث يتكون عند تفاعل الحديد (Iron) مع الهواء الجوي الرطب (الأوكسجين وبخار الماء) أي أن وجود الماء والأوكسجين ضروري ليحدث الصدأ إذ يمكن التحكم في عملية صدأ الحديد بواسطة منع وصول الماء والهواء إليه بواسطة تغطية الحديد، إن عملية الصدأ يمكن توضيحها بالمعادلات الاتية [51, 50]:

أولاً: تحدث عملية اكسدة الحديد (تحرر الإلكترونات):



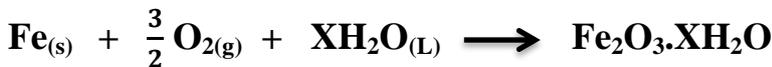
ثانياً: تنتقل الإلكترونات المتحررة من سطح الحديد بواسطة ذراته إلى الأوكسجين المذاب في الماء ليختزل الأوكسجين كالآتي:

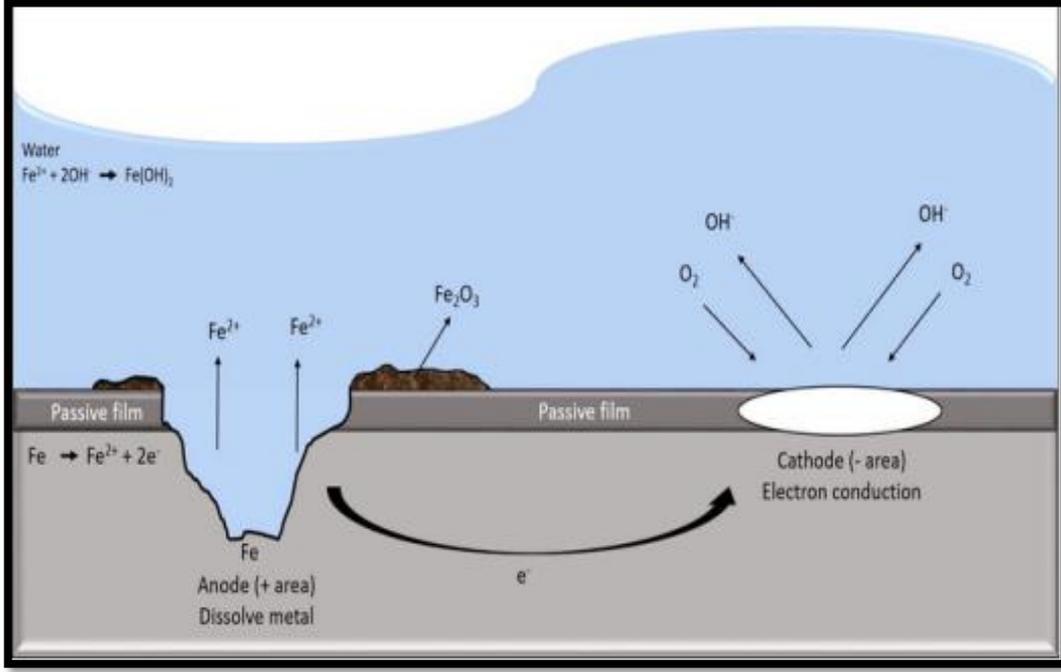


ثالثاً: تتحد أيونات الحديد (II) مع أيونات الهيدروكسيد وتكون طبقة من هيدروكسيد الحديد (II) $Fe(OH)_2$ وهي طبقة هشة (رقيقة).



رابعاً: بوجود وفرة من الأوكسجين والماء تتأكسد طبقة هيدروكسيد الحديد الثنائي إلى أوكسيد الحديد الثلاثي (الصدأ) (طبقة بنية محمرة).



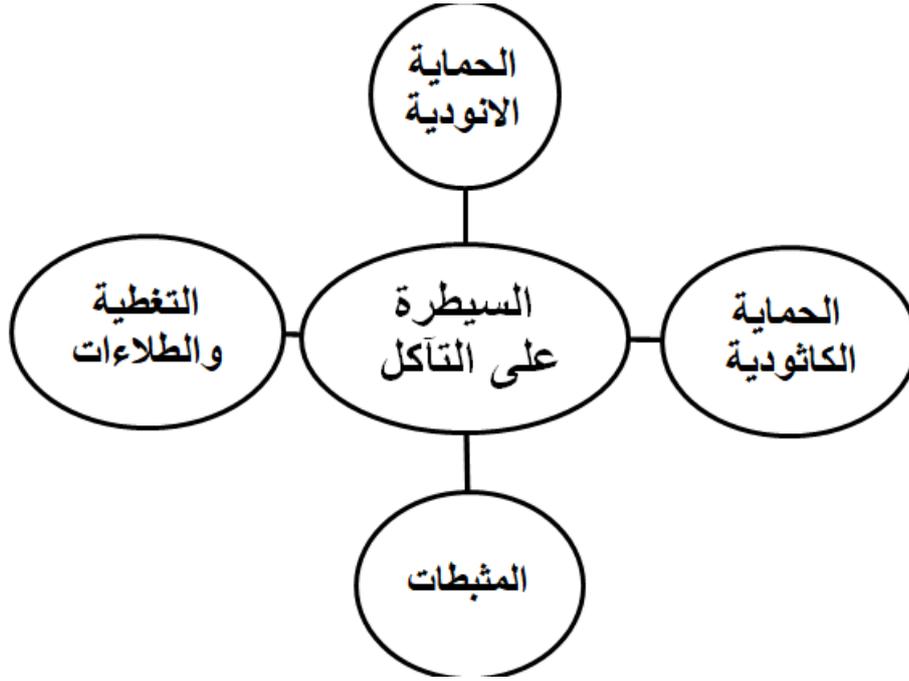


الشكل (1-9) عملية حدوث صدأ الحديد [52, 53].

Corrosion control

4.1- السيطرة على التآكل [54]:

توجد العديد من التقنيات والطرق للحد من ظاهرة التآكل منها: اختيار المعدن (السبيكة) الجيد المقاوم للظروف البيئية كالرصاص (Pb) والنيكل (Ni)، فضلاً عن أن تصميم المعدن يلعب دوراً مهماً في مقاومة التآكل كتجنب التقارب (التلامس) بين المعادن المختلفة بصورة مباشرة، كما إن التحكم في الوسط المحيط يمكن بواسطته التقليل من التآكل بواسطة السيطرة على تراكيز أيونات الهيدروجين (H^+) والتقليل من الأملاح والأوكسجين وكذلك الرطوبة. من التقنيات المستخدمة للسيطرة على التآكل هي استخدام الحماية الأنودية (استخدام معادن تعمل كقطب انود تربط مع المعدن المراد حفظه لمنع تآكله) والحماية الكاثودية (تحويل المعدن المراد حمايته من قطب انود الى كاثود عن طريق استعمال مصدر خارجي للتيار الكهربائي) واستخدام الطلاءات (التغليف) والمثبطات حيث تعتبر الأخيرة من أهم الطرق المستخدمة بكثرة لحماية المعادن وتستخدم لإزالة الترسبات والمكونة طبقة عازلة غير ذاتية فوق سطح المعدن، تعمل المثبطات على إنشاء طبقة واقية على السطح الأنودي أو حاجز لمنع مرور التيار الكهربائي على السطح الكاثودي [55].

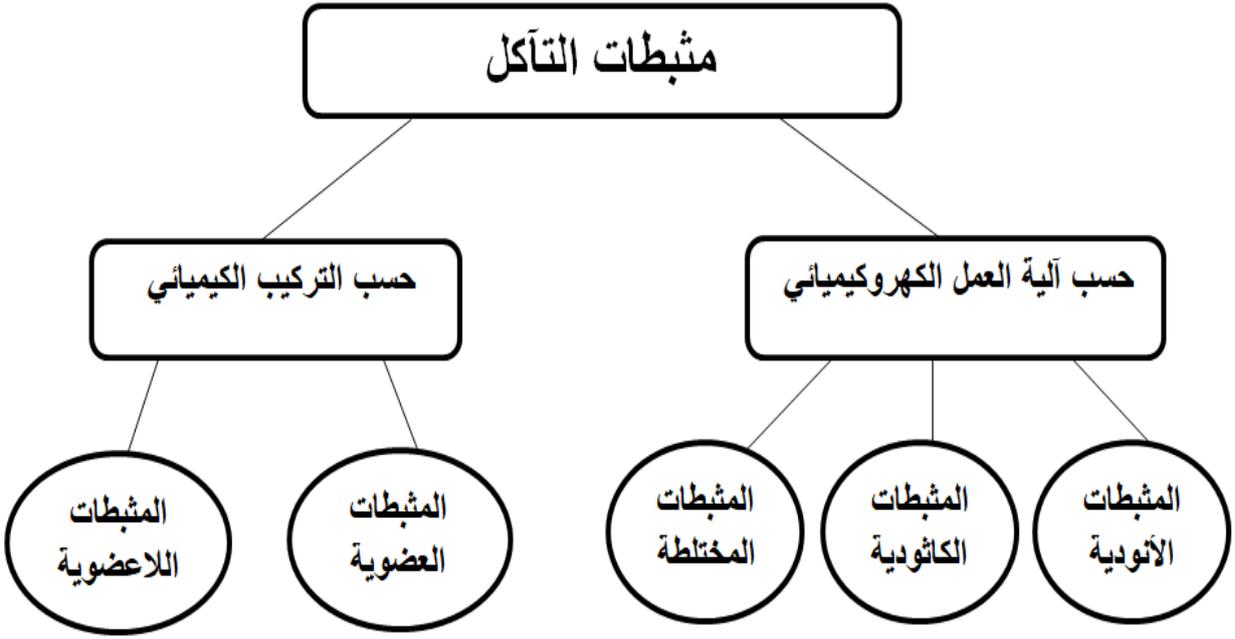


المخطط (1-1) أنواع السيطرة على التآكل^[56].

Inhibitors

1.4.1-المتبثات

تُعرف المواد الكيميائية التي تضاف بكميات ضئيلة جدًا على وسط التآكل، والتي تساعد على الحد من التآكل دون إن يكون لها تأثير كبير على البيئة، باسم مثبثات التآكل^[57, 58]. وهي من أكثر الطرق الفعالة في السيطرة على التآكل، إذ تعمل على اعتراض تدفق الشحنات (إلكترون أو أيون) المسببة للتآكل، أن المبدأ الذي تعمل به هذه المواد هو الامتزاز (Adsorption)، لها القابلية على الامتزاز على سطح المعادن^[59]. تسمى المثبثات التي تعمل على منع تفاعل نصف الاكسدة (الأنود) بالمثبثات الأنودية (Inhibition anodic) وعادة ما تكون أملاح غير عضوية مثل الكرومات والفسفات والكربونات، فضلاً عن المركبات العضوية المحتوية على النتروجين والكبريت. في حين تسمى المثبثات التي تعمل على منع التفاعل الكاثودي بالمثبثات الكاثودية (Inhibitors cathodic) هي عبارة عن أملاح معدنية مثل أملاح النيكل والخاصين^[60]. من المميزات التي يجب مراعاتها في اختيار المثبط هي عدم السمية أي أنه صديق للبيئة، ومتوفر بتكلفة مناسبة، فضلاً عن قابليته على الذوبان^[61]. تصنف المثبثات المستخدمة للحد من التآكل حسب المخطط (1-2) :

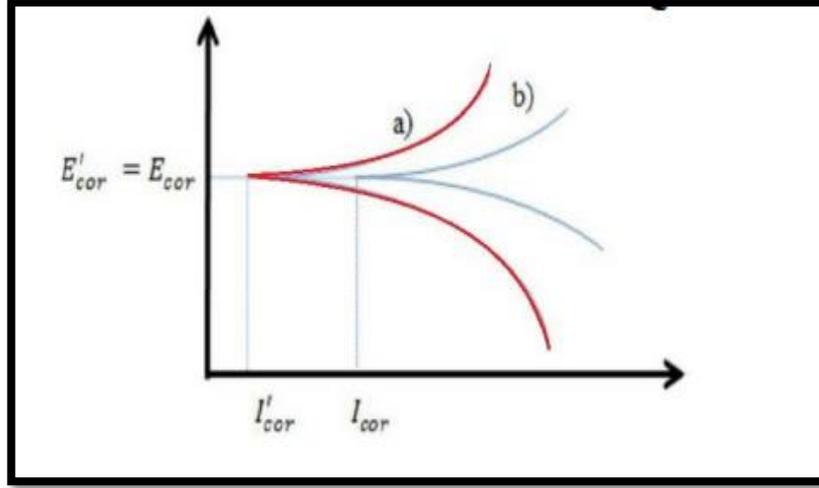


المخطط (1-2) تصنيف مثبطات التآكل [64-62].

Organic Inhibitors

1.1.4.1-المثبطات العضوية

إن المثبطات العضوية تمتاز بفعاليتها الجيدة إذ تعمل على الامتزاز على سطح المعدن المعرض للتآكل وتكوين طبقة وقائية تعرف بكرهها للماء (hydrophobic) لذلك تعمل كحاجز لمنع الاتصال المباشر بين المعدن ووسط التآكل [68-65]. لها القدرة على إيقاف التفاعل الأنودي أو الكاثودي أو كليهما معا, تعتبر المركبات العضوية المحتوية على ذرات كيميائية غير متجانسة كالنتروجين (N) والفسفور (P) والأوكسجين (O) والكبريت (S) (سواء كانت في الحلقة أو كسلسلة جانبية) والمركبات العضوية التي تحتوي على أوامر مزدوجة (π إلكترونات) ومجموعات قطبية مثل مجموعة الهيدروكسيل (OH-) أو مجموعة الامين ($-NH_2$) ومجموعة النايتر ($-NO_2$) ومجموعة الثيول (SH-) فضلاً عن الحلقات الأروماتية , تمتاز بفعاليتها وكفاءتها العالية في التثبيط [71-69]. الشكل (1- 10) يوضح منحني الاستقطاب (السلوك الكهروكيميائي) للمعدن المتآكل بوجود المثبط العضوي ذو السلوك المختلط الامتزازي (الأنودي والكاثودي) .



الشكل(1-10) تأثير المثبط العضوي (a) بوجود المثبط (b) عدم وجود المثبط [72].

تعتمد كفاءة التثبيط للمثبطات العضوية على عدة عوامل مهمة منها [58, 73, 74]:

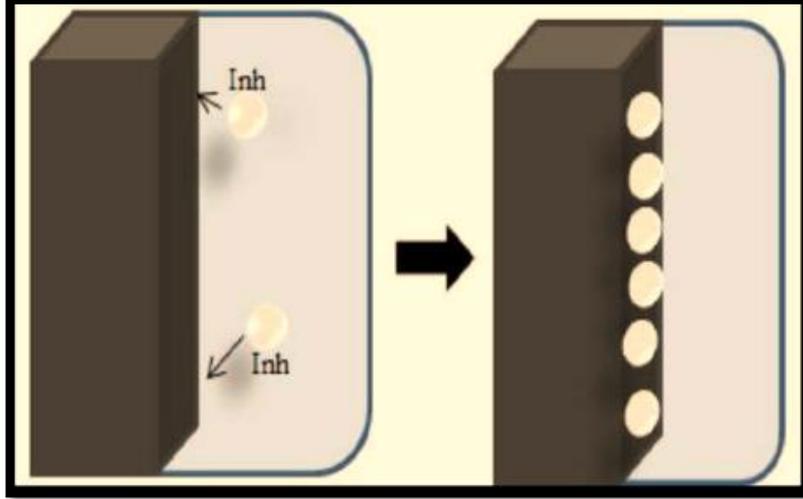
عوامل خاصة بالمثبط مثل :

- التركيب الكيميائي وحجم المثبط .
- قدرته على الارتباط بصورة جيدة بسطح المعدن .
- أروماتية المثبط .
- تعاقب السلاسل الكربونية فيه .
- فعالية المجموع التي يحتويها ونوع الذرات وعددها .

عوامل خاصة بالوسط المحيط والمعدن مثل ..

- نوعية وطبيعة المحلول الالكتروليتي المسبب للتآكل (حامضي أو قاعدي أو متعادل).
- طبيعة المعدن والشحنات الموجودة على السطح .

الشكل (1-11) يوضح كيفية امتزاز المثبطات العضوية على سطح المعدن لحمايته من التآكل .



الشكل (1-11) امتزاز المثبطات العضوية على سطح المعدن.

Inorganic Inhibitors

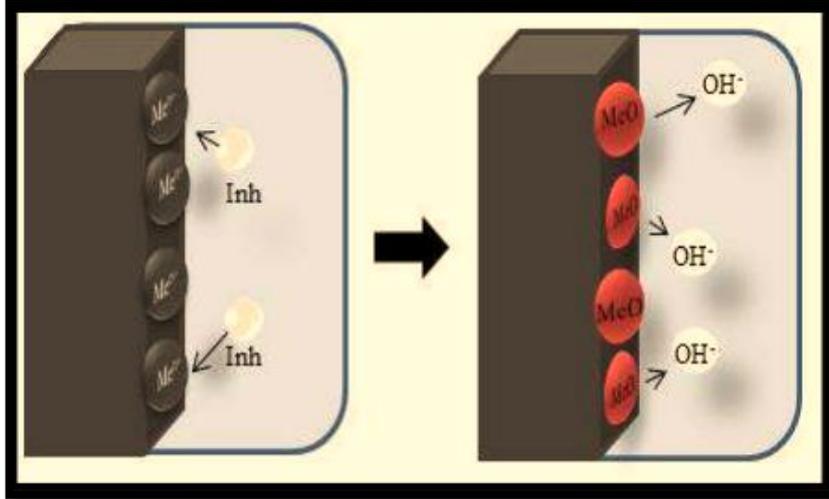
2.1.4.1- المثبطات اللاعضوية

هي مركبات لا عضوية تحتوي على بعض الايونات الموجبة ثنائية التكافؤ كالنيكل (Ni^{2+}) (II) والخاصين (Zn^{2+}) والكالسيوم (Ca^{2+}) وثلاثية التكافؤ كالزيموث (Bi^{3+}) والانتيمون (Sb^{3+}). وايونات سالبة، NO_2^- ، SiO_3^{2-} ، PO_4^{3-} النتريتات، السليكات، الفوسفات على التوالي، تعمل الايونات الموجبة أو السالبة للمثبطات على التقليل من معدل التآكل عن طريق خفض الشحنات الكهربائية، فضلاً عن تقليل الجهد الزائد عند تفاعل حذف (ازالة) استقطاب الكاثود الرئيسي [77-75].

Anodic Inhibitors

3.1.4.1- المثبطات الأنودية

تستخدم المثبطات الأنودية لإيقاف نصف تفاعل الأكسدة (التفاعل الأنودي) حيث تمتاز بمقدرتها على تكوين طبقة لها القدرة على وقاية سطح المعدن المعرض للتآكل بواسطة تفاعلها مع ما ينتج من التآكل (نواتج التآكل) ونتيجة لتماسك الطبقة الواقية المتكونة وعدم تأثرها بالمحيط (غير قابلة للذوبان) تعمل على تقليل تفاعل التآكل [78]. يجب استخدام تراكيز بكميات مناسبة (تراكيز عالية) من المثبطات الأنودية وذلك لتغطية سطح المعدن بالكامل ومنع وجود أسطح غير مغطاة لأنها تكون أكثر عرضة للتآكل الموضعي فبذلك يكون وجود المثبط اسوء من عدم وجوده، الشكل التالي (1-12) الموضح كيفية حدوث تفاعل ايونات الهيدروكسيد (OH^-) مع ايونات الفلز (M^+) الموجودة على الموقع الأنودي لينتج طبقة من الهيدروكسيدات الفلزية غير القابلة للذوبان تعمل هذه الطبقة على عدم وصول الأوكسجين المتوفر في الجو إلى المعدن [79, 80].

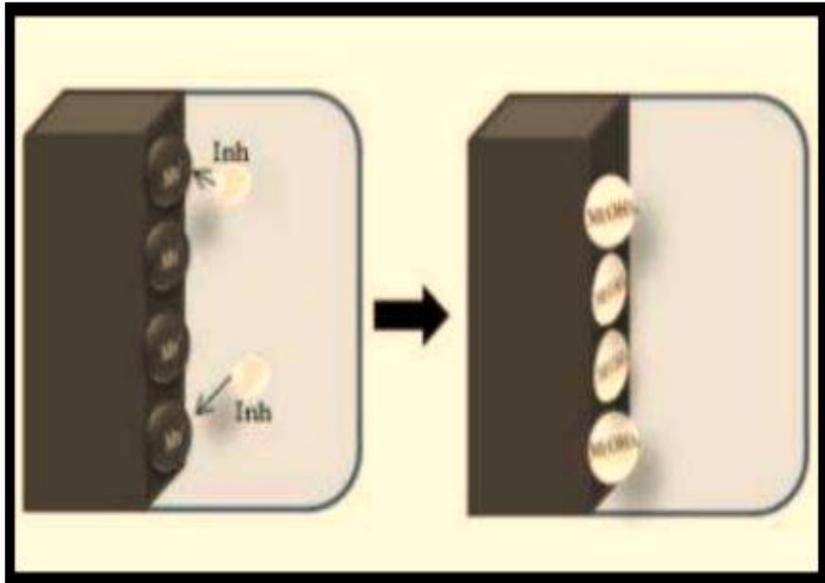


الشكل (1-12) آلية عمل المثبط الأنودي.

Cathodic Inhibitors

4.1.4.1- المثبطات الكاثودية

تستخدم المثبطات الكاثودية لإيقاف نصف تفاعل الاختزال (التفاعل الكاثودي) [81]. تكون هذه المثبطات أكثر أماناً من المثبطات الأنودية بسبب قدرتها على تكوين حواجز غير دائبة على سطوح المعادن المعرضة للتآكل وتغطي السطح وتمنع التلامس بين المعدن والوسط المعادي مما يقلل من التآكل وإن كان مغموراً بصورة كلية لذلك يكون المثبط الكاثودي مستقل عن استخدام التراكيز بكميات معينة [79].

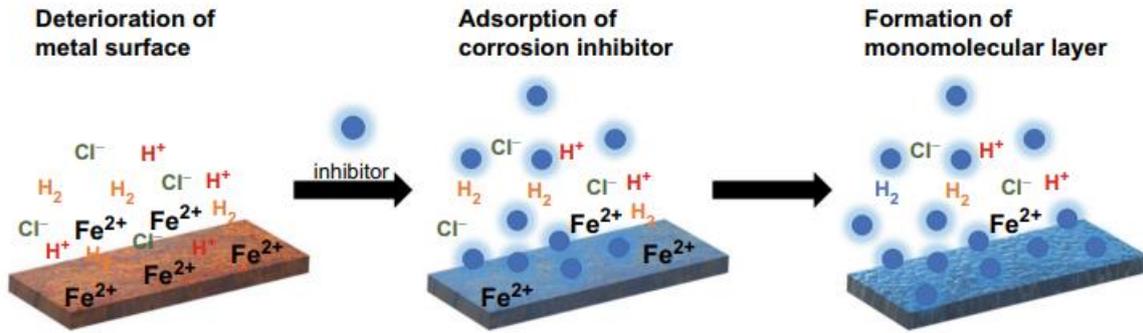


الشكل (1-13) آلية عمل المثبطات الكاثودية.

Mixed Inhibitors

5.1.4.1- المثبطات المختلطة (الامتزازية) :

تمتاز بقدرتها على إيقاف نصف تفاعلات الخلية الكهروكيميائية (الأنودية والكاثودية) عن طريق عملية الامتزاز ويكون الامتزاز على ثلاثة أشكال (امتزاز فيزيائي, امتزاز كيميائي, امتزاز مختلط) [82]. إن عملية الامتزاز تغطي سطح الفلز بالكامل (المواقع الأنودية والكاثودية) الشكل (1-14) , لذلك تفضل هذه المثبطات عن غيرها. إن الصفات التركيبية وحجم المثبط وطبيعة الوسط المسبب للتآكل فضلاً عن الطبيعة الكيميائية أو الفيزيائية للمعدن المراد تغطيته (حمايته) كلها من العوامل التي تعتمد عليها فعالية المثبطات المختلطة [83].



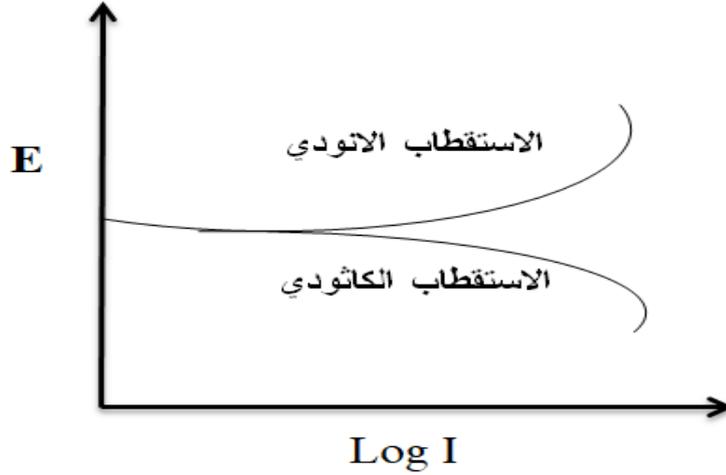
الشكل (1-14) كيفية امتزاز المثبطات المختلطة على سطح المعدن [17].

Polarization Curves

5.1- منحنيات الاستقطاب

إن قياس منحنى الاستقطاب له أهمية كبيرة وتطبيقات واسعة وتكمن أهميتها في السماح بدراسة سلوك حركيات التفاعل والآليات التي يتم فيها تفاعل التآكل . يتمثل منحنى الاستقطاب (Polarization Curves) بالعلاقة البيانية بين الجهد المسلط (E) والدالة اللوغاريتمية لكثافة التيار (التيار مقسوم على المساحة) (Log I). يتم الحصول على منحنى الاستقطاب عن طريق دراسة السلوك الناتج من التآكل الحاصل في معدن أو سبيكة بوجود وسط معين (الكتروليت مناسب) بواسطة جهاز يسمى (مقياس الجهد الساكن). يتكون هذا المنحنى من :

- **منحنى الاستقطاب الأنودي:** القسم العلوي من المنحنى ويمثل العلاقة بين جهد القطب العامل (working electrode) وكثافة التيار المار في القطب عند سلوك القطب العامل كقطب أنود .
- **منحنى الاستقطاب الكاثودي:** القسم السفلي من المنحنى ويمثل العلاقة بين الجهد المسلط على القطب العامل مع كثافة التيار المار في القطب عند سلوك القطب العامل كقطب كاثود [84,85].

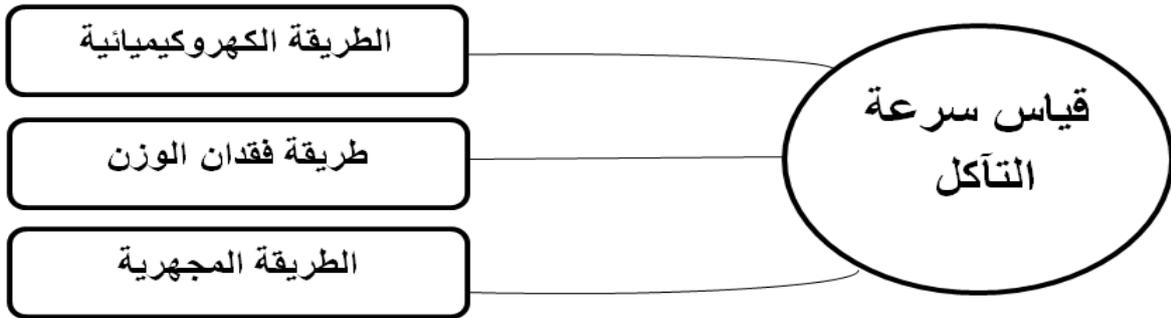


المخطط (1-3) منحني الاستقطاب

Measurement of Corrosion Rates

6.1-قياس سرعة التآكل

تستخدم طرائق عديدة لقياس سرعة التآكل منها (الطريقة الكهروكيميائية , طريقة فقدان الوزن , الطريقة المجهرية) المخطط (1-4). تستعمل الطريقة الكهروكيميائية لحساب معدل التآكل للمعادن عن طريق منحني الاستقطاب والتي تعد من الطرائق المهمة وذات دقة جيدة مقارنة مع الطرائق الأخرى , فهي تستخدم لإيجاد جهد التآكل E_{corr} وكثافة تيار التآكل I_{corr} , كما يمكن بواسطتها معرفة ثوابت الامتزاز والثوابت الحركية وكذلك الثوابت الحرارية التي تمكننا من معرفة كفاءة المثبط المستخدم وميكانيكية التثبيط [88-86].

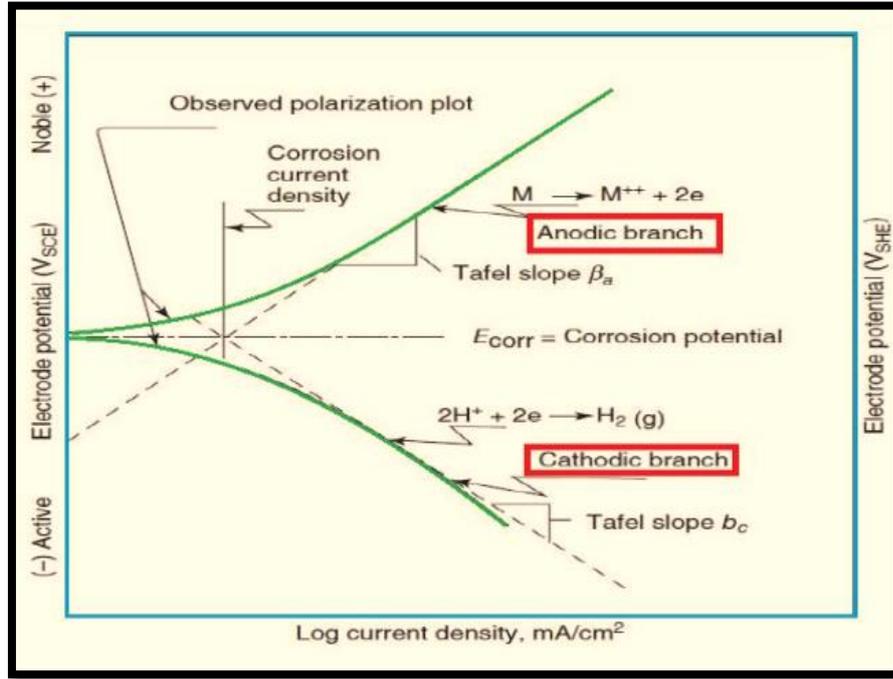


المخطط (1-4) طرائق قياس سرعة التآكل.

1.6.1- الطريقة الكهروكيميائية (طريقة تافل الاستقرائية): Electrochemical method

في عام 1905 استطاع العالم جوليس تافل من ايجاد علاقة بيانية تربط بين الجهد المسلط ولوغاريتم كثافة التيار (التيار مقسوم على المساحة) المتبادل لكل من تفاعلي التآكل الأنودي والكاثودي باستخدام منحني الاستقطاب (Polarization Curves) [89]. كما في الشكل (1-15) الذي يوضح منحني

الاستقطاب بطريقة تافل ويستخدم مديات واسعة من جهد الدائرة المفتوحة (Open Circuit Potential).



الشكل (1-15) منحنى الاستقطاب الأنودي والكاثودي (طريقة تافل)^[90].

التعبير الرياضي لمعادلة تافل هو كالآتي^[91] :

$$I = I_{corr} \left[\exp\left(\frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_a}\right) - \exp\left(-\frac{2.303(E - E_{corr})}{\beta_c}\right) \right] \dots\dots(1.1)$$

حيث إن ..

I : التيار المسلط , I_{corr} تيار التآكل , E الجهد المسلط , E_{corr} جهد التآكل. β_a ميل تافل الأنودي , β_c ميل تافل الكاثودي . يتم حساب تيار التآكل بواسطة الاستقطاب (الأنودي والكاثودي) وتغير قيم جهود الاستقطاب باستخدام معادلة تافل المعدلة^[92, 93] :

$$\eta_a = \beta_a \log\left(\frac{i_a}{i_{corr}}\right) \dots\dots\dots(1.2)$$

$$\eta_c = -\beta_c \log\left(\frac{i_c}{i_{corr}}\right) \dots\dots\dots(1.3)$$

η_c , η_a : يمثلان فوق الجهد الأنودي والكاثودي على التوالي .

Method Of Losing Weight

2.6.1- طريقة فقدان الوزن :

هي طريقة تقليدية وبسيطة وتعد من الطرائق الاساسية والتي تستعمل بشكل واسع في حساب معدل التآكل للمعادن أو السبائك (التآكل العام) التي يمكن ملاحظة تغير الوزن فيها (تغير محسوس بالوزن), حيث تعتمد هذه الطريقة في حساب مقدار الفرق بين السبيكة أو المعدن الذي يحدث فيه التآكل قبل تعرضه للوسط أو البيئة المسببة للتآكل وبعد تآكل المعدن, نسبة إلى كثافة المعدن واجمالي مساحة المعدن والفترة الزمنية المعرض فيها المعدن للبيئة المعادية[94,95].

Microscopic Method

3.6.1- الطريقة المجهرية

تعتمد هذه الطريقة على الاجهزة والتقنيات البصرية الحديثة المعروفة بتقنيات التصوير السطحي للمادة (surface morphology) من اجل التنبؤ في التآكل الحاصل للمعادن , تقوم هذه التقنيات بتصوير السطح وإعطاء معلومات عنه وعن خشونته ومن أهم هذه التقنيات[96]:

- مجاهر تستخدم الضوء كمصدر للطاقة مثل المجهر الضوئي (Optical Microscope).
- مجاهر تستخدم الالكترتون كمصدر للطاقة مثل (SEM) , (TEM) .
- SEM : المجهر الالكتروني الماسح Scanning Electron Microscope .
- TEM : المجهر الالكتروني النافذ Transmission electron microscope .
- مجاهر تستخدم المجس (Probe) مثل (AFM) , (STM) .
- AFM : مجهر القوة الذرية Atomic force microscope .
- STM : مجهر المسح النفقي scanning tunneling microscope .

Adsorption

7.1- الامتزاز

تعرف الظاهرة التي تتجمع فيها الجزيئات أو الذرات أو الأيونات من مادة على سطح مادة أخرى بالامتزاز, تسمى المادة التي تتراكم على السطح بالمادة الممتزة (Adsorbate) بينما السطح الذي تتواجد فيه هذه المادة سواء كان صلباً أو سائلاً بالسطح الماز (Adsorbent)[97,98].

إن وجود قوى غير مشبعة إلكترونيا مع جزيئات السطح يسبب ظاهرة الامتزاز التي تعمل على تشبع هذه القوى, لذلك تعد عملية الامتزاز عملية تلقائية (Spontaneous) نتيجة نقصان الطاقة الحرة (ΔG) وكذلك

تؤدي عملية الامتزاز إلى انخفاض في العشوائية (ΔS) (التحول من اللانظام إلى الانتظام) بسبب ارتباط الجزيئات الحرة للمادة الممتزة على سطح المادة المازة وبالتالي نقصان في الإنثالبي (ΔH) اعتماداً على معادلة كبس (1.4) .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots\dots\dots(1.4)$$

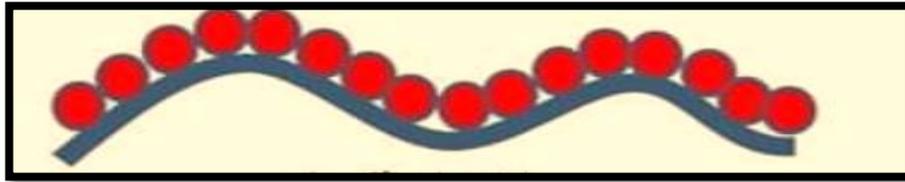
مما يفسر على أن أغلب عمليات الامتزاز هي عمليات باعثة للحرارة (Exothermic process) أي إن طاقة المتفاعلات تكون أعلى من طاقة النواتج [100,99].

تتأثر عملية الامتزاز بعدة عوامل منها [102,101].

الطبيعة الكيميائية والفيزيائية للمادة المازة والسطح الماز, درجة الحرارة (Temperature), الدالة الحامضية (pH), المذيب المستعمل (Solvent Effect), الشدة الأيونية (Ionic Strength), زمن الاتزان (Equilibrium Time) و كمية المادة الممتزة (The Concentration of the Adsorbate).

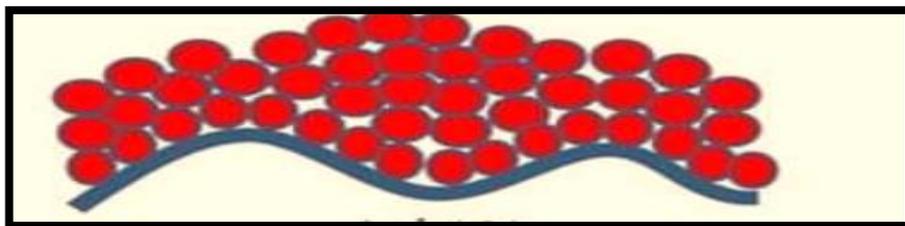
يظهر الامتزاز بشكلين وفقاً لسمك الطبقة المتكونة وهما [104,103].

- امتزاز أحادي الجزيئية (Monomolecular Adsorption): تتكون فيه طبقة واحدة من المادة الممتزة فوق السطح الماز نتيجة تكوين روابط كيميائية قوية.



الشكل (1-16) الامتزاز احادي الجزيئية

- امتزاز متعدد الجزيئات (Multimolecular): يكون سمك الطبقة كبير مقارنة مع النوع الأول بسبب تكوين أكثر من طبقة على السطح الماز وعادة ما يكون نتيجة تكوين روابط فيزيائية ضعيفة (Vander Waals Forces).



الشكل (1-17) الامتزاز متعدد الطبقات

Types of Adsorption

1.7.1- أنواع الامتزاز

يقسم الامتزاز إلى نوعين رئيسيين اعتماداً على الروابط المكونة له [105] :

1.1.7.1- الامتزاز الكيميائي (Chemical Adsorption).

2.1.7.1 – الامتزاز الفيزيائي (Physical Adsorption).

يمكن ملاحظة الفروقات التالية بين نوعي الامتزاز حسب الجدول (1- 1) [101, 106, 107].

الجدول (1-1) الفرق بين الامتزاز الكيميائي والامتزاز الفيزيائي

الامتزاز الفيزيائي	الامتزاز الكيميائي
1- القوى الرابطة هي قوى فيزيائية ضعيفة (قوى فاندرفالز).	1- القوى الرابطة قوى كيميائية قوية (أيونية, تساهمية).
2- لا يحتاج إلى ظروف خاصة .	2 - يحتاج إلى ظروف خاصة لحدوث الامتزاز كالسطح الملائم (السطح الماز) .
3 - يكون طبقات متعددة واحدة فوق الأخرى مما يعني إنه امتزاز متعدد الجزيئات .	3 - يكون طبقة واحدة على السطح مما يعني إنه امتزاز احادي الجزيئة.
4 – لا يحتاج إلى درجات حرارة عالية ويحدث في الدرجات الحرارية المنخفضة .	4 – يحتاج لحدوثه درجات حرارة عالية .
5- يحرر طاقة قليلة تقدر حوالي $(20-40) \text{ KJ.mol}^{-1}$	5 – يحرر طاقة كبيرة تقدر حوالي $(40-400) \text{ KJ.mol}^{-1}$.
6 – لا يحتاج إلى طاقة تنشيط .	6 – يحتاج إلى حد ادنى من الطاقة اللازمة لحدوثه (طاقة تنشيط) .
7 – يتأثر الامتزاز بتغير الضغط حيث وجد إن زيادة الضغط تؤدي إلى زيادة الامتزاز .	7 – لا يتأثر الامتزاز بتغير الضغط .

8.1 – تقنية النانو

Nano Technology

يمكن تعريف تقنية النانو بانها الطريقة أو الآلية التي يتم فيها فصل أو ربط (اعادة ترتيب) مواد بواسطة معالجة ذرة أو جزيئة واحدة وهو علم يهتم بدراسة المواد الصغيرة جدا [108]. نتيجة للتطور العلمي والتكنولوجي اصبحت تقنية النانو تقنية حقيقية وتستخدم في العديد من المجالات كالطب والهندسة والزراعة والتكنولوجيا والابحاث العلمية كالدراسات البيولوجية والكيميائية والفيزيائية [109]. تهتم تقنية النانو بدراسة المادة النانوية والتي يكون حجمها يتراوح بين 1-100 nm , أن المصطلح (نانو) جاء من كلمة يونانية قديمة بمعنى القزم (dwarf) اي صغيرا جدا [110]. وحدة قياس النانومتر تعادل 10^{-9} متر أو 10^{-6} ملي متر [111]. تمتاز الجسيمات النانوية بخصائص مميزة وفريدة كالمساحة السطحية الكبيرة , الفعالية العالية , الحماية العالية للمعادن من التآكل [112, 113]. تختلف المركبات النانوية عن المركبات التقليدية في الخواص بسبب النسبة العالية للسطح إلى الحجم أو نسبة العرض إلى الارتفاع الكبيرة بشكل خاص, من العوامل المؤثرة على خصائص المركبات النانوية(البصرية والتركيبية) شكل وحجم النظام، العناصر التي تشكل المركب [114].

يمكن تقسيم المواد النانوية الى اربعة انواع اعتمادا على ابعادها [115]:

- صفرية الابعاد (0D)(Zero-dimensional): تكون جميع ابعادها الثلاث ضمن المستوى النانوي مثل النقاط الكمومية والدقائق النانوية.
- احادية الأبعاد (1D)(One-dimensional): تحتوي بُعد واحد ليس ضمن المستوى النانوي مثل الأنابيب النانوية، والألياف النانوية، والأسلاك النانوية.
- ثنائية الأبعاد (2D)(Two-dimensional):تحتوي على بُعدين ليس ضمن المستوى النانوي مثل الأغشية النانوية، والطبقات النانوية.
- ثلاثية الابعاد (3D)(Three-dimensional): جميع ابعادها ليس ضمن المستوى النانوي ولكنها تحتوي على بنية بلورية نانوية او تتضمن وجود ميزات ضمن المستوى النانوي .

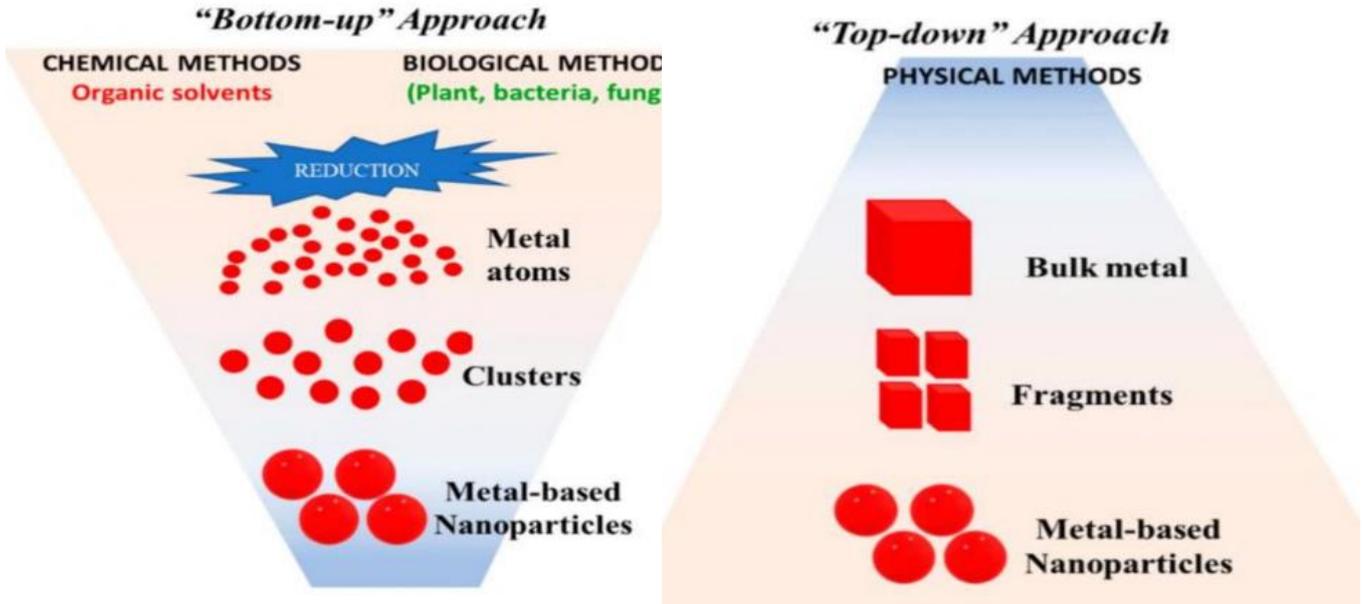
يتم الحصول على المواد النانوية بطريقتين هما :

الطريقة الأولى: من الاسفل إلى الأعلى Bottom up

تتضمن هذه الطريقة التجمع الذاتي للذرات أو الجزيئات لحين الوصول للمستوى النانوي (التراكيب النانوية) ,وهي طريقة جيدة نتيجة السيطرة على الحجم النانوي وقلة النواتج الثانوية غير المرغوبة [116]

[117]

الطريقة الثانية: من الأعلى إلى الأسفل **Top-down** تتضمن هذه الطريقة تجزئة أو تفتيت المواد الكبيرة (Bulk) إلى قطع صغيرة , وذلك باستخدام آليات كيميائية أو فيزيائية كالطحن والسحق للوصول إلى المقياس النانوي ,وهي طريقة مكلفة نسبيا [118,119].



الشكل (1-18) آليات بناء المواد النانوية^[120].

إن استعمال المسارين السابقين في تحضير المركبات النانوية يتضمن ثلاث طرائق رئيسية^[121]:

1 – الطريقة الكيميائية (Chemical Method): تستخدم المواد الكيميائية في بناء المركبات النانوية وتمتاز بصناعة كميات كبيرة من المادة النانوية وتستخدم لتوليد هذه المواد تقنيات بسيطة وتشمل طرائق الغرويات (Colloids) والسائل الهلامي (Sol-gel) والشرائح (Atomic layer deposition)^[122].

الاختزال الكيميائي هي طريقة شائعة وفعالة لتحضير المواد النانوية , خصوصا الجسيمات النانوية المعدنية. تعتمد هذه الطريقة على اختزال ايونات المعادن في محلول لتحويلها الى ذرات معدنية التي بدورها تتجمع وتشكل الجسيمات النانوية باستخدام عوامل اختزال كيميائية.

2 – الطريقة الفيزيائية (Physical Method): تستخدم طرائق فيزيائية معقدة ومكلفة أحيانا لبناء المركب النانوي مثل الطحن والسحق واستخدام آليات أو تقنيات فيزيائية مثل الموجات الصوتية أو موجات المايكرويف والليزر^[123].

3 – الطريقة الحيوية (بيولوجية) (Biomethod): تسمى بالطريقة الخضراء الصديقة للبيئة وتستخدم لإنتاج الجسيم النانوي مستخلصات نباتية وحيوانية كالتحالب والبكتريا والفطريات وقشور بعض النباتات, تمتاز هذه الطريقة بكلفة أقل وأكثر أماناً مقارنة مع الطريقتين السابقتين [124, 125].

9.1- استخدام الجسيمات النانوية في تثبيط تآكل المعادن [126, 127]:

نظراً للخصائص الفريدة التي تمتلكها المواد النانوية، فإن لها العديد من التطبيقات، بما في ذلك التحكم في التآكل. وتتميز المواد النانوية بانها مثبتات جيدة للتآكل , لان نقصان حجم الجسيمات يزيد من مساحة السطح، وبالتالي يزيد عدد المراكز النشطة، يؤدي هذا في النهاية إلى الامتزاز الفعال لمثبتات النانو على الأسطح المعدنية المتآكلة، لذلك يتم استخدام الجسيمات النانوية بشكل فعال للتحكم في التآكل [127]. استخدام المثبتات العضوية وغير العضوية في الصناعة يعد ساما للبيئة والإنسان، فضلاً عن إنها باهظة الثمن لذلك تستخدم بشكل محدود، في الفترات الاخيرة اهتم العلماء والباحثون كثيراً في كيفية تصنيع مركبات نانوية خضراء غير سامة وصديقة للبيئة [128] [129]. تعتبر المواد النانوية بديلاً ناجحاً لتثبيط التآكل. تتميز المواد النانوية بخصائص تثبيط أعلى، إذ تعمل الجسيمات النانوية على ايقاف تفاعلات السطح وتتحكم في معدل التآكل عن طريق حجب المواقع النشطة على سطح المعدن. كما إنها توفر الصلابة والاستقامة والمتانة والصفات البصرية والثبات الحراري [130].

10.1- جسيمات السيلينيوم النانوية Selenium nanoparticles (SeNPs)

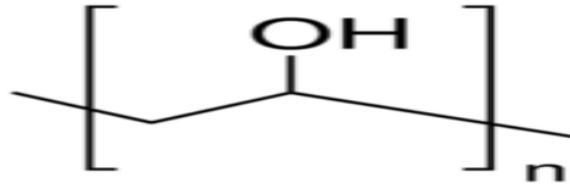
السيلينيوم (Se) عنصر اساسي في الكائنات الحية في البروتينات السليينية المهمة في الأنظمة المضادة للأكسدة والتحكم في الاكسدة والاختزال لتفاعلات الخلايا [131]. كان السيلينيوم عنصراً غذائياً مثيراً للجدل لأن وجود الكثير من السيلينيوم في النظام الغذائي يمكن أن يكون مميئاً في حين أن القليل جداً منه يمكن أن يؤدي إلى نقص مزمن، وأحياناً مميت. يستخدم السيلينيوم في الصناعات الإلكترونية، والخلايا الكهروضوئية، وصناعات الزجاج والسيراميك كمزيل للألوان، وصناعة الطلاء كأصباغ، وعلم المعادن كمواد تشحيم، وفي أجهزة الفضاء المختلفة. كما يستخدم في الصناعة الزراعية لتربية النباتات [132].

تمتلك جسيمات السيلينيوم النانوية اهتماماً كبيراً في المجالات الطبية إذ وجد أن المستوى العالي من السيلينيوم في الدم (ppm ~154) لديها القدرة في خفض عدد كبير من حالات السرطان مثل سرطان البنكرياس والرئة والمعدة والثدي والرحم والجهاز التنفسي والهضمي [133]. تمتاز جسيمات السيلينيوم النانوية بسمية منخفضة جدا عن السيلينيوم العادي [134].

11.1-البوليمرات المستخدمة في الدراسة

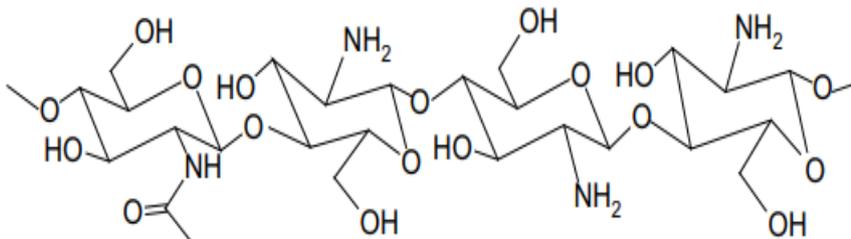
بولي فينيل الكحول (PVA) بوليمر صناعي خطي وهو عبارة عن مادة بيضاء, شبه بلورية ,عديمة الطعم والرائحة ,متوافقة حيويًا, غير سامة. أن الطبيعة شبة البلورية للبولي فينيل الكحول تعود إلى الرابطة الهيدروجينية البينية [135]. الشكل (1-19) يوضح التركيب الكيميائي لـ PVA حيث تم تصنيعه لأول مرة عام 1924 من قبل هيرمان وهينل (Hermann and Haehnel) عن طريق تصبين بولي فينيل الاستر بمحلول هيدروكسيد الصوديوم [136].

يمتاز لـ PVA باستخدامات متعددة اعتمادا على الأوزان الجزيئية المختلفة ودرجة التحلل, حيث تتحكم درجة الهيدروكسيل في عميلة الذوبان والبلورة , له القابلية على الذوبان في الماء بشكل جيد نتيجة لوجود مجاميع OH [137].



الشكل (1-19) التركيب الكيميائي للبولي فينيل الكحول (PVA).

الكيتوسان (Chitosan) هو عبارة عن بوليمر (سكر متعدد) خطي (Linear polymer) مكون من وحدات متكررة من β (1-4) -D -كلوكوزامين -N -اسيتايل كلوكوز امين [138] كما مبين في الشكل (1-20).



الشكل (1-20) التركيب الكيميائي للبوليمر الخطي الكيتوسان [139].

هو من اكثر البوليمرات الحيوية المتوفرة بشكل كبير في الطبيعة , وهو مادة غير سامة وقابلة للتحلل, يمكن الحصول عليه من الكيتين (اهم العناصر الاساسية لهيكل المفصليات كالفشريات والتي من أشهرها الحشرات والاسماك) بعملية تسمى بنزع مجموعة الاسيتايل (Deacetylation)^[140].

إن تجمع الجسيمات النانوية وتكتلها (Agglomeration) من أهم المشاكل التي تواجه هذه الجسيمات وتجعلها غير مستقرة ,ولحل هذه المشكلة يتم استعمال المثبتات عند تكوين الجسيمات النانوية ^[141-144]. وقد ثبت إن التركيبة التي تتكون من البوليمر الطبيعي والجسيمات النانوية فعالة في تأخير تآكل المعادن في البيئات المسببة للتآكل, على سبيل المثال، وجد إن مركب chitosan/ZnO يمكن إن يوفر حماية بنسبة 73.80% لسطح الفولاذ الطري في محلول 1.0 N حامض الهيدروكلوريك مقارنة بتثبيت 32.47% الذي يوفره الكيتوسان وحده ^[145]. تم استخدام البوليمرات اعلاه كعوامل تغليف لجسيمات السيلينيوم النانوية المحضرة لما تمتلكه من خواص كيميائية وقدرة عالية في احاطة السيلينيوم النانوي المتكون ^[146].

11.1- مراجعة الادبيات

The Literature Review

عام 2013

قام **Ayman M. Atta** وجماعته بتحضير AgNPs/ NME جسيمات الفضة النانوية المطلية بـ (Polyoxyethylene 4-nonyl -2-prpylene-phenyl maleate (NME)) ودراسة كفاءة تثبيطها لتآكل الفولاذ الكربوني الصلب في 1.0 M من حامض الهيدروكلوريك (HCl) باستخدام التقنيات الكهروكيميائية , وصلت أعلى كفاءة تثبيط للتآكل 76.683% عند التركيز 400ppm ^[147].

عام 2015

قام **M.M. Solomon** بتحضير PMAA/AgNPs جسيمات الفضة النانوية المغطية Poly(methacrylic acid) ودراسة كفاءتها في تثبيط تآكل الفولاذ الطري (mild steel) في 0.5M H₂SO₄ باستخدام التقنيات الكهروكيميائية وفقدان الوزن, إذ وصلت أعلى كفاءة تثبيط 81.8% عند التركيز 1000ppm ^[148].

عام 2017

قام Moses M. Solomon وجماعته باستخدام جسيمات الفضة النانوية المثبتة بالكتوسان (Chi- AgNPs) في تثبيط تآكل St37 في محلول 15% من حامض الكبريتيك باستخدام تقنيات فقدان الوزن والتقنيات الكهروكيميائية إذ أظهرت النتائج أن أعلى نسبة تم الحصول عليها 94% عند 1000ppm وقد بينت الدراسة إن كفاءة التثبيط تتأثر بالتركيز ودرجة الحرارة ووقت الغمر وقد تبين إن حماية المعدن تتم عن طريق الامتزاز من النوع المختلط [149].

عام 2018

قام Eman A. Khamis وجماعته بتحضير M-NPs /PVP جسيمات المغنتيت النانوية المستقرة بالبولي فينيل بيروليدون (Polyvinyl Pyrrolidone) ودراسة كفاءتها في تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني في 1.0 M HCl بتقنيات الكهروكيميائية , بلغت أعلى كفاءة تثبيط 98.39% عند تركيز 0.1% (1000ppm) وإن زيادة التركيز تزيد من كفاءة المثبط الذي يعد مثبطا من النوع المختلط [150].

عام 2019

قامت Hamida. I. Salman وجماعتها بتحضير بوليمر نانوي جديد (PTGM) (Poly (Terphthalic acid-co Glycerol-G-Maleic) ودراسة كفاءته في تثبيط التآكل الفولاذ الكربوني في 1.0 M H₂SO₄ بتقنيات الكهروكيميائية , إذ وصلت كفاءة تثبيط التآكل 91.4% عند التركيز 0.8M ودرجة حرارة 303K , وجد إن زيادة التركيز تزيد من كفاءة المثبط في حين إن درجة الحرارة لها تأثير عكسي [62].

عام 2019

قام Oluwatoyin A وجماعته بتحضير جسيمات الفضة النانوية (AgNPs) ودراسة كفاءتها في تثبيط تآكل الفولاذ الطري في 0.5M H₂SO₄ بتقنيات الاستقطاب الكهروكيميائي , بلغت أعلى كفاءة تثبيط 99.6% عند تركيز 0.3% (3000ppm) [151].

عام 2021

قام A.S. Sowmyashree وجماعته بتحضير نيتانات الزنك النانوية (ZnTiO₃) ودراسة كفاءتها في تثبيط تآكل الفولاذ الطري في 0.5M HCl باستخدام التقنيات الكهروكيميائية, بلغت أعلى كفاءة تثبيط

87.53% عند التركيز 4mM (645ppm) , وجد إن امتزاز المثبط من النوع الكاثودي وبلائم ايزوثيرم لإنكماير [152].

عام 2021

قام Uma Rani Sharma وجماعته بتحضير جسيمات أكسيد الكروم النانوية (Cr₂O₃NPs) ودراسة كفاءتها في تثبيط التآكل للفولاذ الكربوني في 1.0 M HCl بطريقة فقدان الوزن , وصلت أعلى كفاءة تثبيط 80% عند التركيز 1000ppm [153].

عام 2022

قام Prathamesh G. Joshi وجماعته بتحضير جسيمات الفضة النانوية المستقرة بالكرمين (Cur-AgNp) ودراسة كفاءتها في تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني في 1.0 M NH₂SO₃H (Sulphamic acid), تم الحصول على أعلى كفاءة تثبيط 92.57% عند التركيز 800ppm , اثبتت الدراسة الكهروكيميائية إن زيادة التركيز تزيد من كفاءة المثبط , مع عملية امتزاز تلقائية ملائمة ايزوثيرم لإنكماير ومن النوع المختلط [154].

عام 2022

قام Reda Abdel Hameed وجماعته باستخدام كبريتيد الزنك النانوي المطعم ب PVA في تثبيط التآكل للفولاذ الكربوني في وسط حامضي بطريقة فقدان الوزن , ودراسة تأثير اضافة تراكيز مختلفة من المثبط النانوي, ودرجة الحرارة , ووجد إن كفاءة المثبط النانوي تزداد بزيادة التركيز إذ وصلت أعلى نسبة تثبيط 90.4% عند 100ppm كذلك الحال بالنسبة لدرجة الحرارة عند 335k , و يكون طبقة امتزازه احادية (ايزوثيرم لانكماير) مع امتزاز من النوع المختلط [155].

عام 2023

قام Godwin Abawulo Ijuo وجماعته في تحضير جسيمات الفضة النانوية باستخدام مستخلص العكبر النيجيري الشرقي (ENPE-AgNPs), ودراسة كفاءتها في تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني في 1.0 M HCl بالتقنيات الكهروكيميائية وفقدان الوزن , تم الحصول على أعلى كفاءة تثبيط 98.23% عند التركيز 1000ppm [156].

12.1- الهدف من الدراسة:

Aim of Research

ان الهدف الرئيسي من الدراسة هو تحضير مثبطات تآكل الفولاذ الكربوني في الوسط الحامضي , ذات كفاءة عالية , سهلة التحضير , مستقرة وصديقة للبيئة , يتم ذلك عن طريق :

1 – تحضير جسيمات السيلينيوم النانوية وتطعيمها بالبوليمرات وتشخيصها بتقنيات (XRD, TEM ,) (FT-IR ,Zeta Potential ,DLS).

2 - دراسة كفاءة المواد النانوية في تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني في $1.0\text{ M H}_2\text{SO}_4$ ومدى حراري (303-323)K باستخدام تقنيات مختلفة (كهروكيميائية , وفقدان الوزن) .

3- الدراسة السطحية لسبائك الفولاذ الكربوني المعاملة بالمواد النانوية بتقنيات (SEM , AFM).

4- دراسة العلاقة بين جسيمات المثبط النانوية و سطح الفولاذ الكربوني بواسطة عملية الامتزاز ودراسة ايزوثيرمات الامتزاز (فرنديلش , لإنكماير, تيمكن) .

5- حساب الدوال الترموديناميكية لعملية الامتزاز ومعرفة نوع الامتزاز .

الغرض والهدف

الغرض والهدف

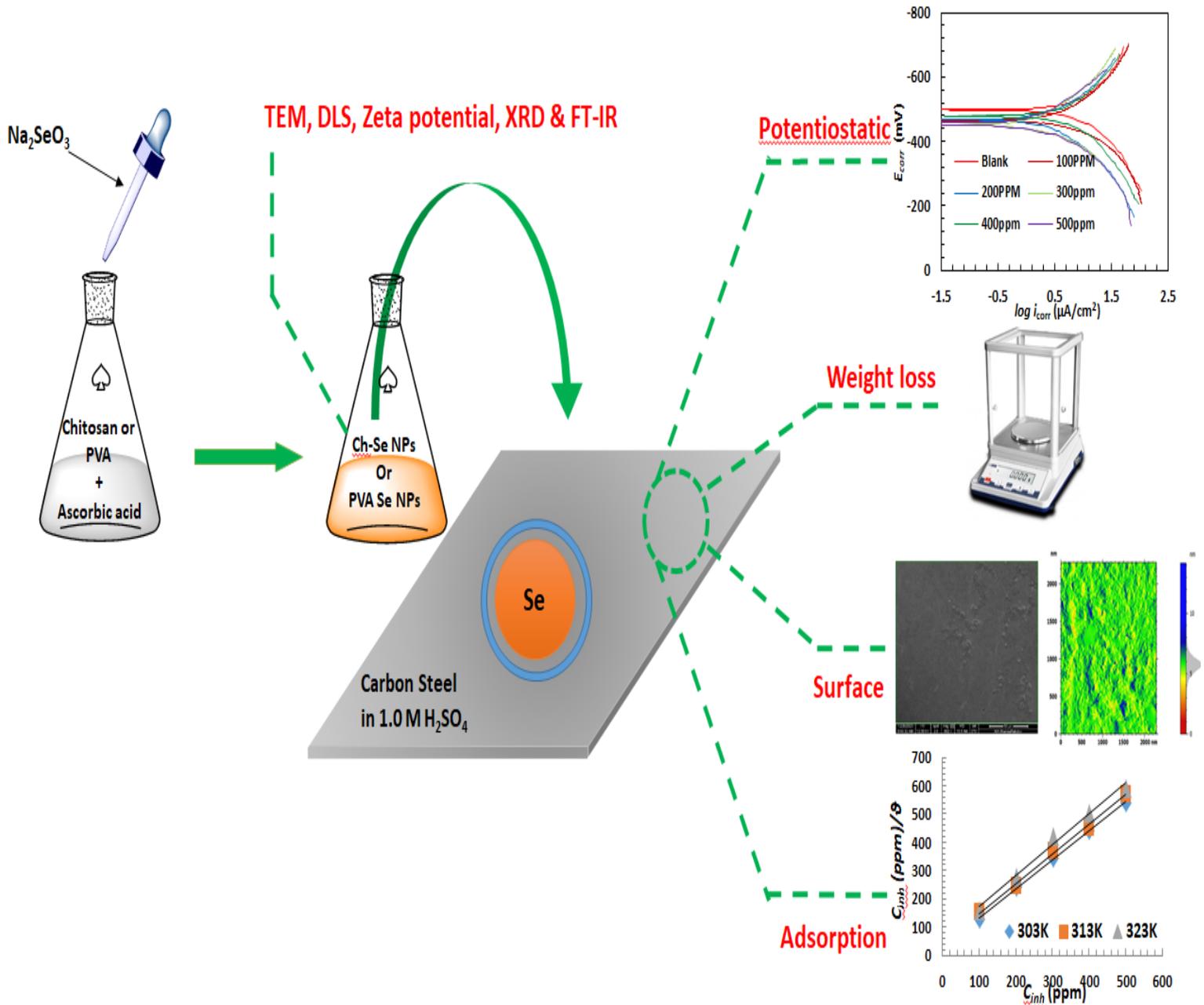
Experimental

Part

Study Steps

1.2- خطوات الدراسة

المخطط (2-1) خطوات الدراسة المتبعة:

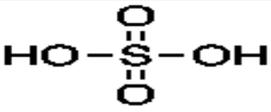
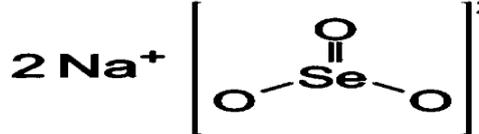
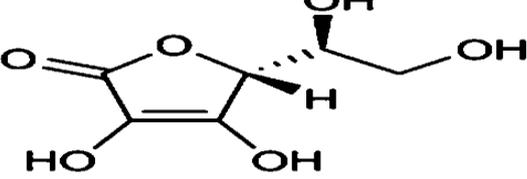
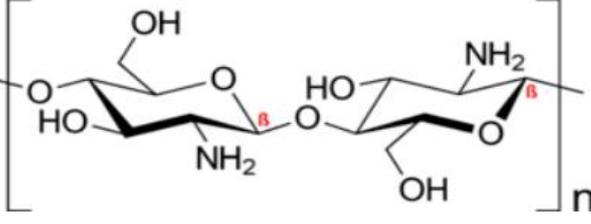
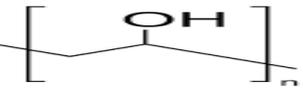
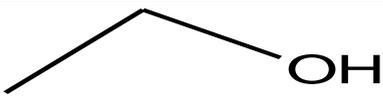


المخطط (2-1) خطة البحث.

Chemicals

2.2- المواد الكيميائية المستخدمة:

أستعملت مواد كيميائية مختلفة من شركات مختلفة كما موضح في الجدول (2-1):

النقاوة %	الشركة المجهزة	الصيغة الكيميائية		المادة الكيميائية	ت
		التركيبية	الجزئية		
98%	SDFCL		H ₂ SO ₄	حامض الكبريتيك المركز	1
99%	CDH		Na ₂ SeO ₃	سليينيت الصوديوم	2
99- 100%	Reagent World		C ₆ H ₈ O ₆	حامض السكروربيك (Vc)	3
Deace tylated 90%	TMMEDIA		-----	الكيثوسان	4
98%	LOBA CHEMIE PVT.LTD		-----	بولي فينيل الكحول (PVA)	5
99.9%	HIMEDIA		C ₂ H ₄ O ₂	حامض الخليك المركز	6
99%	LIDA CHEMICAL		C ₂ H ₆ O	ايتانول	7

Instrumentation

3.2- الاجهزة المستخدمة

أستخدمت اجهزة متنوعة ذات مناشئ مختلفة كالآتي :

Grinding and polishing

1.3.2- جهاز الصقل والتنعيم

تم استخدام جهاز الصقل في صقل وتنعيم سطح سبائك الفولاذ الكربوني لغرض الدراسة .

Precision lapping / polishing machine YMP-2 Metallographic	النوع
China	المنشأ
جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة /قسم الكيمياء /مختبر الدراسات العليا	المكان
 <p>الشكل (2-1) جهاز الصقل والتنعيم</p>	الشكل

Hotplate Magnetic Stirrer

2.3.2- المحرك المغناطيسي

أستعمل المحرك المغناطيسي لتحريك المحاليل المحضرة بوساطة (Magnetic bar)

Phoenix Instrument RSM-01HS	النوع
Germany	المنشأ
جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة /قسم الكيمياء /مختبر الدراسات العليا	المكان

Sensitive balance

3.3.2- الميزان الحساس

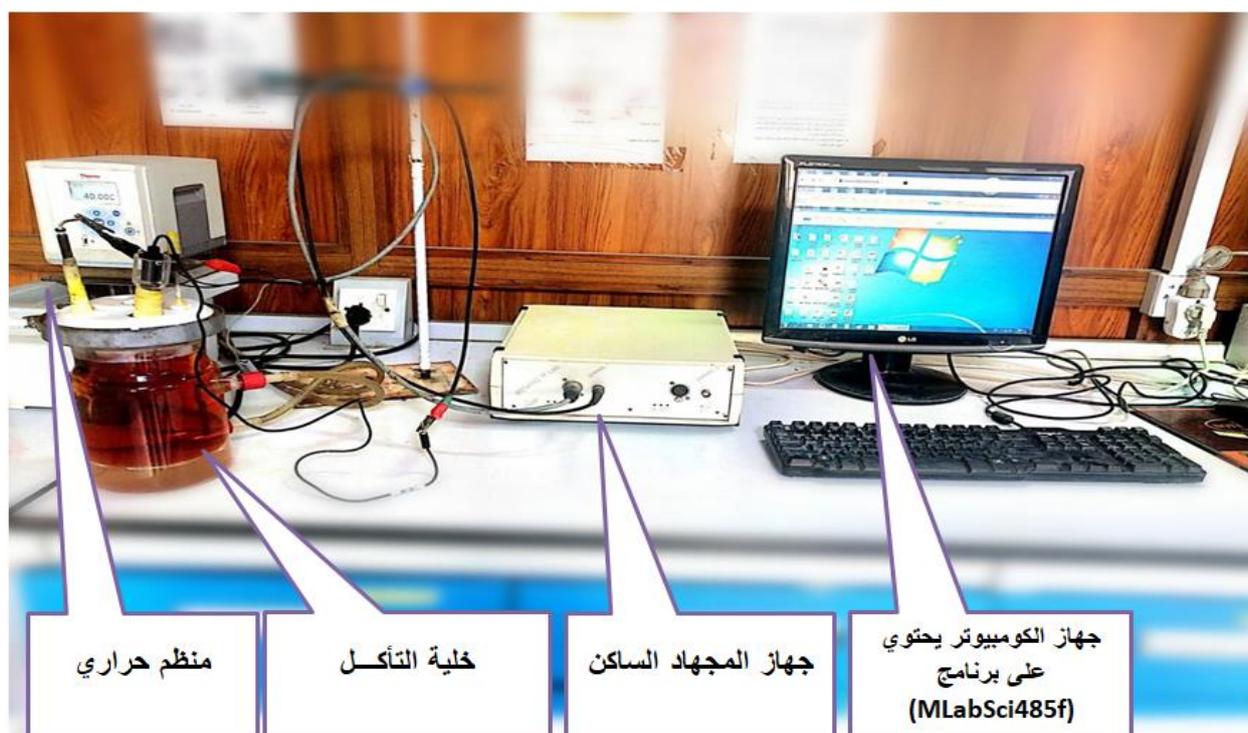
أستعمل ميزان حساس ذو أربع مراتب بعد الفارزة لوزن المواد الكيميائية المستخدمة وسبائك الفولاذ .

Denver Instrument	النوع
Germany	المنشأ
جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة /قسم الكيمياء /مختبر الدراسات العليا	المكان

Corrosion measurement system

4.3.2- منظومة قياس التآكل

تم استعمال المنظومة لقياس التآكل في سبائك الفولاذ الكربوني كما موضحة في الشكل (2-2) المحتوي على مكونات هذه المنظومة الموجودة في مختبر الدراسات العليا /قسم الكيمياء /كلية التربية للعلوم الصرفة /جامعة كربلاء .



الشكل (2-2) منظومة خلية التآكل.

potentiostat device

1.4.3.2- جهاز المجهاد الساكن نوع M Lab 200

M Lab 200: 2 x 200 mA, ± 20 V potentiostat / galvanostat	النوع
Germany	المنشأ
جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة /قسم الكيمياء /مختبر الدراسات العليا	المكان

 <p>الشكل (2-3) جهاز المجهود الساكن</p>	الشكل
--	-------

يستعمل جهاز المجهود الساكن برنامج (M Lab 200) وذلك باستخدام جهاز الكمبيوتر لارسال كافة البيانات وحفظها ويعمل البرنامج على السيطرة على كافة بيانات جهاز المجهود وتسجيل بيانات عملية التآكل حيث يرتبط هذا الجهاز مع جهاز الكمبيوتر بواسطة كابل موصل نوع RS-232, يعد هذا الجهاز من احدث التقنيات المستخدمة في الكيمياء الكهربائية .

Thermostat

2.4.3.2- الحمام المائي (المنظم الحراري)

تم استخدام الحمام المائي للتنظيم والتحكم في درجة حرارة وسط التآكل .

<p>(SAHARA PPO S5P, SC100 Controller, 5L, temperature range: ambient +13C° to 100 C°, 230V, accuracy of temperature from : adjustment: + 0.01C°, thermo Scientific, USA)</p>	النوع
Germany	المنشأ
جامعة كربلاء/كلية التربية للعلوم الصرفة /قسم الكيمياء /مختبر الدراسات العليا	المكان
 <p>الشكل (2-4) المنظم الحراري</p>	الشكل

Corrosion cell

3.4.3.2- خلية التآكل

تُصنع خلية التآكل من نوع خاص من الزجاج المقاوم لدرجات الحرارة العالية والصدمات يدعى هذا النوع (Duran glass), يتم ربط جهاز المجهاد الساكن (M Lab 200) مع خلية التآكل بواسطة اسلاك كهربائية موصلة. الشكل (2-5) يوضح مكونات خلية التآكل وهي كالآتي :

- 1- وعاء زجاجي مقاوم لدرجات الحرارة العالية حجمه 1L, (الشكل 2-5 A).
- 2- واشر مطاطي, (الشكل 2-5 B) .
- 3- اداة احكام (سداد), (الشكل 2-5 C) .
- 4- غطاء الخلية (الشكل 2-5 D).
- 5- القطب المساعد (الشكل 2-5 E).
- 6- القطب المرجعي (قطب الكولوميل) (الشكل 2-5 F).
- 7- القطب العامل (الشكل 2-5 G).



الشكل (2-5) مكونات خلية التآكل.

Electrodes of Corrosion Cell

1.3.4.3.2- اقطاب خلية التآكل

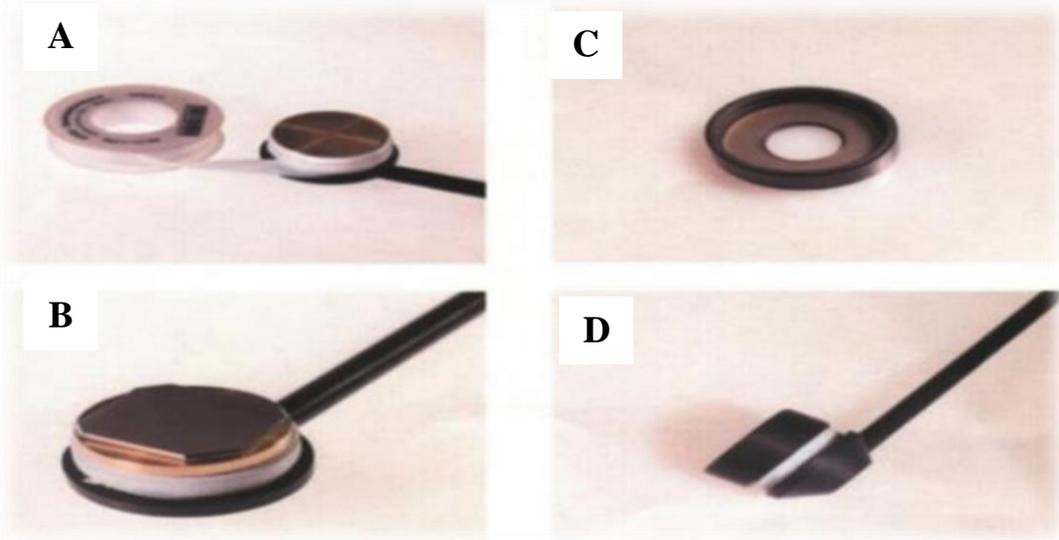
المخطط (2-2) يوضح اقطاب التآكل التي سيتم شرحها بشئ من التفصيل :



المخطط (2-2) اقطاب خلية التآكل.

Working Electrode (WE)**1.1.3.4.3.2- القطب العامل**

يتكون القطب العامل من قاعدة دائرية الشكل قطرها (3cm) تحتوي على سبيكة من النحاس الصفر (Brass) ترتبط القاعدة بذراع طوله (20cm) , يحتوي الذراع سلك موصل لغرض ائصال التيار عن طريق ربطه مع جهاز المجهاد الساكن , توضع داخل القاعدة الدائرية وبشكل ملاصق مع سبيكة النحاس عينة الفولاذ الكربوني ويتم غلقها عن طريق غطاء دائري مسنن ويحتوي على فتحة دائرية مساحتها (1cm²) تمثل هذه القيمة مساحة عينة القطب العامل المعرضة للتآكل .



الشكل (2-6) القطب العامل.

Auxiliary Electrode (AE)**2.3.4.3.2- القطب المساعد**

يصنع من البلاتين طوله 5cm , وقطره 0.6cm , يعمل القطب المساعد على موازنة التفاعل (اكمال الدائرة) الذي يحدث عند القطب العامل , والشكل (2-7) يوضح القطب المساعد .

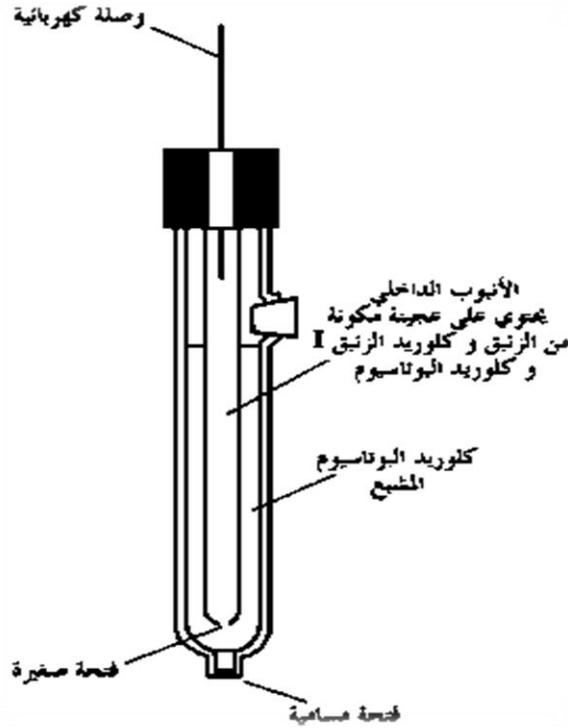


الشكل (2-7) القطب المساعد.

Reference Electrode**3.3.4.3.2- القطب المرجعي (قطب الكالوميل)**

قطب الكالوميل المشبع من الأقطاب القياسية المهمة والمستخدم في قياس جهود الأقطاب الأخرى , إذ يتكون هذا القطب من الزئبق (Hg) الذي يكون ممزوج بعجينة من الزئبق وكلوريد الزئبقوز (Hg₂Cl₂)

, يملأ بمحلول كلوريد البوتاسيوم المشبع (KCl) تركيزه 5M , تبلغ قيمة جهد الكالوميل القياسي بدرجة حرارة 25C (0.2415V)^[157]. تعتمد قيمة جهد قطب الكالوميل على تركيز محلول كلوريد البوتاسيوم ودرجة الحرارة, يتصل بالقطب سلك من البلاتين لغرض التوصيل الكهربائي , يوضع قطب الكالوميل داخل إنبوبة زجاجية ذات نهاية شعيرية مدببة تسمى (Lugging capillary) تجعل القطب في حالة تماس مع المحلول الالكتروليتي بحيث تكون اقرب مايمكن من القطب العامل .

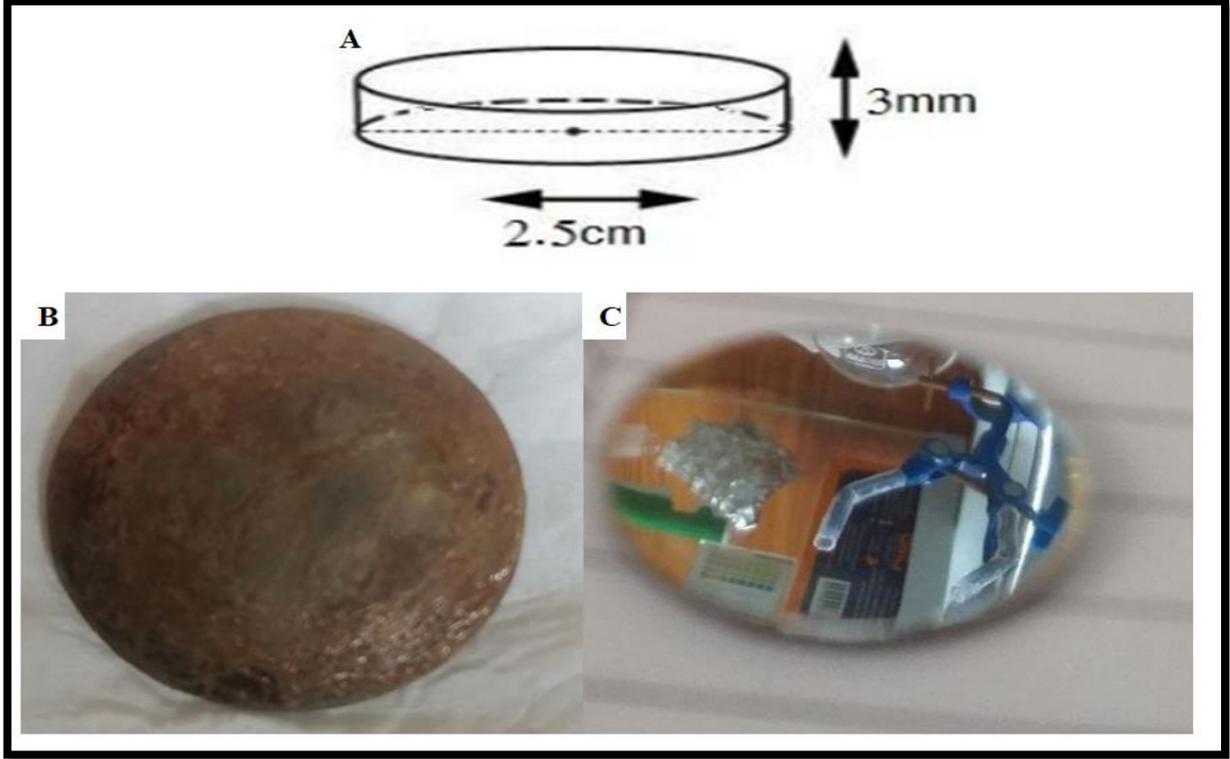


الشكل (2-8) قطب الكالوميل القياسي.

4.2- تحضير عينات الفولاذ الكربوني Preparation of carbon steel samples

تم استخدام عمود من الفولاذ الكربوني قطره 25mm إذ تم تقطيعه ميكانيكياً للحصول على عينات دائرية الشكل ارتفاعها 3mm وقطرها 25mm كما موضح في الشكل التخطيطي (9-2 A). أستخدم جهاز الصقل والتنعيم لصقل سطح عينة الفولاذ الكربوني بواسطة أوراق صنفرة ذات درجات مختلفة تبدأ من الدرجات الخشنة (80) إلى الإنعم (3000).

(80 , 100 , 180 , 220 , 320 , 400 , 600 , 800 , 1000 , 1200 , 1500 , 2000 , 2500 , 3000) للحصول على سطح أملس يشبه المرآة كما في الشكل (9-2 C), اثناء عملية الصقل نقوم بصب الماء على أوراق الصنفرة وذلك للتخلص من الحرارة المنطلقة من المعدن اثناء الاحتكاك, بعدها تم غسل العينات بالماء المقطر, ومن ثم معاملتها بالايثانول لازالة الدهون وجزيئات الماء العالقة , ومن ثم تجفيفها و تخزينها لحين الاستعمال .



الشكل (2-9) A رسم تخطيطي لأبعاد عينة الفولاذ الكربوني B عينة الفولاذ قبل الصقل
C عينة الفولاذ بعد الصقل.

تتكون عينة الفولاذ الكربوني من الحديد بنسبة كبيرة مع بعض النسب للعناصر الأخرى، الجدول (2-2) يوضح نسب العناصر المكونة لسبيكة الفولاذ الكربوني المستعملة في الدراسة إذ تم فحص السبيكة في وزارة الصناعة والمعادن (الشركة العامة للفحص والتأهيل الهندسي).

الجدول (2-3) نسب العناصر المكونة لسبيكة الفولاذ الكربوني.

Ni	Mo	Cr	P	Cu	Al	S	Si	Mn	C	Fe	المكونات
0.0678	0.0039	0.0545	0.0062	0.224	0.0114	0.018	0.141	0.652	0.169	98.652	النسبة %

Characterization Devices

5.2- أجهزة التشخيص

Transmission Electron Microscope (TEM)

1.5.2- المجهر الإلكتروني النافذ

تم استخدام المجهر الإلكتروني النافذ لمعرفة حجم و شكل الجسيمات النانوية . نموذج Tem philips em208s 100kv ايران / جامعة طهران .

Scanning Electron Microscope (SEM)

2.5.2-المجهر الإلكتروني الماسح

تم إجراء التحليلات السطحية لسبائك الفولاذ باستخدام نموذج SEM FEI Quanta 450. قبل وبعد الغمر في المحلول الحامضي مع وبدون المثبطات. كلية الصيدلة / جامعة بابل.

Atomic force microscope (AFM)

3.5.2-مجهر القوة الذرية

تمت دراسة مورفولوجية عينات الفولاذ الكربوني بواسطة مجهر القوة الذرية (CoreAFM, NanoSurf AG, Liestal Switzerland) (الوضع الثابت AFM). تم إجراء الفحوصات للعينات المعالجة كما هو موضح أعلاه في فحص SEM, إيران / جامعة طهران.

4.5.2-مطيافية الأشعة تحت الحمراء (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

تم تسجيل أطياف FT-IR على مطياف Spectrum Two NTM FT-NIR, جهاز قياس الطيف الضوئي. لتحديد المجاميع الفعالة في البوليمرات المحيطة بالجسيمات النانوية, إيران/ جامعة طهران.

Dynamic Light Scattering (DLS)

5.5.2-تشتت الضوء الديناميكي وجهد زيتا

استعمل تحليل تشتت الضوء الديناميكي وجهد زيتا لتحديد حجم الجسيمات النانوية والشحنه السطحية للجسيمات العالقة في المحلول على HORIBA SZ-100 DLS ZETA, إيران/ جامعة طهران.

X-ray Diffraction (XRD)

6.5.2-حيود الأشعة السينية

تم استخدام جهاز Xrd Phillips xpert PA analytical Holland (Xrd) لتحديد الطبيعة البلورية للجسيمات النانوية وحجم البلورات والشكل البلوري, إيران/ جامعة طهران.

Preparation of solutions

6.2-تحضير المحاليل

1.6.2-تحضير محلول حامض الكبريتيك (محلول التآكل).

تم تحضير محلول حامض الكبريتيك المخفف بتركيز (1.0 M) من محلول حامض الكبريتيك المركز ذو التركيز 18.4M (d=1.84, %=98) وذلك بسحب 54.4 ml من المحلول المركز في العبوة وأضافته تدريجياً إلى الماء المقطر مع التحريك المستمر ومن ثم اكتمال الحجم إلى 1000ml^[158].

Prepare solution(PVA)

2.6.2-تحضير محلول بولي فينيل الكحول

تم إذابة 1g من البولييمر PVA في 1% من حامض الخليك (10ml HOAC +990ml DW) مع التحريك المستمر باستخدام المحرك المغناطيسي وبدرجة حرارة (50-70)C° للحصول على محلول حجمه 1000 ml و تركيزه 0.1% (w/v).

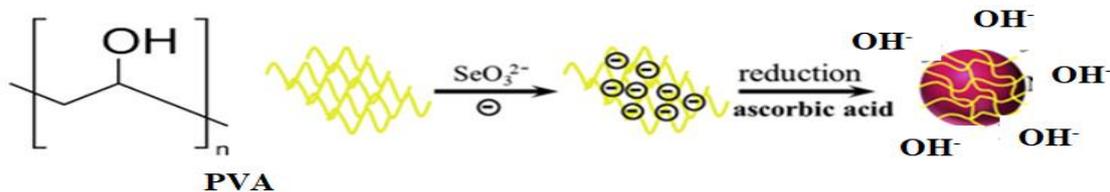
Preparation of chitosan solution

3.6.2- تحضير محلول الكيتوسان

تم اذابة 1g من الكيتوسان في 1% من حامض الخليك (10 ml HOAC +990 ml DW) مع التحريك المستمر باستخدام المحرك المغناطيسي وبدرجة حرارة $^{\circ}C(40-50)$ للحصول على محلول حجمه 1000 ml و تركيزه 0.1% (w/v).

4.6.2- تحضير محلول PVA-SeNPs

تم اضافة 100 ml من محلول حامض السكوريك (15.054 g ، 0.08548 mol) إلى 750 ml من محلول الـ PVA, ثم تم اضافة 50 ml من محلول سلفيت الصوديوم (1.314g ، 0.0076 mol) تدريجيا مع التحريك المستمر. تم اكمال الحجم إلى 1000 ml بالماء المقطر, ترك الخليط تحت التحريك المستمر لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة المختبر $^{\circ}C25$. يشير التغير في لون المحلول من عديم اللون إلى البرتقالي إلى تكوين PVA-SeNPs^[159]. كما في الشكل (2-10). يكون تركيز المحلول الناتج 600ppm على أساس تركيز السيلينيوم النانوي بالاعتماد على تركيز سلفيت الصوديوم و $pH=2.97$. تم تحضير محاليل التآكل بتركيز مختلفة عن طريق تخفيف محلول المخزون اعلاه بمحلول H_2SO_4 للحصول على التراكيز المطلوبة (100-600) ppm في H_2SO_4 1.0 M.

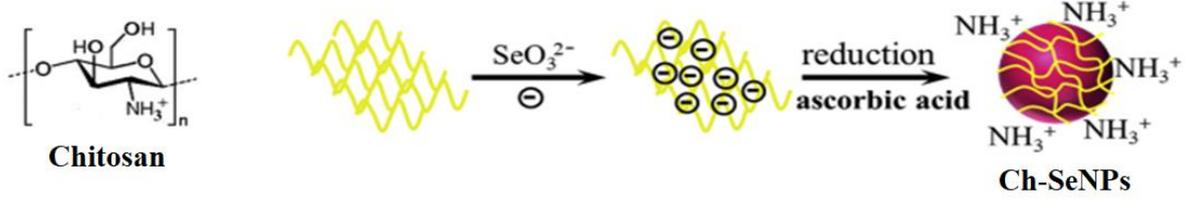


الشكل (2-10) الية تكوين المثبط النانوي PVA-SeNPs

5.6.2- تحضير محلول Ch-SeNPs.

تم اضافة 100 ml من محلول حامض السكوريك (12.545 g, 0.07123 mol) إلى 620 ml من محلول الكيتوسان, ثم تم اضافة 50 ml من محلول سلفيت الصوديوم (1.095 g, 0.00633 mol) تدريجيا مع التحريك المستمر. تم اكمال الحجم إلى 1000 ml بالماء المقطر, ترك الخليط تحت التحريك المستمر لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة المختبر $^{\circ}C25$. يشير التغير في لون المحلول من عديم اللون إلى البرتقالي المحمر دلالة على تكوين Ch-SeNPs^[159] كما في الشكل (2-11). يكون تركيز المحلول الناتج 500ppm على أساس تركيز السيلينيوم النانوي و $pH=2.97$. تم تحضير محاليل

التآكل عن طريق تخفيف محلول المخزون اعلاه بمحلول H_2SO_4 للحصول على التراكيز المطلوبة $(100-500)ppm$ في $1.0 M H_2SO_4$.



الشكل (2-11) الية تكوين المثبط النانوي Ch-SeNPs

Typical Experimental method

7.2- طريقة العمل النموذجية

Electrochemical measurements

1.7.2- القياسات الكهروكيميائية

تتضمن قياسات الطريقة الكهروكيميائية استعمال خلية التآكل (القطب العامل, القطب المرجعي, القطب المساعد) وتعتمد القياسات المرجعية استخدام جهاز المجهاد الساكن وحسب الخطوات الاتية:

- وضعت عينة الفولاذ المحضرة سابقا من تنظيف وتجفيف جيد ضمن المواصفات المطلوبة في القطب العامل وغلقها باستخدام غطاء مسنن بشكل محكم يحتوي الغطاء فتحة دائرية الشكل مساحتها $1cm^2$ وهي المساحة المعرضة للتآكل .
- وضع اقطاب الخلية الثلاث القطب العامل, القطب المرجعي المحتوي على الأنبوبة الزجاجية ذات النهاية المدببة (Lugging capillary), قطب البلاتين المساعد, في خلية التآكل .
- تم تقريب النهاية المدببة من أنبوبة القطب المرجع اقرب ما يمكن من القطب العامل وذلك لتفادي اندثار الجهد نتيجة مقاومة المحلول المتواجد في الفسحة بين القطب العامل وقطب الكالوميل .
- تملأ خلية التآكل بمحلول $1.0 M$ من حامض الكبريتيك المحضر الذي يعد وسط التآكل .
- تم ستعمل جهاز Thermostat لضبط درجة الحرارة المراد العمل بها حسب القيمة المطلوبة.
- ربطت أقطاب خلية التآكل الثلاث مع جهاز المجهاد الساكن بواسطة أسلاك توصيل مناسبة, يتم بعدها تشغيل جهاز الكمبيوتر المحتوي على برنامج (MLabSci485f) وجهاز المجهاد الساكن وباستخدام البرنامج يقوم بأرسال الأوامر إلى المجهاد الساكن لغرض القياسات .
- أول خطوه في هذه البرمجة يتم فيها الحصول على جهد الدائرة المفتوحة (OCP) حيث يكون فيها التيار المتدفق مساوياً للصفر ويعرف بجهد التوازن (جهد التآكل) في مدة زمنية قدرها 30 دقيقة, ويبدأ منحنى الاستقطاب بأقل من جهد (OCP) وأعلى منه.

- الخطوة الثانية يتم فيها تثبيت بينات الجهاز كالتالي للحصول على معطيات الجهد الساكن .

Range (+38,-882)mV , Interval 1mV , Slope (Scan Rate) 0.3 mV/s

يقصد بـ

- Range±** : مدى الجهد الذي يظهر فيه المنحنى الاستكمالي للدائرة .
- Interval** : احصاء القراءات التي تظهر في المنحنى لكل من كثافة تيار التآكل وجهد التآكل ضمن المدى المذكور للجهد اعلاه .
- Slope** : يمثل سرعة رسم المنحنى بين E و Log I .
- تم استنتاج كثافة تيار التآكل I_{corr} وجهد التآكل E_{corr} من تقاطع مماسات تافل (الأنودي والكاثودي) والتي بوساطتها تم حساب كفاءة التثبيط حسب المعادلة (2-1) [67, 158] :

$$\eta_p \% = \frac{i_{corr} - i_{inh}}{i_{corr}} \times 100 \quad (2-1)$$

حيث إن $\eta_p \%$: النسبة المئوية لكفاءة التثبيط , I_{corr} كثافة تيار التآكل بدون المثبط , I_{inh} كثافة تيار التآكل بوجود المثبط .

Weight loss method

2.7.2- طريقة فقدان الوزن

- تم اجراء تجارب فقدان الوزن لعينات الفولاذ الكربوني حسب الخطوات الاتية :
- 1 – تُقَبَّت عينة الفولاذ الدائرية الشكل من الطرف ومن ثم تم تنظيفها من جميع الجوانب .
 - 2 – تم وزن عينات الفولاذ الكربوني قبل الغمر بصورة دقيقة باستخدام الميزان الحساس ذو الأربع فواصل.
 - 3 – عُلقَت عينة الفولاذ في بيكر سعة 200 ml يحتوي 1.0 M من حامض الكبريتيك بدون وبوجود المثبطات PVA-SeNPs , Ch-SeNPs بتراكيز (500 ppm , 600 ppm) علي التوالي , وبدرجة حرارة 303k لمدة 3 ساعات .
 - 4- غسل عينات الفولاذ بالماء المقطر والايثانول وتجفيفها بشكل جيد لغرض وزنها ويتم حساب كفاءة التثبيط حسب المعادلة (2-2) [160] :

$$\eta_w \% = \frac{\Delta W_{corr} - \Delta W_{inh}}{\Delta W_{corr}} \times 100 \quad (2-2)$$

حيث : ΔW_{corr} , ΔW_{inh} التغير في وزن العينة في غياب ووجود المثبطات .

النتائج والمناقشة

النتائج والمناقشة

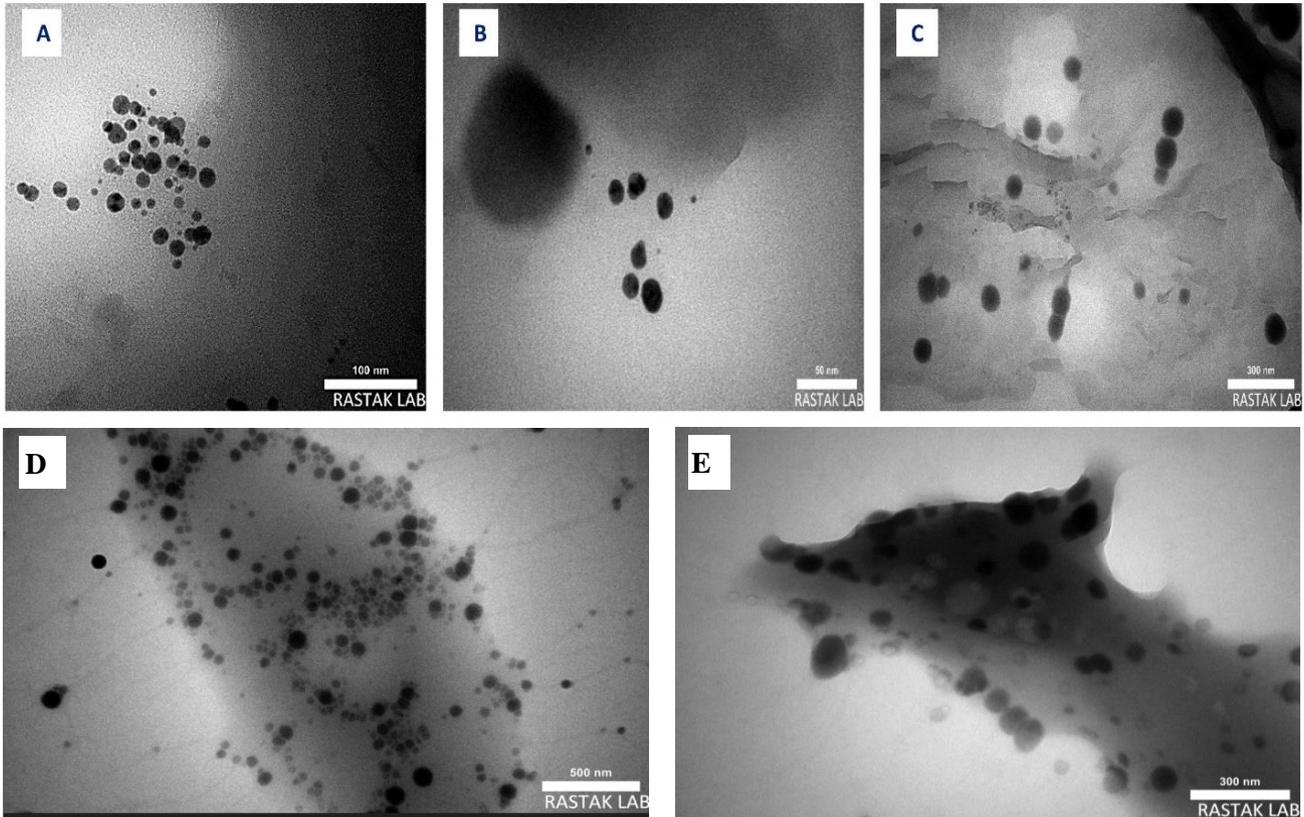
Results and Discussion

1.3- تحضير وتشخيص Ch-SeNPs , PVA-SeNPs

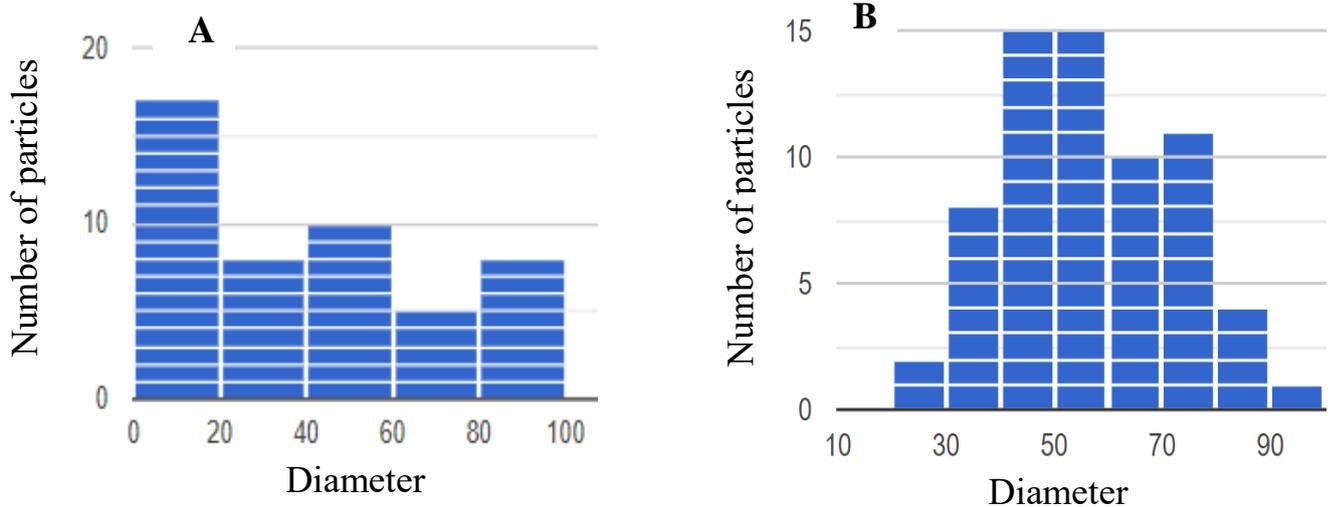
تم تحضير جسيمات السيلينيوم النانوية المطعمة بالبوليمرات (Chitosan and Polyvinyl alcohol) بطريقة الاختزال الكيميائي في إجراء من خطوة واحدة , إذ تم اختزال ملح سليلينيت الصوديوم باستخدام حامض السكوريك كعامل مختزل (Reducing agent) بوجود (PVA, Chitosan) كعامل تغطية (capping agent) . المؤشر الأول لتكوين جسيمات السيلينيوم النانوية هو تغير لون المحلول من عديم اللون إلى اللون البرتقالي .

1.1.3- المجهر الإلكتروني النافذ Transmission Electron Microscope(TEM)

تم استخدام المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) للتحقق من حجم وشكل Ch-SeNPs , PVA-SeNPs ، وتظهر الصور المجهرية التي تم الحصول عليها في الشكل (3-1). يمثل الشكل (3-1A-C) جسيمات السيلينيوم النانوية المطعمة بـPVA , يمثل الشكل (3-1D,E) جسيمات السيلينيوم النانوية المطعمة بالكيتوسان , أظهرت النتائج إن شكل جسيمات السيلينيوم النانوية كروياً. تم قياس الحجم باستخدام برنامج Web Plot Digitizer . يبلغ متوسط قطر الجسيمات 42.14 nm لـ PVA-SeNPs و 59.8 nm لـ Ch-SeNPs. الشكل (3.2) يوضح توزيع قطر الجسيمات النانوية .



الشكل (3-1): صورة مجهرية TEM A, B, C لـ PVA-SeNPs , D, E لـ Ch-SeNPs

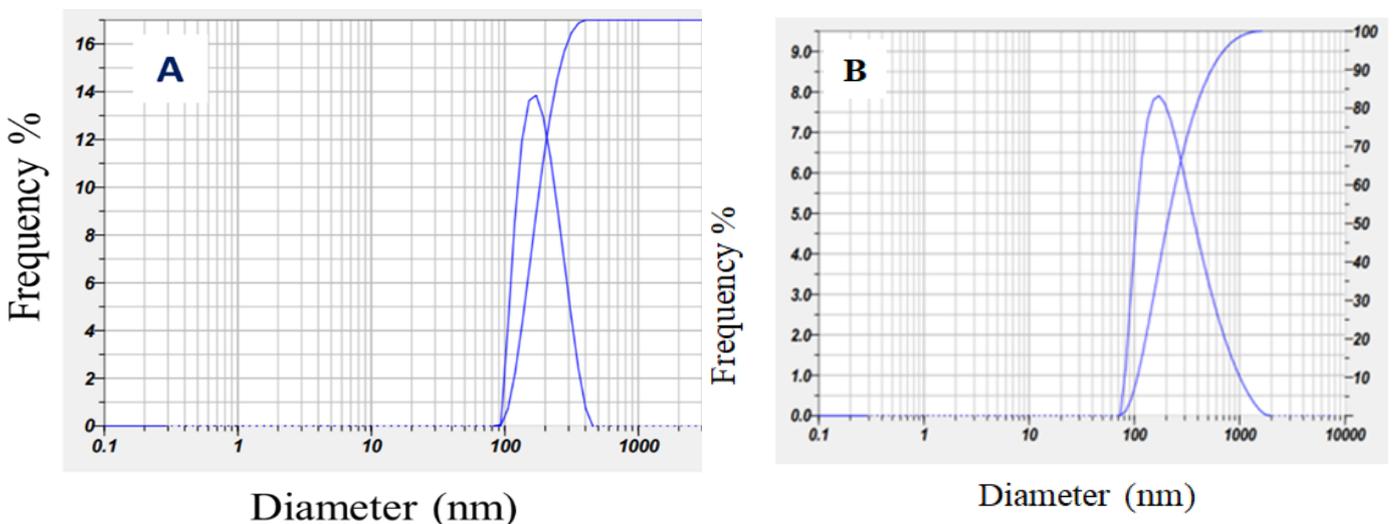


الشكل (3-2) توزيع حجم الجسيمات النانوية (A) PVA-SeNPs (B) Ch-SeNPs

Dynamic light scattering (DLS)

2.1.3- تشتت الضوء الديناميكي

تم إجراء تحليل تشتت الضوء الديناميكي (DLS) أيضاً للحصول على مزيد من المعلومات حول متوسط حجم جسيمات السيلينيوم النانوية، الشكل (2.3). ولوحظ متوسط حجم 164.3nm و 181.3nm، الشكل (2.3A) ، PVA-SeNPs ، Ch-SeNPs على التوالي ، وجاءت هذه النتيجة متفقة مع الدراسات السابقة [164-161]؛ تُظهر نتائج DLS قيم حجم أكبر من الحجم الذي قدمه TEM. الأساس المنطقي هو إن TEM أكثر حساسية للجسيمات التي تحمل الإلكترونات (يعطي صورة حقيقة للجسيمات كما في الشكل (3-1))، في حين إن تحليل DLS ينتج نصف القطر الهيدروديناميكي للجسيمات (يعطي حجم للجسيمات النانوية وما يحيط بها اثناء حركتها البراونية في المحلول) [165].

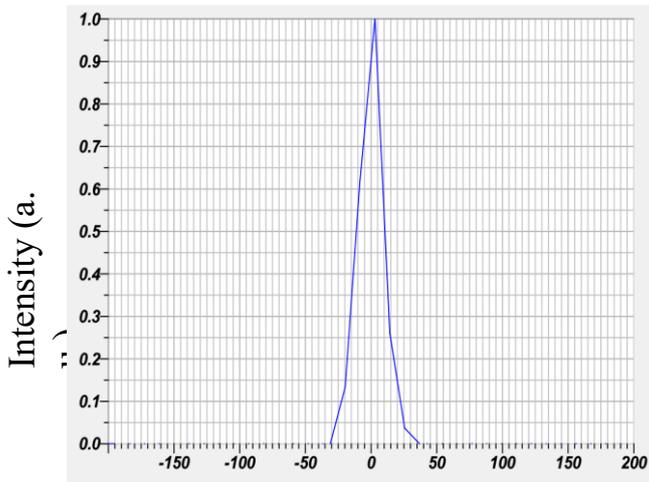


الشكل (3-3) تحليل DLS (A) PVA-SeNPs (B) Ch-SeNPs

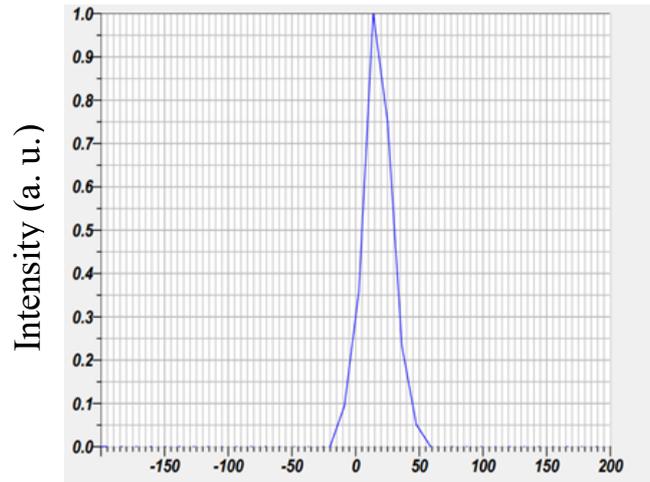
Zeta potential

3.1.3- جهد زيتا

يوفر فحص زيتا معلومات أساسية حول ثبات الجسيمات النانوية المعلقة في المحلول الغروي عند استخدام المثبتات، بواسطة معرفة الشحنة السطحية، تم قياس جهد زيتا لـ PVA-SeNPs ، Ch-SeNPs الشكل (3.4). وقد وجد إنه -0.4 mV (PVA-SeNPs) الشكل (3.4A) و 17.5 mV (Ch-SeNPs) الشكل (3.4B). فيما يتعلق بفحص زيتا ، تشير هذه النتائج إلى عدم الاستقرار ($30 \pm \text{mV}$ هي القيمة التي تشير إلى الاستقرار الكبير) [166, 167]. ومع ذلك، في حالتنا، تم تحضير الجسيمات النانوية المستقرة مع فترة صلاحية طويلة نسبيًا، حيث لم يلاحظ أي راسب. ومن ناحية أخرى، تم إجراء تجربة اختبارية في غياب PVA و Chitosan لوحظ تشكيل راسب صلب بسرعة، مما يشير إلى إن الجسيمات النانوية المتكونة تم تجميعها على الفور (غير مستقرة) الشكل (4.3). كل ذلك يؤكد إن استقرار المركبات PVA-SeNPs , Ch-SeNPs يأتي من التثبيت الاستاتيكي (الساكن) وليس التثبيت الكهروستاتيكي .

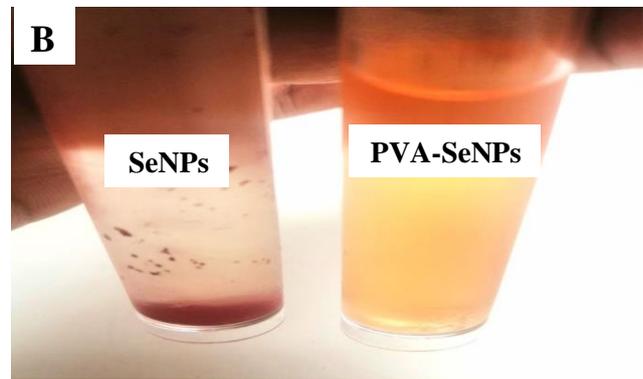
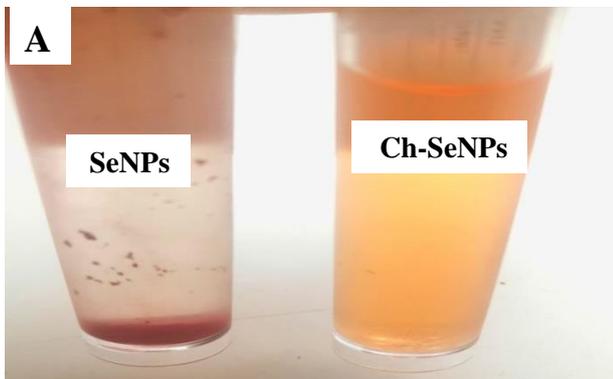


Zeta Potential



Zeta Potential

الشكل (3-4) تحليل Zeta potential Ch-SeNPs(B) , PVA-SeNPs(A)

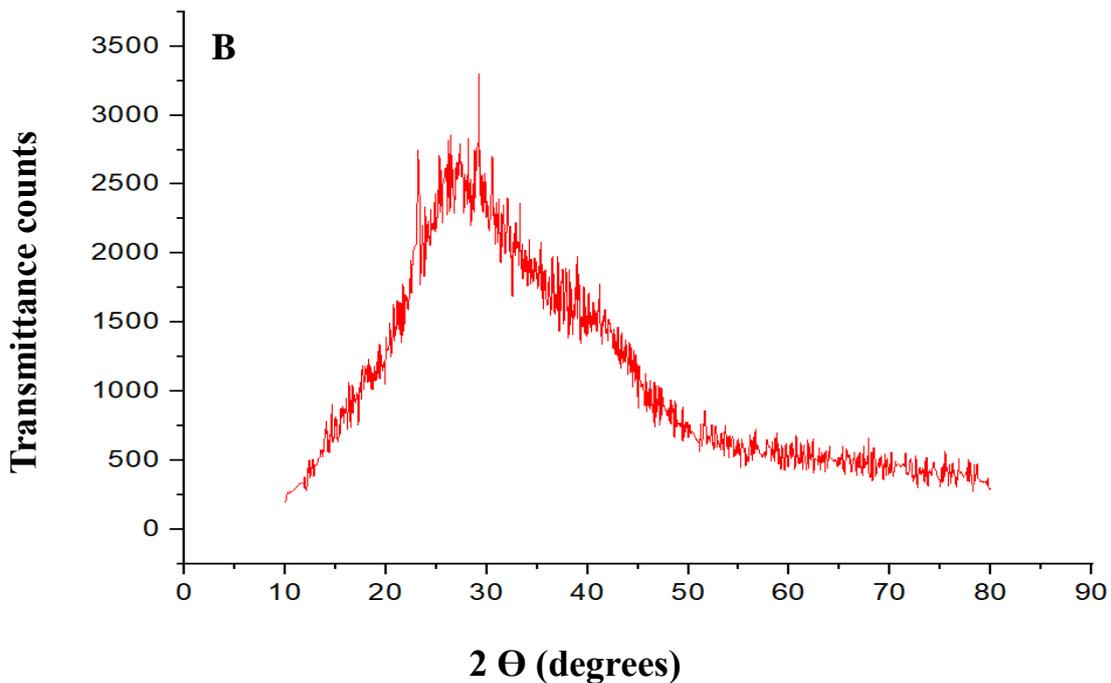
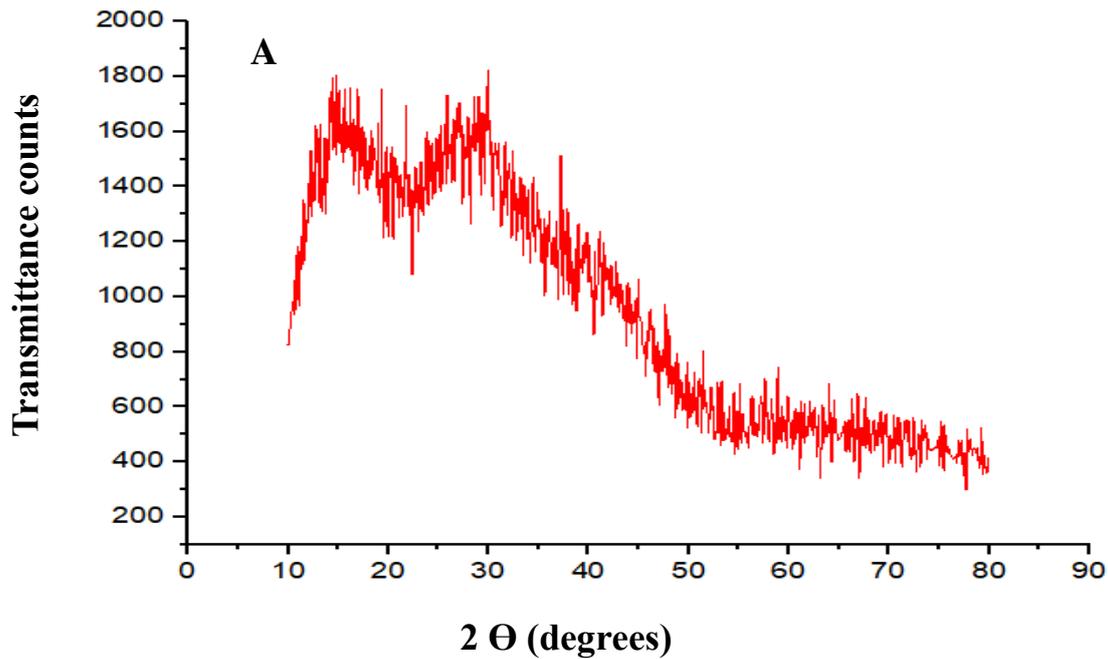


الشكل (3-5) جسيمات السيلينيوم النانوية بدون ومع المثبتات (A) PVA-SeNPs (B) Ch-SeNPs

X-ray Diffraction

4.1.3- حيود الأشعة السينية

تم إجراء تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) لتحديد الطبيعة البلورية وحجم وشكل البلورات لـ PVA-SeNPs و Ch-SeNPs. يبين الشكل (5.3A) لـ PVA-SeNPs قمتين عريضتين؛ بينما الشكل (5.3B) لـ Ch-SeNPs يبين قمة واسعة تمتد من $2\theta = 20 - 40$ بسبب تداخل قمم بوليمر الكيتوسان و SeNPs, لم يتم ملاحظة انعكاسات براغ بشكل واضح. تشير النتائج الى الطبيعة غير البلورية لـ PVA-SeNPs و Ch-SeNPs [168][169].



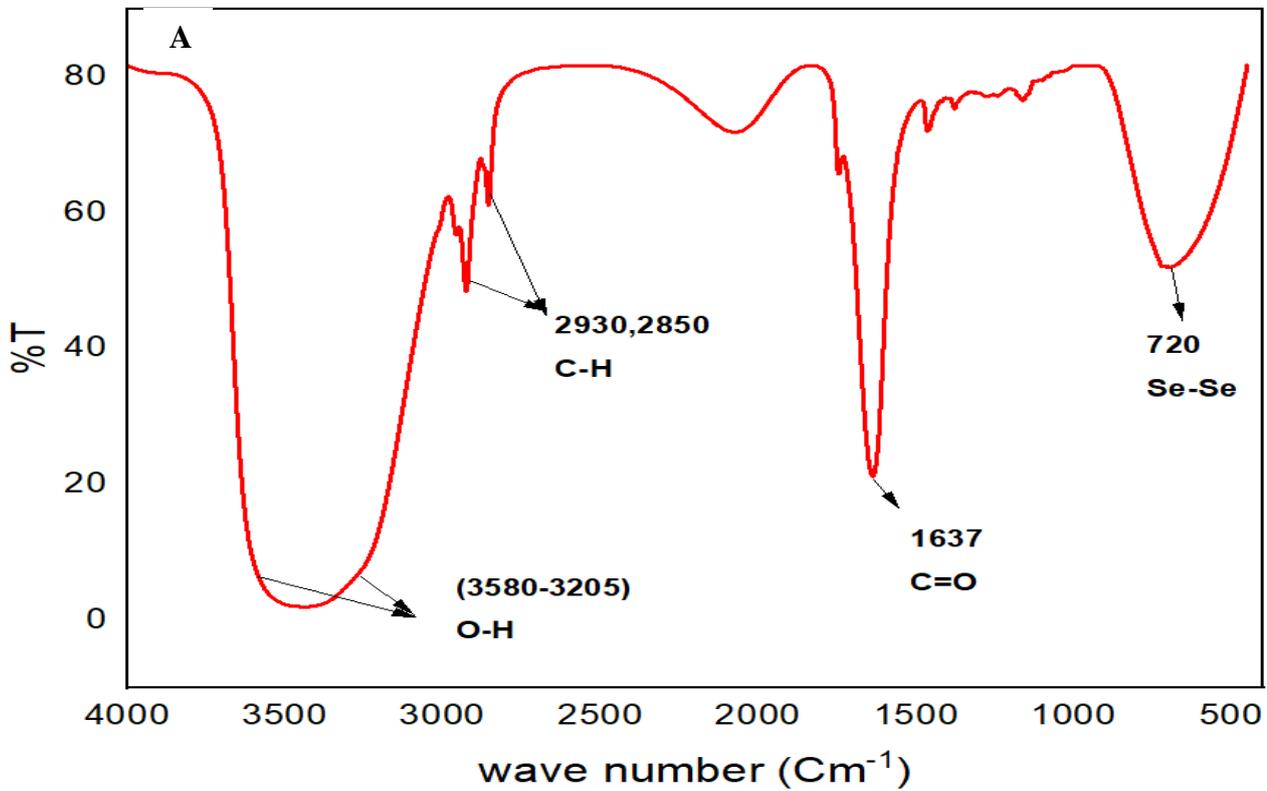
الشكل (3-6) تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) PVA-SeNPs (A) , Ch-SeNPs (B)

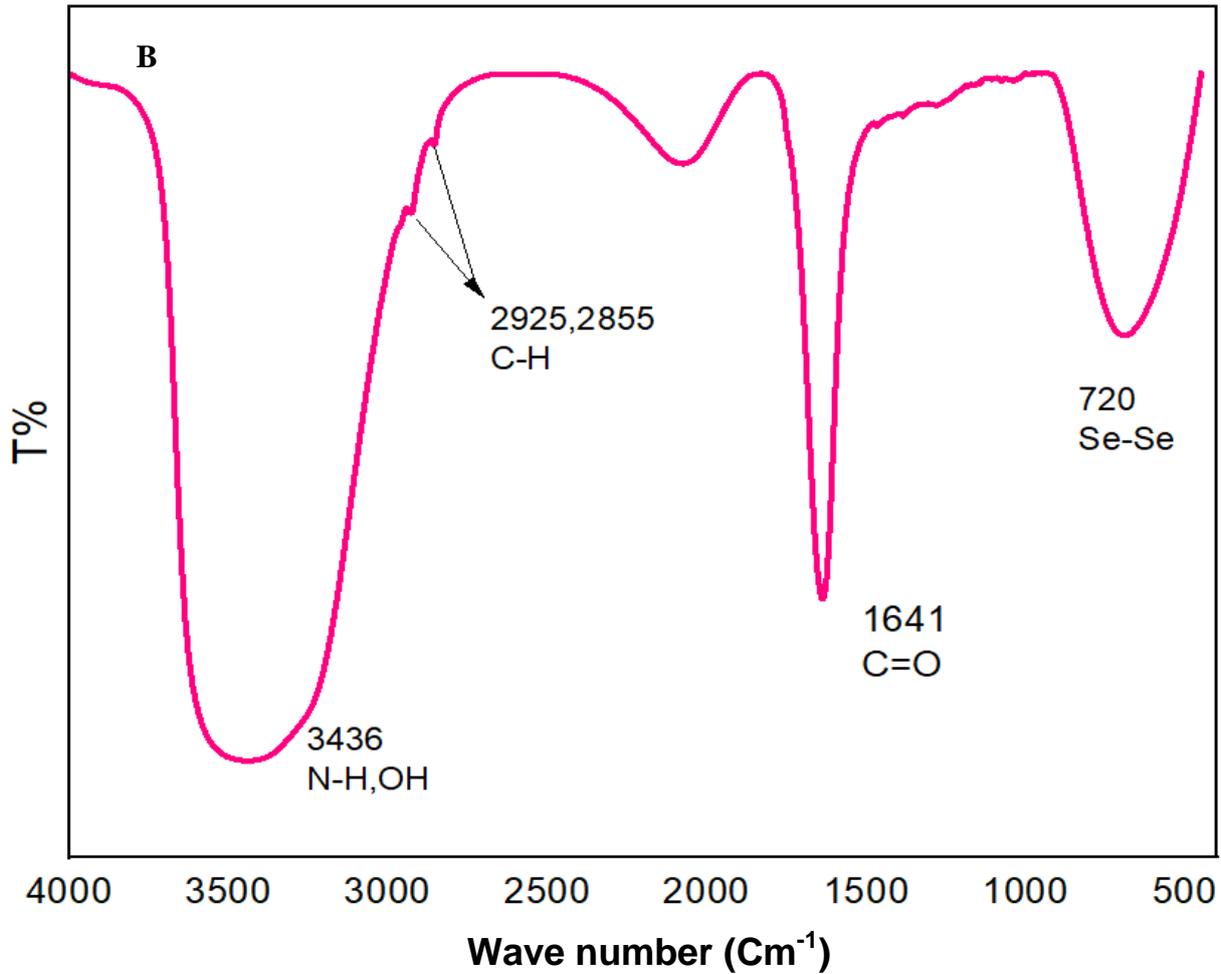
5.1.3- مطيافية الأشعة تحت الحمراء Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

تم استخدام تحليل (FT-IR) للتأكد من وجود المجاميع الفعالة للبوليمرات (PVA , Chitosan) المحيطة بالجسيمات النانوية (SeNPs).

الشكل (3-7A) لـ PVA-SeNPs , لوحظ وجود نطاق امتصاص واسع عند $(3580-3205)cm^{-1}$ ، وهو ما يرجع إلى اهتزاز التمدد في مجموعة OH، أما الامتصاصات عند $(2930 , 2850)cm^{-1}$ فهي بسبب اهتزاز التمدد الالفاي لـ CH، في حين نطاق الامتصاص عند $1637cm^{-1}$ يعزى إلى C = O في حامض الأسكوربيك (العامل المختزل) [170,162]. يمكن إن يُعزى النطاق عند $720 cm^{-1}$ إلى اهتزازات تمدد السطح المعدني Se-Se [171]. وهذا دليل على تكوين جسيمات السيلينيوم النانوية.

الشكل (3-7B) لـ Ch-SeNPs أظهر وجود قمة واسعة تمتد $(3625-3175) cm^{-1}$ تعود إلى OH وN-H في الكيتوسان ، فضلاً عن نطاقات امتصاص رئيسية ومتميزة عند $(2855,2925)cm^{-1}$ ، $1641cm^{-1}$ ، تعود هذه القمم إلى C-H ، C=O، على التوالي، تنتمي هذه القمم إلى الكيتوسان وحامض الأسكوربيك، مما يؤكد ارتباطهما بـ SeNPs، حيث يعملان كعامل اختزال وتغطية [172-174]. كذلك تم ملاحظة النطاق الذي يبلغ $720 cm^{-1}$ العائد إلى اهتزازات تمدد السطح المعدني Se-Se [171]. كدلالة على تكوين الجسيمات النانوية .





الشكل (3-7) طيف FT-IR PVA-SeNPs (A) Ch-SeNPs (B)

Electrochemical Measurement

2.3- القياسات الكهروكيميائية

تم دراسة تأثير تركيز المثبطات بدرجات حرارة مختلفة (303,313,323)K على تآكل سبيكة الفولاذ الكربوني باستخدام القياسات الكهروكيميائية بواسطة جهاز المجهاد الساكن، تم استنتاج جهد التآكل E_{corr} وكثافة تيار التآكل I_{corr} وميلا تافل الأنودي β_a والكاثودي β_c بواسطة تقنية تافل الاستقرائية وتقاطع مماسات تافل، ثم استنتاج النسبة المئوية لكفاءة التثبيط، كذلك تم حساب التغطية السطحية θ من المعادلة (3.1) في الجدول (3.1) [176, 175].

$$\theta = \frac{\eta_p\%}{100} \quad (3.1)$$

الشكل (A-C(3-9),(3-8)) يمثل منحنيات الاستقطاب لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في 1.0 M حامض الكبريتيك بدرجات حرارة مختلفة (303,313,323) k. للمثبطات النانوية.

بوساطة الجدول (3.1),(3.2) نستنتج تأثير كل من التركيز ودرجة الحرارة :

Concentration Effect

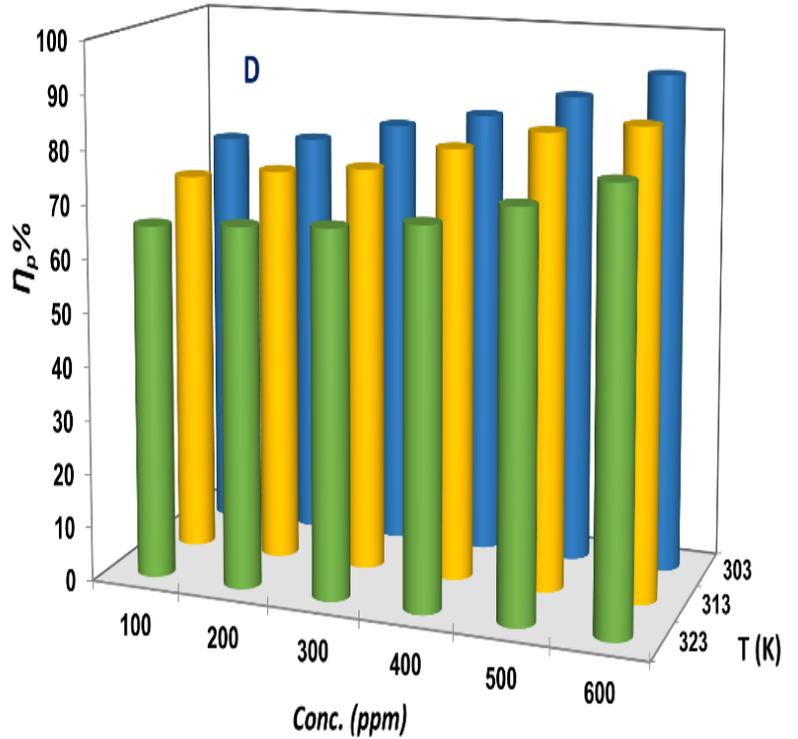
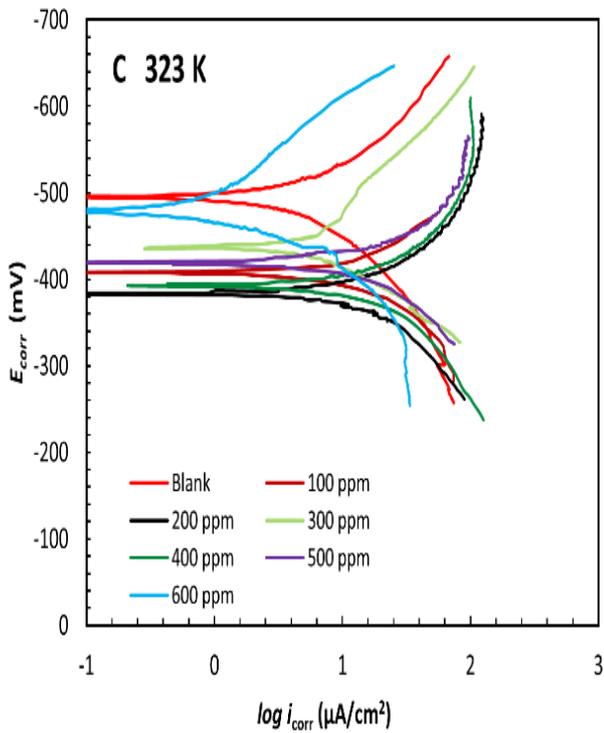
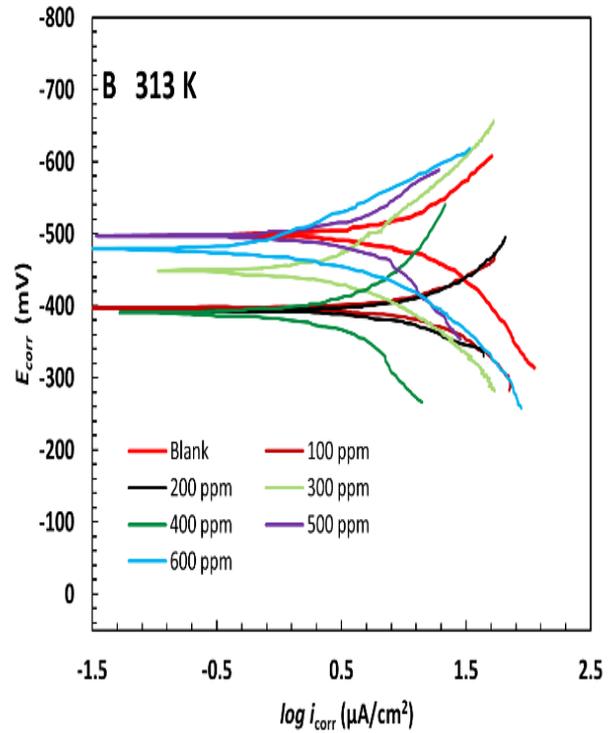
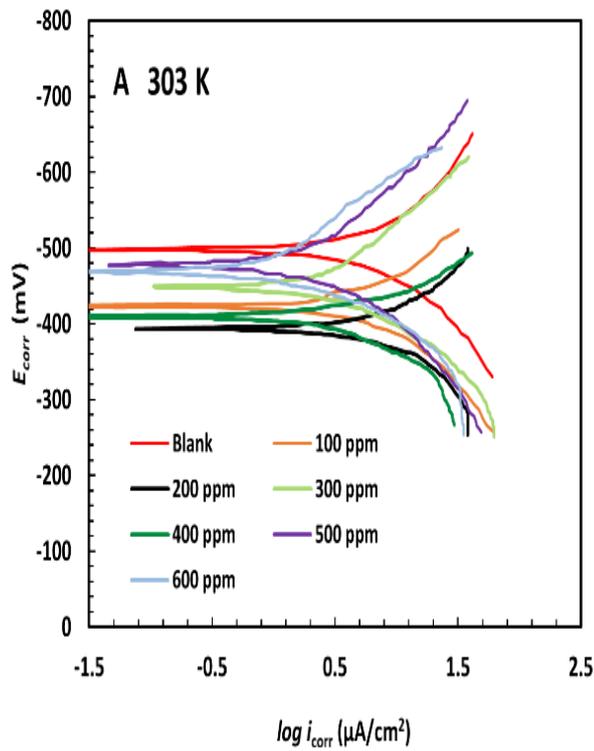
1.2.3- تأثير التركيز

الشكل ((7.3),(D(8.3)) يبين إن زيادة تركيز المركبات النانوية (100ppm الى 600ppm) بالنسبة للمثبط PVA-SeNPs ومن (100ppm الى 600ppm) بالنسبة للمثبط Ch-SeNPs يؤدي إلى زيادة عدد الجزيئات التي تمتاز على سطح سبيكة الفولاذ الكربوني فتعمل كغطاء لوقاية المعدن من الوسط الحامضي , مما يسبب انخفاض في كثافة تيار التآكل I_{corr} بثبوت درجة الحرارة, وبالتالي زيادة كفاءة التثبيط للجسيمات النانوية [177-180]. إذ وصلت كفاءة تثبيط %92.86 و %93.02 عند التركيز 600ppm و 500ppm للمثبطات PVA-SeNPs و Ch-SeNPs على التوالي عند درجة حرارة 303k.

Temperature Effect

2.2.3- تأثير درجة الحرارة

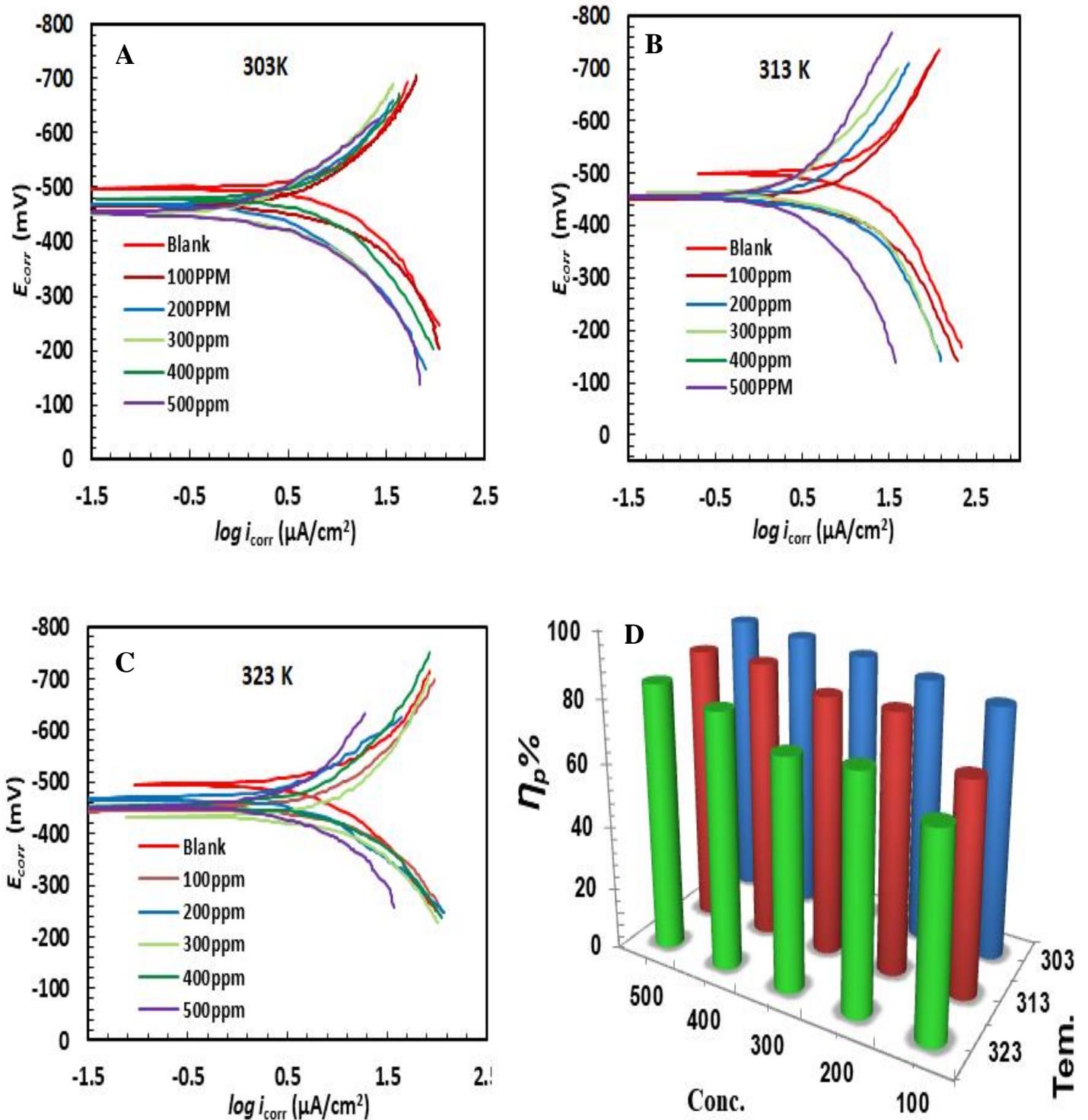
الشكل ((3-7),(D (3-8)) يوضح إن العلاقة بين درجة الحرارة T والنسبة المئوية لكفاءة التثبيط η_p % علاقة عكسية, إذ إن زيادة درجة الحرارة من 303k إلى 323k تؤدي إلى زيادة سرعة التآكل وانخفاض كفاءة الجسيمات النانوية لكل من PVA-SeNPs و Ch-SeNPs , مما يعني زيادة تحلل سبيكة الفولاذ الكربوني في 1.0M من حامض الكبريتيك , ويعزى ذلك إلى إن حركة الجزيئات تزداد بزيادة درجة الحرارة مما يؤدي إلى صعوبة امتزاز الجزيئات بشكل أكبر على سطح السبيكة [181]. علاوة على ذلك ; فإن ارتفاع درجة الحرارة لم يؤثر بالشكل الكبير على كفاءة المثبطات, إذ بلغت أقل كفاءة تثبيط بنسبة %65.67 و %62.345 لكل من PVA-SeNPs و Ch-SeNPs على التوالي, عند التركيز 100ppm ودرجة حرارة 323k.



الشكل (3-8): منحنيات الاستقطاب لتآكل الفولاذ الكربوني بدون ومع تراكيز مختلفة من

PVA-SeNPs وتوضيح 3D لتباين كفاءة التثبيط عند تراكيز مختلفة من المثبط في 1.0M

H₂SO₄ على نطاق درجة الحرارة K(303- 323).



الشكل (3-9): منحنيات الاستقطاب لتآكل الفولاذ الكربوني بدون ومع تراكيز مختلفة من Ch-SeNPs وتوضيح 3D لتباين كفاءة التثبيط عند تراكيز مختلفة من المثبط في 1.0M H₂SO₄ على نطاق درجة الحرارة (303-323) K.

الجدول (3.1): معطيات منحنيات الاستقطاب لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بوجود تراكيز مختلفة من PVA-SeNPs في 1.0M من حامض الكبريتيك H₂SO₄ بمدى حراري (303-323)K.

Tem. (K)	Conc. (ppm)	$-E_{corr}$ (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	$-\beta_c$ ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	$\eta_p\%$	θ
303	Blank	497.8	6960	180.3	157.5	---	---
313		473.5	7760	185.9	143.9	---	---
323		495.8	8100	201.0	158.5	---	---
303	100	421.8	1700	46.3	48.8	75.57	0.7557
313		393.7	2220	23.1	20	71.39	0.7139
323		392.5	2780	20.5	22.8	65.67	0.6567
303	200	433.4	1630	27.8	30.5	76.58	0.7658
313		397.7	2050	30.4	42.1	73.58	0.7358
323		384.2	2680	22.0	24.2	66.91	0.6691
303	300	447	1370	48.2	71.6	80.32	0.8031
313		412.8	1920	73.3	50.4	75.26	0.7525
323		437.4	2590	35.0	34.7	68.03	0.6802
303	400	409.2	1160	39.9	334.9	83.30	0.8330
313		392.0	1540	78.1	62.3	80.16	0.8016
323		403.4	2430	70.1	36.1	70.00	0.700
303	500	472	843.0	53	69.6	87.88	0.8788
313		497.2	1220	53	38.4	84.27	0.8427
323		409.3	2060	36.2	20.6	74.56	0.7456
303	600	469.6	496.6	39	66.8	92.86	0.9286
313		478.4	1050	49.1	96.1	86.47	0.8647
323		400.7	1620	49.8	32.1	80.00	0.800

الجدول (3.2) معطيات منحنيات الاستقطاب لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني بوجود تراكيز مختلفة من Ch-SeNps في 1.0M من حامض الكبريتيك H₂SO₄ بمدى حراري (303-323K).

Tem. (K)	Conc. (ppm)	$-E_{corr}$ (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV.dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV.dec ⁻¹)	η_p %	θ
303	Blank	497.8	6960	180.3	157.5	---	---
313		473.5	7760	185.9	143.9	---	---
323		495.8	8100	201.0	158.5	---	---
303	100	456.3	1420	42.3	60.5	79.59	0.7959
313		450.2	2610	53.0	72.4	66.36	0.6636
323		474.1	3050	72.9	88.9	62.345	0.6234
303	200	467.8	1130	72.7	74.4	83.76	0.8376
313		454.8	1480	128.4	153.7	80.927	0.8092
323		433.2	2310	42.9	57.4	71.481	0.7148
303	300	450.9	861.38	58.1	91.2	87.62	0.8762
313		464.4	1440	48.4	117.6	81.443	0.8144
323		468.2	2240	71.8	106.4	72.346	0.7234
303	400	462.8	657.78	76.4	94.2	90.54	0.9054
313		452	999.1	31.0	46.3	87.661	0.8766
323		457.0	1620	38.8	57.0	80.0	0.8000
303	500	442	485.2	42.0	56.7	93.02	0.9302
313		475.6	906.13	48.8	74.3	88.32	0.8832
323		451.6	1270.0	65.6	81.0	84.32	0.8432

يتبين من الجداول أعلاه أن وجود المثبطات بتراكيز مختلفة تعمل على تغيير قيم كل من β_a و β_c أي إن لهذه المثبطات القدرة على التحكم في التفاعلات الأنودية (تحلل المعدن) والتفاعلات الكاثودية (تحرر الهيدروجين) [68, 182]. فضلاً عن ذلك، تشير المصادر إلى إنه يمكن تسمية المثبطات بالمثبطات الأنودية أو الكاثودية إذا كان التغيير في قيم E_{corr} أكثر من 85mV عند مقارنتها في غياب ووجود تراكيز مختلفة من المثبطات، نلاحظ إن التغيير في قيم جهد التآكل للمثبط PVA-SeNPs أكبر من 85 mV وبشكل طفيف ونحو قيم أكثر ايجابية (Noble potential)، يمكن اعتبار المثبط PVA-SeNPs مثبطاً من النوع المختلط نتيجة تغيير قيم β_a و β_c بشكل ملحوظ مع غلبة أنودية أي قدرته على التحكم في تحلل المعدن بصورة أكبر عن طريق تأخير التفاعل الأنودي [58, 67, 183]. في حين نلاحظ إن قيم التغيير في E_{corr} للمثبط Ch-SeNPs أقل من 85 mV (أكبر قيمة للتغيير هي 55.8 mV) مع تغيير قيم كل من β_a و β_c مما يؤكد إن Ch-SeNPs يعمل كمثبط من النوع المختلط (Mixed inhibitor) أي إن له القدرة في التحكم بكلا التفاعلين الأنودي والكاثودي [6, 67].

Corrosion rate

4.3- حساب سرعة التآكل

الجدول (3.3)(4.3) تبين قيم معدل سرعة التآكل لسبيكة الفولاذ الكربوني المستعملة في الدراسة, إذ تم حساب معدل سرعة التآكل بواسطة المعادلة (3.2) [184]:

$$C.R = K \times I_{corr} \times Eq.wt \quad (3.2)$$

إذا إن .. **C.R**: تمثل معدل سرعة التآكل (Rate Corrosion) وحدتها ($g.m^{-2}.d^{-1}$).
I_{corr}: كثافة تيار التآكل بوحدات ($A.m^{-2}$) و Eq.wt. هو الوزن المكافئ للحديد ويساوي (27.8) لأن السبيكة من الفولاذ الكربوني. **K**: قيمة ثابتة تعتمد وحداتها على كثافة تيار التآكل المستعملة وتساوي $0.8953 g.A^{-1}.d^{-1}$.

نلاحظ إن سرعة التآكل تتناسب طردياً مع درجة الحرارة إذ تزداد كثافة تيار التآكل (**I_{corr}**) عند رفع درجة الحرارة من 303 k إلى 323 k فيزداد معدل سرعة التآكل من $1732.3 g.m^{-2}.d^{-1}$ إلى $2016.0 g.m^{-2}.d^{-1}$ وعكسياً مع تركيز المثبطات إذ إن وجود المثبطات بتركيز مختلف قللت بشكل كبير من معدل سرعة التآكل من $1732.3 g.m^{-2}.d^{-1}$ إلى $123.6 g.m^{-2}.d^{-1}$ للمثبط **PVA-SeNPs** بتركيز **600ppm** ومن $1732.3 g.m^{-2}.d^{-1}$ إلى $120 g.m^{-2}.d^{-1}$ للمثبط **Ch-SeNPs** بتركيز **500ppm** ودرجة حرارة 303 k.

الجدول (3.3) قيم معدل سرعة التآكل لسبيكة الفولاذ الكربوني في 1M من حامض الكبريتيك بوجود وغياب PVA-SeNPs بتركيزات مختلفة ومدى حراري k(303,313,323).

T (K)	Conc.(ppm)	I_{corr} (A.m ⁻²)	C.R(g.m ⁻² .d ⁻¹)
303	Blank	69.60	1732.3
313		77.60	1931.41
323		81.00	2016.0
303	100	17.00	423.12
313		22.20	552.54
323		27.80	691.92
303	200	16.30	405.7
313		20.50	510.23
323		26.80	667.03
303	300	13.70	341
313		19.20	477.88
323		25.90	644.63
303	400	11.60	288.72
313		15.40	383.3
323		24.30	604.81
303	500	8.430	209.82
313		12.20	303.65
323		20.60	512.72
303	600	4.966	123.6
313		10.50	261.34
323		16.20	403.21

الجدول (3.4) يمثل قيم معدل سرعة التآكل لسبيكة الفولاذ الكربوني في 1.0M من حامض الكبريتيك بوجود وغياب Ch-SeNPs بتراكيز مختلفة ومدى حراري k(303,313,323).

Tem _(K)	Conc.(ppm)	I _{corr} (A.m ⁻²)	C. R (g.m ⁻² .d ⁻¹)
303	Blank	69.6	1732.3
313		77.6	1931.4
323		81.0	2016.0
303	100	14.2	353.43
313		26.1	649.61
323		30.5	759.13
303	200	11.3	281.25
313		14.8	368.36
323		23.1	574.94
303	300	8.6138	214.4
313		14.4	358.41
323		22.4	557.52
303	400	6.578	163.72
313		9.991	248
323		16.2	403.21
303	500	4.852	120
313		9.06	225.5
323		12.7	316

Kinetic corrosion process

5.3 - حركيات عملية التآكل

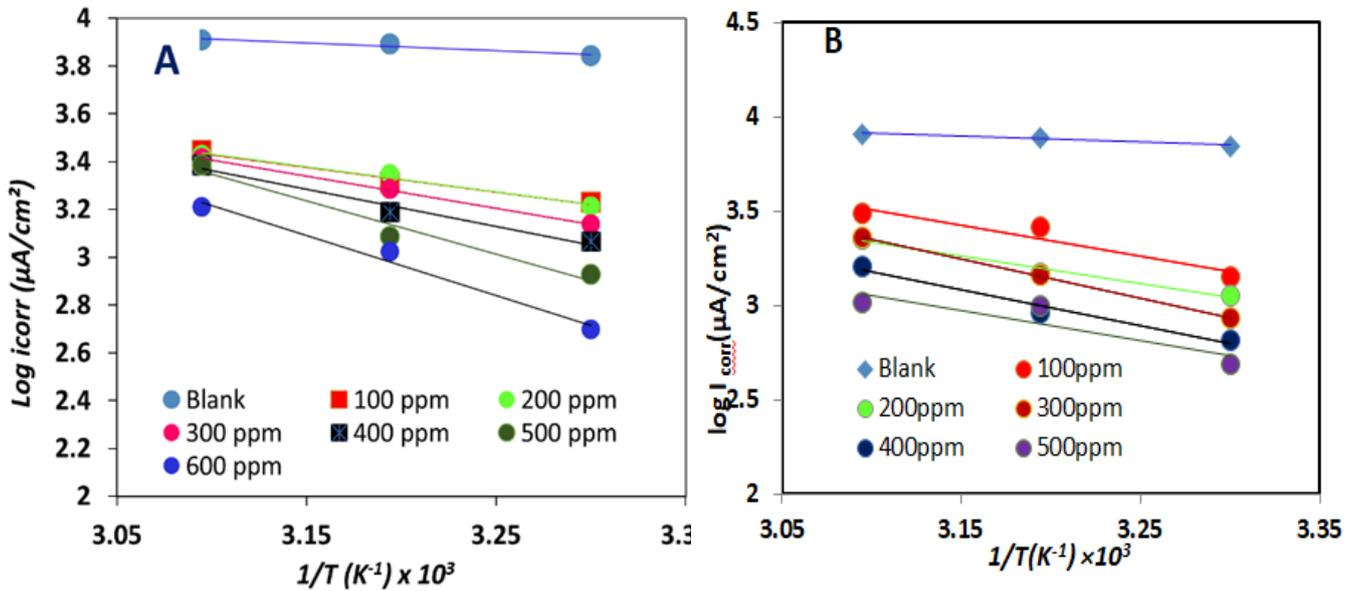
تم استخدام معادلة ارينيوس (3.3) لدراسة المتغيرات الحركية لعملية تآكل الفولاذ الكربوني وتأثير التغير في درجة الحرارة على سرعة التآكل بواسطة الرسم البياني (9.3) للمعادلة الخطية بين $\log I_{corr}$ مقابل مقلوب درجة الحرارة $\frac{1}{T}$ [185, 186].

$$\text{Log } I_{corr} = \text{Log } A - \frac{Ea}{2.303RT} \quad (3.3)$$

حيث إن :

I_{corr} كثافة تيار التآكل ، E_a طاقة التنشيط ، A ثابت ارينويس (عامل التردد) ، R الثابت العام للغازات ، T درجة الحرارة بالكفن.

تم حساب طاقة التنشيط E_a بواسطة $Slope = \frac{-E_a}{2.303R}$ وثابت ارينويس بواسطة قطع المعادلة $Intercept = \log A$, الجدول (5.3) يبين قيم طاقة التنشيط E_a وثابت ارينويس A , تشير الزيادة في قيم طاقة التنشيط E_a بوجود $PVA-SeNPs$, $Ch-SeNPs$ عن غيابها , إلى أن عملية ذوبان المعدن تم تثبيطها عن طريق عمل حاجز على سطح سبيكة الفولاذ , فضلا عن ان لدرجة الحرارة تأثير سلبي على كفاءة التثبيط [187, 188].



الشكل (3-10) : علاقة أرينويس لتآكل الفولاذ الكربوني في $1.0M H_2SO_4$ على مدى درجة حرارة (303-323)K وتراكيز مختلفة من $PVA-SeNPs$ (A) , $Ch-SeNPs$ (B).

تم حساب الدوال الترموديناميكية للمعدن المنشط (ΔG^* , ΔH^* , ΔS^*) لمعرفة كيفية تكوين المعقد المنشط لعملية تآكل الفولاذ الكربوني في الوسط الحامضي , بواسطة المعادلة (3.4) [189, 190]. رُسمت العلاقة الخطية بين $\log I_{corr}/T$ مقابل مقلوب درجة الحرارة $\frac{1}{T}$ الشكل (10.3) , وتم حساب (ΔH^*) من ميل العلاقة الخطية $(-\frac{\Delta H^*}{2.303R})$, في حين تم حساب (ΔS^*) بواسطة قطع المعادلة

$$\left(\log \frac{R}{Nh} + \frac{\Delta S^*}{2.303R}\right)$$

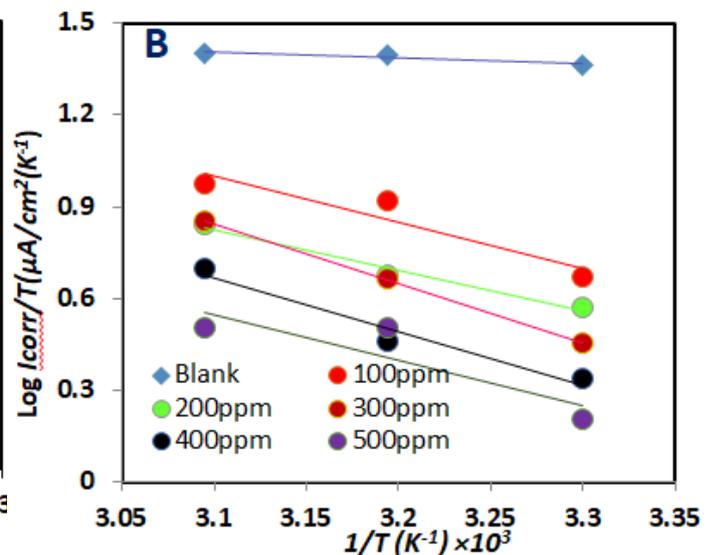
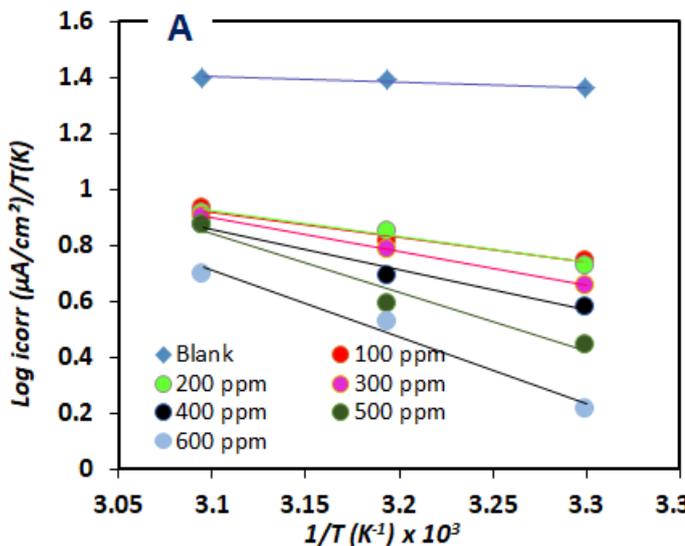
$$\log \frac{i_{corr}}{T} = \left[\log \left(\frac{R}{hN} \right) + \left(\frac{\Delta S^*}{2.303R} \right) \right] - \frac{\Delta H^*}{2.303RT} \quad (3.4)$$

الجدول (3.5) يبين قيم طاقة التنشيط وثابت ارينيوس لتآكل الفولاذ الكربوني في 1.0M من حامض الكبريتيك بمدى حراري (303-323)K بوجود وغياب المثبطات Ch-SeNPs, PVA-SeNPs.

inhibitor	Conc.(ppm)	E_a (KJ.mol ⁻¹)	A (Molecule.cm ² .S ⁻¹)
PVA-SeNPs	0	6.18	8.17 x 10 ⁴
	100	19.89	4.45 x 10 ⁶
	200	20.22	5.1 x 10 ⁶
	300	25.84	3.9 x 10 ⁷
	400	29.9	1.6 x 10 ⁸
	500	42.78	1.9 x 10 ¹⁰
	600	48.1	1.0 x 10 ¹¹
Ch-SeNPs	100	31.21	3.63 x 10 ⁸
	200	27.68	6.46 x 10 ⁷
	300	40.02	6.76 x 10 ⁹
	400	36.43	1.2 x 10 ⁹
	500	30.73	1.1 x 10 ⁸

إذ إن : I_{corr} : كثافة تيار التآكل , R: ثابت العام للغازات 8.314J/K.mole , T: درجة الحرارة
N: عدد افوكادرو $6.023 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}$, h: ثابت بلانك $6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$.
كما تم حساب قيمة (ΔG^*) من العلاقة الاتية :

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \quad (3.5)$$



الشكل (3-11): العلاقة الخطية بين $\text{Log}I_{\text{corr}}/T$ مقابل $1/T$ لتآكل الفولاذ الكربوني في 1.0 M H_2SO_4 في مدى حراري (303-323)K بدون ووجود تراكيز مختلفة من PVA-SeNPs (A) , Ch-SeNPs(B).

الجدول (3.6) يبين قيم الدوال الترموديناميكية للمعدن المنشط في محلول التآكل بدرجات حرارية مختلفة بوجود وغياب المثبطات. تشير قيم ΔH^* الموجبة إلى الطبيعة الماصة للحرارة (Endothermic) لعملية تكوين المعدن المنشط وان الزيادة في قيمتها بوجود المثبطات النانوية تدل على ان زيادة درجة الحرارة تقلل من كفاءة التثبيط [188] [191]. تشير قيم ΔS^* السالبة إلى ان النظام يتجه نحو حالة أكثر ترتيباً نتيجة تبادل جزيئات الماء بجزيئات المثبط [192], في حين ان القيم الموجبة لطاقة كبس (ΔG^*) دلت على ان التفاعل غير تلقائي (Non-spontaneous) [193].

الجدول (3.6) يبين قيم الدوال (ΔS^* , ΔG^* , ΔH^*) للمعدن المنشط لتآكل الفولاذ الكربوني في 1.0M H_2SO_4 بمدى حراري (303-323)K بغيات ووجود تراكيز مختلفة من PVA-SeNPs , Ch-SeNPs

inhibitor	Conc. (ppm)	ΔH^* (KJ.mol ⁻¹)	- ΔS^* (J/k.mol)	ΔG^* (KJ.mol ⁻¹)		
				303	313	323
PVA-SeNPs	Blank	3.59	159.6	51.95	53.54	55.14
	100	17.3	126.34	55.58	56.84	58.11
	200	17.62	125.3	55.59	56.84	58.1
	300	23.25	108.3	56.1	57.15	58.23
	400	27.31	96.55	56.56	57.53	58.5
	500	40.19	56.92	57.44	58.00	58.58
	600	45.5	42.96	58.52	58.95	59.38
Ch-SeNPs	100	12.43	89.73	39.61	40.51	41.41
	200	10.89	104.1	42.44	43.48	44.52
	300	16.25	65.37	36.06	36.71	37.36
	400	14.691	79.87	38.89	39.69	40.49
	500	12.216	99.93	42.49	43.49	44.49

5.3- الدينامية الحرارية لعملية التآكل Thermodynamics of corrosion

تم حساب التغير في طاقة كبس الحرة (ΔG) لعملية تآكل الفولاذ الكربوني في 1.0 M H₂SO₄ عند المدى الحراري k (303-323) باستخدام العلاقة المعروفة (6.3) [194].

$$\Delta G = - n F E_{\text{cell}} \quad (3.6)$$

E_{cell} جهد الخلية, F ثابت فاراداي ويساوي 96500 C.mol^{-1} , n عدد الالكترونات المتحررة وتساوي 2.

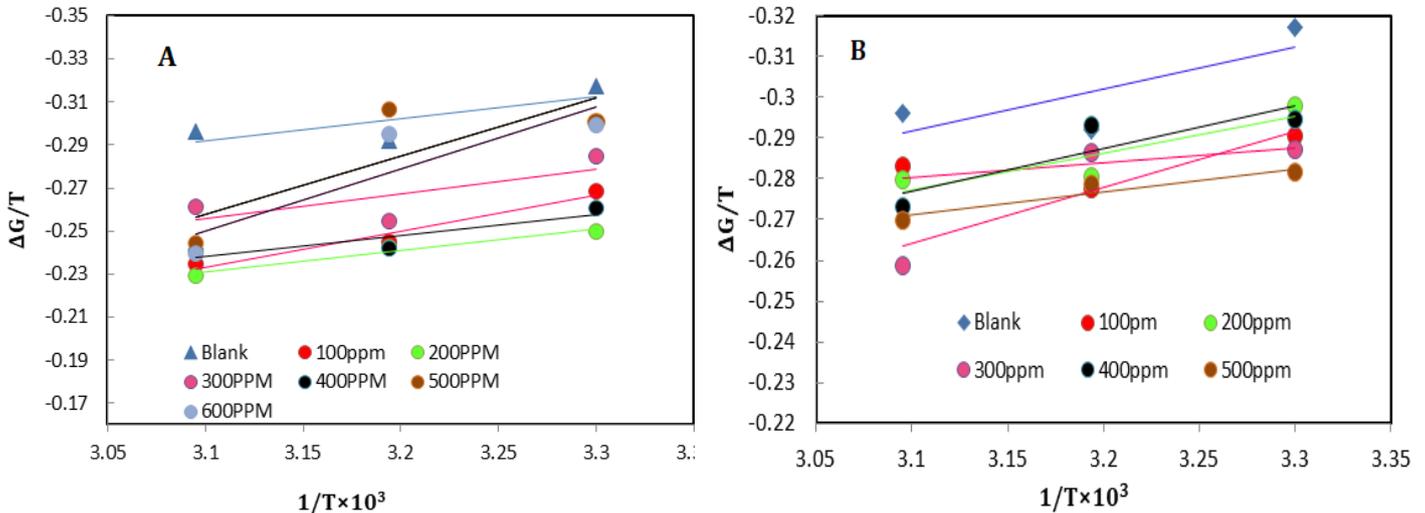
كما تم حساب التغير في الإنثالبي (ΔH) بواسطة رسم العلاقة الخطية بين $\frac{\Delta G}{T}$ مقابل $\frac{1}{T}$ في الشكل (3.12) حسب المعادلة (3.7) إذ إن ميل المعادلة مساوي للإنثالبي (ΔH) [71].

$$\frac{\Delta G}{T} = \frac{\Delta H}{T} + \text{Constan} \quad (3.7)$$

وبوساطة قيم كل من (ΔG , ΔH) تم حساب التغير في الانتروبي (ΔS) باستخدام معادلة كبس (8.3)

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (3.8)$$

يبين الجدول (7.3) قيم كل من (ΔG , ΔH , ΔS) لعملية التآكل حيث تشير القيم السالبة لطاقة كبس إلى إن التفاعل تلقائي (spontaneous), القيم السالبة للإنثالبي تشير إلى إن التفاعل باعث للحرارة (Exothermic), وإن عملية الامتزاز للتفاعلات الباعثة اما كيميائي أو فيزيائي أو كليهما, في حين التفاعلات الماصة للحرارة تشير إلى الامتزاز الكيميائي [195]. إن القيم السالبة للانتروبي تشير إلى إن النظام في حالة اكثر انتظام [196]. بينما القيم الموجبة تدل على التداخل العشوائي الحاصل بين المعدن والمحلول نتيجة لامتزاز جزيئات الماء على السطح [197].



الشكل (3.12): العلاقة بين $\frac{\Delta G}{T}$ مقابل $\frac{1}{T}$ لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ومدى حراري (303-323)K بغياب ووجود تراكيز مختلفة من Ch-SeNPs(B) PVA-SeNPs(A).

الجدول (7.3) قيم الدوال الترموديناميكية ($\Delta G, \Delta H, \Delta S$) لتآكل سبيكة الفولاذ الكربوني في $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ومدى حراري (303-323)K بغياب ووجود المثبطات النانوية.

Inhibitor	Conc. (ppm)	T (K)	$-\Delta G$ (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	$-\Delta H$ (KJ.mol ⁻¹)	
PVA-SeNPs	Blank	303	96.08	-23.5	103.2	
		313	91.39	-37.73		
		323	95.69	-23.25		
	100	303	81.41	-283.14	-228.96	167.2
		313	76.76	-228.96		
		323	75.75	-283.13		
	200	303	75.66	-73.07	-73.22	97.8
		313	75.98	-69.71		
		323	74.15	-73.22		
	300	303	86.27	-98.12	-116.07	116
		313	79.67	-116.07		
		323	84.42	-97.77		
	400	303	78.98	-58.16	-58.03	96.6
		313	75.66	-66.91		
		323	77.86	-58.03		
	500	303	91.1	-589.43	-590.42	269.7
		313	95.96	-555.08		
		323	78.99	-590.42		
	600	303	90.63	-652.04	-652.83	288.2
		313	92.33	-625.78		
		323	77.34	-652.83		

Ch- SeNPs	100	303	88.07	168.86	36.9
		313	86.89	159.71	
		323	91.50	169.04	
	200	303	90.29	1.93	89.7
		313	87.78	-6.13	
		323	90.36	2.05	
	300	303	87.02	-164.28	136.8
		313	89.63	-150.72	
		323	83.66	-149.02	
	400	303	89.32	-56.99	104.9
		313	87.24	-61.55	
		323	88.20	-56.65	
	500	303	85.31	99.69	56.7
		313	91.79	117.22	
		323	87.16	99.25	

6.3 - الدينامية الحرارية لعملية التثبيت (الامتزاز) Adsorption

إن عملية الامتزاز على سطح الفولاذ الكربوني دلالة على فعالية المثبتات النانوية حيث تتم عملية الامتزاز عن طريق استبدال جزيئات الماء المنتشرة فوق سطح السبيكة و جزيئات المثبتات النانوية في وسط التآكل, تُحدد طبيعة الامتزاز الكيميائي أو الفيزيائي كفاءة المثبتات واستقرار الطبقات المتكونة [198].

من أجل فهم آليات الامتزاز للمثبتات النانوية تم دراسة ايزوثيرمات الامتزاز (Adsorption Isotherms) (فرنديلش, لانكماير, تيمكن) المعادلات (3.9)(3.10)(3.11) على التوالي [199-201].

$$\log \theta = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad (3.9)$$

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (3.10)$$

$$\theta = B \ln A_T + B \ln c \quad (3.11)$$

إذ أن :

θ : التغطية السطحية , k_{ads} : ثابت الامتزاز , n : ثابت فرندلش , C : تركيز المثبط , B : ثابت تيمكن , A_T ثابت توازن الربط.

الجدول (8.3) يوضح قيم R^2 (معامل الارتباط الخطي) لايزوثيرمات الامتزاز للمثبطات المدروسة , وجد إن امتزاز لانكماير هو الاكثر ملائمة للمثبطات PVA-SeNPs , Ch-SeNPs . عن طريق رسم العلاقة الخطية بين $\frac{C}{\theta}$ مقابل C الشكل (3.12) ووجد إن قيمة R^2 قريب جدا من الواحد. ان ملائمة ايزوثيرم لانكماير يشير إلى إن المثبطات النانوية تكون طبقة احادية على سطح الفولاذ الكربوني [202]. تم حساب ثابت الامتزاز K_{ads} المساوي إلى مقلوب قطع المعادلة (10.3) , كما تم استخدام قيم ثابت الامتزاز في حساب طاقة كبس الحرة للامتزاز ΔG_{ads} بوساطة المعادلة (3.12) [203].

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (3.12)$$

إذ إن : ΔG_{ads} طاقة كبس الحرة للامتزاز , R الثابت العام للغازات , T درجة الحرارة , $(55.5M)$ تركيز الماء , K_{ads} ثابت الامتزاز .

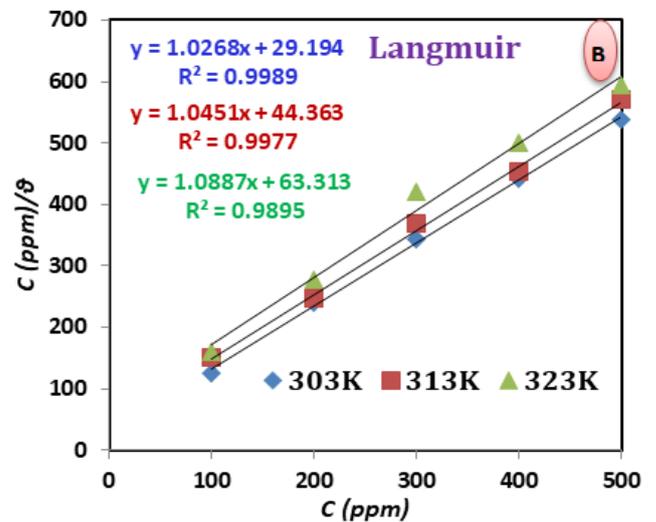
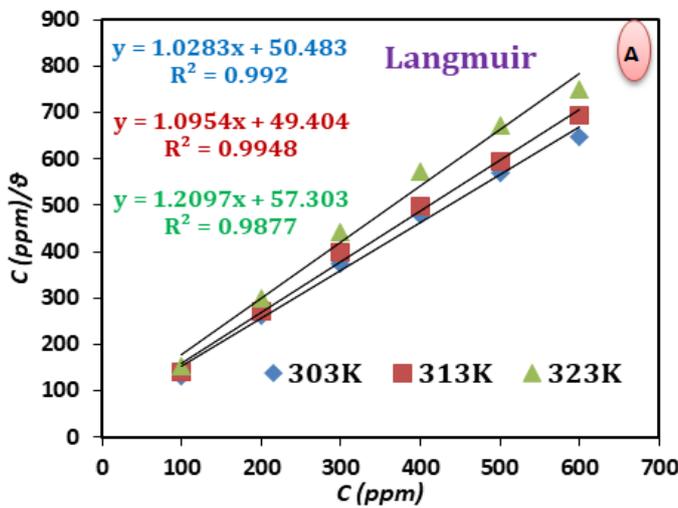
بالاستعانة بمعادلة فانت هوف (Vant Hoff) (13.3) تم حساب أنثالبي الامتزاز ΔH_{ads} من ميل المعادلة المرسومة بين $\log K_{ads}$ مقابل $\frac{1}{T}$ الشكل (3.13) [204].

$$\log K_{ads} = \left(-\frac{\Delta H_{ads}}{2.303 RT} \right) + Constant \quad (3.13)$$

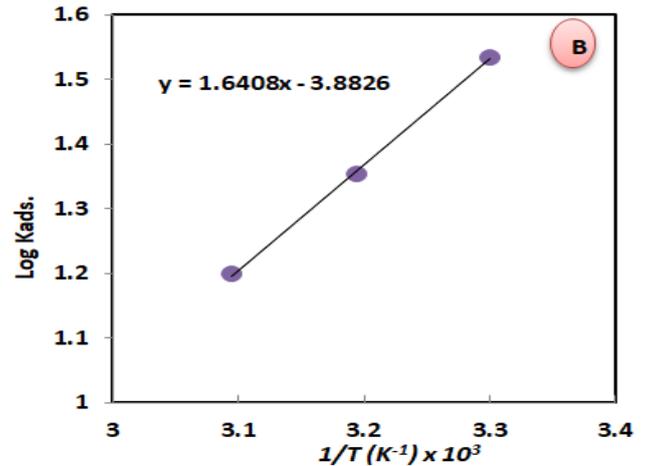
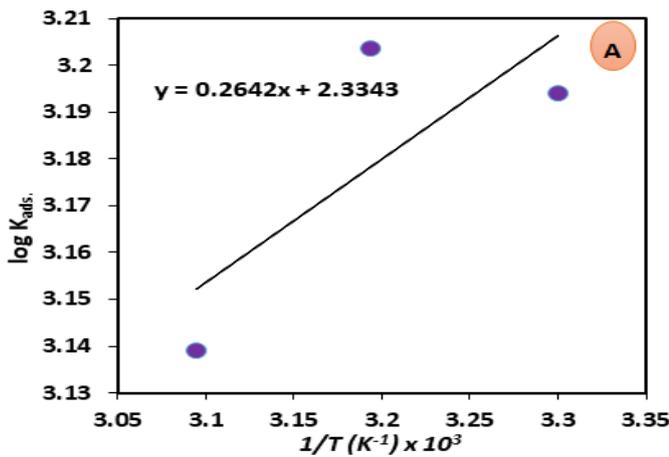
الجدول (3.8) يبين قيم R^2 لايزوثيرمات الامتزاز (Langmuir, Freundlich, Temkin) للمثبطات النانوية عند درجات حرارية مختلفة (303,313,323) كلفن .

Inhibitor	Isotherm models	T(k)	R^2
PVA-SeNPs	Temkin	303	0.8263
		313	0.8666
		323	0.7159
	Freundlich	303	0.8437
		313	0.8795
		323	0.7361
	Langmuir	303	0.9920
		313	0.9948
		323	0.9877

Ch-SeNPs	Temkin	303	0.9824
		313	0.9228
		323	0.9091
	Freundlich	303	0.9876
		313	0.9134
		323	0.9208
	Langmuir	303	0.9989
		313	0.9977
		323	0.9895



الشكل (3.13): ايزوثيرم لانكماير (A) PVA-SeNPs (B) Ch-SeNPs على سطح الفولاذ الكربوني عند درجات حرارة مختلفة k (303,313,323).



الشكل (3.14): العلاقة بين $\text{Log } K_{\text{ads}}$ مقابل $1/T$ (A) PVA-SeNPs (B) Ch-SeNPs للفولاذ الكربوني في $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ بمدى حراري k (303-323).

بوساطة قيم كل من الانتالبي وطاقة كبس الحرة للامتزاز تم حساب إنتروبي الامتزاز ΔS_{ads} حسب المعادلة (3.13).

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (3.13)$$

الجدول (3.9) يبين قيم كل من ($\Delta S_{ads}, \Delta G_{ads}, \Delta H_{ads}$) للمثبطات PVA-SeNPs, Ch-SeNPs. إن قيم وإشارة طاقة كبس الحرة تعطينا معلومات حول طبيعة الامتزاز (الكيميائي أو الفيزيائي أو كليهما), إذ تشير المصادر في حال كون قيمة ΔG_{ads} اقل من -20 kJ.mol^{-1} إلى الامتزاز الفيزيائي (التفاعل الكهروستاتيكي بين سطح المعدن المشحون والجزيئات المُثَبِّطة), أما في حال كون قيم ΔG_{ads} اكبر من -40 kJ.mol^{-1} تشير إلى الامتزاز الكيميائي (تقاسم الشحنة أو نقل الإلكترون بين مدارات الجزيئات المُثَبِّطة وتلك الخاصة بالمعادن لتشكيل رابطة تناسقية) [205, 206].

علاوة على ذلك, تشير القيم السالبة ΔG_{ads} المحصورة بين -20 kJ.mol^{-1} و -40 kJ.mol^{-1} إلى إن امتزاز المثبطات PVA-SeNPs, Ch-SeNPs تلقائي (Spontaneous) ومن النوع المختلط (امتزاز فيزيائي وكيميائي) (Mixed adsorption) [207]. إن القيم السالبة للانتالبي ΔH_{ads} تشير إلى إن عملية الامتزاز للمثبطات النانوية باعثة للحرارة (Exothermic), وهذا ما يفسر التأثير السلبي لارتفاع درجة الحرارة من 303k إلى 323k على كفاءة التثبيط [208]. أخيراً, تشير قيم الأنتروبي السالبة إلى إن جزيئات PVA-SeNPs, Ch-SeNPs تصبح أكثر ترتيباً عندما يتم امتزازها على سطح الفولاذ الكربوني [209].

الجدول (3.9) الدوال الدينامية الحرارية لامتزاز المثبطات PVA-SeNPs, Ch-SeNPs على سطح الفولاذ الكربوني في $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ بمدى حراري k (303-323).

Inhibitor	Temperature (K)	$K_{ads} (M^{-1})$	$-\Delta G_{ads} (kJ/mol)$	$-\Delta S_{ads} (J/mol)$	$-\Delta H_{ads} (kJ/mol)$
PVA-SeNPs	303	1563.69	28.645	77.84	5.06
	313	1597.85	29.591	78.37	
	323	1377.59	30.196	77.82	
Ch-SeNPs	303	2704.04	30.025	4.594	31.417
	313	1779.61	29.929	7.792	
	323	1247.02	29.931	10.321	

7.3- فقدان الوزن ودراسة سطح العينات Weight loss and surface study

يعطي التحليل الوزني معلومات حول نقصان وزن العينات المعدنية بسبب تأثير المحلول الحامضي القوي. لوحظ تقارب كبير عند مقارنة قياسات فقدان الوزن مع قياسات استقطاب الجهد. تم تحقيق أعلى كفاءة تثبيط بنسبة % 92.3 بتركيز 600 ppm للمثبط PVA-SeNPs و % 91.61 بتركيز 500 ppm للمثبط Ch-SeNPs عند درجة حرارة 303 k. حيث تم تسجيل انخفاض طفيف جداً في الوزن للعينات التي تم معالجتها بالحامض في وجود المثبطات مقارنة بالعينات المتآكلة.

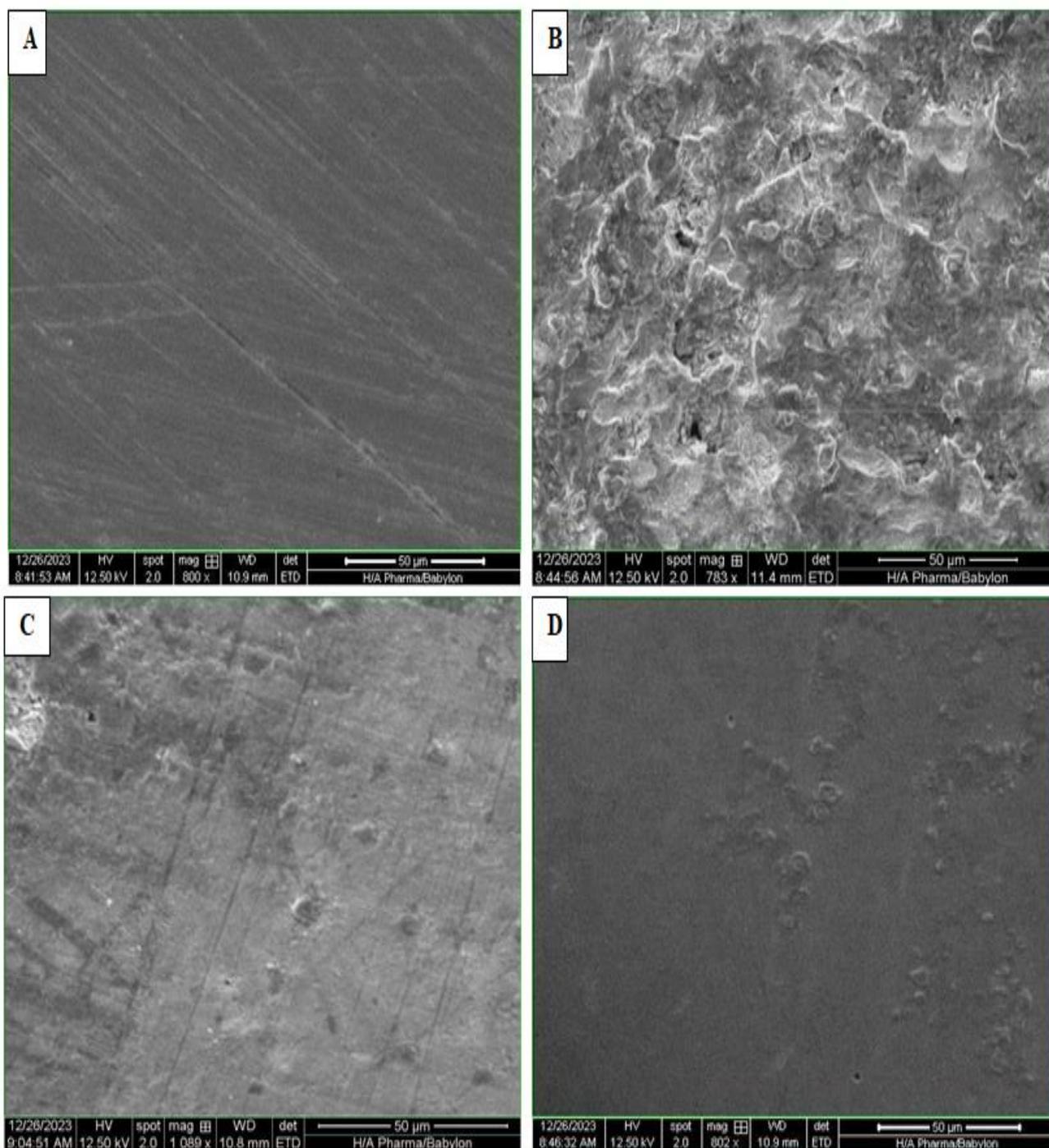
علاوة على ذلك، تم تحليل سطح العينات الفولاذية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ومجهر القوة الذرية (AFM) للتأكد من عملية التثبيط وكانت النتائج كالآتي :

1.7.3- المجهر الإلكتروني الماسح Scanning Electron Microscope (SEM)

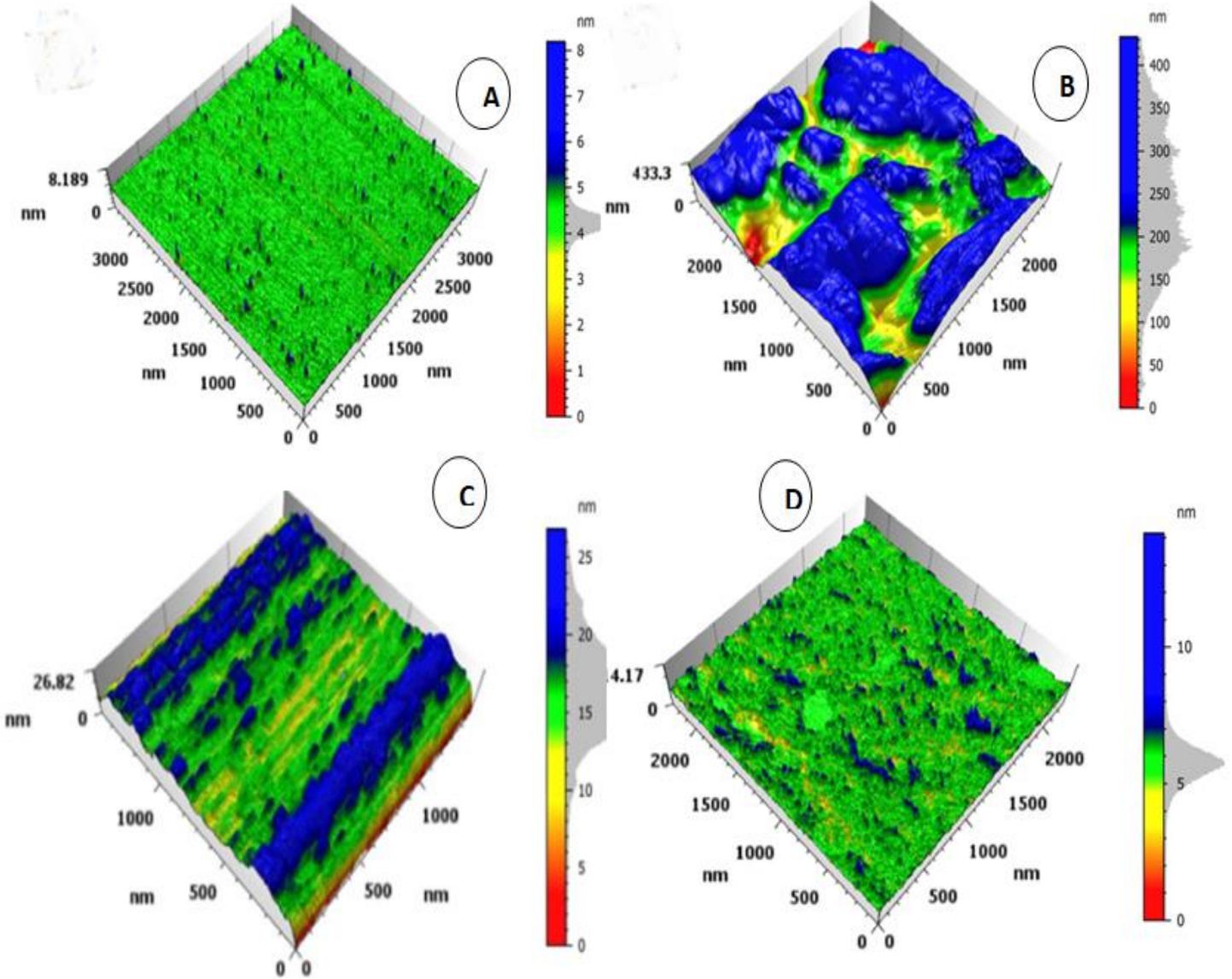
تم استخدام الفحص المجهر SEM لاختبار سطح العينات الفولاذية قبل وبعد معالجتها بمحلول حامضي لمدة ثلاث ساعات عند 303k في وجود وغياب المثبطات (600ppm PVA-SeNPs), (500ppm Ch-SeNPs)) ويبين الشكل (14.3) الصور المجهرية المسجلة، العينة الفارغة (غير المتآكلة) (الشكل 14.3A) والمتآكلة (الشكل 14.3B) ، العينات المثبطة بوجود (PVA-SeNPs), (Ch-SeNPs) (الشكل 14.3C), (14.3D) على التوالي. فمن الواضح إن وجود المثبطات قلل من تلف السطح بشكل كبير؛ وهذا يؤكد كفاءتها كمثبطات للتآكل في مثل هذه البيئة الحامضية.

2.7.3- مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscope (AFM)

تم استخدام مجهر القوة الذرية (AFM) أيضاً، لدراسة تأثير عملية التآكل على مورفولوجيا السطح المعدني في وجود وغياب PVA-SeNPs , Ch-SeNPs . يوضح الشكل (15.3) الصور المجهرية AFM لعينات الفولاذ الكربوني، الأسطح الفارغة (غير المتآكلة) الشكل (15.3A) والمتآكلة (الشكل 15.3B) والمحمية بوجود المثبطات (PVA-SeNPs), (Ch-SeNPs) (الشكل 15.3 C), (15.3D) على التوالي . تمثل المنطقة ذات اللون الأزرق المنطقة المتآكلة، ومن الواضح إن الضرر السطحي انخفض بشكل كبير عند حمايته بواسطة PVA-SeNPs, Ch-SeNPs . كما اكدت قيم خشونة السطح كفاءة المثبطات النانوية، إذ وجد إن خشونة السطح للعينة غير المتآكلة 0.2088 nm والمحمية بـ PVA-SeNPs و Ch-SeNPs هي 2.572 nm و 0.5029 nm على التوالي ، بينما بالنسبة للعينة المتآكلة كانت 63.83nm ، توضح هذه الأرقام كيف تم تقليل قيم خشونة السطح من العينة المتآكلة إلى العينة المحمية كل ذلك يؤكد كفاءة المثبطات النانوية .



الشكل (3-15) الصور المجهرية SEM لسطح عينات الفولاذ الكربوني (A) العينة غير المتآكلة (B) العينة المتآكلة (C) العينة المثبتة PVA-SeNPs (D) Ch-SeNPs.



الشكل (3-16) الصور المجهرية AFM لسطح عينات الفولاذ الكربوني (A) العينة غير المتآكلة (B) العينة المتآكلة (C) العينة المثبتة PVA-SeNPs (D) Ch-SeNPs.

Conclusions

8.3- الاستنتاجات

تم تحضير جسيمات السيلينيوم النانوية الصديقة للبيئة والمستقرة بواسطة بولي فينيل الكحول (PVA-SeNPs) والكيوسان (Ch-SeNPs) وتم تشخيصها بتقنيات مختلفة ، ومن ثم تم استخدام PVA-SeNPs و Ch-SeNPs كمثبطات لتآكل الفولاذ الكربوني في $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ، ومن النتائج تم التوصل إلى الاستنتاجات التالية:

- 1- اكدت صور TEM ان جسيمات السيلينيوم النانوية كروية الشكل مع متوسط قطر 42.14 nm بوجود PVA و 59.8 nm بوجود الكيوسان .
- 2- اعطى تحليل XRD ان جسيمات السيلينيوم النانوية ذات طبيعة غير بلورية .
- 3- أوضح التحليل الكهروكيميائي وطريقة فقدان الوزن ودراسة الشكل السطحي ان PVA-SeNPs و Ch-SeNPs تعمل كمثبطات فعالة لتآكل الفولاذ الكربوني في $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.
- 4- أظهر التحليل الكهروكيميائي بتقنية تافل ان كفاءة تثبيط التآكل للمثبطات النانوية المحضرة تتناسب طردياً مع التركيز وعكسياً مع درجة الحرارة.
- 5- ان المثبط Ch-SeNPs يعطي كفاءة تثبيط اعلى من المثبط PVA-SeNPs عند تركيز منخفض إذ وصلت كفاءة التثبيط 93.02% عند 500 ppm ، بينما وصلت كفاءة تثبيط PVA-SeNPs بنسبة 92.86% عند 600 ppm ودرجة حرارة 303 k .
- 6- أثبت التحليل ان Ch-SeNPs, PVA-SeNPs عبارة عن مثبطات من النوع المختلط (انودي وكاثودي)، مع ميل انودي للمثبط PVA-SeNPs .
- 7- ان امتزاز المثبطات النانوية Ch-SeNPs, PVA-SeNPs على سطح الفولاذ الكربوني يتوافق مع ايزوثيرم لانكماير مما يؤكد ان المثبطات النانوية تعمل على تكوين طبقة احادية على السطح الفولاذي، ويحدثُ الامتزاز بشكل تلقائي ومن النوع المختلط (امتزاز كيميائي وفيزيائي).
- 8- يمكن اعتبار المثبطات النانوية المحضرة PVA-SeNPs , Ch-SeNPs مثبطات صديقة للبيئة، وسهلة التصنيع، ومثبطات فعالة لتآكل الفولاذ الكربوني في $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Recommendations

9.3- التوصيات

- 1 – ركزت الدراسة الحالية على سبائك الفولاذ الكربوني, فمن اجل التوسع في الدراسات المستقبلية استخدام أنواع أخرى من السبائك .
- 2 –استخدام تقنيات أخرى لدراسة كفاءة المثبطات النانوية مثل دراسات التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (EIS).
- 3 – اجراء تجارب مماثلة على المثبطات النانوية المحضرة باستخدام أوساط أخرى , حامضية مثل HCl أو ملحية مثل NaCl .
- 4 – استخدام بوليمرات أخرى مع الجسيمات النانوية المحضرة, ودراسة كفاءتها في تثبيط التآكل ومقارنتها مع المثبطات الحالية .
- 5 –يمكن استخدام المثبطات النانوية الحالية في التطبيقات الصناعية , وذلك لأنها مثبطات ذات كفاءة عالية عند تركيز منخفض, صديقة للبيئة , سهلة التصنيع.

المصادر

References

- [1] A. Abdel-Azim, R. Milad, R. El-Ghazawy, and R. Kamal, "Corrosion inhibition efficiency of water soluble ethoxylated trimethylol propane by gravimetric analysis," *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 23, no. 1, pp. 15-20, 2014.
- [2] R. Zhang, L. Guo, and I. B. Obot, *Anti-Corrosive Nanomaterials: Design, Characterization, Mechanisms and Applications*. CRC Press, 2023.
- [3] M. P. Groover, *Fundamentals of modern manufacturing: materials, processes, and systems*. John Wiley & Sons, 2020.
- [4] L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedferri, E. Redaelli, and R. B. Polder, *Corrosion of steel in concrete: prevention, diagnosis, repair*. John Wiley & Sons, 2013.
- [5] Y. Qian, Y. Li, S. Jungwirth, N. Seely, Y. Fang, and X. Shi, "The application of anti-corrosion coating for preserving the value of equipment asset in chloride-laden environments: a review," *International journal of electrochemical science*, vol. 10, no. 12, pp. 10756-10780, 2015.
- [6] H. E. Salman, A. A. Balakit, A. A. Abdulridha, and S. Q. Makki, "Synthesis of new aromatic azo-Schiff compound as carbon steel corrosion inhibitor in 1 M H₂SO₄; high efficiency at low concentration," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, vol. 571, no. 1: IOP Publishing, p. 012077 .
- [7] T. A. Saleh, M. Satria, M. M. Nur, N. Aljeaban, and B. Alharbi, "Synthesis of vinyl trimethyl silane and acrylic acid modified silica nanoparticles as corrosion inhibition protocols in saline medium," *Fuel*, vol. 339, p. 127277, 2023.
- [8] M. Moustafa, Y. Issa, W. El-Hawary, and M. Refaat, "Synthesis and analytical application of the complexes of 4-methylesculetin azo compounds with some transition metal ions," *Spectroscopy letters*, vol. 32, no. 5, pp. 829-840, 1999.
- [9] S. V. Yadla, V. Sridevi, M. Lakshmi, and S. K. Kumari" ,A review on corrosion of metals and protection," *International Journal of Engineering Science & Advanced Technology*, vol. 2, no. 3, pp. 637-644, 2012.

- [10] J. Benjamin, "Mechanical alloying," *Scientific American*, vol. 234, no. 5, pp. 40-49, 1976.
- [11] A. Popoola, O. Olorunniwo, and O. Ige, "Corrosion resistance through the application of anti-corrosion coatings," *Developments in corrosion protection*, vol. 13, no. 4, pp. 241-270, 2014.
- [12] S. Umoren and M. Solomon, "Recent developments on the use of polymers as corrosion inhibitors-a review," *The Open Materials Science Journal*, vol. 8, no. 1, 2014.
- [13] D. P. Valença, K. G. B. Alves, C. P. d. Melo, and N. Bouchonneau, "Study of the efficiency of polypyrrole/ZnO nanocomposites as additives in anticorrosion coatings," *Materials Research*, vol. 18, pp. 273-278, 2015.
- [14] M. Moradi, J. Duan, and X. Du, "Investigation of the effect of 4, 5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one inhibition on the corrosion of carbon steel in *Bacillus* sp. inoculated artificial seawater," *Corrosion science*, vol. 69, pp. 338-345, 2013.
- [15] G. Schmitt, M. Schütze, G. F. Hays, and W. Burns, "Global needs for knowledge dissemination, research, and development in materials deterioration and corrosion control," *World Corrosion Organization*, vol. 38, p. 14, 2009.
- [16] H. Assad *et al.*, "A Research Combined Experimental and Computational Approaches of Succinylsulfathiazole Hydrate as Potent Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Medium," *Journal of Molecular Liquids*, p. 122739, 20.23
- [17] I. W. Ma, S. Ammar, S. S. Kumar, K. Ramesh, and S. Ramesh, "A concise review on corrosion inhibitors: types, mechanisms and electrochemical evaluation studies," *Journal of Coatings Technology and Research*, pp. 1-28, 2022.
- [18] H. I. Salman, M. N. Bahjat AL-Baiati, D. R. Mohammedali, and E. S. Abood, "Graft Co-Polymer Nano Particle as Carbon Steel Corrosion Inhibitor in 1M H₂SO₄ At 293K," *Egyptian Journal of Chemistry*, vol. 65, no. 10, pp. 447-454, 2022.

- [19] R. O. Medupin, K. Ukoba, K. O. Yoro, and T.-C. Jen, "Sustainable approach for corrosion control in mild steel using plant-based inhibitors: A review," *Materials Today Sustainability*, p. 100373, 2023.
- [20] H. Kania, "Corrosion and Anticorrosion of Alloys/Metals: The Important Global Issue," vol. 13, ed: MDPI, 2023, p. 216.
- [21] R. O. Medupin, K. O. Ukoba, K. O. Yoro, and T.-C. Jen, "Sustainable approach for corrosion control in mild steel using plant-based inhibitors: A review," *Materials Today Sustainability*, vol. 22, p. 100373, 2023.
- [22] G .Swetha and H. Sachin, "Evaluation of the effectiveness of gabapentin as a corrosion inhibitor for mild steel in a 1 M hydrochloric acid environment using theoretical and experimental methods," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 155, p. 111082, 2023.
- [23] H. I. Salman and M. J. Manshad, "Characterization and study the inhibition activity of Luxol fast blue dye on corrosion of carbon steel in 1M H₂SO₄," in *AIP Conference Proceedings*, 2023, vol. 2414, no. 1: AIP Publishing .
- [24] A. Kadhim, A. Al-Amiery, R. Alazawi, M. Al-Ghezi, and R. Abass, "Corrosion inhibitors. A review," *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, vol. 10, no. 1, pp. 54-67, 2021.
- [25] S. Harsimran, K. Santosh, and K. Rakesh, "Overview of corrosion and its control: A critical review," *Proc. Eng. Sci*, vol. 3, no. 1, pp. 13-24, 2021.
- [26] S. Syed, "Atmospheric corrosion of materials," *Emirates Journal for Engineering Research*, vol. 11, no. 1, pp. 1-24, 2006.
- [27] I. A. Shozib, A. Ahmad, A. M. Abdul-Rani, M. Beheshti, and A. A. A. Aliyu, "A review on the corrosion resistance of electroless Ni-P based composite coatings and electrochemical corrosion testing methods," *Corrosion Reviews*, vol. 40, no. 1, pp. 1-37, 2022.
- [28] N. F. Atta, A. Fekry, and H. M. Hassaneen, "Corrosion inhibition, hydrogen evolution and antibacterial properties of newly synthesized organic inhibitors on

- 316L stainless steel alloy in acid medium," *International journal of hydrogen energy*, vol. 36, no. 11, pp. 6462-6471, 2011.
- [29] D. Gurudatt, "Synthesis of some novel nitrogen containing heterocycles and study of their antioxidant activity and corrosion inhibition performance on mild steel".
- [30] M. Prabakaran, "Synergistic and enhanced corrosion inhibition effect of carbon steel in aqueous solution by new inhibitor formulations".
- [31] Y. Huang and J. Zhang, *Materials corrosion and protection*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2018.
- [32] R. T. Loto, "Pitting corrosion evaluation of austenitic stainless steel type 304 in acid chloride media," *J. Mater .Environ. Sci*, vol. 4, no. 4, pp. 448-459, 2013.
- [33] N. U. Obeyesekere, "Pitting corrosion," *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*, pp. 215-248, 2017.
- [34] Z. Ahmad, *Principles of corrosion engineering and corrosion control*. Elsevier , .2006
- [35] X. Zhang, S. Wang, X. Wang, Z. Cui, H. Cui, and Y. Li, "The stress corrosion cracking behavior of N80 carbon steel under a crevice in an acidic solution containing different concentrations of NaCl," *Corrosion Science*, vol. 216, p. 111068, 2023.
- [36] J. Woodtli and R. Kieselbach, "Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking," *Engineering failure analysis*, vol. 7, no. 6, pp. 427-450, 2000.
- [37] A. Srikanth, "Synthesis characterization and corrosion protection properties of organic polymer coatings on mild steel".
- [38] A. Mahdi, S. Rahem, and M. Nehab, "STUDY THE CORROSION INHIBITION OF UREA FERTILIZER–Sn FORMULATION ON REINFORCED STEEL IN SIMULATED CONCRETE PORE SOLUTION CONTAINING SODIUM CHLORIDE COMPARING WITH UREA

- FERTILIZER–Zn SYSTEM," *Journal Impact Factor*, vol. 6, no. 5, pp. 33-42, 2015.
- [39] V. S. Sastri, *Green corrosion inhibitors: theory and practice*. John Wiley & Sons, 2012.
- [40] A. Akbar, X. Hu, A. Neville, and C. Wang, "The Influence of Flow Rate And Inhibitor On The Protective Layer Under Erosion-Corrosion Conditions Using Rotating Cylinder Electrode," in *NACE CORROSION*, 2011: NACE, pp. NACE-11274 .
- [41] M. Ciolkowski, "Mitigation of corrosion and scale by combined inhibitors," University of Leeds, 2015 .
- [42] P. Wattanaphan, *Studies and Prevention of Carbon Steel Corrosion and Solvent Degradation During Amine-Based CO₂ Capture from Industrial Gas Streams*. The University of Regina (Canada), 2012.
- [43] N. Devyaterikova, M. Nurmukhametova, A. Kharlashin, and Y .Popov, "Types of corrosion damage of tubing in the oilfield," 2019.
- [44] L. T. Popoola, A. S. Grema, G. K. Latinwo, B. Gutti, and A. S. Balogun, "Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation," *International Journal of Industrial Chemistry*, vol. 4, pp. 1-15, 2013.
- [45] W. Xu, B. Zhang, O. Addison, X. Wang, B. Hou, and F. Yu, "Mechanically-assisted crevice corrosion and its effect on materials degradation," *Corrosion Communications*, 2023.
- [46] C. Xiaohong, Z. Yue, Q. Jingui, and L. Zhen, "Reaction-Based Colorimetric Cyanide Chemosensors: Rapid Naked-Eye Detection and High Selectivity," 2012.
- [47] A. S. Ibrehem, A. Al-Shab, M. salim Al-Ansari, S. Al-Yafai, and F. Baomar, "Protection of carbon steel against corrosion using Frankincense".
- [48] A. Groysman and A. Groysman, "Corrosion mechanism and corrosion factors," *Corrosion for everybody*, pp. 1-51, 2010.

- [49] R. W. Revie, *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*. John Wiley & Sons, 2008.
- [50] J. W. Moore and C. L. Stanitski, *Chemistry: The molecular science*. Cengage learning, 2014.
- [51] H. Tamura, "The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel," *Corrosion Science*, vol. 50, no. 7, pp. 1872-1883, 2008.
- [52] ع. تريكية, "دراسة ظاهرة صدأ حديد التسليح في المنشآت الخرسانية المسلحة في مدن الساحل السوري-مشكلة وحلول," *Tishreen University Journal-Engineering Sciences Series*, vol. 41, no. 5, 2019.
- [53] P. A. Schweitzer, "Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods," CRC Press, 2003 .
- [54] A. Fouda and M. Mukhtar, "New arylazodyes as corrosion inhibitors for mild steel in HCL solution," *Chemical Engineering Communications*, vol. 198, no. 9, pp. 1111-1128, 2011.
- [55] H. Chen, R. Li, S. Guo, Z. Zhang ,X. Li, and X. Zhao, "Microstructure and tribocorrosion behaviors of Fe–Al–Ti coatings prepared by the aluminothermic reaction," *Wear*, vol. 530, p. 205055, 2023.
- [56] M. Portella *et al.*, "Atmospheric corrosion rates of copper, galvanized steel, carbon steel and aluminum in the metropolitan region of Salvador, BA, Northeast Brazil," *Procedia Engineering*, vol. 42, pp. 171-185, 2012.
- [57] N. K. Gupta, C. Verma, M. Quraishi, and A. Mukherjee, "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*, vol. 215, pp. 47-57, 2016.
- [58] A. A. Abdulridha, M. A. A. H. Allah, S. Q. Makki, Y. Sert, H. E. Salman, and A. A. Balakit, "Corrosion inhibition of carbon steel in 1 M H₂SO₄ using new Azo Schiff compound: Electrochemical, gravimetric, adsorption, surface and DFT studies," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 315, p. 113690, 2020.

- [59] Y.-K. Tsui, S. Devaraj, and Y.-P. Yen, "Azo dyes featuring with nitrobenzoxadiazole (NBD) unit: a new selective chromogenic and fluorogenic sensor for cyanide ion," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 161, no. 1, pp. 510-519, 2012.
- [60] L. Ikeh, *A Parametric Investigation on the Influence and Inhibition Performance on CO₂ Corrosion of Carbon Steel*. University of Salford (United Kingdom), 2017.
- [61] L. H. Madkour, "Aminic nitrogen-bearing polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic and alkaline media: A combined experimental and DFT studies Loutfy H. Madkour*, SK Elroby 2," *J. Corros. Sci. Eng*, vol. 17, 2014.
- [62] H. E. Salman, A. A. Balakit, and L. B. Jasim, "Azoisonicotinohydrazide derivative as carbon steel corrosion inhibitor in 1 M H₂SO₄: potentiostatic, adsorption isotherm and surface studies," *Int. J. Corros. Scale Inhib*, vol. 8, no. 3, pp. 539-548, 2019.
- [63] O. M. A. Khamaysa and A. Sid, "Experimental and theoretical studies of some nitrogenous organic compounds as inhibitors of corrosion for carbon steel in acidic medium ", Université de Larbi Ben M'hidi-Oum Oum El Bouaghi, 2020 .
- [64] P. D. Desai, C. B. Pawar, M. S. Avhad, and A. P. More, "Corrosion inhibitors for carbon steel: A review," *Vietnam Journal of Chemistry*, vol. 61, no. 1, pp. 15-42, 2023.
- [65] A. S. Yaro, A. A .Khadom, and R. K. Wael, "Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid," *Alexandria Engineering Journal*, vol. 52, no. 1, pp. 129-135, 2013.
- [66] R. Talat *et al.*, "Adsorption and Anticorrosion Studies of Newly Designed Schiff Bases for the Protection of EN3B Mild Steel in 3.5% NaCl Solution: A Combined Experimental and Theoretical Approach," *Journal of Molecular Liquids*, p. 122776, 2023.

- [67] H. E. Salman, A. A. Balakit, and M. A. A. H. Allah, "Study of the corrosion inhibitive effect and adsorption process of two azo-aldehydes on carbon steel in 1 M H₂SO₄," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, vol. 571, no. 1: IOP Publishing, p. 012078 .
- [68] H. E. Salman and M. Manshad, "Methyl Violet Dye as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Medium," *Journal of Global Pharma Technology*, vol. 12, no. 01, 2019.
- [69] Y. Qiang, L. Guo, S. Zhang, W. Li, S. Yu, and J. Tan, "Synergistic effect of tartaric acid with 2, 6-diaminopyridine on the corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M HCl," *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, p. 33305, 2016.
- [70] A. Dutta, S. K. Saha, U. Adhikari, P. Banerjee, and D. Sukul, "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*, vol. 123, pp. 256-266, 2017.
- [71] D. K. Singh, E. E. Ebenso, M. K. Singh, D. Behera, G. Udayabhanu, and R. P. John, "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*, vol. 250, pp. 88-99, 2018.
- [72] H. Ju, X. Li, N. Cao, F. Wang, Y. Liu, and Y. Li, "Schiff-base derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel materials in acid media: quantum chemical calculations," *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 53, no. 1, pp. 36-43, 2018.
- [73] O. I. El Mouden *et al.*, "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*, vol. 1, pp. 1-7, 2015.
- [74] G. Sığırcık, T. Tüken, and M. Erbil, "Assessment of the inhibition efficiency of 3, 4-diaminobenzonitrile against the corrosion of steel," *corrosion science*, vol. 102, pp. 437-445, 2016.

- [75] B. Pradhan, "A study on effectiveness of inorganic and organic corrosion inhibitors on rebar corrosion in concrete: A review," *Materials Today: Proceedings*, vol. 6 ,5pp. 1360-1366, 2022.
- [76] A. Zhang, Y. Wang, and H. Wang, "Preparation of inorganic-polymer nano-emulsion inhibitor for corrosion resistance of steel reinforcement for concrete," *Alexandria Engineering Journal*, vol. 66, pp. 537-542, 2023.
- [77] F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim, and H. Shih, "Electrochemical impedance spectroscopy as a monitoring tool for passivation and localized corrosion of aluminum alloys," *Materials and Corrosion*, vol. 39, no. 11, pp. 487-492, 1988.
- [78] A. Alrebh, *Investigation of 2-(2-methylaminoethyl) pyridine as a green corrosion inhibitor for carbon steel for applications in the oil and gas industry*. McGill University (Canada), 2017.
- [79] J. V. do Nascimento, R. A. de Carvalho, D. P. Garcia, R. Maziero, E. A. Gomes, and J. C. C. Rubio, "Stainless steel corrosion in instrumentation pipe," *Cadernos UniFOA*, vol. 14, no. 40, pp. 31-40, 2019.
- [80] E. Bardal, *Corrosion and protection*. Springer, 2004.
- [81] X. Cheng, Y. Zhou, J. Qin, and Z. Li, "Reaction-based colorimetric cyanide chemosensors: rapid naked-eye detection and high selectivity," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 4, no. 4, pp. 2133-2138, 2012.
- [82] A. Sowmyashree *et al.*, "Potential sustainable electrochemical corrosion inhibition study of Citrus limetta on mild steel surface in aggressive acidic media," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 24, pp. 984-994, 2023.
- [83] F. Kaya, R. Solmaz, and I. H. Gecibesler, "Adsorption and corrosion inhibition capability of Rheum ribes root extract (Işgın) for mild steel protection in acidic medium: A comprehensive electrochemical, surface characterization, synergistic inhibition effect, and stability study," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 372, p. 121219, 2023.

- [84] H. Sun *et al.*, "First-principles modeling of the anodic and cathodic polarization to predict the corrosion behavior of Mg and its alloys," *Acta Materialia*, vol. 244, p. 118562, 2023.
- [85] R. Zhao *et al.*, "Effect of cathodic polarization on stress corrosion cracking susceptibility of 35CrMo steel for Class 1 2.9fasteners in seawater," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 24, pp. 9339-9355, 2023.
- [86] E. Ghali, V. S. Sastri, and M. Elboudjaini, *Corrosion prevention and protection: practical solutions*. John Wiley & Sons, 2007.
- [87] E. E. Stansbury and R. A. Buchanan, *Fundamentals of electrochemical corrosion*. ASM international, 2000.
- [88] Z. Shi, M. Liu, and A. Atrens, "Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation," *Corrosion science*, vol. 52, no. 2, pp. 579-588.2010 ,
- [89] N. T. T. Linh, M. T. Tung, and P. D. Tuan, "Improving corrosion resistance of pure titanium by simple and controlled oxidation for biomedical applications," *Vietnam Journal of Chemistry*, 2023.
- [90] L. H. Madkour, S. Kaya, L. Guo, and C. Kaya" ,Quantum chemical calculations, molecular dynamic (MD) simulations and experimental studies of using some azo dyes as corrosion inhibitors for iron. Part 2: Bis-azo dye derivatives," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1163, pp. 397-417, 2018.
- [91] K. R .M. Corpus *et al.*, "Coupling covariance matrix adaptation with continuum modeling for determination of kinetic parameters associated with electrochemical CO2 reduction," *Joule*, 2023.
- [92] L. Abosrra, "Corrosion of steel reinforcement in concrete. Corrosion of mild steel bars in concrete and its effect on steel-concrete bond strength," University of Bradford, 2012 .
- [93] A. Fouda, M. Elmorsi, T. Fayed, A. Hassan, and M. Soltan, "Corrosion inhibitors based on antibiotic derivatives for protection of carbon steel corrosion

- in hydrochloric acid solutions," *International Journal of Advanced Research*, vol. 2, no. 4, pp. 788-807, 2014.
- [94] A. Fouda, A. Attia, and A. Rashed, "Corrosion inhibition of mild steel in aqueous solutions using nonionic surfactants," *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 53, pp. 743-752, 2017.
- [95] A. Matei *et al.*, "Laser printing of azo-derivative thin films for non-linear optical applications," *Applied Surface Science*, vol. 336, pp. 200-205, 2015.
- [96] A. Fouda and A. H. Badr, "Aqueous extract of propolis as corrosion inhibitor for carbon steel in aqueous solutions," *African journal of pure and applied chemistry*, vol. 7, no. 10, pp. 350-359, 2013.
- [97] Y. Jin, C. Zeng, Q.-F. Lü, and Y. Yu, "Efficient adsorption of methylene blue and lead ions in aqueous solutions by 5-sulfosalicylic acid modified lignin," *International journal of biological macromolecules*, vol. 123, pp. 50-58, 2019.
- [98] M. N. Hasan *et al.*, "Assessing sustainable Lutetium (III) ions adsorption and recovery using novel composite hybrid nanomaterials," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1276, p. 134795, 2023.
- [99] A. W. Hübler and O. Osuagwu, "Digital quantum batteries: Energy and information storage in nanovacuum tube arrays," *Complexity*, vol. 15, no. 5, pp. 48-55, 2010.
- [100] E. Allahkarami, A. Dehghan Monfared, L. F. O. Silva, and G. L. Dotto, "Toward a mechanistic understanding of adsorption behavior of phenol onto a novel activated carbon composite," *Scientific Reports*, vol. 13, no. 1, p. 167, 2023.
- [101] H. K. Ali, "Study of The Ability and Kinetics of Adsorption in Aqueous Solution of Cationic Dyes (Malachite Green, Methylene Blue) on Iraqi Siliceous Rocks Powder Ammar Jasim Mohammed** Huda Yassien Khuder".
- [102] H. E. Salman and N. J. Hussein, "Synthesis of zinc-aluminum layered double hydroxides and application of adsorption for nitrate from water," in *IOP*

- Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, vol. 571, no. 1: IOP Publishing, p. 012070 .
- [103] H. Gao, X. Han, R. Wang, K. Zhu, and R. Han, "Adsorption and catalytic degradation of bisphenol A and p-chlorophenol by magnetic carbon nanotubes," *Environmental Research*, p. 116314, 2023.
- [104] M. Ghaedi, *Adsorption: Fundamental processes and applications*. Academic Press, 2021 ,
- [105] L. Ju *et al.*, "NO₂ Physical-to-Chemical Adsorption Transition on Janus WS₂ Monolayers Realized by Defect Introduction," *Molecules*, vol. 28, no. 4, p. 1644, 2023.
- [106] L. Lian, L. Guo, and C. Guo, "Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite," *Journal of hazardous materials*, vol. 161, no. 1, pp. 126-131, 2009.
- [107] A. R. Abdin, A. R. El Bakery, and M. A. Mohamed, "The role of nanotechnology in improving the efficiency of energy use with a special reference to glass treated with nanotechnology in office buildings," *Ain Shams Engineering Journal*, vol. 9, no. 4, pp. 2671-2682, 2018.
- [108] S. Bayda, M. Adeel, T. Tuccinardi, M. Cordani, and F. Rizzolio, "The history of nanoscience and nanotechnology: from chemical–physical applications to nanomedicine," *Molecules*, vol. 25, no. 1, p. 112, 2019.
- [109] S. Husain, S. K. Verma, D. Yasin, M. M. A. Rizvi, and T. Fatma, "Facile green bio-fabricated silver nanoparticles from *Microchaete* infer dose-dependent antioxidant and anti-proliferative activity to mediate cellular apoptosis," *Bioorganic Chemistry*, vol. 107, p. 104535, 2021.
- [110] F. M. P. Tonelli and F. C. P. Tonelli, "Biocompatibility of green synthesized nanomaterials," in *Synthesis of Bionanomaterials for Biomedical Applications*: Elsevier, 2023, pp. 209-223.

- [111] P. Szczyglewska, A. Feliczak-Guzik, and I. Nowak, "Nanotechnology–General Aspects: A Chemical Reduction Approach to the Synthesis of Nanoparticles," *Molecules*, vol. 28, no. 13, p. 4932, 2023.
- [112] W. A. Al-Ebadi, H. A. R. Al-Awad, and A. M. Bashi, "Preparation of Nanoparticles of Selenium/Zinc Oxide Reductase in an Environmentally Friendly Green Synthesis Method and Studying Their Effect on *Pseudomonas Aeruginosa*," *Annals of the Romanian Society for Cell Biology*, pp. 2650-2661, 2021.
- [113] J. Olchowik, R. M. Bzdyk, M. Studnicki, M. Bederska-Błaszczuk, A. Urban, and M. Aleksandrowicz-Trzcińska, "The effect of silver and copper nanoparticles on the condition of english oak (*Quercus robur* L.) seedlings in a container nursery experiment," *Forests*, vol. 8, no. 9, p. 310, 2017.
- [114] H. Egzar, H. I. Salman, and M. Mashkou, "Electro synthesis and characterization of SnO," 2023.
- [115] D. Sannino, "Types and classification of nanomaterials," *Nanotechnology: Trends and Future Applications*, pp. 15-38, 2021.
- [116] V. Kalpana and V. Devi Rajeswari, "A review on green synthesis, biomedical applications, and toxicity studies of ZnO NPs," *Bioinorganic chemistry and applications*, vol. 2018, 2018.
- [117] B.-u. A. Top-Down, "A Review based on the Synthesis of Carbon Quantum Dots: Top-Down, Bottom-up Approaches and their Properties".
- [118] M. Soni, P. Mehta, A. Soni, and G. K. Goswami, "Green nanoparticles: Synthesis and applications," *IOSR J. Biotechnol. Biochem*, vol. 4, no. 3, pp. 78-83, 2018.
- [119] H. Nadaroglu, A. A. GÜNGÖR, and İ. Selvi, "Synthesis of nanoparticles by green synthesis method," *International Journal of Innovative Research and Reviews*, vol. 1, no. 1, pp. 6-9, 2017.
- [120] A. A. Al Shammari || علم النانو تكنولوجيا, *Science Nanotechnology: Nanotechnology and Nanoscience*. Ahmed Amer, 2022.

- [121] S. Husain *et al.*, "Emerging trends in advanced translational applications of silver nanoparticles: a progressing dawn of nanotechnology," *Journal of Functional Biomaterials*, vol. 1 ,4no. 1, p. 47, 2023.
- [122] A. M. El-Khawaga, A. Zidan, and A. I. Abd El-Mageed, "Preparation methods of different nanomaterials for various potential applications: A review," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1281, p. 135148, 2023.
- [123] B. Khodashenas and H. R. Ghorbani, "Synthesis of copper nanoparticles: An overview of the various methods," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 31, pp. 1105-1109, 2014.
- [124] N. Rani, P. Singh, S. Kumar, P. Kumar, V. Bhankar, and K. Kumar, "Plant-Mediated Synthesis of Nanoparticles and Their Applications: A Review," *Materials Research Bulletin*, p. 112233, 2023.
- [125] S. Matussin, M. H. Harunsani, A. L. Tan, and M. M. Khan, "Plant-extract-mediated SnO₂ nanoparticles: synthesis and applications," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 8, no. 8, pp. 3040-3054, 2020.
- [126] D. H. Abdeen, M. El Hachach, M. Koc, and M. A. Atieh, "A review on the corrosion behaviour of nanocoatings on metallic substrates," *Materials*, vol. 12, no. 2, p. 210, 2019.
- [127] A. A .Farag, "Applications of nanomaterials in corrosion protection coatings and inhibitors," *Corrosion Reviews*, vol. 38, no. 1, pp. 67-86, 2020.
- [128] A. Zakeri, E. Bahmani, and A. S. R. Aghdam, "Plant extracts as sustainable and green corrosion inhibitors for protection of ferrous metals in corrosive media: A mini review," *Corrosion Communications*, vol. 5, pp. 25-38, 2022.
- [129] O. A. El-Shamy and M. Deyab, "Improvement of the corrosion resistance of epoxy coatings with the use of a novel zinc oxide-alginate nanoparticles compound," *Materials Letters*, vol. 331, p. 133402, 2023.
- [130] P. Jain, B. Patidar, and J. Bhawsar, "Potential of nanoparticles as a corrosion inhibitor: a review," *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, vol. 6, no. 2, p. 43, 2020.

- [131] L. McDowell, "Chapter 3—Sodium and chlorine (common salt)," *Minerals in animal and human nutrition, 2nd ed. Elsevier, Amsterdam, the Netherlands*, pp. 101-128, 2003.
- [132] S. Chhabria and K. Desai, "Selenium nanoparticles and their applications," *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 20, pp. 1-32, 2016.
- [133] Z. Yang *et al.*, "Structure, stability, antioxidant activity, and controlled-release of selenium nanoparticles decorated with lichenan from *Usnea longissima*," *Carbohydrate polymers*, vol. 299 ,p. 120219, 2023.
- [134] S. Torres *et al.*, "Biosynthesis of selenium nanoparticles by *Pantoea agglomerans* and their antioxidant activity," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 14, pp. 1-9, 2012.
- [135] M. Aslam, M. A. Kalyar, and Z. A. Raza, "Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites," *Polymer Engineering & Science*, vol. 58, no. 12, pp. 2119-2132, 2018.
- [136] N. B. Halima, "Poly (vinyl alcohol): review of its promising applications and insights into biodegradation," *RSC advances*, vol. 6, no. 46, pp. 39823-39832, 2016.
- [137] V. Vatanpour, O. Teber, M. Mehrabi, and I. Koyuncu, "Polyvinyl alcohol-based separation membranes: A comprehensive review on fabrication techniques, applications and future prospective," *Materials Today Chemistry*, vol. 28, p. 101381, 2023.
- [138] M. Abdulrasool, K. Ruaa, A. Mays, H. ALSailawi, M. Mudhafar, and A. M. Bashi, "Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption," *Journal of Life Sciences*, vol. 15, pp. 11-9, 2021.
- [139] V. Mourya and N. N. Inamdar, "Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore," *Reactive and Functional polymers*, vol. 68, no. 6, pp. 1013-1051, 2008.

- [140] S. G. Kou, L. M. Peters, and M. R. Mucalo, "Chitosan: A review of sources and preparation methods," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 169, pp. 85-94, 2021.
- [141] A. Nasrolahi Shirazi *et al.*, "Cyclic peptide–selenium nanoparticles as drug transporters," *Molecular pharmaceuticals*, vol. 11, no. 10 ,pp. 3631-3641, 2014.
- [142] Z. Iqbal *et al.*, "Photocatalytic degradation of dyes in aqueous media by gum shellac stabilized selenium nanoparticles," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 237, no. 8, pp. 1139-1152, 2023.
- [143] X. Song, Y. Chen, G. Zhao ,H. Sun, H. Che, and X. Leng, "Effect of molecular weight of chitosan and its oligosaccharides on antitumor activities of chitosan-selenium nanoparticles," *Carbohydrate polymers*, vol. 231, p. 115689, 2020.
- [144] M. Sabzi, S. Mirabedini, J. Zohuriaan-Mehr ,and M. Atai, "Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating," *Progress in Organic Coatings*, vol. 65, no. 2, pp. 222-228, 2009.
- [145] B. Essienc and E. Kayaa, "Gum Arabic-silver nanoparticles composite as a green anticorrosive formulation for steel corrosion in strong acid media Moses M. Solomona, Husnu Gerengia, Saviour A. Umorenb, Nsikak B. Essienc, Uduak," 2017.
- [146] Y. Xu *et al.*, "Osteogenic and anti-inflammatory effects of SLA titanium substrates doped with chitosan-stabilized selenium nanoparticles via a covalent coupling strategy," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 224, p. 113217, 2023.
- [147] A. M. Atta, G. El-Mahdy, and H. A. Al-Lohedan, "Corrosion inhibition efficiency of modified silver nanoparticles for carbon steel in 1 M HCl," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 8, no. 4, pp. 4873-4885, 2013.
- [148] M. Solomon, S. Umoren, and E. Abai, "Poly (methacrylic acid)/silver nanoparticles composites: In-situ preparation, characterization and anticorrosion

- property for mild steel in H₂SO₄ solution," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 212, pp. 340-351, 2015.
- [149] M. M. Solomon, H. Gerengi, T. Kaya, and S. A. Umoren" ,Enhanced corrosion inhibition effect of chitosan for St37 in 15% H₂SO₄ environment by silver nanoparticles," *International journal of biological macromolecules*, vol. 104, pp. 638-649, 2017.
- [150] E. A. Khamis, A. Hamdy, and R. E. Morsi, "Magnetite nanoparticles/polyvinyl pyrrolidone stabilized system for corrosion inhibition of carbon steel," *Egyptian journal of petroleum*, vol. 27, no. 4, pp. 919-926, 2018.
- [151] O. A. Olaseinde, O. F. Olanrewaju, and S. T. Mohammed, "Effect of silver nanoparticles on the corrosion behaviour of mild steel and 316 austenitic stainless steel in 0.5 M H₂SO₄," *European Journal of Engineering and Technology Research*, vol. 4, no. 4, pp. 4-10, 2019.
- [152] A. Sowmyashree, A. Somya, C. P. Kumar, and S. Rao, "Novel nano corrosion inhibitor, integrated zinc titanate nano particles: Synthesis, characterization, thermodynamic and electrochemical studies," *Surfaces and Interfaces*, vol. 22, p. 100812, 2021.
- [153] U. R. Sharma and N. Sharma, "Green synthesis, anti-cancer and corrosion inhibition activity of Cr₂O₃ nanoparticles," *Biointerf. Res. Appl. Chem*, vol. 11, pp. 8402-8412, 2021.
- [154] P. G. Joshi, D. S. Chauhan, V. Srivastava, and M. A. Quraishi, "Curcumin Decorated Silver Nanoparticles as Bioinspired Corrosion Inhibitor for Carbon Steel," *Current Nanoscience*, vol. 18, no. 2, pp. 266-275, 2022.
- [155] R. Abdel Hameed *et al.*, "Green synthesis of zinc sulfide nanoparticles-organic heterocyclic polyol system as eco-friendly anti corrosion and anti-bacterial corrosion inhibitor for steel in acidic environment," *Green Chemistry Letters and Reviews*, vol. 15, no. 3, pp. 847-862, 2022.

- [156] G. A. Ijuo, P. O. Ukoha, and J. O. Igoli, "Utilization of Eastern Nigerian Propolis Extract for Synthesis of Corrosion Inhibitive Silver Nanoparticles on Carbon Steel in Acidic Medium," 2023.
- [157] S. Anantharaj *et al.*, "The reference electrode dilemma in energy conversion electrocatalysis: "right vs. okay vs. wrong"," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 11, no. 33, pp. 17699-17709, 2023.
- [158] K. A. Ali, M. M. Kareem, and H. I. Salman, "Application and Theoretical Study: New Barbiturate Derivatives as Corrosion Inhibitors," *Egyptian Academic Journal of Biological Sciences. C, Physiology and Molecular Biology*, vol. 15, no. 2, pp. 723-735, 2023.
- [159] G. Khiralla, H. Elhariry, and S. M. Selim, "Chitosan-stabilized selenium nanoparticles attenuate acrylamide-induced brain injury in rats," *Journal of Food Biochemistry*, vol. 44, no. 10, p. e13413, 2020.
- [160] A. Singh, K. Ansari, I. H. Ali, Y. Lin, M. Murmu, and P. Banerjee, "Evaluation of corrosion mitigation properties of pyridinium-based ionic liquids on carbon steel in 15% HCl under the hydrodynamic condition: Experimental, surface, and computational approaches," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 376, p. 121408, 2023.
- [161] S. Boroumand, M. Safari, E. Shaabani, M. Shirzad, and R. Faridi-Majidi, "Selenium nanoparticles: synthesis, characterization and study of their cytotoxicity, antioxidant and antibacterial activity," *Materials Research Express*, vol. 6, no. 8, p. 0850d8, 2019.
- [162] B. M. Freire *et al.*, "Evaluation of collision/reaction gases in single-particle ICP-MS for sizing selenium nanoparticles and assessment of their antibacterial activity," *Nanotechnology*, vol. 33, no. 35, p. 355702, 2022.
- [163] G. Moreno-Martín, J. Sanz-Landaluze, M. E. León-González, and Y. Madrid, "Insights into the accumulation and transformation of Ch-SeNPs by *Raphanus sativus* and *Brassica juncea*: Effect on essential elements uptake," *Science of the total environment*, vol. 725, p. 138453, 2020.

- [164] N. Filipović *et al.*, "Comparative study of the antimicrobial activity of selenium nanoparticles with different surface chemistry and structure," *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, vol. 8, p. 624621, 2021.
- [165] U. Luesakul, S. Puthong, N. Neamati, and N. Muangsin, "pH-responsive selenium nanoparticles stabilized by folate-chitosan delivering doxorubicin for overcoming drug-resistant cancer cells," *Carbohydrate polymers*, vol. 181, pp. 841-850, 2018.
- [166] W. Chen, L. Yue, Q. Jiang, X. Liu, and W. Xia, "Synthesis of varisized chitosan-selenium nanocomposites through heating treatment and evaluation of their antioxidant properties," *International journal of biological macromolecules*, vol. 114, pp. 751-758, 2018.
- [167] K. Bai, B. Hong, J. He, Z. Hong, and R. Tan, "Preparation and antioxidant properties of selenium nanoparticles-loaded chitosan microspheres," *International journal of nanomedicine*, pp. 4527-4539, 2017.
- [168] L. Guo, J. Xiao, H. Liu, and H. Liu, "Selenium nanoparticles alleviate hyperlipidemia and vascular injury in ApoE-deficient mice by regulating cholesterol metabolism and reducing oxidative stress," *Metallomics*, vol. 12, no. 2, pp. 204-217, 2020.
- [169] H.-W. Han *et al.*, "Selenium nanoparticles as candidates for antibacterial substitutes and supplements against multidrug-resistant bacteria," *Biomolecules*, vol. 11, no. 7, p. 1028, 2021.
- [170] B. A. Al Jahdaly *et al.*, "Selenium nanoparticles synthesized using an eco-friendly method: dye decolorization from aqueous solutions, cell viability, antioxidant, and antibacterial effectiveness," *journal of materials research and technology*, vol. 11, pp. 85-97, 2021.
- [171] V. J. Sawant and V. J. Sawant, "Biogenic capped selenium nano rods as naked eye and selective hydrogen peroxide spectrometric sensor," *Sensing and Bio-Sensing Research*, vol. 27, p. 100314, 2020.

- [172] C. Zhang, X. Zhai, G. Zhao, F. Ren, and X. Leng, "Synthesis, characterization, and controlled release of selenium nanoparticles stabilized by chitosan of different molecular weights," *Carbohydrate polymers*, vol. 134, pp. 158-166, 2015.
- [173] H. Cao, J. Xiao, and H. Liu, "Enhanced oxidase-like activity of selenium nanoparticles stabilized by chitosan and application in a facile colorimetric assay for mercury (II)," *Biochemical Engineering Journal*, vol. 152, p. 107384, 2019.
- [174] J. Britto, P. Barani, M. Vanaja, E. Pushpalaksmi, J. Jenson Samraj, and G. Annadurai, "Adsorption of Dyes by Chitosan-Selenium Nanoparticles: Recent Developments and Adsorption Mechanisms," *Nature Environment & Pollution Technology*, vol. 20, no. 2, 2021.
- [175] S. Hassan and A. Hadi, "Sudan III as corrosion inhibitor for carbon steel St37-2 in H₂SO₄ solutions," *Int J Recent Sci Res*, vol. 6, no. 7, pp. 5445-5453, 2015.
- [176] A. Singh *et al.*, "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*, vol. 82, pp. 233-251, 2018.
- [177] H. Jafari and K. Akbarzade, "Effect of concentration and temperature on carbon steel corrosion inhibition," *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, vol. 3, pp. 1-9, 2017.
- [178] H. Gadow, M. Motawea, and H. Elabbasy, "Investigation of myrrh extract as a new corrosion inhibitor for α -brass in 3.5% NaCl solution polluted by 16 ppm sulfide," *Rsc Advances*, vol. 7, no. 47, pp. 29883-29898, 2017.
- [179] J. K. Odusote, D. Owalude, S. Olusegun, and R. Yahya, "Inhibition efficiency of *Moringa oleifera* leaf extract on the corrosion of reinforced steel bar in HCl solution," *West Indian J. Eng*, vol. 38, no. 2, p. 64, 2016.
- [180] H. I. Salman, S. Hassan, and S. A. Abd-alkareem, "Inhibition Action of Non-polar *Eichhornia crassipes* Extract on the Carbon Steel Corrosion in 1 M HCl,"

- in *Macromolecular Symposia*, 2022, vol. 401, no. 1: Wiley Online Library, p. 2100304 .
- [181] P. Singh, E. E. Ebenso, L. O. Olasunkanmi, I. B. Obot, and M. A. Quraishi, "Electrochemical, theoretical, and surface morphological studies of corrosion inhibition effect of green naphthyridine derivatives on mild steel in hydrochloric acid," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 6, pp. 3408-3419, 2016.
- [182] M. Al-Otaibi, A. Al-Mayouf, M. Khan, A. Mousa, S. Al-Mazroa, and H. Alkathlan, "Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 7, no. 3, pp. 340-346, 2014.
- [183] A. M. Atta, H. A. Allohedan, G. A. El-Mahdy, and A.-R. O. Ezzat, "Application of stabilized silver nanoparticles as thin films as corrosion inhibitors for carbon steel alloy in 1 M hydrochloric acid," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, pp. 132-132, 2013.
- [184] S. I. Al-rubaiey and N. K. Zedin, "Cathodic Protection for Steel Pipeline Using Solar Energy," *Engineering and Technology Journal*, vol. 32, no. 1, 2014.
- [185] S. A. Abd-Alkareem, H. I. Salman, and S. Hassan, "Polar extract of echhornia crassipes used as corrosion inhibitor in 1M HCL," in *AIP Conference Proceedings*, 2023, vol. 2 ,414no. 1: AIP Publishing .
- [186] B. Li *et al.*, "Corrosion inhibition effect of magnolia grandiflora leaves extract on mild steel in acid solution," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 18, no. 4, p. 100082, 2023.
- [187] L. Chen, D. Lu ,and Y. Zhang, "Organic compounds as corrosion inhibitors for carbon steel in HCl solution: a comprehensive review," *Materials*, vol. 15, no. 6, p. 2023, 2022.
- [188] N. Zulfareen, T. Venugopal, and K. Kannan, "Experimental and theoretical studies on the corrosion inhibition of brass in hydrochloric acid by N-(4-((4-

- benzhydryl piperazin-1-yl) methyl carbamoyl) phenyl) furan-2-carboxamide," *International Journal of Corrosion*, vol. 2018, 2018.
- [189] A. M. Abuelela, J. Kaur, A. Saxena, M. A. Bedair, D. K. Verma ,and E. Berdimurodov, "Electrochemical and DFT studies of Terminalia bellerica fruit extract as an eco-friendly inhibitor for the corrosion of steel," *Scientific Reports*, vol. 13, no. 1, p. 19367, 2023.
- [190] S. K. Gupta *et al.*, "Electrochemical, surface morphological and computational evaluation on carbohydrazide Schiff bases as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium," *Scientific Reports*, vol. 13, no. 1, p. 15108, 2023.
- [191] Y. Li *et al.*, "Corrosion mitigation of peanut shell extract as a novel effective corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid medium," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 27, pp. 4706-4722, 2023.
- [192] J. Arjomandi *et al.*, "Inhibition of corrosion of aluminum in alkaline solution by a novel azo-schiff base: Experiment and theory," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 746, pp. 185-193, 2018.
- [193] H. Shokry, R. Shah, and E. Mabrouka, "Corrosion monitoring of Sabcic iron in hydrochloric acid solutions using some azo compounds e molecular dy-namics , chemical and electrochemical studies," *J. Adv. Chem*, vol. 5, no. 2, 2013.
- [194] L. Shu, V. Jegatheesan, and L. Jegatheesan, "Thermodynamic properties of common salts in aqueous solutions," *Desalination*, p. 116797, 2023.
- [195] M. Prabakaran, K. Vadivu, S .Ramesh, and V. Periasamy, "Corrosion protection of mild steel by a new phosphonate inhibitor system in aqueous solution," *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 23, no. 4, pp. 367-377, 2014.
- [196] K. Benbougerra, S. Chafaa, N. Chafai, M. Mehri, O. Moumeni ,and A. Hellal, "Synthesis, spectroscopic characterization and a comparative study of the corrosion inhibitive efficiency of an α -aminophosphonate and Schiff base derivatives: experimental and theoretical investigations," *Journal of Molecular Structure* ,vol. 1157, pp. 165-176, 2018.

- [197] H. I. Salman and M. J. Manshad, "Characterization and study the inhibition activity of Luxol fast blue dye on corrosion of carbon steel in 1M H," 2023.
- [198] C. Merimi *et al.*, "Acetylsalicylic acid as an environmentally friendly corrosion inhibitor for carbon steel XC48 in chloride environment," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1278, p. 134883, 2023.
- [199] A. Kokalj, "On the use of the Langmuir and other adsorption isotherms in corrosion inhibition," *Corrosion Science*, vol. 217, p. 111112, 2023.
- [200] K. Chkirate *et al.*, "Corrosion inhibition potential of 2-[(5-methylpyrazol-3-yl) methyl] benzimidazole against carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Combining experimental and theoretical studies," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 321, p. 114750, 2021.
- [201] U. Mamudu, M. S. Alnarabiji, and R. C. Lim, "Adsorption isotherm and molecular modeling of phytoconstituents from *Dillenia suffruticosa* leaves for corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M hydrochloric acid solution," *Results in Surfaces and Interfaces*, vol. 13, p. 100145, 2023.
- [202] S. Hosny, A. Abdelfatah, and G. A. Gaber, "Synthesis, characterization, synergistic inhibition, and biological evaluation of novel Schiff base on 304 stainless steel in acid solution," *Scientific Reports*, vol. 14, no. 1, p. 470, 2024.
- [203] M. M. Kamel, A. A. S. Fouda, S. M. Rashwan, and O. Abdelkader, "Paprika extract: a green inhibitor for mitigating carbon steel disintegration in 1 M HCl pickling solution," *Green Chemistry Letters and Reviews*, vol. 14, no. 4, pp. 600-611, 2021.
- [204] A. Fouda, M. Eissa, and M. Fakh, "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*, vol. 5, no. 1, p. 5, 2019.
- [205] E. Li, Y. Li, S. Liu, and P. Yao, "Choline amino acid ionic liquids as green corrosion inhibitors of mild steel in acidic medium," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 65, 7p. 130541, 2023.

- [206] M. S. Bejandi, M. H. Behroozi, M. R. Khalili, R. Sharifi, A. A. Javidparvar, and E. Oguzie, "Pharmaceuticals for materials protection: Experimental and computational studies of expired closantel drug (C₂₂H₁₄Cl₂I₂N₂O₂) as a potent corrosion inhibitor," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023.
- [207] B.-l. Lin, X.-x. Zhou, T.-h. Duan, C. Zhao, J.-h. Zhu, and Y.-y. Xu, "Experimental and theoretical study on corrosion inhibition and adsorption performance of Ipomoea batatas L. leaf extract for mild steel," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 17, no. 1, p. 105410, 2024.
- [208] P. Dasami, K. Parameswari, and S. Chitra, "Corrosion inhibition of mild steel in 1MH₂SO₄ by thiadiazole Schiff bases," *Measurement*, vol. 69, pp. 195 ,201-.2015
- [209] N. H. Alharthi, M. A. El-Hashemy, W. M. Derafa, I. O. Althobaiti, and H. A. Altaleb, "Corrosion inhibition of mild steel by highly stable polydentate schiff base derived from 1, 3-propanediamine in aqueous acidic solution," *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 26, no. 4, p. 101501, 2022.

Abstract

Polyvinyl alcohol-stabilized selenium nanoparticles (PVA-SeNPs) and chitosan-stabilized selenium nanoparticles (Ch-SeNPs) were prepared by chemical reduction method using ascorbic acid as the reducing agent. The nanoparticles were characterized using XRD, DLS, Zeta Potential, FT-IR, and TEM analysis. The first evidence of the formation of selenium nanoparticles changes the color of the solution from colorless to orange, TEM microscopic images showed that the selenium nanoparticles were spherical in shape with an average diameter of 42.14 nm and 59.8 nm for (PVA-SeNPs, Ch-SeNPs), respectively. In addition to the fact that XRD confirmed the crystalline and amorphous nature of the nanoparticles, FT-IR analysis showed the Se-Se metallic bond at 720 cm^{-1} , which confirms the formation of Nano selenium (SeNPs). A solution of (Ch-SeNPs, PVA-SeNPs) was used as corrosion inhibitors for carbon steel in 1.0 M H_2SO_4 . The effect of the presence of inhibitors in the corrosion medium was studied by potential polarization (electrochemical studies) using the Tafel technique and the weight loss method. The corrosion inhibition efficiency reached 92.86% in the presence of PVA-SeNPs at a concentration of 600 ppm, and 93.02% in the presence of Ch-SeNPs 500 ppm at a temperature of 303 K. The results of electrochemical studies indicate that selenium nanoparticles stabilized with chitosan (Ch-SeNPs) give better inhibition efficiency at a lower concentration than selenium nanoparticles stabilized with polyvinyl alcohol (PVA-SeNPs). It was found that increasing the concentration increases the efficiency of inhibition, and temperature has a negative effect, the lowest inhibition efficiency reached 65.67% and 62.35% for (PVA-

SeNPs , Ch-SeNPs), respectively, at a concentration of 100 ppm and a temperature of 323 K. The inhibition of the corrosion process was confirmed by studying the metal surface of the samples used using SEM and AFM techniques, which showed that the effect of the acidic medium on the surface of carbon steel was significantly reduced in the presence of (Ch-SeNPs, PVA-SeNPs). Adsorption isotherms (Freundlich, Langmuir, Temkin) were studied for the studied inhibitors on the metal surface, and it was found that Langmuir adsorption is the most suitable with a spontaneous adsorption process of the mixed type (chemical and physical adsorption). The kinetic and thermodynamic functions of the inhibition process were also studied.



University of Kerbala

College of Education for Pure Sciences

Department of Chemistry

Synthesis and characterization of selenium nanoparticles grafted with polymers and study of their efficiency in inhibition corrosion of carbon steel.

A thesis submitted to the Council of the College of Education for the Pure Sciences/University of Kerbala, which is part of the requirements for obtaining a master's degree in chemical sciences

Written by:

Ali Hasan Wdaah

Supervised by:

Prof. Dr. Hamida Idan Salman

Second supervision:

Prof. Dr. Asim Alaa Abdul Hussein

1445 A.H

2024 A.D