وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعـــــة ديـــــالى

كليـــــة العلـــــوم

قســـــم الكيميـــاء

التأثير المشترك لمثبطات طبيعية مع ايون اليود للسيطرة على تآكل الفولاذ في الوسط الحامضي

رســـالة مقدمـــة الى

مجلس كلية العلوم / جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

(كيميـــــاء فيزيائيـــــة)

من قبل الطالبة

نـغـــــم عـــــارف أحـــــمد خميـــــس

بكالوريوس في علوم الكيمياء 2011

جامعة ديالى – كلية العلوم

بأشراف

أ.د. أحمد نجم عبد **أ.د. أنيس عبدالله كاظم**

1439 هجرية **العراق** **2018 ميلادية**

بسم الله الرحمن الرحيم

إِنَّ هَٰذَا ٱلْقُرْءَانَ يَهْدِى لِلَّتِى هِىَ أَقْوَمُ وَيُبَشِّرُ ٱلْمُؤْمِنِينَ ٱلَّذِينَ يَعْمَلُونَ ٱلصَّٰلِحَٰتِ أَنَّ لَهُمْ أَجْرًا كَبِيرًا ﴿٩﴾

صدق الله العظيم

(سورة الإسراء) الآية 9

إقرار المشرفين

نقر بان إعداد الرسالة الموسومة (التأثير المشترك لمثبطات طبيعية مع ايون اليود للسيطرة على تآكل الفولاذ في الوسط الحامضي) المقدمة من الطالبة **نغم عارف أحمد خميس** قد جرت تحت إشرافنا في كلية العلوم - جامعة ديالى وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء .

المشرف

التوقيع

الاسم: أ.د. أحمد نجم عبد

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: / / 2018

المشرف

التوقيع

الاسم: أ.د. انيس عبدالله كاظم

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: / / 2018

إقرار رئيس قسم علوم الكيمياء

بناء على التوصيات المتوافرة أرشح هذه الرسالة للمناقشة

التوقيع:

الاسم : أ.د. أحمد نجم عبد

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: / /2018

إقرار المقوم اللغوي

أقرّ أن أعداد هذه الرسالة الموسومة (التأثير المشترك لمثبطات طبيعية مع ايون اليود للسيطرة على تآكل الفولاذ في الوسط الحامضي) التي قدمتها طالبة الماجستير(**نغم عارف أحمد خميس)** قد تمت مراجعتها من الناحية اللغوية وصُحّحَ ما ورد فيها من أخطاء لغوية وتعبيرية وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة بقدر تعلق الأمر بسلامة الأسلوب وصحة التعبير .

التوقيع:

الاسم: أ.م.د. قاسم محمد اسود

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

التاريخ : / /2018

إقرار الخبير العلمي

أقرّ أن الرسالة الموسومة (التأثير المشترك لمثبطات طبيعية مع ايون اليود للسيطرة على تآكل الفولاذ في الوسط الحامضي) المقدّمة من الطالبة (**نغم عارف أحمد خميس**) إلى قسم علوم الكيمياء قد تم مراجعتها من الناحية العلمية وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة.

التوقيع :

الاسم: أ.د. ايمان طالب كريم

المرتبة العلمية : أستاذ

التاريخ : / / 2018

إقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة،نشهد اننا اطلعنا على هذه الرسالة الموسومة (التأثير المشترك لمثبطات طبيعية مع ايون اليود للسيطرة على تآكل الفولاذ في الوسط الحامضي) وقد ناقشنا الطالبة **(نغم عارف أحمد خميس)** في محتوياتها وفيما لها علاقة بها، ونرى انها جديرة بالقبول لنيل درجة ماجستير في علوم الكيمياء .

رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم : أ.د. كريم هنيكش حسن

المرتبة العلمية : أستاذ

التاريخ: / / 2018

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم : أ.م.د. الهام مجيد أحمد

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: / / 2018

عضو اللجنة

التوقيع :

الاسم : أ.م.د. جمان أحمد ناصر

المرتبة العلمية :أستاذ مساعد

التاريخ : / / 2018

عضو اللجنة(المشرف)

التوقيع:

الاسم: أ.د. أحمد نجم عبد

المرتبة العلمية : أستاذ

التاريخ: / / 2018

عضو اللجنة (مشرف)

التوقيع:

الاسم : أ.د. أنيس عبد الله كاظم

المرتبة العلمية : أستاذ

التاريخ : / / 2018

مصادقة عمادة كلية العلوم

التوقيع:

الاسم : أ.د. تحسين حسين مبارك

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ : / / 2018

الإهداء

إلى الذي أرسله الله رحمة للعالمين ...

محمد (صلى الله عليه وسلم)

إلى التي ساندتني في حياتها وزرعت الأمل داخلي وأعطتني سر الحياة، والفراشة التي وجهت لي طريق النجاح والسحابة التي أناشدها عندما اكون عطشانة لتمطر علينا الحب والحنان ...

أمي .. جنة الدنيا

إلى الذي خطط طريق حياتي و احاطني بقلبه الدافئ والجناح الذي حملني على شاطئ النجاح...

أبي .. أطال الله بعمره

إلى مصدر قوتي وأجزاء قلبي وسعادتي في الدنيا ...

اخوتي وأخواتي....رمز الوفاء

إلى الذين سقوني من بحر علمهما بإخلاص ...

مشرِفَيَّ..... ادعوا الله أن يجزيهما عني خير ما يجزي به عباده المخلصين

إلى كل من قدم لي عون ومساعدة من أخوة واصدقاء وهم كثر ويضيق المقام بذكرهم اهدي جهدي المتواضع .

شكرا وتقديرا

الحمد لله رب العالمين الذي انعم علينا بنعمة الإسلام وهدانا لدينه القويم وأقامنا بكلامه على سراطه المستقيم ، الحمد لله الذي لا اله غيره مقرا بالقصور عن حصر آلائه وكثير نعمه . وصلى اللهم على من لا نبي من بعده سيد خلق البرية محمد الأمين وعلى آله وصحبه أجمعين .

وأنا انتهي من إعداد رسالتي يعجز قلمي في التعبير عما يدور في خوالج نفسي من أحاسيس الشكر والامتنان والعرفان للأستاذين الفاضلين

((الاستاذ الدكتور أحمد نجم عبد والاستاذ الدكتور أنيس عبد الله كاظم)) لاقتراحهما موضوع البحث ورعايتهما الابوية والعلمية السديدة طوال مدة البحث سائلا الله العلي القدير أن يمد في عمرهما و يحفظهم ذخرا للعلم والإنسانية.

، ويسعدني أن أتقدم بجزيل شكري وامتناني الى عمادة كلية العلوم جامعة ديالى والى رئاسة قسم الكيمياء واساتذتي في قسم لتوجيهاتهم خلال خطوات دراستي ويسعدني ان أتقدم بجزيل الشكر والامتنان الى زملائي واخص بالذكر (نضال متعب خميس ، مدرس مساعد نور صباح أحمد و محمد علوان فرحان ، محمد رضا هادي ، سالي كامل سعدي ، عمر غازي حمودي) في قسم الكيمياء ـ كلية العلوم جامعة ديالى

ويسعدني ان اتقدم بشكري الى منتسبي مختبر النانو في وزارة العلوم والتكنلوجيا لتسهيل اجراء القياسات .

واجب علي أن أقف كثيرا أمام تعب السنين واستذكر كل ذلك الجهد الكبير والحرص والتشجيع الدائم على إكمال دراستي الذي بذلته أسرتي ولا سيما الوالدين العزيزين لأجد نفسي عاجزا عن الوفاء ولو حتى بالتعبير بماذا اكتب لهم داعيا العلي القدير أن يحفظهم ويمد لنا في عمرهم.

كما أتقدم إلى جميع زملائي الذين قدموا لي يد المساعدة في إكمال متطلبات إكمال دراستي

والله ولي التوفيق

الخلاصة

تم دراسة معدلات تآكل الفولاذ المنخفض الكاربون في حامض الهيدروكلوريك (1مولاري) عند درجات حرارية مختلفة (30، 40 ، 50 ، 60 درجة مئوية) بوجود المستخلصات النباتية وبعدم وجودها كمواد مثبطة للتآكل باستعمال طريقة الفقدان بالوزن. وتمَّ استخلاص مادتين نباتيتين و هما اوراق نبات القنيبرة الحادة (*Cardaria draba, CDL*) واوراق نبات اللزيق السلعي(*Xanthium strumarium, XSL*) و بتراكيز(2 – 10 مل/لتر). تم ايضا دراسة تأثير اضافة مادة يوديد البوتاسيوم (*KI*) على آلية منع التآكل و زيادة كفاءة المواد المثبطة. وقد وجد ان معدلات التآكل تزداد بزيادة درجة الحرارة و تقل بزيادة تراكيز المادة المثبطة. وتجدر الاشارة الى أن اعلى كفاءة للمواد المثبطة كانت 94.3% لمادة CDL و 94.8% لمادة *XSL* و 94.15% لمادة *KI* عند درجة حرارة 60 درجة مئوية و الحد الاعلى للتركيز. اما في حالة المزيج CDL + KI و المزيج XSL + KI فقد كانت الكفاءة 95.5 % و 97.02% على التوالي عند درجة حرارة 60 درجة مئوية و الحد الاعلى للتركيز ايضا. أما قيم معامل التأثير المشترك(S_θ) التي تم الحصول عليها فقد وجد انها تكون اقل من 1 إذ تشير الى ان كفاءة التثبيط تعزز بواسطة اضافة ايونات اليوديد وبالتالي يكون تأثير الامتزاز المشترك تنافسي في الطبيعة . وقد تم تطبيق ميكانيكيتين لتفسير عملية امتزاز مثبطات التآكل على سطح المعدن وقد لوحظ ان المواد المثبطة تتبع تفسير لنكماير Langmuir Adsorption Isotherm في ميكانيكية عملها اكثر من تفسير فريندلش Freundlich Adsorption Isotherm، أي ان المواد المثبطة للتآكل تعمل وفق الامتزاز على سطح المعدن و تكوين طبقة احادية. وتم استعمال قيم ثابت الاتزان الناتجة من معادلة لنكماير لغرض احتساب قيم الطاقة الحرة القياسية للامتزاز(ΔG°_{ads}) لتحديد نوعية الامتزاز (امتزاز فيزيائي أو كيميائي أو مشترك)، في الدراسة الحالية كان الامتزاز ينطوي على كل من الامتزاز الكيميائي والفيزيائي (الامتزاز المشترك) ولكن الامتزاز الكيميائي هو النمط السائد من الامتزاز و ان عملية الامتزاز تحدث بشكل آني على سطح المعدن و ذلك لان قيم طاقة الامتزاز سالبة. وتم استعمال معادلة أرينيوس (Arrhenius Equation) ومعادلة الحالة الانتقالية (Transition State Equation) لإيجاد قيم طاقات التنشيط، إذ تم إيجاد الطاقة المنشطة للتفاعل (E_aActivation energy)،انثالبية التنشيط (ΔH^* Enthalpy of activation,)وانتروبي التنشيط (ΔS^* Entropy of activation,) ،بوجود وعدم وجود المواد المثبطة. تم استعمال تقنية طيف الاشعة تحت الحمراء **FTIR** لتحديد المجاميع الفعالة في المستخلص النباتي قبل عملية الغمر في محلول التآكل و بعد عملية الغمر، إذ وجد اختلاف بين النتائج والازاحة في قمم **FTIR** و هو

الامر الذي يعزى الى امتزاز المجاميع على سطح المعدن، تبين ايضا ان اهم المجاميع هي مركبات الفينول، اشباه القلويات والفلافونويد ، تم استعمال تقنية الماسح الالكتروني **SEM** لدراسة سطح المعدن قبل التآكل و بعد التآكل بوجود و عدم وجود المواد المثبطة. وقد اثبتت الصور تحسن في خواص السطح بعد اضافة المواد الفعالة ومعدل انحلال الصلب انخفض بشكل ملحوظ وظهر سطح املس عن طريق تشكيل طبقة واقية جيدة من امتزاز جزيئات المثبط على سطح المعدن لكونها مسؤولة عن تثبيط التآكل .

قائمة المحتويات

الفقرة	الموضوع	الصفحة
	الفصل الاول - المقدمة	
1.1	المقدمة	1 – 2
1.2	تكلفة التآكل	3
1.3	العوامل المؤثرة على التآكل	4
1.3.1	موقع المعدن في السلسلة الكهروكيميائية	4
1.3.2	درجة الحامضية (الأس الهيدروجيني للمحلول)	5
1.3.3	درجة الحرارة	5
1.3.4	وجود غشاء الاوكسيد على المعدن	5
1.3.5	تجانس المعدن (حالة سطح المعدن الميثولوجيه)	6
1.3.6	مكونات الوسط (وجود عوامل مسرعة أو مثبطة)	6-7
1.3.7	تأثير سرعة حركة الوسط	7
1.4	تصنيف التآكل	7
1.4.1	التآكل الكيميائي	7
1.4.2	التآكل الكهروكيميائي	7-8
1.5	آلية التآكل	8 – 10
1.6	ثرموديناميكية التآكل	10
1.7	أنواع التآكل	11
1.8	الحماية من التآكل	14
1.8.1	المواد المقاومة للتآكل	14
1.8.2	حماية بالطلاء	14
1.8.3	الحماية الكاثودية	14-15
1.8.4	الحماية الانودية	15
1.8.5	مثبطات التآكل	15 – 16
1.9	آلية التثبيط	16-17
1.10	أنواع مثبطات التآكل	17
1.10.1	مثبطات التآكل الانودية	17
1.10.2	المثبطات الكاثودية	17
1.10.3	المثبطات اللاعضوية	17-18
1.10.4	المثبطات العضوية	18
1.10.5	المثبطات المختلطة	18
1.11	النباتات المستخدمة في تحضير المستخلصات	19
1.11.1	نبات القنيبرة الحادة	19
1.11.2	نبات اللزيق السلعي	20
1.12	آلية الامتزاز	21

1.12.1	امتزاز المثبط والأيزوثرم	22 – 23
1.13	تأثير العوامل المحيطة على التآكل الرطب	24
1.13.1	تأثير درجة الحرارة	24 – 25
1.13.2	تأثير تركيز المثبط	25
1.13.3	التأثير المشترك لأيونات اليوديد	25 – 26
1.14	المجهر الالكتروني الماسح	26
1.15	مطيافية الاشعة تحت الحمراء	27
1.16	مطياف الانبعاثات البصرية	28
1.17	الدراسات السابقة	29 – 42
1.18	اهداف الدراسة	43
الفصل الثاني – المواد وطرائق العمل		
2.1	المواد المستخدمة	44
2.1.1	المواد الكيميائية	44
2.1.1.1	حامض الهيدروكلوريك	44
2.1.1.2	الاسيتون	44
2.1.1.3	البنزين	44
2.1.2	العينات المستخدمة	45
2.2	المعدات و الادوات المستخدمة	46
2.3	تحضير محلول التآكل	47
2.4	تحضير محلول KI	47
2.5	تحضير مستخلص اوراق القنيبرة الحادة	48
2.6	تحضير مستخلص اوراق اللزيق السلعي	49
2.7	تحضير عينات التآكل	50
2.8	مقياس فقدان الوزن	52
2.9	التقنيات المستخدمة للتحليل	54
2.9.1	المجهر الالكتروني الماسح	54
2.9.2	مطيافية الاشعة تحت الحمراء	55
2.9.3	مطياف الانبعاثات البصرية	55

الفصل الثالث - النتائج والمناقشة

3.1	قياس فقدان الوزن	57
3.2	تقييم معدل التآكل عند ظروف مختلفة	63
3.2.1	تأثير الحامض بغياب المثبط	63
3.2.2	تأثير الحامض بوجود المثبط	64 – 65
3.3	فعالية المثبطات ودراسات الامتزاز	76 – 82
3.4	دراسات الثرموديناميك	88 – 99
3.5	دراسات تراكيب المثبطات والاشعة تحت الحمراء	101 – 103
3.6	دراسات المجهر الالكتروني الماسح	105
3.7	الاستنتاجات	108 – 109
3.8	التوصيات	110
	المصادر	111 – 126
	الملحق	127 – 128

قـائـمـة الـجـداول

رقـم الـجـدول	العنوان	الـصـفـحـة
	الـفـصـل الاول	
1.1	أنواع التآكل وصور إيضاحية لها	11 – 13
	الـفـصـل الـثـانـي	
2.1	تركيب الفولاذ منخفض الكاربون	45
2.2	المعدات و الادوات المستعملة ، موقعها ، الشركة والموديل	46
	الـفـصـل الـثـالـث	
3.1	تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$في غياب ووجود مستخلص اوراق القنيبرة الحادة$Cardaria\ Draba\ Leaves(CDL)$ كمثبط تآكل	58
3.2	تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$في غياب ووجود مستخلص اوراق اللزيق السلعي$Xanthium\ Strumarium\ Leaves(XSL)$ كمثبط تآكل	59
3.3	تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$ في غياب ووجود محلول يوديد البوتاسيوم KI كمثبط تآكل	60
3.4	تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$ في غياب ووجود مزيج من(مستخلص$CDL + \mathrm{KI}$) كمثبط تآكل	61
3.5	تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في$HCl\ (1M)$ في غياب ووجود مزيج من(مستخلص $KI + XSL$) كمثبط تآكل	62
3.6	ثابت التوازن (K_{ads}) ، الطاقة الحرة القياسية للامتزاز (ΔG°_{ads}) ، معامل الارتباط (R^2) لأيزوثرم امتزاز نوع لانكماير للمثبط مستخلص (CDL) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$ عند درجات حرارة مختلفة	80
3.7	ثابت التوازن (K_{ads}) ، الطاقة الحرة القياسية للامتزاز (ΔG°_{ads}) ، معامل الارتباط (R^2) لأيزوثرم امتزاز نوع لانكماير للمثبط مستخلص (XSL) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$ عند درجات حرارة مختلفة	81
3.8	ثابت التوازن (K_{ads}) ، الطاقة الحرة القياسية للامتزاز (ΔG°_{ads}) ، معامل الارتباط (R^2) لأيزوثرم امتزاز نوع لانكماير للمثبط محلول(KI) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$ عند درجات حرارة مختلفة	81
3.9	ثابت التوازن (K_{ads}) ، الطاقة الحرة القياسية للامتزاز (ΔG°_{ads}) ، معامل الارتباط (R^2) لأيزوثرم امتزاز نوع لانكماير للمثبط مزيج(مستخلص$CDL + KI$) على الفولاذ منخفض الكاربون في	81

	$HCl\ (1M)$ عند درجات حرارة مختلفة	
3.10	ثابت التوازن (K_{ads}) ، الطاقة الحرة القياسية للامتزاز (ΔG°_{ads}) ، معامل الارتباط (R^2) لأيزوثرم امتزاز نوع لانكماير للمثبط مزيج(مستخلص$XSL+KI$) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$ عند درجات حرارة مختلفة	82
3.11	ثابت التوازن (K_{ads}) ، الميل$(n``)$ ، معامل الارتباط (R^2) لأيزوثرم امتزاز نوع فريندليش للمثبط مستخلص (CDL) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$ عند درجات حرارة مختلفة	85
3.12	ثابت التوازن (K_{ads}) ،الميل $(n``)$ ، معامل الارتباط (R^2) لأيزوثرم امتزاز نوع فريندليش للمثبط مستخلص (XSL) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$ عند درجات حرارة مختلفة	86
3.13	ثابت التوازن (K_{ads}) ،الميل $(n``)$ ، معامل الارتباط (R^2) لأيزوثرم امتزاز نوع فريندليش للمثبط محلول(KI) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$ عند درجات حرارة مختلفة	86
3.14	ثابت التوازن (K_{ads}) ،الميل $(n``)$ ، معامل الارتباط (R^2) لأيزوثرم امتزاز نوع فريندليش للمثبط مزيج(مستخلص$CDL+KI$) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$ عند درجات حرارة مختلفة	87
3.15	ثابت التوازن (K_{ads}) ،الميل $(n``)$ ، معامل الارتباط (R^2) لأيزوثرم امتزاز نوع فريندليش للمثبط مزيج(مستخلص$XSL+KI$) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$ عند درجات حرارة مختلفة	87
3.16	قيم طاقات التنشيط لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$ في وجود وغياب مستخلص(CDL) كمثبط تآكل	91
3.17	قيم طاقات التنشيط لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$ في وجود وغياب مستخلص(XSL) كمثبط تآكل	92
3.18	قيم طاقات التنشيط لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$ في وجود وغياب محلولKI كمثبط تآكل	92
3.19	قيم طاقات التنشيط لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$ في وجود وغياب مزيج (مستخلص $KI+CDL$) كمثبط تآكل	93
3.20	قيم طاقات التنشيط لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$ في وجود وغياب مزيج (مستخلص $KI+XSL$) كمثبط تآكل	93
3.21	قيم انثالبي وانتروبي التنشيط لتفاعل التآكل مع تراكيز مختلفة من مستخلص (CDL) في $HCl\ (1M)$	97
3.22	قيم انثالبي وانتروبي التنشيط لتفاعل التآكل مع تراكيز مختلفة من مستخلص (XSL) في $HCl\ (1M)$	97
3.23	قيم انثالبي وانتروبي التنشيط لتفاعل التآكل مع تراكيز مختلفة من محلول (KI) في $HCl\ (1M)$	98
3.24	قيم انثالبي وانتروبي التنشيط لتفاعل التآكل مع تراكيز مختلفة من مزيج (مستخلص $KI+CDL$) في $HCl\ (1M)$	98
3.25	قيم انثالبي وانتروبي التنشيط لتفاعل التآكل مع تراكيز مختلفة من مزيج (مستخلص $KI+XSL$) في $HCl\ (1M)$	99
3.26	قيم معامل التثبيط المشترك لمزيج (مستخلص$CDL+KI$) عند ظروف مختلفة	100
3.27	قيم معامل التثبيط المشترك لمزيج (مستخلص$XSL+KI$) عند ظروف مختلفة	100

قـائـمـة الاشكـال

رقم الشكل	العنوان	الصفحة
	الفصل الاول	
1.1	العملية الكهروكيميائية المشاركة في صدأ الحديد	9
1.2	صور توضيحية لنبات القنيبرة الحادة Cardaria draba	19
1.3	صور توضيحية لنبات اللزيق السلعيXanthium strumarium	20
	الفصل الثاني	
2.1	محلول التآكل من حامض الهيدروكلوريك المخفف	47
2.2	المحلول المركز من يوديد البوتاسيوم ومحلول التآكل المخفف	47
2.3	خطوات تحضير مستخلص أوراق القنيبرة الحادة	48
2.4	خطوات تحضير مستخلص أوراق اللزيق السلعي	49
2.5.a,b,c,d,e,f	خطوات اعداد عينات الفولاذ منخفض الكاربون لغرض اجراء دراسة التآكل لها	50-51
2.6	خطوات العمل التجريبي	53
2.7	جهاز المجهر الالكتروني الماسح SEM	54
2.8	جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء $FTIR$	55
2.9	جهاز مطياف الانبعاثات البصرية OES	56
	الفصل الثالث	
3.1	تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون المغمور في$HCl\ (1M)$	63
3.2	تأثير تركيز المثبط (مستخلصCDL) على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون المغمور في $HCl\ (1M)$	65
3.3	تأثير تركيز المثبط (مستخلص XSL) على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون المغمور في $HCl\ (1M)$	66
3.4	تأثير تركيز المثبط (محلولKI) على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون المغمور في $HCl\ (1M)$	66
3.5	تأثير تركيز المثبط مزيج (مستخلص$KI + CDL$) على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون المغمور في $HCl\ (1M)$	67
3.6	تأثير تركيز المثبط مزيج (مستخلص$KI + XSL$) على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون المغمور في $HCl\ (1M)$	67
3.7	تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$ عند تراكيز مثبط مختلفة من (مستخلص CDL)	68
3.8	تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في$HCl\ (1M)$ عند تراكيز مثبط مختلفة من (مستخلص XSL)	68
3.9	تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$ عند تراكيز مثبط مختلفة من محلول (KI)	69
3.10	تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في	69

	$HCl\,(1M)$ عند تراكيز مثبط مختلفة من مزيج (مستخلص$+KI$ $(CDL$	
70	تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في$(1M)\,HCl$ عند تراكيز مثبط مختلفة من مزيج ($+KI$ مستخلصXSL)	3.11
70	تأثير تركيز مستخلص (CDL) على كفاءة تثبيط تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في$HCl(1M)$	3.12
71	تأثير تركيز مستخلص (XSL) على كفاءة تثبيط تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\,(1M)$	3.13
71	تأثير تركيز محلول (KI) على كفاءة تثبيط تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في$HCl\,(1M)$	3.14
72	تأثير تركيز مزيج (مستخلص $KI+CDL$) على كفاءة تثبيط تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\,(1M)$	3.15
72	تأثير تركيز مزيج (مستخلص $KI+XSL$) على كفاءة تثبيط تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\,(1M)$	3.16
73	تأثير درجة الحرارة على كفاءة تثبيط مستخلص (CDL) لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\,(1M)$	3.17
73	تأثير درجة الحرارة على كفاءة تثبيط مستخلص(XSL) لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\,(1M)$	3.18
74	تأثير درجة الحرارة على كفاءة تثبيط محلول(KI) لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في$HCl\,(1M)$	3.19
74	تأثير درجة الحرارة على كفاءة تثبيط مزيج(مستخلص $KI+CDL$) لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\,(1M)$	3.20
75	تأثير درجة الحرارة على كفاءة تثبيط مزيج (مستخلص $KI+XSL$) لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\,(1M)$	3.21
78	أيزوثرم امتزاز لانكماير لمستخلص (CDL) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\,(1M)$	3.22
78	أيزوثرم امتزاز لانكماير لمستخلص (XSL) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\,(1M)$	3.23
79	أيزوثرم امتزاز لانكماير لمحلول (KI) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\,(1M)$	3.24
79	أيزوثرم امتزاز لانكماير لمزيج (مستخلص $KI+CDL$) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\,1M$	3.25
80	أيزوثرم امتزاز لانكماير لمزيج (مستخلص $KI+XSL$) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\,(1M)$	3.26
83	أيزوثرم امتزاز فريندليش لمستخلص (CDL) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\,(1M)$	3.27
83	أيزوثرم امتزاز فريندليش لمستخلص (XSL) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\,(1M)$	3.28
84	أيزوثرم امتزاز فريندليش لمحلول (KI) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\,(1M)$	3.29
84	أيزوثرم امتزاز فريندليش لمزيج (مستخلص $KI+CDL$) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\,(1M)$	3.30
85	أيزوثرم امتزاز فريندليش لمزيج (مستخلص $KI+XSL$) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\,(1M)$	3.31
89	رسم أرينيوس لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في$HCl\,(1M)$ يحتوي تراكيز مختلفة من مستخلص (CDL) عند مدى درجة حرارة $(30-60℃)$	3.32
89	رسم أرينيوس لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في$HCl\,(1M)$ يحتوي	3.33

	تراكيز مختلفة من مستخلص (XSL) عند مدى درجة حرارة $(30-60℃)$	
3.34	رسم أرينيوس لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في$(1M)$ HCl يحتوي تراكيز مختلفة من محلول (KI) عند مدى درجة حرارة $(30-60℃)$	90
3.35	رسم أرينيوس لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في$(1M)$ HCl يحتوي تراكيز مختلفة من مزيج (مستخلص $KI+CDL$) عند مدى درجة حرارة $(30-60℃)$	90
3.36	رسم أرينيوس لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في$(1M)$ HCl يحتوي تراكيز مختلفة من مزيج (مستخلص $KI+XSL$) عند مدى درجة حرارة $(30-60℃)$	91
3.37	رسم الحالة الانتقالية لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $(1M)$ HCl في وجود وغياب تراكيز مختلفة من مستخلص (CDL)	94
3.38	رسم الحالة الانتقالية لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $(1M)$ HCl في وجود وغياب تراكيز مختلفة من مستخلص (XSL)	95
3.39	رسم الحالة الانتقالية لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $(1M)$ HCl في وجود وغياب تراكيز مختلفة من محلول (KI)	95
3.40	رسم الحالة الانتقالية لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $(1M)$ HCl في وجود وغياب تراكيز مختلفة من مزيج (مستخلص $KI+CDL$)	96
3.41	رسم الحالة الانتقالية لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $(1M)$ HCl في وجود وغياب تراكيز مختلفة من مزيج (مستخلص $KI+XSL$)	96
3.42.a	طيف FTIR لمستخلص اوراق القنيبرة الحادة مع $(1M)$ HCl	103
3.42.b	طيف FTIR للطبقة الواقية المتكونة على سطح المعدن بعد الغمر في $(1M)$ HCl	103
3.43.a	طيف FTIR لمستخلص اوراق اللزيق السلعي مع $(1M)$ HCl	104
3.43.b	طيف FTIR للطبقة الواقية المتكونة على سطح المعدن بعد الغمر في $(1M)$ HCl	104
3.44	صور SEM لسطح الفولاذ منخفض الكاربون عند $60℃$ لمدة $3h$: (a) سبيكة الفولاذ منخفض الكاربون قبل الغمر في محلول التآكل. (b) بعد الغمر في $1M$ HCl . (c) بعد الغمر في $1M$ HCl وفي وجود المثبط (CDL) . (d) بعد الغمر في $1M$ HCl وفي وجود المثبط (XSL) .	106
3.45	صور SEM لسطح الفولاذ منخفض الكاربون عند $60℃$ لمدة $3h$: (a) بعد الغمر في $1M$ HCl وفي وجود المثبط (KI) . (b) بعد الغمر في $1M$ HCl وفي وجود المثبط مزيج (مستخلص $KI+CDL$) . (c) بعد الغمر في $1M$ HCl وفي وجود المثبط مزيج (مستخلص $KI+XSL$) .	107

قـائـمـة الـمـختـصرات

العبارة الكاملة	المختصر
(E)-3-(4methoxy styryl) quinoxlin-2(1H)-one	**QI**
1-(2,5-dioxoimidazolin-4-yl) urea	$OXIMU$
10-(3-quinuclidinylmethyl) phenothiazine	**QMPT**
1-ethyl-1-methyl pyrrolidinium tetra fluoroborate	$\boldsymbol{EMTFB}$
2undecyl-1-ethylamino-1-methyl benzyl quaternary imidazoline	**2UMQI**
4-amino-5-methyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol	$AMTT$
6-benzylaminopurine	**BAP**
Amodiaquine	**AMQ**
Ampicillin tri-hydrate	$C_{16}H_{19}N_3O_4S$
Atomic force microscopy	**AFM**
Azadirachta Indica	**AZI**
Carbon 13 nuclear magnetic resonance	**^{13}C NMR**
Cardaria Draba Leaves	**CDL**
Cathode ray tubes	**CRTs**
cetyltrimethylammonium bromide	$CTABr$
Cninodosculus chayamansa	**CC**
Curcumine Longa	**CUR**
Electrochemical impedance spectroscopy	**EIS**
Energy dispersive X-ray	**EDX**
Fourier transform infrared spectroscopy	**FTIR**
Gas chromatography - mass spectroscopy	**GCMS**
Hematite	$\boldsymbol{Fe_2O_3}$
Hydrochloric acid	$\boldsymbol{HCl}$
Hydrogen evolution	**HE**
L-Tryptophane	**TrP**
Methanol Luffa aegyptiaca	**MLA**
Mangrove tannin	**MT**
N-(1-propionyloxy)propylidene)benzenamine	**PPB**
Nitric acid	$\boldsymbol{HNO_3}$
Nizoral	**NZR**
Nonylphenoxy poly(ethyleneoxy) ethanol	**NPPE**
Nypa Fruticans Wurmb	**NFW**
Optical emission spectrometer	**OES**
Pentaclethra Macrophylla	**PM**

Pentaclethra Macrophylla Bentham	**PMB**
Phosphoric acid	H_3PO_4
Polyacrylamide	**PAM**
polyacrylamide poly4- vinyl pyridine	**PAMP4VP**
polyaspartic acid	**PASP**
PolyvinylPyrollidone	**PVP**
Potassium Bromide	**KBr**
Potassium Chloride	KCl
Potassium Iodate	KIO_3
Potassium Iodide	**KI**
Potentiodynamic Polarization	**PDP**
Proton nuclear magnetic resonance	^{1}**H NMR**
Pyrazole4-(4,5-dihydro-1H-pyrazol-5-yl)-N,N-dimethylaniline	**D**
Scanning electron microscope	**SEM**
Siderite	**Fe**CO_3
Sodium hydroxide	**NaOH**
Sulfuric acid	H_2SO_4
Water Soluble Chitin	**WSC**
Weight Loss	**WL**
Xanthium Strumarium Leaves	**XSL**
X-ray diffraction	**XRD**

قـائـمـة الـرمـوز

الـعـبـارة الـكـامـلـة	الـرمـز	الـوحـدات
Absolute temperature	T	K
Activation energy	E_a	kJ/mol
Avogadro number	N	$moleculemol^{-1}$
Correlation coefficient	R^2	-
Corrosion rate	CR	$g/m^2\,d$
Corrosion rate of inhibited	CR_{inhib}	$g/m^2\,d$
Corrosion rate of uninhibited acid	$CR_{uninhib}$	$gm/m^2\,d$
Enthalpy change	ΔH^*	kJ/mol
Entropy change	ΔS^*	$kJ/mol.K$
Equilibrium adsorption constant	K_{ads}	(L/ml)
Exposure time	t	$days$
Frequency factor	A	-
Gas constant	R	$J/mole.K$
Inhibition efficiency	IE	-
Inhibitor concentration	C_i	ml/L
Molecular weight	MW	g/mol
Plank constant	h	$J.S$
Slope	$n``$	-
Standard adsorption free energy	ΔG°_{ads}	kJ/mol
Standard electrode potential	E°	V
Surface area	A	m^2
Surface coverage	θ	-
Synergistic effect parameter	S_θ	-
Weight loss	ΔW	g

الفصل الاول

المقدمة

1.1. المقدمة Introduction

يُعرف التآكل بأنه تلف (جزئي أو كلي) يحدث من حيث المظهر والاداء للسبيكة أو الفلز نتيجة التفاعل الناشئ بين السبيكة أو الفلز مع الوسط سواء أكان سائل أم غاز ، ولفهم سبب عملية التآكل يجب معرفة أن معظم المعادن لا توجد منفردة في الطبيعة (تكون متحدة مع عناصر أخرى) معروفة باسم الخامات ، يمكن أن تكون هذه الخامات أكاسيد أو كبريتيدات أو كربونات أو مركبات أخرى اكثر تعقيداً ، فالحديد مثلاً يوجد في شكل أكاسيد كالهيماتايت (Hematite) Fe_2O_3 أو في شكل كربونات كالسيدرايت (Siderite) $FeCO_3$ أو أشكال أخرى، وأثناء استخراج المعدن من صورته المتحدة للحصول عليه منفرداً ، يتم استهلاك قدر من الطاقة ، لذلك يكون المعدن في حالة من عدم الاستقرار مقارنة بحالته الطبيعية المتحدة مع عنصر اخر وتوصف حالة المعدن الجديدة بالحالة الفعالة التي تؤهله للتفاعل مع المحيط والوسط الموجود فيه للتغلب على حالته غير المستقرة والميول للرجوع الى حالته الاصلية الاقل طاقة والاكثر استقراراً من خلال عملية التآكل (corrosion process)، وبعبارة أخرى يتم عكس الطاقة المستخدمة لتحول خام الى معدن عندما يتعرض المعدن الى الاوكسجين والماء، عندما يتعرض المعدن لتلك العناصر تبدأ عملية التآكل إذ يتم تشكيل أكاسيد على سطح المعدن، عملية التآكل بشكل أساسي هي عبارة عن تفاعل اكسدة واختزال غير عكسي (redox reaction) بين المعدن والعوامل المؤكسدة الموجودة في البيئة المحيطة بالمعدن، وتفاعلات الاكسدة والاختزال هي التفاعلات التي يتم فيها تبادل الالكترونات بين المتفاعلات ويمكن عَدَّ عملية التآكل كخلية كهروكيميائية تتكون من نصف خلية انود ويتم عنده اكسدة المعدن أو تآكله ونصف خلية كاثود (يتم عندها اختزال أيون الهيدروجين أو الاوكسجين)، إذ تتم تفاعلات التآكل بشكل عام كالتالي [1] .

تفاعل الاكسدة عند الانود Anodic oxidation reaction

$$M \rightarrow M^+ + e \qquad (1)$$

إذ تمثل M المعدن والتفاعل نفسه يمثل تحول المعدن من حالته كعنصر مستقل الى أيون (يتآكل)

تفاعلات الاختزال عند الكاثود Cathodic reduction reaction

اذا كان في وسط حامضي يتصاعد غاز الهيدروجين

$$2H + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow \qquad (2)$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O \qquad (3)$$

اذا كان في وسط قاعدي ومتعادل يتم اختزال الاوكسجين

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \qquad (4)$$

وبعبارة أخرى التآكل هو الهجوم المدمر على المعدن نتيجة التفاعل الكيميائي أو الكهروكيميائي مع بيئته ، يمثل تآكل المواد المعدنية واحدة من اكبر المشاكل الصناعية وايضاً تأثيره على البيئة وسلامة الانسان ، وبالتالي فان الوقاية من التآكل أمر بالغ الاهمية للحد من الاثر الاقتصادي للتآكل .الى جانب الاهمية الاقتصادية للتآكل ، فان له تأثير هائل على البيئة بمعنى ان تآكل خطوط انابيب النفط أو انابيب الغاز وناقلات النفط أو التسرب في خطوط الانابيب والخزانات و فقدان المنتجات المكلفة يمكن أن يكون لها تأثير ضار جداً على البيئة في شكل تلوث المياه والهواء [2]. من الضروري تكريس المزيد من الانتباه للتآكل المعدني في الوقت الحاضر مما كان عليه سابقاً، ونظراً الى زيادة استخدام المعادن في جميع مجالات التكنولوجيا، الأمر الذي يوجد بيئة أكثر تآكلاً تؤدي الى زيادة تلوث الهواء والماء ، ثم إن استخدام التطبيقات الخاصة في مجال الطاقة الذرية من المعادن النادرة والمكلفة ، وتكاليف التآكل في معظم البلدان تتراوح بين (2- 4)% من ناتج القومي الاجمالي للبلد الصناعي ، كان لابد من اتخاذ تدابير مفيدة اقتصادياً للتقليل الى ادنى حد ممكن من التآكل [3]. ويعد الفولاذ المنخفض الكاربون هو نوع من المعدن يستخدم على نطاق واسع في مختلف القطاعات الصناعية و كمادة إنشائية في العديد من الصناعات بسبب خصائصه الاقتصادية والتقنية ، والميكانيكية الممتازة وتكلفته المنخفضة، فهو يستخدم تحت ظروف مختلفة في الصناعات الكيميائية والبتروكيميائية في التعامل مع الحوامض والقواعد ، المحاليل الملحية مثل خطوط الانابيب لصناعات البترول و اوعية التفاعل و صهاريج التخزين والبطاريات الكيميائية و المحاليل الحامضية ولاسيما الحوامض القوية مثل حامض الهيدروكلوريك التي تستخدم على نطاق واسع في الصناعات لأغراض كثيرة منها التنظيف الصناعي و ازالة الترسبات و تحميض ابار النفط وتنظيف المراجل البخارية والمبادلات الحرارية بسبب خواصها الكيميائية ، في مثل هذه الاوساط القاسية المعادن تتآكل بشدة ، دراسة تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في الاوساط الحامضية هي من الامور المهمة على الصعيد الاكاديمي والصناعي التي تلقت قدراً كبيراً من الانتباه ، لتجنب انحلال المعادن يجب اضافة المثبطات وهي واحدة من اكثر الطرق العملية لحماية السطح ضد اوساط التآكل وخاصة في البيئات الحامضية ، فعالية التثبيط تعتمد على نوع المعدن المدروس وتركيز المثبط نفسه ، ثم إن كفاءة التثبيط يمكن ان تزداد من قبل ما يسمى Synergistic ، اضافة ايونات الهاليد الى الوسط الحامضي في وجود المثبطات وجد لتعزيز كفاءة تأثيرات المثبط، وأما اضافة ايونات الهاليد الى وسط التآكل يزيد من قدرة امتزاز الكاتيونات العضوية من خلال تشكيل جسر ربط بين الشحنة السالبة على سطح المعدن وكاتيونات المثبط ، اضافة ايونات الهاليد تعزز كفاءة تثبيط المثبطات، والسيطرة على التآكل تطيل عمر المعدات وقمع انحلال المعادن السامة بيئياً من مكوناتها [4].

1.2. تكلفة التآكل Cost of corrosion

لأهمية التآكل هناك ثلاثة اسباب رئيسة هي الاقتصاد و السلامة و الصيانة ، وأن فقدان المعادن بالتآكل هو هدر ليس فقط من المعدن ولكن ايضاً من الطاقة و البيئة والجهد البشري الذي كان يستخدم لإنتاج وتصنيع التركيب المعدني في المقام الاول ، فضلا عن ذلك، اعادة بناء المعدات المتأكلة يتطلب المزيد من الاستثمار من كل هذه الموارد الطاقة و المعادن و البيئة البشرية [5] .

تنقسم الخسائر الناجمة عن التآكل الى نوعين مباشرة وغير مباشرة وفيما يأتي توضيح لهذين النوعين من الخسائر:

اولاً :- الخسائر الاقتصادية المباشرة

1- المعدات ، الادوات والاجهزة التي تتعرض للتآكل تستبدل بأخرى جديدة .

2- عمليات الصيانة الوقائية التي يتم اجرائها للمنشآت والاجهزة المعدنية .

3- توقف عمليات الانتاج عن العمل بسبب التآكل.

4- المعدات والاجهزة التي تصمم بطريقة تقاوم التآكل تحتاج الى التكاليف والاموال .

5- انخفاض في كفاءة الاجهزة بسبب انسدادها بنواتج التآكل .

ثانياً :- الخسائر الاقتصادية غير المباشرة

1- المشاكل المتعلقة بالأمن مثل الحرائق والانفجارات التي تحدث نتيجة انسداد الاجهزة بنواتج التآكل.

2- المشاكل التي تتعلق بالصحة العامة مثل تلوث المنتجات الناجم عن تآكل المعادن ، ولولم تتم حماية العلب المعدنية للمشروبات والمواد الغذائية بشكل جيد سوف يتآكل المعدن من الداخل وبالتالي حدوث فساد في الغذاء فيسبب التسمم للإنسان اثناء تناولها وكذلك فأن تآكل أنابيب النفط في البحر يؤدي الى تسرب كميات منه الى مياه البحر وتلوثه .

3- مشاكل مرتبطة بالناحية الجمالية والمظهر العام إذ ان شكل المنشآت المعدنية التي يصيبها التآكل سوف يحدث لها تشوه .

4- الموارد الطبيعية للمواد يتم قنصها وتحولها بعد أن تتآكل الى مواد عديمة الفائدة ونتيجة لاستهلاك المعادن ولغرض حماية المنشآت المعدنية من التآكل يتم ذلك بأحداث طبقات واقية وهي من اكثر الطرق المنتشرة لحماية المعادن [5].

1.3. العوامل المؤثرة على التآكل factors affecting corrosion

معدلات التآكل لمعادن معينة في وسط ما تعتمد على عدة عوامل، وان قيمة معدلات التأكل هذه ،هي دالة معقدة لعدة عوامل و غالباً ما تكون في حالة تغير مستمر وغير ثابتة واستناداً لذلك تُعدُّ مشكلة التآكل من المشاكل المعقدة مقارنة بأنواع الفشل الاخرى ولان معدلات التآكل لا تحكمها قوانين رياضية معينة على اساسها يمكن معرفة عمر الجزء المعدني الذي يكون معرض للتآكل ولكن معرفتنا للقوانين الكهروكيميائية التي تتعلق بحركية التآكل يمكننا تخمين معدلات التآكل والعوامل المؤثرة المختلفة في هذه المعدلات مجتمعة أو منفردة ، والعوامل التالية تعد من أكثر العوامل التي تؤثر على تفاعلات التآكل :

1.3.1 موقع المعدن في السلسلة الكهروكيميائية :

يعتمد هذا الموقع على جهود الاختزال القياسية للمعادن فمثلاً عند مقارنة الجهد القياسي للمعادن الآتية

Au	$+1.498$ V
Pt	$+1.229$ V
Pd	$+0.987$ V
Ag	$+0.799$ V
Fe^{+2}	-0.440 V

إذ نجد ان لها قيم موجبة عالية وهذا يدل على قابليتها الضعيفة للأكسدة والقوية للاختزال بينما اذا كانت قيم هذه الجهود منخفضة والتي تكون اقل من الصفر هذا يعني ان للمعدن القابلية على الأكسدة وبالتالي فان هذا التفاعل من الناحية الثرموديناميكية يكون قابل للحدوث، علماً ان الامكانية الحركية توازيها الامكانية الثرموديناميكية وعليه عندما يكون التفاعل قابل للحدوث فان سرعة حدوثه تكون جداً صغيرة ، ونستنتج أنه عندما تكون قيم جهود الاختزال القياسية (E°) للمعادن اكبر من الهيدروجين يدل على ان هذه المعادن سوف لا تذوب في الحوامض مع تحرر الهيدروجين، وربما مع وجود تفاعلات اختزال أخرى قد تذوب مثال ذلك :

$$Pt \rightarrow Pt^{+2} + 2e \qquad E^{\circ} = 1.229\,V \qquad (5)$$

$$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2 \qquad E^{\circ} = 0.00\,V \qquad (6)$$

بينما عندما تكون قيم هذه الجهود منخفضة اي اقل من الصفر يدل على قابلية المعدن للأكسدة مثال

$$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e \quad E^{\circ} = -0.44V \qquad (7)$$

1.3.2 درجة الحامضية (الأس الهيدروجيني للمحلول) :

تجدر الاشارة الى أن سرعة التآكل تتأثر بدرجة حامضية المحلول وكما هو معروف عند انخفاض الاس الهيدروجيني فان تآكل المعادن سوف يزداد وعند الرجوع الى مخططات بوربيه للجهود والأس الهيدروجيني (Pourbix Diagrams) وهي مخططات تستخدم لدراسة ظاهرة التآكل وتصف حالة الاتزان في التفاعلات الممكنة بين المعدن والماء النقي حيث تبين الاطوار المختلفة واستقرارها وهذه المخططات توضح ببساطة امكانية حدوث تفاعلات التآكل لفلز ما في وسط معين تبعاً لتغير الجهد الكهربائي المستخدم والاس الهيدروجيني لوسط التآكل وكذلك معرفة الأس الهيدروجيني الذي يحدث للمعدن المقصود عنده مناعة للتآكل أو خمود (طبقة سلبية) [6] .

1.3.3 درجة الحرارة :

من العوامل المهمة هي درجة الحرارة والتي تعتمد على المعدن المعني وبصورة عامة فإنه :

- سرعة تفاعلات التآكل تزداد مع الزيادة في درجة الحرارة .
- التغير في درجة الحرارة سوف يغير من موقع الاتزان ويؤثر ايضاً على ذوبانية نواتج التآكل .
- ذوبانية الغازات في السوائل مثل الاوكسجين تقل عندما تزداد درجة الحرارة وان هذا التأثير يقلله الارتفاع في معدل الانتشار عند الزيادة في درجة الحرارة.
- قيم الاس الهيدروجيني تتغير مع الزيادة في درجة الحرارة (نتيجة زيادة الحجم)

1.3.4 وجود غشاء الاوكسيد على المعدن :

عندما تكون المعادن في حالة اتصال مع الاوكسجين عند درجات الحرارة العالية فعند الرجوع الى الطاقة الحرة وتكوين أكاسيد المعادن ،هذا يدل على ان أوكسيد المعدن يكون هو الحالة الأثبت ثيرموديناميكياً (ماعدا البلاتين ،الذهب والبلاديوم) ، وفي الواقع فأن المعادن التي تكون شديدة التفاعل مع الاوكسجين (المجموعة الاولى) مثل التيتانيوم ،المغنيسيوم والالمنيوم تعد الى حد كبير ثابتة في وجود الاوكسجين في حين المعادن المتفاعلة الأخرى (المجموعة الثانية) مثل المعادن شبه القلوية و القلوية سوف تتم اكسدتها بسرعة وبصورة تامة وذلك لأن حركية التفاعل تتحدد على سطح المعدن بواسطة الاوكسيد المتكون والذي يكون عبارة عن غشاء حامي (Protective) في المجموعة الاولى وغشاء غير حامي في المجموعة الثانية [7] .

1.3.5 تجانس المعدن (حالة سطح المعدن الميثولوجيه):

التآكل على المعادن يؤثر بطرق مختلفة تعتمد على ظروف الوسط و طبيعة المعدن، وتعد السبائك عبارة عن محاليل صلبة (solid solution) وذلك لأنها تحتوي على عدة مكونات مختلفة ، يتم تحضيرها عند درجات الحرارة العالية بصهر نسب معينة من المعادن التي تتكون منها السبيكة وتكوين محاليل صلبة بعدها يتم تبريد المحلول المنصهر ببطيء من اجل الحصول على الشكل البلوري المطلوب، فقد وجد أن معدل تبريد المعدن في أثناء السبك (Casting) يعد مهم جداً في تحديد الخصائص الميكانيكية للمعدن وكذلك تأثيرها على خواص التآكل للمعادن كثيراً ،وتحصل تشوهات (Defects) عندما يكون معدل التبريد غير متساوي في جميع الجوانب ولان ذرات المعدن في البلورة المعدنية تكون غير متساوية في الطاقة وعندما يتم التبريد فان البلورات تتجمع بشكل طبقات وان أصغر تركيب للبلورة يسمى وحدة الخلية و تجمع هذه الوحدات تكون حبيبة ،أما المسافات بين الحبيبات تدعى بالحدود الحبيبية و اغلب المواد غير البلورية تترسب في هذه الحدود الحبيبية وهذا يجعلها مختلفة فيزيائياً وكيميائياً عن باقي البلورات ، يبدأ التآكل في هذه المسافات البينية في معظم الاحيان وتتحرك الدقائق والذرات المكونة للسبائك حركة بسيطة عندما يتم تسليط اجهادات عليها وتعد هذه الحركة هي السبب في العيوب والخلل في جسم السبيكة إذ تزداد في منطقة ما وتؤدي الى حدوث ضعف ميكانيكي للمعدن والتي تعد بؤرة التآكل وحالة السطح الميثولوجيه هي التركيب الكيميائي للسبيكة أي نوع العناصر الداخلة في تركيبها ونسبتها والحالة التي تكون فيها السبيكة ونوع الاطوار في السبيكة [7] .

1.3.6 مكونات الوسط (وجود عوامل مسرعة أو مثبطة) :

ان مكونات الوسط توضح نوع العناصر التي يتألف منها الوسط المائي وتركيز هذه العناصر مثل O_2 وكذلك وجود ايونات مؤكسدة أخرى مثل ايونات Ag^+ أو Fe^{+3} والتي يتم اختزالها مما يؤدي الى تآكل المعدن ،إذ يعد الاوكسجين من أكثر العوامل المؤكسدة التي تؤثر على عملية التآكل ، وان غالبية المعادن في وجود الاوكسجين تميل الى التآكل ، ومن المعروف أن في وجود الاوكسجين تكون سرعة التآكل أكثر بكثير عند غيابه، وتوجد احياناً بعض الملوثات في الهواء الجوي و التي تزيد من حدة التآكل مثل SO_2 فقد وجد ان بين مستوى التلوث بثاني اوكسيد الكبريت ومعدل تأكل الخارصين والحديد الصلب يكون هناك ارتباط كبير ، ووجود كائنات ميكروبية يؤدي الى تسريع التآكل وذلك أما لأنها تحفز التفاعلات الكهروكيميائية أو نتيجة تكوينها مواد مدمرة مثل ايونات الكبريتيد و البروتونات ، و هذه الكائنات الفعالة غالبيتها هي بكتريا والتي تقوم كجزء من عملها إما بأكسدة أو اختزال مركبات الكبريت، وهناك مثبطات إذ يتم امتزاز بعض المواد العضوية المحتوية على S و N على جميع سطح المعدن بشدة وتثبيط كلا من التفاعلات

المصعدة والمهبطة، والمثبطات تقوم بدور مهم في تثبيط التآكل وتعد المثبطات بصورة عامة مواد تزيد فوق الجهد ، مواد محفزة سالبة.

1.3.7 تأثير سرعة حركة الوسط :

عندما يكون للحركة فعل ميكانيكي فان معدل التآكل سوف يزداد والذي من شأنه ان يسبب في تآكل التعرية وان سرعة التآكل تزداد عند تواجد جزيئات صلبة أو ذرات تؤثر على حالة سطح المعدن وذلك بزيادة حركة مكونات المحلول اوفي التآكل الجوي [8] .

1.4. تصنيف التآكل Classification of Corrosion

يصنف التآكل الى نوعين هما :-

1.4.1 التآكل الكيميائي Chemical corrosion

وهو التآكل الذي يتكون نتيجة التفاعل المباشر بين السبيكة أو الفلز والبيئة المحيطة به مثل الاوكسجين والكلور وثاني اوكسيد الكبريت والبخار والتآكل من هذا النوع لا يعتمد على وجود التيار الكهربائي و المحاليل والرطوبة ، ويعرف هذا النوع ايضاً بالتآكل الجاف(Dry corrosion) ووجد ان في درجات الحرارة العادية تكون هذه التفاعلات بطيئة جداً فهي مرتبطة دائماً بدرجات الحرارة العالية ومن امثلة التآكل الجاف هو تآكل الاجزاء الحديدية التي تكون معرضة لغازات الافران و تآكل مواسير العادم لمحركات الاحتراق الداخلي و صمامات العادم ، وان التآكل الكيميائي يظهر على شكل تآكل منتظم بحيث ينتشر على جميع سطح المعدن .

1.4.2 التآكل الكهروكيميائي Electrochemical corrosion

وهو التآكل الذي يتكون نتيجة تعرض السبيكة او الفلز الى تيار كهربائي، وان وجود المحاليل الالكترونية والرطوبة هي من شروط حدوث التفاعلات الكهروكيميائية ، ويعرف هذا النوع ايضا بالتآكل الرطب (Wet corrosion) إذ ينشأ في الاوساط السائلة كتآكل الصلب في المحلول المائي الحامضي [9] . وان التيارات الكهربائية التي تسبب التآكل الكهروكيميائي يمكن ان تنشأ من عدة اسباب أهمها :

- نتيجة وجود الشوائب الفلزية في المعدن الاصلي أو تلامس معدنيين مختلفين يؤدي الى تكوين الخلايا الكلفانية .
- تعرض جزء من المعدن الى اجهادات ميكانيكية.

- درجة الحرارة للفلز تكون مختلفة في منطقتين متجاورتين .

تعزى معظم حالات تلف المعادن الى التآكل الكهروكيميائي فهو اكثر اهمية من التآكل الكيميائي .

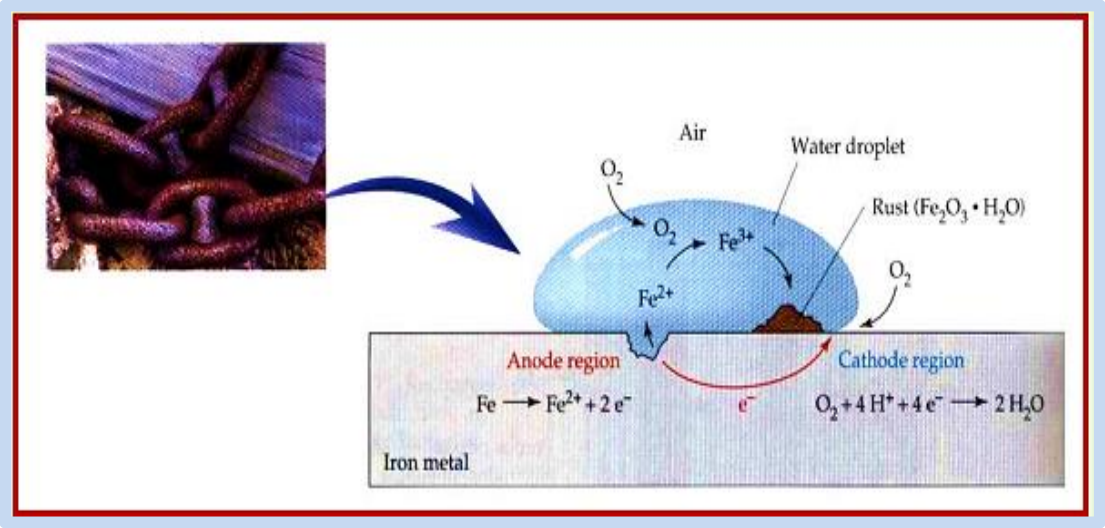
هنالك شروط يجب توافرها لنشوء خلية التآكل وبالتالي حدوث التآكل و الشروط هي :

- وجود قطبي التفاعل : الكاثود – الانود.
- فرق جهد كهربائي يجب ان يكون موجود بين الانود والكاثود بحيث لا يقل عن 50 ملي فولت، نتيجة لعدة اسباب يتولد هذا الفرق مثل اختلاف المواد ، اختلاف نسبة الاوكسجين و اختلاف التركيز.
- يجب توفر اتصال معدني أو مادي بين الانود والكاثود لمرور التيار الكهربائي .
- وجود الوسط الموصل للكهرباء والذي ينغمس به كلاً من الانود والكاثود.

تتكون خلية التآكل عند توفر هذه الشروط مجتمعة وبالتالي يبدأ تآكل المعدن وعليه فان نظريات منع التآكل تبنى على اساس احداث خلل في واحد من الشروط السابقة لكي يتم منع حدوث التآكل كلياً [9].

1.5.آلية التآكل Mechanism of corrosion

يتآكل الحديد مكوناً الصدأ ، فالصدأ ظاهرة كهروكيميائية تحدث عندما يتعرض الحديد للهواء الرطب ، إذ يتفاعل مع اوكسجين الهواء لتشكيل اوكسيد الحديد الثلاثي في وسط مائي توفره الرطوبة ، كما مبين في الشكل (1.1) ، مما يؤدي الى تشكل عمود كهربائي Pile ، أو خلية كهروكيميائية يمثل معدن الحديد مصعدها وغاز الاوكسجين مهبطها والايونات المنحلة في الرطوبة المحيطة بمثابة الجسر الملحي ، علماً أنه توجد أشكال أخرى للتآكل حسب البيئة التي يوجد فيها معدن الحديد. يمكن للصدأ أن ينتشر على مسافة من لسعة تآكل الحديد لان الالكترونات الناتجة عن أكسدة الحديد يمكنها الانتقال عبر معدن الحديد كما أن ايونات الحديد يمكنها الانتشار من خلال الرطوبة الى نقاط أخرى من سطح المعدن حيث الاوكسجين متاح [10] .



شكل (1.1) العملية الكهروكيميائية المشاركة في صدأ الحديد [11] .

ميكانيكية تشكيل الصدأ تتم بخطوتين :-

- تفاعل الاكسدة عند الانود :

$$2Fe \rightarrow 2Fe^{+2} + 4e \qquad (8)$$

ومن خلال هذا التفاعل تنتقل الالكترونات الى الكاثود من خلال سطح الحديد حتى تتفاعل مع الاوكسجين في وجود الماء.

- تفاعل الاختزال عند الكاثود :

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \qquad (9)$$

وعندها تتفاعل ايونات الحديد Fe^{+2} الناتجة من تفاعل الانود مع ايونات الهيدروكسيد OH^- كما يلي .

$$2Fe^{+2} + 4OH^- \rightarrow 2\,Fe\,(OH)_2 \qquad (10)$$

ويمكن اختصار المعادلات الثلاثة في معادلة واحدة تعبر عن التفاعل .

$$2Fe + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_2 \qquad (11)$$

يتم أكسدة الناتج $Fe(OH)_2$ في وجود الاوكسجين والرطوبة الى هيدروكسيد الحديد الثلاثي $Fe(OH)_3$ مرة أخرى كمايلي .

$$2Fe(OH)_2 + \frac{1}{2}\, O_2 + \, H_2O \, \rightarrow 2Fe(OH)_3 \qquad (12)$$

واخيراً يكون الناتج في حالة اتزان كما يلي (وهو يمكن ان يعبر عن الصدأ) .

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 \, . H_2O \qquad (13)$$

1.6. ثرموديناميكية التآكل Thermodynamic of corrosion

لقد تم تطبيق علم الثرموديناميك على دارسات التآكل، و ذلك من خلال دراسة التغير الحاصل في الطاقة الحرة المصاحبة لتفاعل التآكل ، من أجل معرفة تلقائية عملية التآكل من عدمها ، وبالتالي عندما يكون التغير في طاقة جبس الحرة له قيم سالبة هذا يدل على ان عملية التآكل تكون تلقائية ومفضلة ثرموديناميكياً ، الثرموديناميك يحدد التوازن كدالة للعناصر والمركبات الحالية والظروف البيئية مثل الضغط و درجة الحرارة ، والتركيب الكيميائي و قانون الطبيعة يفترض ان الحالة الاكثر استقراراً لمجموعة من التفاعلات هي الحالة التي لديها أدنى طاقة حرة ، وبالتالي فان الاسطح المعدنية التي تكون في حالة اتصال مع المحلول تميل نحو ادنى حالة طاقة حرة ممكنة عندما يصل النظام في هذه المرحلة ، لا يوجد اي تغير أخر[12] .

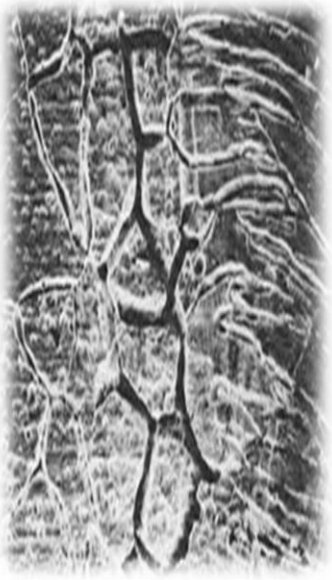
1.7.أنواع التآكل Types of corrosion

يأخذ تأثير التآكل على سطح المعدن عدة صور تحكم نوعها المواد المتآكلة والظروف التي توجد فيها ويمكن تصنيف أنواع التآكل كما هو مبين في الجدول(1.1) [13] .

جدول (1.1) انواع التآكل وصور إيضاحية لها .

نوع التآكل	وصف الحالة	صور إيضاحية للحالة
التآكل العام Uniform Corrosion	ويعرف بأنه تآكل جميع سطح المعدن بنفس المعدل مما يجعل سماكة التآكل منتظمة ، ويعدُّ التآكل العام أو المنتظم من اكثر الانواع شيوعاً الا أنه اقل الانواع خطراً بسبب سهولة تقديره وأخذ الاحتياطات عند التصميم وذلك بإضافة زيادة في سماكة المادة المتوقع تآكلها خلال العمر الافتراضي ويكثر انتشاره في الاجزاء من المنشآت التي تتعرض للتآكل الجوي أو التآكل في ماء البحر.	
التآكل النقري Pitting Corrosion	وهو التآكل الذي ينشأ عن الهجوم الموضعي السريع ويؤدي الى تكوين تجاويف داخل المعدن الغير معرض للتآكل بحيث تصل الثخانة الى الصفر في بعض المناطق ويسبب تعرض المعدن لأوساط اكالة شديدة على احداث ثقوب عديدة ، انواع عديدة من Stainless steel يحدث فيها دائماً هذا النوع من التآكل . وان المعادن التي تكون مغطاة بطبقة من الاوكسيد أو تحصل فيها ظاهرة الخمول يحدث فيها التآكل النقري ، نتيجة حصول خدوش فيها سيكون مساحة أنودية صغيرة في حين تكون مساحة الكاثود اكبر يؤدي الى تآكل السطح بسبب تيار التآكل العالي .	
التآكل الكلفاني Galvanic Corrosion	عند اتصال أو تلامس معدنيين مختلفين في الجهود الكهربائية يؤدي الى نشوء هذا النوع من التآكل إذ يكون أحد المعدنيين منطقة الانود والمعدن الاخر منطقة الكاثود ومن خلال دراسة السلسلة الكهروكيميائية يمكن معرفة ذلك فالجدول يبين ان القطب الموجب هو الكاثود والاخر السالب آنود مثل صفائح الفولاذ المطلية بالقصدير عند حصول خدش	

التآكل بين الفجوات Crevice Corrosion	هذا النوع من التآكل ينشأ بين معدنين نتيجة وجود فجوات صغيرة مثل الفجوات الحاصلة في المسامير المقروضة وخلافه والتي يكون تركيز الاوكسجين في هذه الفجوات قليل جداً (الانود) في حين يكون الكاثود السطح الخارجي والذي يحتوي على تراكيز عالية من الاوكسجين وبالتالي تؤدي الى تآكل الفجوات (الانود).	
التآكل الاختياري Selective Corrosion	وهو التآكل الذي يحدث للسبائك التي تتألف من معدنيين و اكثر ويبدأ التآكل بسبب اختلاف موضعي في التركيب ونتيجة لذلك يبقى المعدن الاكثر كاثودية بينما يتأكل المعدن الاكثر انودية وتعتمد مقاومة السبيكة على تركيبها ونتيجة زيادة تركيز المعدن الاكثر كاثودية في السبيكة سوف تزداد مقاومة التآكل ، كما في ازالة الزنك من سطح سبيكة النحاس الاصفر .	
التآكل بالتعرية (المصاحب بعامل ميكانيكي) Erosion Corrosion	ويحدث نتيجة قوى القص والاحتكاك بين السائل والمعدن ويرجع هذا النوع من التآكل الى التآكل الناتج عن تأثير الفعل الميكانيكي للسائل على المعدن أو التآكل نتيجة انفجار فقاعات بخار الماء على سطح المعدن .	

التآكل بين حدود الحبيبات Intergranular Corrosion	يحدث هذه النوع من التآكل في المعادن والسبائك التي تكون فيها الحدود الحبيبية نشيطة جداً بالنسبة الى باقي مساحة الحبيبات، وهنا تتكون خلايا كلفانية بين هذه الاجزاء النشيطة (الانودات) وباقي السطح وتؤدي الى معدل تآكل بين الحبيبات عالي، وقد يرجع نشاط الحدود الحبيبية الى تركيز الشوائب بها أو الى زيادة أو النقصان في تركيز أحد اضافات السبك ، مثال على ذلك التآكل الحاصل في منطقة التأثير الحراري للفولاذ المقاوم للصدأ والمعروفة بظاهرة (انحلال اللحام) .	
التآكل الاجهادي Stress Corrosion	يحصل هذا النوع من التآكل بسبب وجود اجهاد على الجزء المتآكل في وسط معين على التآكل ، وتتكون شقوق على سطح المعدن تكبر مع الوقت بسبب استمرار الاجهاد على سطح المعدن ، مثال على ذلك الفولاذ الكربوني الحاوي على مناطق مجهدة نتيجة تعرضه الى محلول الصودا الكاوية ، والعوامل التي تؤثر في سرعة التآكل الاجهادي هي طبيعة الوسط وشدته في زيادة معدل التآكل، مكونات وتركيب السبيكة خصوصاً المعرضة للمعالجة الحرارية وقيمة الجهد على السطح[13] .	

1.8. الحماية والسيطرة على التآكل Corrosion Protection and Control

هناك أربع طرق اساسية لمكافحة وحماية التآكل ، يتم التحكم في التآكل باتخاذ إجراءات معينة، قد تتعلق بالمعادن والسبائك المستخدمة من حيث اختيارها وصورة استخدامها أو بالوسط أو البيئة التي تتعرض لها هذه المواد من حيث التدخل في بعض العوامل البيئية المؤثرة في التآكل، كما قد تشمل هذه الاجراءات وسائل التدخل الخارجي بتطبيق وسائل كهروكيميائية محددة لحماية المواد ، ويتم الحصول على السيطرة الفعالة للتآكل من خلال الجمع بين اثنين أو اكثر من هذه الاساليب [14].

1.8.1 المواد المقاومة للتآكل Materials resistant to corrosion

إحدى الطرق العامة للتحكم في التآكل هو استخدام مواد ذات مقاومة عالية للتآكل لوسط معين. وعند اختيار المواد يجب الاستعانة بالمراجع والمعطيات للتأكد من اختيار المادة المناسبة، فضلا عن استشارة خبراء التآكل في الشركات التي تنتج المواد وذلك حتى يكون الاختيار أفضل ما يمكن وعند اختيار المواد المعدنية والسبائك في التطبيقات الهندسية يجب النظر في عدة عوامل منها مقاومة للتآكل ،منها القوة و الليونة و التوافر والتكلفة [14] .

1.8.2 حماية بالطلاء Protective Coatings

الحماية بالطلاء هي تقنية التحكم في التآكل الاكثر استخداماً على نطاق واسع ، وهي عزل المعدن عن الوسط المؤثر بطبقة رقيقة مقاومة للوسط بهدف حمايته من التآكل [14] . وتنقسم التغطية الى ثلاثة انواع:

- تغطية بمعدن
- تغطية بمادة لا عضوية
- تغطية بمادة عضوية

1.8.3 الحماية الكاثودية Cathodic protection

مبدأ الحماية الكاثودية هو في ربط المعدن المراد حمايته بدائرة كهربائية خارجية إذ يصبح المعدن كاثود(قطب سالب) وفي الطرف الاخر من الدائرة يوجد انود (قطب موجب) في هذه الحالة يتم منع تواجد مساحات انودية على سطح المعدن المراد حمايته وبذلك لا يحدث تآكل ، وتنقسم الحماية

الكاثودية الى نوعين حسب طريقة تطبيقها وهما: الحماية الكاثودية باستخدام تيار كهربائي خارجي مسلط ،والحماية باستخدام الانودات المضحية [15] .

1.8.4 الحماية الانودية Anodic protection

وهي تقنية كهروكيميائية لمنع تآكل المعدن في بيئات مدمرة مثل حامض الهيدروكلوريك والكبريتيك . وتعتمد الحماية الانودية على تعرض المعدن أو السبيكة لتيار أنودي يؤدي الى تكوين طبقة من الأكاسيد السلبية الواقية على سطحه تقلل من معدل التآكل ، وهي غير شائعة الاستعمال كثيراً عدا في بعض الصناعات الكيميائية ، إذ تطبق على بعض الفلزات التي تتمتع بخاصية تكون الاكاسيد السلبية ، مثل فلز التيتانيوم في صناعات حامض كبريتيد الهيدروجين، ومن عيوب هذه الطريقة إمكان حدوث تآكل نتيجة انهيار الطبقة السلبية ، كما إن بعض الايونات مثل أيون الكلوريد يؤثر على هذه الطبقة ويخربها [16] .

1.8.5 مثبطات التآكل Corrosion Inhibitors

وهي مواد كيمياوية تضاف بنسب ضئيلة جداً الى وسط التفاعل تعمل على اعاقة التآكل وتحاول ايقافه وذلك بإزالة المواد المسببة للتآكل من الوسط البيئي أو تكوين طبقة عزل واقية بين المعدن والوسط ،تعمل المثبطات على تغيير سلوك المعدن في الوسط وبالتالي تأخير أو ازالة التفاعلات التآكلية ، والسيطرة على تآكل المعادن له أهمية تقنية واقتصادية وبيئية وجمالية ، واستخدام مثبطات هي واحدة من أفضل الخيارات لحماية المعادن والسبائك ضد التآكل ، ان السمية البيئية لمثبطات التآكل العضوي دفعت البحث عن مثبطات التآكل الخضراء لأنها قابلة للتحلل ولا تحتوي على معادن ثقيلة أو مركبات سامة أخرى ، كما ان المنتجات النباتية ، فضلا عن كونها صديقة للبيئة ومقبولة بيئياً، غير مكلفة ومتاحة بسهولة ومتجددة [17] .

ان المثبطات تقلل أو تمنع تفاعل المعدن مع الاوساط وانها تقلل من معدل التآكل بواسطة :

- امتزاز الايونات/ الجزيئات على السطح المعدني .
- زيادة أو خفض الاستجابة الانودية أو الكاثودية .
- خفض المقاومة الكهربائية للسطح المعدني .
- تقلل من معدل انتشار المتفاعلات على سطح المعدن .

- وتستخدم المثبطات التي غالباً ما تكون سهلة التطبيق ولها ميزة التطبيق في الموقع ،وهنالك العديد من العوامل التي تحددها بما في ذلك التكلفة وسهولة توافرها والاهم سلامة البيئة وانواعها تحتاج الى النظر فيها عند اختيار المانع .

وهناك بعض العوامل التي اسهمت في عمل المثبطات هي :

- الشحنة السطحية على المعدن
- المجموعة الوظيفية وتركيب المثبط
- تفاعل المثبط مع جزيئات الماء
- قوة الترابط للمادة الاساس

دور المثبطات هو تشكيل حاجز واحد أو عدة طبقات جزيئية ضد هجوم الحامض ، وغالباً ما يرتبط هذا الاجراء الوقائي مع الامتزاز الكيميائي والفيزيائي التي تنطوي على الاختلاف في شحنة المواد الممتزة ونقل الشحنة من مرحلة واحدة الى أخرى ، وكفاءة التثبيط تعتمد على الميكانيكية، والخصائص التركيبية والكيميائية لطبقات الامتزاز المتشكلة في ظل ظروف معينة ، وغالباً ما تضاف مثبطات في العمليات الصناعية لتأمين ذوبان المعادن في المحاليل الحامضية، العديد من المثبطات المستخدمة أما تخلق من المواد الخام الرخيصة أو يتم اختيارها من المركبات التي لها ذرات متجانسة في انظمة الكاربون العطرية أو طويلة السلسلة ، ومع ذلك فان معظم هذه المثبطات سامة للبيئة وهذا ما دفع البحث نحو مثبطات التآكل الخضراء[18] .

1.9. آلية التثبيط Mechanism of Inhibitor

المثبطات تؤثر على حركية التفاعلات الكهروكيميائية التي تشكل عملية التآكل ، وأن معظم المثبطات الفعالة المستخدمة في الصناعة هذه المركبات العضوية التي تحتوي ذرات غير متجانسة مثل O ، N، S، P ، والاواصر الثلاثية والحلقات الاروماتية والتي تؤدي الى امتزاز المركبات على سطح المعدن ، ومثبطات التآكل الخضراء أو الامنة تكون قابلة للتحلل ولا تحتوي على معادن ثقيلة أو مركبات سامة أخرى ،وتتحكم مثبطات التآكل عموماً في التآكل من خلال تشكيل أنواع مختلفة من الطبقات الرقيقة ، و تشكل المثبطات طبقات رقيقة في عدة طرق : عن طريق الامتزاز ، وتشكيل رواسب وتشكيل طبقة سلبية (خمود) على سطح المعدن ، وان معظم المثبطات العضوية تؤخر التآكل عن طريق امتزازها على سطح المعدن مكونة طبقة رقيقة غير مرئية

(عدد قليل من الجزيئات السميكة) والبيانات الموجودة تكشف ان معظم المثبطات العضوية تمتز على السطح المعدني عن طريق هجرة جزيئات الماء على السطح وتشكيل حاجز حماية مدمج ، وتوفر (زوج منفرد) على الاواصر والكترونات π في جزيئات المثبطات تسهل نقل الالكترون من المثبطات الى المعدن إذ يمكن انشاء رابطة تناسقية تنطوي على نقل الالكترونات من المثبطات الى السطح المعدني [20,19].

1.10. أنواع مثبطات التآكل Types of Corrosion Inhibitors

تصنف المثبطات حسب آلية عملها الى :-

1.10.1 مثبطات التآكل الانودية Anodic Inhibitors

وهي تلك المواد التي تبطأ أو تلغي التفاعلات الانودية (تفاعلات القطب الموجب) فوق سطح المعادن وبصورة عامة فأنها تتحد مع نواتج التآكل وتكون ملح قابل للذوبان فوق سطح القطب الموجب وتمنع التفاعلات . ويجب ان تكون القيمة المضافة اكبر من القيمة الحرجة المعينة وليس تحتها إذ يمكن ان تحفز التفاعلات الانودية من هذه المواد (الكرومات ، النترات، الهيدروكسيدات ، الكربونات للمعادن القلوية) [21].

1.10.2 المثبطات الكاثودية Cathodic Inhibitors

وهي مواد كيمياوية تبطل أو تزيل التفاعلات الكاثودية ويتم تزويدها بالأيونات الموجبة والتي تتحد مع القاعدة الكاثودية لتكوين مواد غير ذائبة تتجمع على جوانب القطب السالب . ثم ان المثبطات الكاثودية اكثر اماناً عند الاستخدام من المثبطات الانودية و ذلك لأنه لا توجد قيمة حرجة لتراكيزها وحتى لو استخدمت بتراكيز منخفضة فسوف يتحقق درجة منخفضة من الحماية، من المواد المستخدمة كمثبطات تآكلية كاثودية هي (الخارصين ، المغنيسيوم ، النيكل ، الكبريتات) [21] .

1.10.3 المثبطات اللاعضوية Inorganic inhibitors

تعمل هذه المثبطات على سطح المعدن الذي يعمل كقطب موجب وأهمها السيليكات ، الكرومات ، الفوسفات ، البورات ، وايونات الزرنيخ ، ايونات الانتيمون وتقسم الى :

- المثبطات اللاعضوية المؤكسدة.
- المثبطات اللاعضوية الكاسحة .

- المثبطات اللاعضوية التي تعيق التفاعل الكاثودي[21] .

1.10.4 المثبطات العضوية Organic Inhibitors

ان آلية عمل هذه المثبطات هي التصاقها على جزء سطح المعدن الذي يعمل على اساس ظاهرة الامتزاز (adsorption) وتعد الامينات أهم هذه المثبطات وهي مشتقات الامونيا ، والمثبطات العضوية عموماً ذرات غير متجانسة O،S، N وجد ان لديها اعلى قاعدية وكثافة الكترونية وبالتالي تعدُّ بمثابة مانع للتآكل ،(O ، S ، N) هي المراكز النشطة لعملية الامتزاز على سطح المعدن، كفاءة التثبيط تتبع التسلسل (O<N<S<P) و تستخدم المركبات العضوية التي تحتوي على S , O وخصوصاً النتروجين للحد من هجوم التآكل على الفولاذ ويرتبط اداء المثبط العضوي بالتركيب الكيميائي والخصائص الفيزيائية والكيميائية للمركب مثل المجموعات الوظيفية وكثافة الالكترون في ذرة المانحة والتركيب الالكتروني للجزيء [22] .

1.10.5 المثبطات المختلطة Mixted Inhibitors

وهي المثبطات التي تبطئ التفاعلات الانودية والكاثودية المتسببة في عملية التآكل وعلى قدم المساواة والى هذا النوع من المثبطات تنتمي البولي فوسفات والسيليكات[22] .

1.11. النباتات المستخدمة في تحضير المستخلصات

Plants Used in Preparation of Extracts

1.11.1 نبات القنيبرة الحادة Cardaria Draba Plant

وهي عشبة معمرة التي تتكاثر عن طريق البذور والجذور الزاحفة الافقية ، *C. draba* موطنها في العراق و اوروبا الشرقية وآسيا الغربية بما في ذلك ايران وهي الانواع الغازية في امريكا الشمالية .

القنيبرة الحادة المعروفة باسم الرشاد اشيب (*hoary cress*) وقد تبين ان هذا النبات من رتبة الكرنبيات (*Brassicales*)، حقيقية النوى و ثنائيات الفلقة والفصيلة الصليبية ، يحتوي الكلاكوسينولات مجموعة فريدة من المركبات الثانوية التي تحتوي على الكبريت والنتروجين . اوراق القنيبرة الحادة هي مصدر غنياً من المركبات الكيميائية الاساسية النشطة بيولوجياً ، الالياف والمعادن

C. draba هو نبات موطنه العراق ويمكن استخدامها كمصدر طبي متعدد الاغراض في حين المزيد من التجارب السريرية يثبت فعاليته الشكل (1.2) يظهر صور توضيحية لنبات القنيبرة الحادة . في هذه الدراسة تم استخدام مستخلص اوراق القنيبرة الحادة لغرض تثبيط تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في الوسط الحامضي HCl [23].

شكل (1.2) صور توضيحية لنبات القنيبرة الحادة Cardaria draba

1.11.2 نبات اللزيق السلعي Xanthium Strumarium Plant

وهو نبات طبيعي ينمو على حافات الحقول والمزارع وتنتشر انواعه في آسيا والامريكيتين ومعظم مناطق العالم ، موطنه في بلاد الشام ومصر والمغرب العربي والعراق ومعظم مناطق اوروبا ، شكل (1.3) يظهر صور توضيحية لنبات اللزيق السلعي

اللزيق السلعي يسمى محلياً باندا (*Bandaa*) هو من رتبة النجميات و حقيقيات النوى و مستورات البذورو شعبة البذريات ، يستخدم النبات تقليدياً لعلاج الالتهابات الفطرية من جلد الانسان و يستخدم في الطب الشعبي التقليدي في العديد من البلدان في علاج التهاب الانف والروماتيزم والاكزيما والسرطان و القرحة والملاريا وقد اجريت عدد من الدراسات لشرح الاستخدامات الطبية التقليدية المفترضة لنبات *X. Strumarium* ، في هذه الدراسة تم استخدام مستخلص نبات اللزيق السلعي لغرض تثبيط تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في الوسط الحامضي HCl [24].

شكل (1.3) صور توضيحية لنبات اللزيق السلعيXanthium strumarium

1.12. آلية الامتزاز Mechanism of Adsorption

معظم المثبطات العضوية تحتوي على مجموعة قطبية واحدة على الاقل مع ذرة (O، N ، S) والتي من خلالها يمكن ان تمتز على سطح المعدن وكبح انحلال المعادن والحد من التفاعلات في معظم الحالات ، يبدو ان مثبطات التآكل تؤثر على كل من العمليات الانودية والكاثودية على الرغم من ان في كثير من الاحيان تأثير غير مكافئ ، أما الافتراض العام هو ان الآلية الرئيسة للمثبطات في اوساط التآكل المدمرة ترتبط بامتزاز المثبطات على سطح المعدن ، والتثبيط من انتشار الانواع المسببة للتآكل على سطح المعدن ، في بعض الحالات يمكن للجزيء العضوي الممتز التأثير على آلية التفاعلات الجزئية للتآكل بدلاً من ان يعمل فقط كحاجز ، في الاساس لنظام امتزاز صلب – سائل، الامتزاز يعتمد الى حد كبير على الشحنة و طبيعة سطح المعدن و الخصائص الالكترونية لسطح المعدن و خصائص المذيبات والانواع الايونية الاخرى و درجة حرارة تفاعل التآكل واخيراً الجهود الكهروكيميائية في المحلول – السطح البيني [25] .

التفاعل بين المثبط العضوي والسطح المعدني يمكن وصفه أما امتزاز فيزيائي أو امتزاز كيميائي ، الامتزاز الفيزيائي، هو تفاعل ضعيف ويعزى الى الجذب الكهربائي بين ايونات المثبطات العضوية او ثنائيات القطب والسطح المشحون كهربائياً من المعدن، فان جهد شحنة الصفر تلعب دوراً رئيساً في عملية الامتزاز الكهربائي ، ويحدث النوع الثاني من الامتزاز عندما تسيطر قوى مباشرة للتفاعل بين المادة الممتزة والسطح الماز ، الامتزاز الكيميائي ينطوي على مشاركة او نقل الشحنة من جزيئات المثبط الى السطح المعدني من اجل تشكيل نوع من الاصرة التناسقية ، الامتزاز الكيميائي لديه طاقة حرة من الامتزاز وطاقة تنشيط اعلى من الامتزاز الفيزيائي وبالتالي فانه عادة (غير عكسي) ، وعادة ما يوصف امتزاز المثبطات العضوية عن طريق ايزوثرم الامتزاز[26] .

1.12.1 امتزاز المثبط و الأيزوثرم Adsorption of inhibitor and isotherm

الأيزوثرم الاكثر استخداماً هي : لنمكاير ، فريندليش ، للحصول على أيزوثرم الامتزاز يجب ان تحسب درجة التغطية السطحية لتركيزات مختلفة من المثبطات ويجب اختبار نماذج مختلفة لإظهار توافق النموذج مع البيانات من خلال المعادلات التالية .

$$\theta = \frac{\%IE}{100} \qquad (1.1)$$

حيث; θ هي التغطية السطحية ، $\%IE$ هي كفاءة التثبيط .

- أيزوثرم امتزاز لنكماير Langmuir Adsorption Isotherm

نموذج أيزوثرم لنكماير هو مجموعة من مواقع الامتزاز الموحدة والعديد من حالات الامتزاز القوية لا تناسب هذا الأيزوثرم رياضياً ، يعطى هذا الأيزوثرم كما في المعادلة التالية [28,27] .

$$\theta = \frac{K_{ads}C_i}{1 + K_{ads}C_i} \qquad (1.2)$$

حيث ; K_{ads} هو ثابت التوازن للامتزاز (L/ml) لأيزوثرم امتزاز لنكماير وهو يمثل درجة الامتزاز وارتفاع قيمة K_{ads} يشير الى ان المثبطات تمتز بقوة على السطح المعدني ، C_i هو تركيز المثبط (ml/L) ، و θ هو التغطية السطحية ان اعادة ترتيب المعادلة (1.2) سوف يعطي :

$$\frac{C_i}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_i \qquad (1.3)$$

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln K_{ads} \qquad (1.4)$$

حيث ; ΔG°_{ads} هي الطاقة الحرة القياسية للامتزاز $(kJ\ /mol)$ ، من المعادلة (1.3) يمكن رسم C_i/θ مقابل C_i ، قيم K_{ads} من التقاطع يمكن حساب سلوك ثابت التوازن للامتزاز وقد لوحظ انه يزداد مع زيادة درجة الحرارة .

- أيزوثرم امتزاز فريندليش Freundlich Adsorption Isotherm

يمكن تمثيل هذا الأيزوثرم بالمعادلة الآتية [30,29] .

$$\theta = K_{ads}\, C_i^{n``} \qquad (1.5)$$

حيث; K_{ads} و $n``$ هي ثابتة لنظام معين في درجة حرارة معينة ، هذا الأيزوثرم يمكن ان يكتب كالتالي:

$$\ln\theta = \ln\left(K_{ads}\, C_i^{n``}\right) \qquad (1.6)$$

$$\ln\theta = \ln K_{ads} + n`` \ln C_i \qquad (1.7)$$

حيث; θ هو التغطية السطحية ، K_{ads} هو ثابت التوازن للامتزاز لأيزوثرم امتزاز فريندليش (L/ml) ، $n``$ هو الميل ، من المعادلة (1.7) يمكن رسم $\ln\theta$ مقابل $\ln C_i$ ، حيث الميل والتقاطع تنتج قيم $n``$ و K_{ads} على التوالي .

1.13. تأثير العوامل المحيطة على التآكل الرطب

Parameter effect on wet corrosion

1.13.1 تأثير درجة الحرارة Effect of Temperature

درجة الحرارة تؤدي الى زيادة معدل جميع التفاعلات الكيميائية وبالتالي تؤدي الزيادة في درجة الحرارة على زيادة معدل التآكل وايضاً زيادة كفاءة التثبيط ، مثل معظم التفاعلات الكيميائية وان معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في المحلول المائي الحامضي يزداد مع زيادة درجة الحرارة ويمكن التعبير عن هذا التأثير من خلال معادلة أرينيوس والتي تبين علاقة معدل التآكل مع درجة الحرارة.

$$\mathrm{CR} = A \exp -\frac{E_a}{RT} \qquad (1.8)$$

حيث ; CR هو معدل التآكل ، A هو عامل التردد ، E_a هو طاقة التنشيط ، R هو ثابت الغاز $(8.314\ J/mol\,.K)$ ، T هو درجة الحرارة المطلقة (K) ، من معادلة أرينيوس طاقة التنشيط وعامل التردد يمكن حسابهما عن طريق اخذ اللوغارتم للمعادلة (1.8) يؤدي الى :

$$\ln(CR) = \ln A \ -\frac{E_a}{RT} \qquad (1.9)$$

وبالتالي $\ln(CR)$ يمكن رسمها مقابل $(1/T)$ مع ميل يساوي $(-E_a/R)$ وتقاطع $\ln A$ ، تغيرات درجة الحرارة لها اثر اكبر عندما تكون الخطوة المحددة للسرعة هي عملية التنشيط ، ولذلك ليس من المفاجئ ان طاقة تنشيط تفاعلات المثبطة عند التغطيات العالية يمكن ان تكون اكبر أو اصغر من تلك التفاعلات غير المثبطة [31] . المعلومات الواردة في الادبيات تبين ان العلاقة $\ln CR = \mathrm{f}(1/T)$ هي في كثير من الاحيان ، وان لم يكن دائماً خطي في وجود المثبطات.

في حين يمكن استخدام معادلة الحالة الانتقالية لحساب انثالبي وانتروبي التنشيط كما في المعادلة ادناه :

$$\ln\left[\frac{CR}{T}\right] = \ln\frac{R}{Nh} + \left[\frac{\Delta S^*}{R}\right] - \left[\frac{\Delta H^*}{RT}\right] \qquad (1.10)$$

حيث ; h هو ثابت بلانك $(J.S)$ ، N هو عدد افاكادرو $(molecule\ mol^{-1})$، ΔS^* هو انتروبي التنشيط $(kJ/mol.K)$ ، ΔH^* هو انثالبي التنشيط (kJ/mol) ، من المعادلة (1.10) يمكن رسم $\ln(CR/T)$ مقابل $1/T$ وميل الخط المستقيم يظهر قيمة $(-\Delta H^*/R)$ والتقاطع يظهر قيمة $(\Delta S^*/R + \ln(R/Nh))$ والتي منها يمكن حساب ΔH^* و ΔS^* .

1.13.2 تأثير تركيز المثبط Effect of Inhibitor Concentration

افادت الدراسات من التآكل الحامضي التي تبين تقريباً ان هناك علاقة مميزة بين تركيز المثبط وفقدان الوزن من العينة المعدنية ، بزيادة تركيز المثبط فان فقدان الوزن ينخفض ويميل الى قيمة منخفضة ثابتة ، والتي تعتمد على خصائص مثبطات معينة [31].

1.13.3 التأثير المشترك لأيونات اليوديد Synergism effect of iodide ions

زيادة كفاءة تثبيط المركبات العضوية في وجود بعض الانيونات لوحظ من قبل العديد من الادبيات وكان يعزى الى التأثير المشترك Synergistic ، من المعروف ان ذوبان الانود الصلب في المحلول المائي يسهل بشكل كبير من قبل ايونات الهيدروكسيل التي تشكل معقدات وسطية محفزة على السطح المعدني ، لذا فان ايونات اليوديد ، في بعض التراكيز قد تحل محل ايونات الهيدروكسيل الممتزة على السطح المعدني مما يؤدي الى انخفاض في التأثير المحفز من ايونات الهيدروكسيل على النحو التالي :

$$Fe + H_2O + I^- \leftrightarrow (FeIOH)_{ads} + H^+ + e^- \quad (14)$$

$$(FeOH)^-_{ads} \xrightarrow{rds} (FeIOH)^+ + e^- \quad (15)$$

$$(FeIOH) + H^+ \rightarrow Fe^{+2} + I^- + H_2O \quad (16)$$

عموماً ان وجود ايونات اليوديد في الاوساط الحامضية يزيد من كفاءة تثبيط بعض المركبات العضوية ، تأثير ايون اليوديد(I^-) يكون اكثر وضوحاً وهذا يعزى الى كبر نصف قطر ايون اليوديد ، كاره عالي للماء وانخفاض كهروسالبية بالمقارنة مع ايونات الهاليد الاخرى ، ويعتقد ان ايونات اليوديد قادرة على تحسين امتزاز الكاتيونات العضوية من خلال تشكيل جسر ربط بين سطح المعدن والنهاية الايجابية للجزيء العضوي[32] .

ولتحديد وجود ظاهرة التأثير المشترك بين ايونات اليوديد والمثبط ، يتم تقييم معامل التأثير المشترك باستخدام المعادلة التالية [33] .

$$S_\theta = \frac{1-\theta_{1+2}}{1-\theta^*_{1+2}} \qquad (1.15)$$

حيث ; $(\theta_2\theta_1) - (\theta_2 + \theta_1) = \theta_{1+2}$

θ_1هو التغطية السطحية للانيون ، θ_2 هو التغطية السطحية للكاتيون ، θ^*_{1+2} هو التغطية السطحية لكل من الانيون والكاتيون .

1.14. المجهر الالكتروني الماسح Scanning Electron Microscope

هو نوع من انواع المجهر الالكتروني الذي يستعمل لإنتاج صور ثلاثية الابعاد وعالية الدقة من سطح العينة ،تقييم التغير في شكل السطح الناجم عن التفاعل مع محلول الاختبار ورصد تأثير أضافة المثبطات . هذه التقنية مفيدة للنظر في الجسيمات و حجم الحبيبات و الشكل البلوري والمجالات المغناطيسية و مسامية عيوب السطح، المكونات الاساسية لجهاز SEM هي نظام العدسة ، بندقية الالكترون ، جامع الالكترونات ، انابيب الكاثود البصرية والتسجيل الفيديوي $(CRTs)$ ، المجهر الالكتروني الماسح ينتج صور العينة عن طريق مسح ذلك مع شعاع مركز من الالكترونات ، تتفاعل الالكترونات مع الذرات في العينة وتنتج إشارات مختلفة تحتوي على معلومات حول تضاريس السطح وتكوينه ، يتم الجمع بين موقع الشعاع و الاشارة لإنتاج صورة ويمكن مشاهدة العينات في تفريغ عالي ، في تفريغ منخفض ، ان اسلوب SEM الاكثر شيوعاً هو الكشف عن الالكترونات الثانوية المنبعثة من ذرات مثارة بواسطة شعاع الالكترون ويعتمد عدد الالكترونات الثانوية التي يمكن كشفها من بين امور اخرى على تضاريس العينة عن طريق مسح العينة وجمع الالكترونات الثانوية التي تنبعث باستخدام كاشف خاص للحصول على صورة من سطح العينة[34] . ومن مميزات المجهر الالكتروني الماسح هي :

- نطاق واسع للإلكترون البصري 4 عدسات متاحة و الحزم تصل الى $3.5nm$.
- التحكم في فتحة الشعاع الالكترونية و تشغيل عن بعد وسهل الاستخدام .
- التصوير / تصوير مجسم $live\ 3D$،تصوير عالي الدقة ، عمق عالي من التركيز.
- نطاق التكبير ، يقدم اوسع مجموعة تكبير من × 4 الى × 1000,0000 .

1.15. مطيافية الاشعة تحت الحمراء

Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Fourier transform infrared (FTIR) هي طريقة مفضلة من طيف الاشعة تحت الحمراء *IR* . في طيف الاشعة تحت الحمراء ، اشعاع *IR* يمرر من خلال العينة ويتم امتصاص بعض الاشعة تحت الحمراء من قبل العينة وتحرير البعض من خلال الانتقال ، يمثل الطيف الناتج الامتصاص الجزيئي والانتقال ، خلق بصمة جزيئية للعينة مثل بصمة الاصابع إذ إن اثنين من التراكيب الجزيئية تكون فريدة من نوعها لا تنتج نفس طيف الاشعة تحت الحمراء ، وهذا يجعل طيف الاشعة تحت الحمراء مفيدة لعدة انواع من التحليل وان طيف الاشعة تحت الحمراء يظهر التركيب الجزيئي للمثبطات والمجموعة النشطة في المثبطات [35]. ومن اهم مزايا الاشعة تحت الحمراء :

- الحساسية *Sensitivity* : يتم تحسين الحساسية بشكل كبير مع *FTIR* لعدة اسباب ، اجهزة الكشف المستخدمة اكثر حساسية والانتاج البصري هو اعلى من ذلك بكثير ، مما يؤدي الى مستويات ضوضاء اقل بكثير والمسح السريع تمكن من اضافة عدة مسحات من اجل تقليل الضوضاء .
- السرعة *Speed* لان كل الترددات يتم قياسها في وقت واحد فان معظم القياسات من قبل *FTIR* في بضع ثواني بدلاً من عدة دقائق .
- البساطة الميكانيكية *Mechanical Simplicity* : مرأة متحركة في مقياس التداخل هو الجزء الوحيد يتحرك باستمرار في الجهاز ، وبالتالي هناك احتمال ضئيل جداً من انهيار الميكانيكية.

1.16. مطياف الانبعاثات البصرية Optical Emission Spectrometer

ان التحليل الطيفي للانبعاثات البصرية (*OES*) هو تقنية تحليلية موثوق بها وتستخدم على نطاق واسع لتحديد التكوين العنصري لمجموعة واسعة من المعادن وتستخدم هذه العملية على نطاق واسع في الصناعات المعدنية ، نوع العينات التي يمكن اختبارها باستعمال *OES* تشمل عينات في صناعات تجهيز المعادن والانابيب والاسلاك والالواح وغيرها الكثير ، الطيف الكهرومغناطيسي الذي يستخدمه *OES* يشمل الطيف المرئي وجزء من الطيف فوق البنفسجي حيث الطول الموجي من 130- 780 نانومتر ، طيف الانبعاث لعنصر كيميائي أو مركب كيميائي هو طيف ترددات الاشعاع الكهرومغناطيسي المنبعث بسبب الذرة أو الجزيء الذي ينتقل من حالة طاقة عالية الى حالة طاقة اقل ،كما ان طاقة الفوتون المنبعث تساوي فرق الطاقة بين الحالتين ، وهناك العديد من تحولات الالكترون الممكنة لكل ذرة ولكل عملية انتقال فرق طاقة معين ، ثم إنَّ هذه المجموعة من التحولات المختلفة تؤدي الى اطوال موجية مختلفة تشكل طيف الانبعاث ، إذ يكون طيف انبعاث كل عنصر فريداً ، لذلك مطيافية الانبعاثات البصرية يمكن استخدامها لتحديد العناصر في مادة غير معروفة التركيب [37,36] .

1.17. الدراسات السابقة Previous Studies

Fouda وجماعته (2005) قاموا بدراسة التأثير المشترك بوساطة ايونات اليوديد على تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني C-Steel في $H_2SO_4(1M)$ في وجود بعض الامينات الاليفاتية ، كانت الدراسة باستخدام تقنيات فقدان الوزن و الاستقطاب الفعال و الاستقطاب الخطي ومطيافية المقاومة الكهروكيميائية الامينات الاليفاتية تستخدم لتثبيط تآكل C-Steel وكفاءة التثبيط تزداد مع زيادة التركيز المضاف وايضاً بواسطة اضافة ايونات اليوديد ، امتزاز هذه المركبات وجد انه يخضع لأيزوثرم امتزاز فرومكين، الزيادة في التغطية السطحية في وجود ايونات اليوديد يشير الى ان ايونات اليوديد تعزز امتزاز الامينات الاليفاتية على السطح المعدني [38].

Orubite وجماعته (2007) درسوا تأثير مستخلص *Nypa fruticans wurmb* وخليط من التراكيز المختلفة من KI ومستخلص (NFW) على تآكل الفولاذ الطري في HCl $(0.1M$ و 0.5M) ، تم التحقق باستخدام طرق فقدان الوزن ،كشفت الدراسة ان الفولاذ الطري ثبط بكفاءة اكبر بوساطة المستخلص في وجود KI من المستخلص لوحده ، كفاءة التثبيط تزداد مع زيادة تركيز الاضافات ،كفاءة التثبيط 77.31% لوحظت مع المستخلص لوحده وتحسنت كفاءة التثبيط 95.36% مع خليط من مستخلص وKI عند 30℃ في $HCl\ 0.5M$ ، كفاءة التثبيط تتناقص مع زيادة درجة الحرارة $30 - 40$℃ ولكن تزداد نسبياً عند درجة حرارة عالية 50℃ التأثير يعزى الى التأثير المشترك بين المستخلص وKI ،امتزاز جزيئات المثبط على سطح المعدن يتبع أيزوثرم امتزاز لنكماير[39] .

Umoren وجماعته (2009) استطاعوا دراسة تأثير ايونات اليوديد على تثبيط تآكل الالمنيوم في $HCl\ 2M$ في وجود *polyvinylpyrollidone (PVP)* تمت الدراسة باستخدام تقنية قياس الغاز (نشوء الهيدروجين) عند $30 - 60$℃ ، واظهرت النتائج ان (PVP) يقلل فعلياً من معدلات تآكل الالمنيوم في الوسط الحامضي كفاءة التثبيط $(\%I)$ تزداد مع الزيادة في تركيز(PVP) ، الزيادة في درجة الحرارة يزيد معدل التآكل ولكن تنخفض كفاءة التثبيط ، اضافة ايونات اليوديد يعزز كفاءة تثبيط (PVP) كثيراً امتزاز (PVP) و(PVP) + KI يتبع أيزوثرم امتزاز تمكين[40] .

El maghraby (2009) درس تأثير تثبيط *Potassium iodate* على تآكل الالمنيوم في $HCl\ 2M$ كانت الدراسة بوساطة مقياس فقدان الوزن و الاستقطاب ومطيافية المقاومة الكهروكيميائية. حيث وجد ان KIO_3 يعمل كمثبط ممتاز ، كفاءة التثبيط مع $100\ ppm$ كانت جداً عالية ، منحنيات الاستقطاب تكشف ان المثبط المستخدم هو مثبط نوع مختلط ، امتزاز السطح من KIO_3 يؤدي الى انخفاض سعة الطبقة المزدوجة اضافة الى زيادة مقاومة الاستقطاب . وامتزاز المثبط على سطح الالمنيوم يتفق مع أيزوثرم امتزاز تمكين [41].

Obot (2009) استطاع دراسة معدلات التآكل في وجود *Nizoral (NZR)* ، دواء مضاد للفطريات ، كمثبط تآكل للفولاذ الطري في $(0.1M)\ H_2SO_4$ ،تم قياسه بوساطة طريقة فقدان الوزن وفي مدى درجة حرارة $30 - 50°C$ ، النتائج التي تم الحصول عليها تكشف ان (NZR) يعمل كمثبط للفولاذ الطري في محلول حامض الكبريتيك ، كفاءة التثبيط تزداد مع زيادة تركيز المثبط ولكن تنخفض مع الزيادة في درجة الحرارة ، اضافة KI يزيد تثبيط (NZR) الى حد كبير ، النتائج التجريبية تقترح بان وجود ايونات اليوديد في المحلول استقر امتزاز جزيئات (NZR) على سطح الفولاذ الطري وبالتالي تحسين كفاءة تثبيط (NZR) ، خصائص امتزاز المثبط يخضع لأيزوثرم امتزاز لنكماير وآلية الامتزاز الفيزيائي هي تقترح من عوامل التنشيط والثرموديناميك المحسوبة [42] .

Zheng & Okafor (2009) درسوا سلوك تثبيط *2undecyl-1-ethylamino-1-methyl benzyl quaternary imidazoline* $(2UMQI)$ وKI على الفولاذ الطري في محاليل $(1.0M)\ H_2SO_4$ تم تحقيقه عند $25°C$ باستخدام الطرق الكهروكيميائية . النتائج تشير بان $(2UMQI)$ يثبط تآكل الفولاذ الطري ومدى التثبيط يزداد مع تركيز$(2UMQI)$ ، عمل التثبيط في وجود $(2UMQI)$ هو يعزى الى الامتزاز الفيزيائي للمثبط ، آلية التثبيط المختلط هي تقترح لتأثير المثبط $(2UMQI)$ وكفاءة تثبيط $(2UMQI)$ كانت تعزز بوساطة اضافة ايونات اليوديد [43] .

Eddy وجماعته (2010) بينوا أمكانية الايثانول المستخلص من *Ocimum gratissimum* كمثبط اخضر لتآكل الفولاذ الطري فيH_2SO_4 ، تم تحقيقه باستخدام طرق *gasometric , gravimetric , thermometric* من رصد التآكل ، النتائج التي تم الحصول عليها تشير الى ان الايثانول المستخلص من *Ocimum gratissimum* هو يمتز لتثبيط تآكل الفولاذ الطري ، كفاءة

تثبيط المثبط تبين ان انها تنخفض مع الزيادة في فترة الاتصال ومع زيادة درجة الحرارة ، ولكن تزداد مع الزيادة في تركيز المثبط من الاتجاه الملحوظ لتغير كفاءة التثبيط مع درجة الحرارة آلية الامتزاز الفيزيائي هي تقترح لامتزاز المثبط على سطح الفولاذ الطري ، بالإضافة الى ذلك ، الامتزاز هو باعث للحرارة ، تلقائي وافضل وصف بواسطة أيزوثرم امتزاز لنكماير [44] .

Sharma وجماعته (2010) قاموا بدراسة تثبيط التآكل وخصائص امتزاز مستخلص الاوراق ناضجة *Azadirachta indica* (AZI) كمثبط اخضر لتآكل الفولاذ الطري في محلول HNO_3 باستخدام قياس الوزن (*gravimetric*) للتجارب التي اجريت عند $30 - 60℃$ ، كشفت النتائج ان تراكيز مختلفة من المستخلص تمنع تآكل الفولاذ الطري وكفاءة تثبيط المستخلص تختلف مع التركيز ودرجة الحرارة لتراكيز المستخلص المدروسة والتي تتراوح بين $9.09 - 28.57\ mg/L$ ، الحد الاقصى لكفاءة التثبيط كان 80.5% و 80.07% على حد سواء في $28.57\ mg/L$ للمستخلص عند $30 - 60℃$ على التوالي في $HNO_3\ (2.0N)$ ، امتزاز المثبط على الفولاذ الطري كان باعث للحرارة وثابت مع آلية الامتزاز الفيزيائي وافضل وصف من قبل أيزوثرم امتزاز فرومكين [45] .

Xiaghong وجماعته (2011) استطاعوا دراسة تأثير التثبيط المشترك من 6-*benzylaminopurine* (BAP) وايون اليوديد (I^-) على تآكل cold rolled steel في محلول $H_3PO_4(1.0M)$ تمت الدراسة بوساطة طرق فقدان الوزن و منحني الاستقطاب الجهدي ومطيافية المقاومة الكهروكيميائية . اظهرت النتيجة ان (BAP) لديه كفاءة تثبيط معتدلة مع ذلك مزج (BAP) مع (I^-) يحسن اداء التثبيط بشكل كبير، امتزاز(BAP) في وجود وعدم وجود (I^-) يخضع لأيزوثرم امتزاز لنكماير ، وان (BAP) وBAP/I^- تعمل كمثبطات من نوع مختلط [46] .

Obot وجماعته (2011) قاموا بدراسة تأثير مستخلص *Aningeria robusta* لتثبيط تآكل الالمنيوم في محلول $HCl\ (2M)$ وتأثير اضافات يوديد البوتاسيوم على كفاءة التثبيط . تم تقييمه باستخدام طريقة نشوء الهيدروجين عند $30 - 60℃$ ، كفاءة التثبيط تم تحديدها من خلال مقارنة معدلات التآكل في وجود وعدم وجود الاضافات ، اتجاه كفاءة التثبيط مع درجة الحرارة كان يستخدم لاقتراح آلية التثبيط ، حيث وجد ان مستخلص *Aningeria robusta* يعمل كمثبط لتآكل الالمنيوم الناجم من الحامض ، كفاءة تثبيط المستخلص تزداد مع زيادة تركيز المستخلص ومع الزيادة في درجة الحرارة ، من جهة اخرى كفاءة التثبيط تزداد عند اضافة يوديد البوتاسيوم ولكن

تقل مع زيادة درجة الحرارة ، خصائص امتزاز المثبط تخضع لأيزوثرم امتزاز لنكماير عند كل التراكيز ودرجات الحرارة المدروسة ، آلية الامتزاز الكيميائي هي تقترح لمستخلص *Aningeria robusta* والامتزاز الفيزيائي لمزيج المستخلص - KI من اتجاه كفاءة التثبيط مع درجة الحرارة ومن قيم الحسابات لطاقة التنشيط وحرارة الامتزاز [47] .

Krishnan وجماعته (2011) بينوا عمل المثبط *Clematis gouriana extract* على تآكل الفولاذ الطري في محلول $HCl\ (1.0M)$ ، كفاءة تثبيط المستخلص نفذت بوساطة استخدام مختلف الطرق فقدان الوزن و الاستقطاب ومطيافية المقاومة الكهروكيميائية . كفاءة التثبيط تصل الى 95.70% للمستخلص، امتزاز مستخلص *Clematis gouriana* على سطح الفولاذ الطري وجد انه يخضع لأيزوثرم امتزاز لنكماير ، الطاقة الحرة للامتزاز المحسوبة من دراسات درجة الحرارة تكشف امكانية كل من الامتزاز الكيميائي والفيزيائي [48] .

Zakaria & Farag (2012) درسوا تأثير تثبيط *10-(3-quinuclidinylmethyl) phenothiazine* $(QMPT)$ ، يوديد البوتاسيوم وتأثيرهما المساعد على تآكل الفولاذ الكربوني في محلول $H_2SO_4(0.5M)$ ، كانت الدراسة بواسطة تقنيات كهروكيميائية مختلفة ، كفاءة التثبيط تزداد مع تركيز$(QMPT)$ و KI وزيادة اكبر في وجود مخاليط من $QMPT/KI$ ، امتزاز $(QMPT)$ و KI على سطح المعدن في $H_2SO_4(0.5M)$ يخضع لأيزوثرم امتزاز لنكماير ، معامل التأثير المساعد يقترح ان هناك آلية تعاونية بين أنيون اليوديد وكاتيون $(QMPT)$ [49] .

Mohammed وجماعته (2012) قاموا بدراسة تأثير المثبط السطحي غير الايوني *nonylphenoxy poly(ethyleneoxy) ethanol* $(NPPE)$ على تآكل الفولاذ الكربوني في حقول النفط المكونة للماء في نطاق درجات الحرارة $(303-333K)$ ، تمت الدراسة باستخدام تقنية الاستقطاب الكهروكيميائية . كفاءة التثبيط تزداد مع زيادة تراكيز $(NPPE)$ ولكن تتناقص مع الزيادة في درجة الحرارة ، واظهرت دراسات الاستقطاب الجهدي ان $(NPPE)$بمثابة مثبط مختلط ، امتزاز$(NPPE)$ على سطح الفولاذ الكربوني يتبع أيزوثرم امتزاز لنكماير وكفاءة تثبيط $(NPPE)$ تزداد بإضافة ايونات الهاليد في الترتيب $KCl < KBr < KI$ [50] .

Ridhwan وجماعته (2012) درسوا تأثير تثبيط *Mangrove tannin* على تآكل الفولاذ الطري في محلول $0.5\ M$ حامض الهيدروكلوريك تمت الدراسة باستخدام تقنيات كهروكيميائية والطرق الوزنية (*gravimetric*) ، تأثير الهاليدات KCl, KBr, KI على تثبيط التآكل من (MT) أيضا تم تحقيقه ، النتيجة تظهر ان (MT) وحده يوفر تثبيط مقنع على تآكل الفولاذ الطري وايضا وجد ان كفاءة التثبيط تزداد في وجود ايونات الهاليد وان التأثير المساعد لأيونات الهاليد وجد يتبع الترتيب $KI > KBr > KCl$ ، المثبط يقلل معدل التآكل خلال عملية الامتزاز ويخضع لأيزوثرم امتزاز لنكماير [51] .

Ezeoke وجماعته (2012) بينوا عمل المثبط مستخلص اوراق *Cordia sebestena L.* على تآكل الفولاذ الطري في محلول $H_2SO_4(0.5M)$ ، تمت الدراسة بواسطة مقياس فقدان الوزن عند $303 - 333K$ ، النتائج تشير الى ان مستخلص اوراق *Cordia sebestena* هو مثبط جيد لتآكل الفولاذ الطري في $H_2SO_4(0.5M)$ ، كفاءة التثبيط وجد انها تزداد مع زيادة تركيز المستخلص والحد الاقصى لكفاءة التثبيط 95.79% تم الحصول عليه لتركيز $50\%\ v/v$ عند 303K ، والتي تزداد الى 99.09% في وجود KI ($5\ mM$) ، كشفت دراسات درجة الحرارة انخفاض في كفاءة التثبيط مع زيادة درجة الحرارة والذي يقترح آلية الامتزاز الفيزيائي ، خصائص امتزاز المستخلص على سطح الفولاذ الطري تخضع لامتزاز لنكماير وقيم معامل التأثير المشترك تكون اكبر من الواحد والتي تقترح التأثير المشترك بين المستخلص و KI [52] .

Mansri وجماعته (2012) قاموا بتقييم تأثير ايونات اليوديد على تثبيط تآكل الفولاذ الطري في $1M$ حامض الكبريتيك في وجود *polyacrylamide* مع وزن جزيئي مختلف ومزيج *polyacrylamide poly4- vinyl pyridine* $(PAMP4VP)$ $(50\%/50\%)$ ، تمت الدراسة بواسطة مقياس فقدان الوزن عند 18°C النتائج التي تم الحصول عليها تظهر ان كفاءة التثبيط تزداد مع زيادة تركيز PAM ، الوزن الجزيئي PAM ليس له اي تأثير في كفاءة التثبيط ووجد ايضا ان كفاءة التثبيط تزداد مع اضافة محلول $(P4VP)$ الى محلول PAM ، اضافة يوديد البوتاسيوم يعزز كفاءة التثبيط $(P\%)$ والتأثير المشترك لوحظ بين PAM و KI ، $(PAMP4VP)$ $(50\%/50\%)$ و KI [53] .

Qian وجماعته (2013) درسوا تأثير تثبيط *polyaspartic acid* $(PASP)$ وتأثيره المشترك مع KI على تآكل الفولاذ الطري في محلول $H_2SO_4(0.5M)$ ، كانت الدراسة باستخدام الطرق الكهروكيميائية وفقدان الوزن ،كفاءة التثبيط تزداد مع تراكيز $(PASP)$ وتزداد اكثر مع

وجود $KI\ 1mM$ ، قياس جهد شحنة الصفر يدل على ان ايون اليوديد يعزز تشكيل طبقة رقيقة من $(PASP)$ الى حد كبير ، تم تحليل الاسطح الفولاذية بعد اختبار الغمر باستخدام SEM ومطيافية الاشعة السينية الضوئية ويقترح نموذج الامتزاز لتوضيح آلية التأثير المشترك [54] .

Akalezi وجماعته (2013) بينوا عمل تثبيط مستخلص اوراق *Petersianthus macrocarpus* على تآكل الفولاذ الطري في محاليل $(1M)\ HCl$ و $H_2SO_4(0.5M)$ ، تمت الدراسة باستخدام الطرق الوزنية (*gravimetric*) ومطيافية المقاومة الكهروكيميائية . النتائج تشير الى ان المستخلص يعمل كمثبط جيد في كلا البيئات وكفاءة التثبيط تزداد مع تركيز المستخلص ، دراسات درجة الحرارة في المدى $333K - 313$ تكشف الزيادة في كفاءة تثبيط المستخلص مع ارتفاع درجة الحرارة و آلية الامتزاز الكيميائي لمكونات المستخلص على سطح المعدن هي تقترح لسلوك التثبيط ، خصائص امتزاز المثبط وجد انها تخضع لأيزوثرم امتزاز لنكماير [55] .

Geethanjali وجماعته (2013) استطاعوا دراسة التأثير المشترك من *Amodiaquine* (AMQ) وبعض كاتيونات المعادن المختارة (Na^+, Mg^{+2}) والهاليدات (Cl^-, Br^-, I^-) على تآكل الفولاذ الطري في $H_2SO_4(0.5M)$. تمت الدراسة بوساطة طريقة فقدان الوزن و مطيافية المقاومة الكهروكيميائية ومقياس الاستقطاب ، اتخذت جهود لتعزيز كفاءة التثبيط عند تركيز مختلف من (AMQ) مع تركيز ثابت من الهاليدات والكاتيونات ، بزيادة تركيز (AMQ) كفاءة التثبيط تزداد ، اضافة تركيز ثابت من الهاليدات على تركيز مختلف من (AMQ) يدل على الزيادة في كفاءة التثبيط مع زيادة (AMQ) ، الحد الاقصى لكفاءة التثبيط لوحظ مع $(10^{-2}M)$ من (AMQ) و$(10^{-2}M)$ من ايون اليوديد ، عمل التأثير المشترك ايضا لوحظ عندما $(10^{-2}M)$ من (Na^+, Mg^{+2}) مع $(10^{-4}M)$ من (AMQ) ، الاستقطاب ومطيافية المقاومة الكهروكيميائية للفولاذ الطري في التأثير المشترك للهاليدات المضافة والكاتيونات تؤكد نموذج التثبيط المختلط [56] .

Patel وجماعته (2013) قاموا بتحقيق مستخلص اوراق نباتات مختلفة (*Wrightiatin ctoria* ، *Clerodendrumphlomidis* ، *Ipomoeatriloba*) كمثبط تآكل للفولاذ الطري في $H_2SO_4(0.5M)$. باستخدام دراسات فقدان الوزن التقليدية و الاستقطاب الكهروكيميائي و مطيافية المقاومة الكهروكيميائية و SEM ، نتائج فقدان الوزن تبين ان كل المستخلصات النباتية هي مثبطات تآكل ممتازة ، بيانات الاستقطاب الكهروكيميائي تكشف ان التثبيط نوع مختلط ، نتائج

مطيافية المقاومة الكهروكيميائية تبين التغير في معامل المقاومة، التغير في مقاومة نقل الشحنة وطبقة مزدوجة السعة مع تغير في تركيز المستخلص هو يعزى الى امتزاز الجزيئات الفعالة يؤدي الى تكوين طبقة حماية على سطح الفولاذ الطري ، دراسات SEM قدمت الادلة المؤكدة على تحسن حالة السطح يعزى الى الامتزاز للحماية من التآكل [57] .

Alwan (2014) استطاع دراسة تأثير *Ampicillin tri-hydrate* ($C_{16}H_{19}N_3O_4S$) على تآكل الفولاذ الكربوني في محلول HCl $(1M)$ ، تمت الدراسة بوساطة تقنيات فقدان الوزن والاستقطاب الكهروكيميائي عند $(313K)$ 30°C تراكيز*Ampicillin tri-hydrate* المستخدمة في هذه الدراسة كانت ($0.001M$, 0.002M, 0.003M و 0.004M) ، تأثير اضافة يوديد البوتاسيوم على كفاءة التثبيط ايضا درس وتظهر النتيجة ان كفاءة التثبيط تزداد مع تركيز *Ampicillin tri-hydrate* وزيادة التأثير المشترك في وجود KI ، امتزاز *Ampicillin tri-hydrate* و KI على سطح الفولاذ الكربوني يتبع أيزوثرم فريندليش ، والامتزاز على سطح الفولاذ الكربوني هو تلقائي يعزى الى الطاقات الحرة للامتزاز المحسوبة ، قيم معامل التأثير المشترك تشير الى ان تعزيز كفاءة التثبيط هو يعزى الى سبب التأثير المشترك بوساطة ايونات الهاليدات [58] .

Hazazi وجماعته (2014) قاموا بتقييم التأثير المشترك في محلول $H_2SO_4(0.5M)$ عند 20°C بين الهاليدات و *4-amino-5-methyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol* $(AMTT)$ تمت الدراسة بواسطة طرق الاستقطاب ومطيافية المقاومة الكهروكيميائية . كشفت النتائج التجريبية العمل التعاوني الكبير لأيونات الهاليدات على التأثير الوقائي من $(AMTT)$، كلاً من كفاءة التثبيط $(P\%)$ ودرجة تغطية السطح θ تزداد مع زيادة تركيز$(AMTT)$ وتأثير الهاليدات على كفاءة التثبيط يتبع الاتجاه $Cl^- < Br^- < I^-$ تشير الى ان نصف القطر والكهروسالبية للهاليدات تلعب دوراً بارزاً في عملية الامتزاز ، امتزاز$(AMTT)$ يتوافق مع أيزوثرم امتزاز تمكين [59] .

Khamis وجماعته (2014) بينوا امكانية دراسة تثبيط تآكل الفولاذ الطري في محلول $H_2SO_4(0.5M)$. باستخدام *cetyltrimethylammonium bromide* $(CTABr)$ وهاليدات مختلفة (NaCl , NaBr, NaI) حيث تظهر التأثير المشترك ، تم التحقيق باستخدام الطرق الكهروكيميائية و (XRD) و المجهر الالكتروني الماسح ، تظهر النتائج ان كفاءة الحماية لها قيم عالية عند تركيز عالي من $(CTABr)$ ، مع ذلك في وجود الهاليدات المختلفة ، كفاءة

الحماية تزداد بشكل كبير عند التركيز الواطئ من $(CTABr)$ ، الامتزاز الفيزيائي كان يقترح من قيم الطاقة الحرة للامتزاز، معامل التأثير المشترك وجد انه اكبر من الواحد يشير الى ان كفاءة الحماية تعزز من قبل الهاليدات المضافة الى $(CTABr)$ وهو يعزى الى الامتزاز التعاوني .[60]

AL-Mhywal (2014) قام بدراسة تثبيط تآكل الفولاذ الطري في محلول حامض الكبريتيك وفي وجود نبات *juniperus* عند مدى درجة حرارة $30 - 60℃$ ، كانت الدراسة باستخدام الطرق الكيميائية (HE, WL) والكهروكيميائية (EIS, PDP) . نبات *juniperus* يعمل كمثبط في البيئة الحامضية ، كفاءة التثبيط تزداد مع الزيادة في تركيز المثبط ولكن تنخفض مع الزيادة في درجة الحرارة، تأثير تثبيط نبات *juniperus* يمكن ان يعزى الى وجود بعض المكونات النباتية والتي تمتز على سطح الفولاذ الطري ، نبات *juniperus* وجد انه يتفق مع أيزوثرم امتزاز فرومكين وتمكين عند دراسات كل مستوى التراكيز ودرجة الحرارة ، ظاهرة الامتزاز الفيزيائي هي تقترح من معامل التنشيط التي تك الحصول عليها ومعامل الثرموديناميك تكشف بان عملية الامتزاز هي تلقائية [61] .

Ravichandran & Jyothi (2014) استطاعوا دراسة اداء مستخلص الميثانول من اوراق *Luffa aegyptiaca* (MLA) كمثبط لتآكل الفولاذ الطري في $HCl\ (1M)$ ، تم تحقيقه باستخدام مطيافية المقاومة الكهربائية والاستقطاب الفعال ، اظهرت قياسات الاستقطاب ان (MLA) يعمل كمثبط مختلط ، ووجد ان النسبة المئوية لكفاءة التثبيط تزداد مع تركيز (MLA) وتنخفض مع درجة الحرارة ، معامل الثرموديناميك تشير الى تلقائية امتزاز(MLA) على سطح الفولاذ الطري بالإضافة الى ذلك ، فقد ثبت ان عملية الامتزاز تخضع لأيزوثرم امتزاز لنكماير .[62]

Nnanna وجماعته (2014) استخدموا تقنيات فقدان الوزن الكهروكيميائية لتقييم فعالية مستخلص *Pentaclethra Macrophylla Bentham* كمثبط تآكل للفولاذ الطري في محلول $HCl\ (1.0M)$ عند $(30 - 45℃)$. وقد وجد ان مستخلص (PMB) يؤخر انحلال الفولاذ الطري في محلول $HCl\ (1.0M)$ ، كفاءة التثبيط تزداد مع الزيادة في تركيز المستخلص وبشكل كبير عند زيادة درجة الحرارة ، مما يدل على آلية الامتزاز الكيميائي والفيزيائي ، امتزاز مستخلص (PMB) على سطح الفولاذ الطري يخضع لأيزوثرم امتزاز لنكماير وتمكين ، آلية

الامتزاز الفيزيائي للمستخلص على سطح الفولاذ الطري هو يقترح من اتجاه كفاءة التثبيط مع درجة الحرارة والتي تؤكدها قيم معامل التنشيط التي تم الحصول عليها من التجربة [63] .

Vijayaragavan & Murthy (2014) قاموا بتصنيع مثبط تآكل جديد وهو مستخلص حامضي من اوراق *Hibiscus Sabdariffa* ، وقد تم التحقيق في اجراءات التثبيط على تآكل الفولاذ الطري في حمام حامضي $HCl(1.2N)$ و $H_2SO_4(1.2N)$ بتقنيات مراقبة التآكل . نتائج هذه الدراسة تبين ان المستخلص لديه خاصية تثبيط لائقة لتآكل الفولاذ الطري في $HCl(1.2N)$ و $H_2SO_4(1.2N)$ ، امتزاز المثبط يخضع لأيزوثرم امتزاز لنكماير حيث معامل الارتباط اكثر من 0.99 في كل البيئات الحامضية [64] .

Okeke وجماعته (2015) بينوا سلوك تثبيط مستخلص (CC) *Cninodosculus chayamansa* على تآكل الالمنيوم في $NaOH(0.5M)$ و $HCl\ (1M)$. وتحقق باستخدام التقنية الوزنية (*gravimetric*) ، تأثيرات درجة الحرارة ، التركيز واضافة KI على اداء تثبيط المستخلص تم تقييمها ، وكشفت النتائج التجريبية ان مستخلص (CC) تثبط تفاعل التآكل في كل من البيئات الحامضية والقلوية مع تأثير اصبح اكثر وضوحاً مع ازدياد تركيز المستخلص (CC) ، فقدان الوزن يزداد كلما زادت درجة الحرارة ، اضافة يوديد البوتاسيوم الى مستخلص (CC) يخفض بشكل كبير معدل التأكل في البيئة القلوية وقليلاً في البيئة الحامضية ، البيانات التجريبية تبين انها تناسب أيزوثرم امتزاز لنكماير [65] .

Lgaz وجماعته (2015) درسوا تأثيرات *(E)-3-(4methoxy styryl) quinoxlin-2(1H)-one* وتأثيره المشترك مع KI على تآكل الفولاذ الكربوني في $HCl\ (1.0M)$. تمت دراسته باستخدام مقياس مطيافية المقاومة الكهروكيميائية والاستقطاب . كفاءة التثبيط تزداد مع تركيز المثبط وتزداد اكثر مع وجود $KI\ 1.0mM$ ، التأثير المشترك من $KI\ 1.0mM$ عند تراكيز مختلفة من (QI) تم تحديدها بواسطة حساب معامل التأثير المشترك ،امتزاز (QI) و KI على سطح المعدن في محلول $HCl\ (1.0M)$ يخضع لأيزوثرم امتزاز لنكماير [66] .

Abdulrahman وجماعته (2015) قاموا بدراسة تثبيط تآكل الفولاذ الطري في محلول حامض الكبريتيك تمت دراسته مع تطبيق مستخلص اوراق *African Perquetina* باستخدام مقاييس *gravimetric* ، *gasometric* ، *thermometric* ، الخصائص النباتية لمستخلص الاوراق ايضا نفذت باستخدام مطيافية كرموتوغرافيا الغاز- مطياف الكتلة $(GCMS)$ وتحليل $(FTIR)$. النتيجة تظهر وجود المكونات النباتية والمجاميع الوظيفية ساهمت الى حد كبير في قوة التثبيط ، كفاءة التثبيط عند التركيز الامثل $0.5\ g/L$ كانت 87.78% وتزداد مع الزيادة في تركيز المستخلص ولكن تنخفض مع الزيادة في درجة الحرارة ، امتزاز المثبط يخضع لأيزوثرم امتزاز لنكماير والطاقة الحرة للامتزاز تقترح انه كان امتزاز فيزيائي [67] .

El attari وجماعته (2016) بينوا تأثير مضاد التآكل *1-(2,5-dioxoimidazolin-4-yl) urea* $(OXIMU)$ في مزج مع ايونات اليوديد لتآكل الفولاذ الطري في $HCl\ (1M)$. كانت الدراسة عند $(298, 308, 318\ K)$ باستخدام طريقة فقدان الوزن ، اظهرت النتيجة ان $(OXIMU)$ مثبط جيد لتآكل الفولاذ الطري في حامض الهيدروكلوريك ، كفاءة التثبيط تزداد مع زيادة التركيز وتتناقص مع زيادة درجة الحرارة ، يشير الى آلية الامتزاز الفيزيائي ، التأثير المشترك لوحظ بين KI و $(OXIMU)$ ، معامل التأثير المشترك (S) الذي تم الحصول عليه وجد انه يكون اكبر من الواحد ، وهذا يشير الى ان كفاءة التثبيط تعزز من قبل ايونات اليوديد وهو يعزى الى التأثير المشترك [68] .

Sangeetha وجماعته (2016) استطاعوا دراسة فعالية تثبيط *Water Soluble Chitin* (WSC) وتأثيره المساعد مع يوديد البوتاسيوم في $HCl\ (1M)$ تمت الدراسة باستخدام الطرق الكهروكيميائية والطريقة الوزنية $(gravimetric)$. من قياس الوزن يستدل على ان كفاءة التثبيط تزداد مع زيادة اضافات المثبط وانها ترتفع لأعلى قيمة في وجود KI 0.1% ، امتزاز المثبط يتبع أيزوثرم فرومكين ، دراسات الاستقطاب تكشف بان التثبيط بواسطة (WSC) هو من النوع مختلط ، (SEM) و (EDX) تؤكد امتزاز KI و (WSC) على سطح الفولاذ الطري ،$(FTIR)$ و (AFM) و (XRD) تشير الى تشكيل طبقة حماية من قبل المثبط على سطح الفولاذ الطري [69] .

Suleiman وجماعته (2016) قاموا بدراسة تأثير مستخلص نبات *Acatia tortilis* على الفولاذ الطري باستخدام تقنيات التآكل الكهروكيميائية والوزنية في $(SEM/، H_2SO_4(0.5M)$ $EDS)$ كانت تستخدم لتحليل سطح العينة ، واظهرت النتيجة ان معدل التآكل يزداد مع الزيادة في درجة الحرارة ويتناقص مع زيادة في كلاً من تركيز المثبط والزمن . كفاءة التثبيط القصوى كانت 93.19% و 97.54% في وجود يوديد البوتاسيوم المضاف ، امتزاز جزيئات المستخلص على سطح الفولاذ الطري يخضع لأيزوثرم امتزاز لنكماير ، نتائج الاستقطاب الفعال تظهر ان المثبط الاخضر يعمل كمثبط نوع مختلط [70] .

Rahman وجماعته (2016) قيموا مستخلص اوراق *Rosemarinus Officinalis* لعمله كمثبط نحو تآكل الفولاذ الطري في $(0.1N)$ HCl في درجة حرارة المحيط بتقنيات رصد الوزن . حيث هناك انخفاض في فقدان الوزن في عينات الاختبار ، كفاءة تثبيط التآكل تختلف مع تركيز المستخلص ومدة غمر الفولاذ الطري في وسط التآكل ، 100% من مستخلص الاوراق يعطي 98.33% كفاءة تثبيط تآكل بالموازنة مع السيطرة ، معدل التآكل ينخفض بشكل كبير وتقلص الى $0.27\ mm/year$ عند 100% من تركيز مستخلص الاوراق ، تثبيط التآكل من قبل مستخلص الاوراق يعزى الى تشكيل طبقة حماية بواسطة المكونات العضوية المعقدة للمستخلص [71] .

Akalezi وجماعته (2016) درسوا تثبيط تآكل الفولاذ الطري في محاليل $(0.5M)H_2SO_4$ و $HCl(1M)$ بواسطة مستخلص اوراق *Pentaclethra Macrophylla* ، تحقق باستخدام التقنية الوزنية (*gravimetric*) عند $30 - 60℃$. وجد ان مستخلص (PM) يعمل كمثبط لتآكل الفولاذ الطري الناجم من الحامض ، كفاءة التثبيط تزداد مع زيادة تركيز المثبط لتصل الى الحد الاقصى 89% في كلاً من $(0.5M)H_2SO_4$ و $HCl(1M)$ ، علاوة على ذلك كفاءة التثبيط تزداد مع الزيادة في درجة الحرارة . خصائص امتزاز المثبط تخضع لأيزوثرم امتزاز لنكماير عند كل التراكيز المدروسة ، آلية الامتزاز الكيميائي هي مقترحة من اتجاه كفاءة التثبيط مع درجة الحرارة [72] .

Gerengi وجماعته (2016) قاموا بأجراء تحقيق في تثبيط تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في محلول $HCl(0.1M)$ من قبل *1-ethyl-1-methyl pyrrolidinium tetra fluoroborate* وتأثير اضافة يوديد البوتاسيوم على كفاءة التثبيط باستخدام مطيافية المقاومة الكهروكيميائية والاستقطاب الفعال وتقنيات المجهر الالكتروني الماسح وطرق تشتت الطاقة بالأشعة السينية . تظهر النتائج ان $(EMTFB)$ يقمع انحلال الفولاذ منخفض الكاربون في بيئة التآكل ، كفاءة التثبيط تزداد مع زيادة تركيز (EMTFB) واضافة ايونات اليوديد الى (EMTFB) يزيد كفاءة التثبيط $75 - 98\%$ ، امتزاز $(EMTFB)$ على سطح الفولاذ منخفض الكاربون هو بوساطة آلية الامتزاز الفيزيائي ويتبع أيزوثرم امتزاز لنكماير ، نتائج (SEM) و $(EDAX)$ تؤكد امتزاز $(EMTFB)$ لوحده وفي مزيج مع KI على سطح الصلب [73] .

Hayaoui وجماعته (2017) اختبروا *N-(1-propionyloxy)propylidene)benzenamine* (PPB) كمثبط لتآكل الفولاذ الكربوني في$HCl(0.1M)$ بوساطة استخدام مقاييس مطيافية المقاومة الكهروكيميائية (EIS) والاستقطاب عند $(298 - 328K)$.كفاءة التثبيط وجد انها تزداد مع الزيادة في تركيز (PPB) ولكن تنخفض مع درجة الحرارة ، معامل التنشيط والطاقة الحرة لعمليات الامتزاز تم حسابها ومناقشتها ، وجد ان سلوك (PPB) هو كمثبط نوع مختلط وعملية امتزاز المثبط تخضع لأيزوثرم امتزاز لنكماير ، مقياس المقاومة يظهر ان طبقة مزدوجة السعة تتناقص ومقاومة نقل الشحنة تزداد مع الزيادة في تركيز المثبط وبالتالي الزيادة في كفاءة التثبيط [74] .

Megahed وجماعته (2017) قاموا باستخدام مستخلص *Apium graveolens* كمثبط تآكل طبيعي للفولاذ الكربوني في $HCl(1.0M)$. نتائج طريقة فقدان الوزن والاستقطاب تبين ان كفاءة التثبيط تزداد مع الزيادة في تركيز مستخلص *Apium graveolens* ، عمل تثبيط المستخلص تم مناقشته من وجهة نظر أيزوثرم امتزاز تمكين ، وجد ان امتزاز مستخلص *Apium graveolens* على سطح الفولاذ الكربوني هو عملية تلقائية ، تأثير درجة الحرارة على كفاءة التثبيط $(IE\%)$ تم دراسته ، كفاءة التثبيط كانت تقل مع زيادة درجة الحرارة ، ايضا وجد ان وجود المثبط يزيد طاقة تنشيط تفاعل التآكل [75] .

Gupta وجماعته (2017) بينوا تأثير تثبيط *Curcumine Longa* (CUR) على تآكل الالمنيوم في وجود محلول $HCl(1M)$. تمت الدراسة بوساطة طريقة فقدان الوزن و الاستقطاب ومطيافية المقاومة الكهروكيميائية . نتائج فقدان الوزن والكهروكيميائية تبين ان كفاءة التثبيط تزداد مع الزيادة في التركيز وانجز اقصى حد 89.60% عند تركيز $100ppm$ ، دراسة الاستقطاب تكشف ان (CUR) يعمل كمثبط نوع مختلط ، عملية امتزاز المثبط تخضع لأيزوثرم لنكماير ، دراسة (SEM) اكدت قدرة تشكيل طبقة رقيقة من (CUR) على سطح الالمنيوم [76] .

Guo وجماعته (2017) قاموا بدراسة تأثيرات تثبيط *L-Tryptophane* (TrP) وتأثيره المشترك مع يوديد البوتاسيوم على تآكل الفولاذ الطري في محلول $HCl(1.0M)$ ، تم تحقيقه بوساطة مقاييس مطيافية المقاومة الكهروكيميائية و (PDP) ، النتائج تبين ان كفاءة التثبيط تزداد مع تركيز (TrP) والزيادة تكون اكثر عند وجود KI ، التأثير المشترك بين (TrP) و KI نوقش بوساطة العمليات الحسابية لمعامل التأثير المشترك والتي تقترح ان هناك آلية تعاونية بين انيون اليوديد وكاتيون (TrP) [77] .

Olaitan & Okewalea (2017) درسوا امكانية استخدام مستخلص اوراق المطاط *Rubber leaf* كمثبط للتآكل والذي يحتوي على مجموعة الكاربونيل ، الحلقات الاروماتية والاواصر المزدوجة كما مبين من قبل $(GCMS)$ و $(FTIR)$ وهو واحد من المستخلصات النباتية الطبيعية الجيدة كمثبط للتأكل ، تم استخدام الطريقة الوزنية لتحديد فقدان الوزن على سطح الفولاذ الطري عند تراكيز تثبيط مختلفة في $HCl(0.1M)$ ، تم تحقيق اعلى كفاءة تثبيط بنسبة 86% باستخدام مستخلص اوراق المطاط كمثبط ، يتم امتزاز المثبط على سطح الفولاذ الطري من خلال امتزاز المكونات النباتية على السطح والذي يحمي سطح المعدن من التآكل ، معدل التآكل ينخفض مع الزيادة في تراكيز المثبط المختلفة ووقت التعرض المدروس وقد تم التحقيق في آلية الامتزاز باستخدام أيزوثرم امتزاز لنكماير ، فريندليش و تمكين [78].

Ibisi وجماعته (2017) استطاعوا دراسة السلوك المثبط لمستخلص اوراق *Piper Guineense* ومستخلص اوراق *Vernonia Amygdalina* على تآكل الفولاذ الطري في محلول $HCl(2.5M)$ ، يتم دراستها نسبياً باستخدام طرق *gravimetrical* و *gasometrical* على التوالي ، اظهرت النتائج التي تم الحصول عليها ان كل من مستخلص اوراق *Piper Guineense* ومستخلص اوراق *Vernonia Amygdalina* تمنع بشكل فعال تآكل الفولاذ الطري في اوساط التآكل المركزة ، كفاءة التثبيط تزداد مع زيادة تركيز المستخلص وتنخفض مع ارتفاع درجة الحرارة ، كلا المستخلصات النباتية اظهرت تقريباً 100% كفاءة تثبيط عند تركيز $(0.5g/L)$ ، ترجع خصائص تثبيط التآكل من كلا المستخلصات النباتية الى امتزاز الجزيئات النباتية على سطح الفولاذ الطري وخلق حاجز بين الفولاذ الطري ومحلول التآكل ، امتزاز المستخلصات يلائم أيزوثرم امتزاز لنكماير ، دراسة اتجاهات العوامل الثرموديناميكية مثل طاقة التنشيط وحرارة الامتزاز تشير الى ان كلا المستخلصات النباتية تمتز فيزيائياً على السطح المعدني والتفاعل يكون تلقائي وباعث للحرارة [79] .

Chadli وجماعته (2017) درسوا فعالية *Pyrazole4-(4,5-dihydro-1H-pyrazol-5-yl)-N,N-dimethylaniline*(D) على تثبيط تآكل الفولاذ الطري في محلول $HCl(1M)$ باستخدام طريقة فقدان الوزن ، المثبط (D) تم تصنيعه في المختبر ، تشكيل هذا المثبط قد اجري مع الهايدرازين والالديهايدات غير المشبعة وتم فحص المركب بوسائل طيفية مثل $(FTIR)$ و $1H\ NMR$و 13C NMR ، طرق منحني الاستقطاب ومطيافية المقاومة الكهروكيميائية استخدمت لتقييم كل من معدل التآكل وكفاءة التثبيط ، بينما يزداد تركيز المثبط (D) ، مقاومة نقل الشحنة تزداد والطبقة مزدوجة السعة تنخفض وبالتالي تزداد كفاءة التثبيط ، امتزاز جزيئات المثبط يتوافق مع أيزوثرم امتزاز لنكماير، العمليات الحسابية لكيمياء الكم تظهر بان المثبط كان يميل لتكوين بروتون في الحامض وكانت النتائج تتفق تماماً مع الملاحظات التجريبية [80] .

1.18. اهداف الدراسة Aims of Study

بسبب انتشار التآكل في الوسط الصناعي وتأثير مشاكله اقتصادياً وتأثيره على البيئة وسلامة الانسان و نتيجة الاهتمام الواسع حول سمية مثبطات التآكل المستخدمة في الصناعة فان الآثار السامة لهذه المثبطات لا تقتصر على الانظمة الحيوية فحسب بل تتعداها الى تلوث البيئة ، الهدف من هذه الدراسة هو السيطرة على التآكل الذي تسببه المحاليل الحامضية في الوسط الصناعي من خلال :

1. استخلاص و تطوير أنظمة مثبطة طبيعية جديدة، متاحة بسهولة و غير سامة و غير مكلفة وصديقة للبيئة .
2. دراسة معدلات تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في محلول $(1M)$ حامض الهيدروكلوريك HCl ودرجات حرارة مختلفة .
3. دراسة شكل سطح الفولاذ منخفض الكاربون بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (SEM).
4. دراسة المجاميع الفعالة في المثبطات بواسطة مطيافية الاشعة تحت الحمراء $(FTIR)$.
5. دراسة التأثير المشترك $(Synergistic)$ بين المثبطات ويوديد البوتاسيوم (KI) .
6. دراسة ميكانيكية امتزاز مثبطات التآكل على سطح الفولاذ منخفض الكاربون .

الفصل الثاني

المواد وطرائق العمل

2.1. المواد المستخدمة Materials Used

2.1.1 المواد الكيميائية Chemicals

2.1.1.1 حامض الهيدروكلوريك Hydrochloric acid

حامض الهيدروكلوريك استخدم في جميع التجارب كمحلول تآكل بعد التخفيف الى $1M$ ، فمن الواضح هو سائل شفاف عديم اللون مجهز من قبل شركة (CDH) ، صنع في الهند . مواصفات حامض الهيدروكلوريك المستخدم في العمل :

حامض معدني قوي : عبارة عن محلول مائي لغاز كلوريد الهيدروجين صيغته الكيميائية (HCl) . الذوبانية : يمتزج مع الماء مع توليد كمية كبيرة من الحرارة وعند مخالطته لماء الرطوبة الموجود في الهواء يشكل أدخنة بيضاء من حامض الهيدروكلوريك .

حامض الهيدروكلوريك بنقاوة 36% ووزن جزيئي $36.46\,g/mole$ ، الكثافة كانت $1.19\,g/cm^3$ ، سائل شفاف عديم اللون عند 25°C .

2.1.1.2 الاسيتون Acetone

الاسيتون مع نقاوة 99.9% ووزن جزيئي $58.08\,g/mole$ ،مجهز من قبل شركة (ROMIL) صنع في أوروبا ، كان يستخدم لتنظيف العينة المعدنية قبل وبعد كل اختبار .

2.1.1.3 البنزين Benzene

البنزين مع نقاوة 99.7% ووزن جزيئي $78.11\,g/mole$ ، مجهز من قبل شركة (HIMEDIA) صنع في أوروبا ، كان يستخدم لتنظيف العينة المعدنية قبل وبعد كل اختبار .

2.1.2 العينات المستخدمة Specimen used

العينة المستخدمة هي الفولاذ منخفض الكاربون الذي يحتوي على التركيب التالي كما هو محدد بوساطة مطياف الانبعاثات البصرية (optical emission spectrometer OES) إذ تم القياس في الجهاز المركزي للتقييس والسيطرة النوعية وتعطى في الجدول (2.1).

جدول (2.1) تركيب الفولاذ منخفض الكاربون .

$Element$	$Wt\%$
C	0.0182%
Si	0.0176%
Cu	0.0169%
Mn	0.394%
P	أقل من 0.0005%
S	0.0330%
Cr	0.0333
Mo	أقل من 0.001%
Ni	أقل من 0.001%
Ti	0.002%
Al	0.0491%
As	أقل من 0.0005%
B	أقل من 0.0005%
Co	أقل من 0.001%
Ca	اكبر من 0.008%
Nb	أقل من 0.001%
Sn	أقل من 0.001%
V	0.0005%
Zr	0.0078%
Fe	99.4231%

2.2 المعدات والادوات المستخدمة Tools and Instrument Used

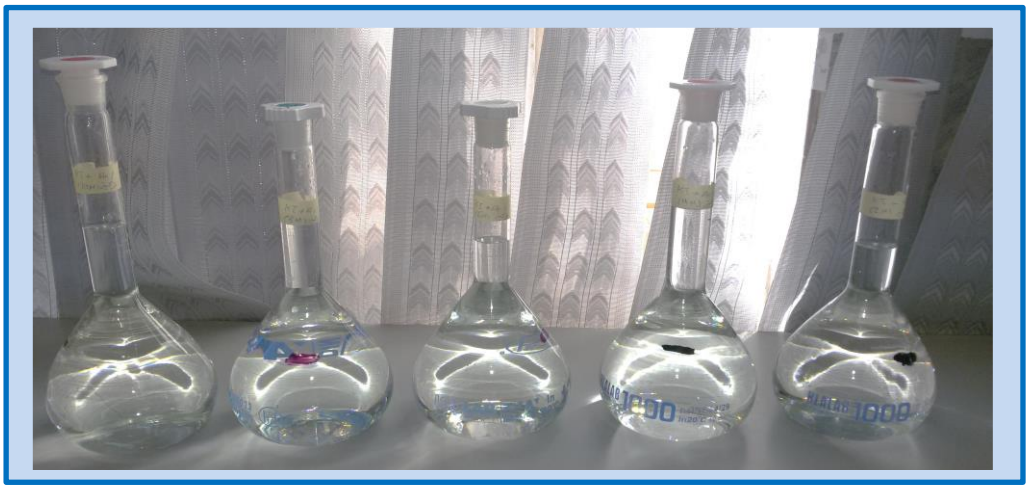
المعدات والادوات المستخدمة مدرجة في الجدول (2.2) مع أصلها ومواصفاتها .

جدول (2.2) الادوات المستخدمة ، موقعها ، الشركة والموديل .

	Instrument	*Company and* Model	*Location*
1	Laboratory Thermal Oven	BINDER Hotline International	مختبرات قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة ديالى ، العراق
2	Electrical Furnace	Type – KR 170E,Max temp, 1150 ℃, 220 V , 13.8A , 50/60 Hz, Japan origin	مختبرات قسم الفيزياء ، كلية العلوم ، جامعة ديالى ، العراق
3	Thermostatic Water Bath	YCW – 01, 220V/50Hz , 4.8A, Taiwan origin	مختبرات قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة ديالى ، العراق
4	Electronic Balance	KERN & Sohn GmbH, Type ACS 120-4 , NO. WB12AE0308, CAPACITY 120g , READABILITY 0.1mg , Germany origin	مختبرات قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة ديالى ، العراق.
5	Heating Magnetic Stirrer	AREC	مختبرات قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة ديالى ، العراق
6	Distillation Device	LUZ DE AVISO AGUA INSUFICIENTE	مختبرات قسم الكيمياء، كلية العلوم ، جامعة ديالى ، العراق
7	Scanning Electron Microscope	TESCAN , Vega III , Czech Republic origin	مختبرات النانو ، وزارة العلوم والتكنلوجيا ، العراق .
8	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	PerkinElmer Spectrum 65, type (400-4000cm^{-1}), Germany origin	مختبرات قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة ديالى ، العراق
9	Optical Emission Spectrometer	Foundry Master X Pert , Oxford – Instruments ,Germany origin	مختبر الكيمياء ، قسم الصناعات الهندسية ، الجهاز المركزي للتقييس والسيطرة النوعية ، العراق .

2.3. تحضير محلول التآكل Preparation of Corrosion Solution

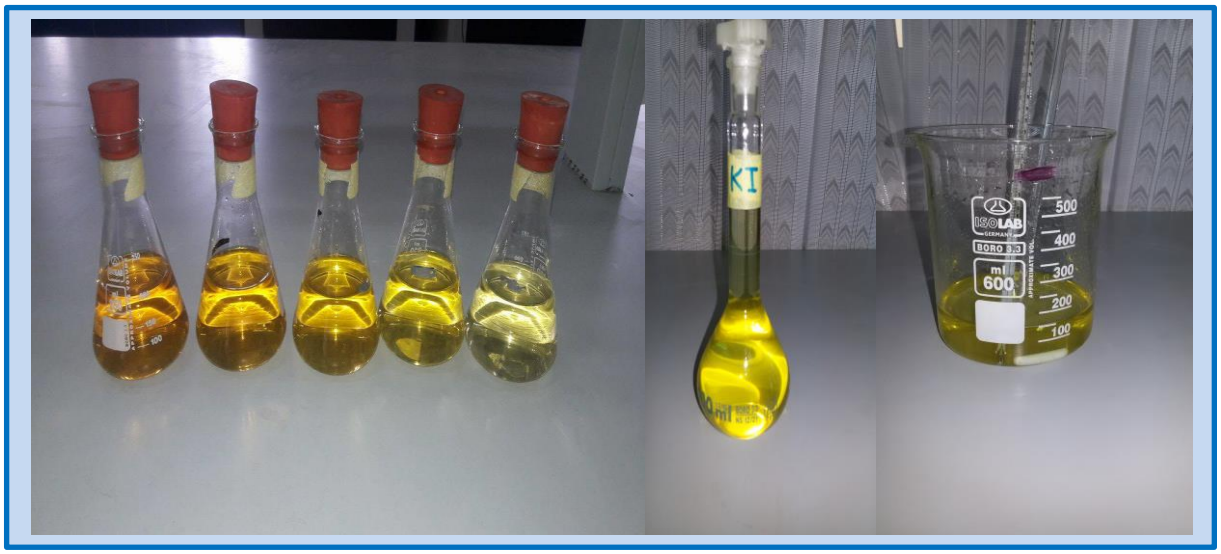
تم تحضير محلول التآكل من حامض الهيدروكلوريك المركز HCl بمولارية $(1M)$ بوساطة طريقة التخفيف كما مبين في الشكل (2.1) .



شكل (2.1) محلول التآكل من حامض الهيدروكلوريك المخفف .

2.4. تحضير محلول KI Preparation of KI Solution

تم تحضير محلول مركز من يوديد البوتاسيوم بوزن $140\ gm$ من يوديد البوتاسيوم وأذبتها في $100ml$ ماء مقطر عند درجة حرارة $20℃$ بمولارية $(8.43M)$ كما مبين في الشكل (2.2) .

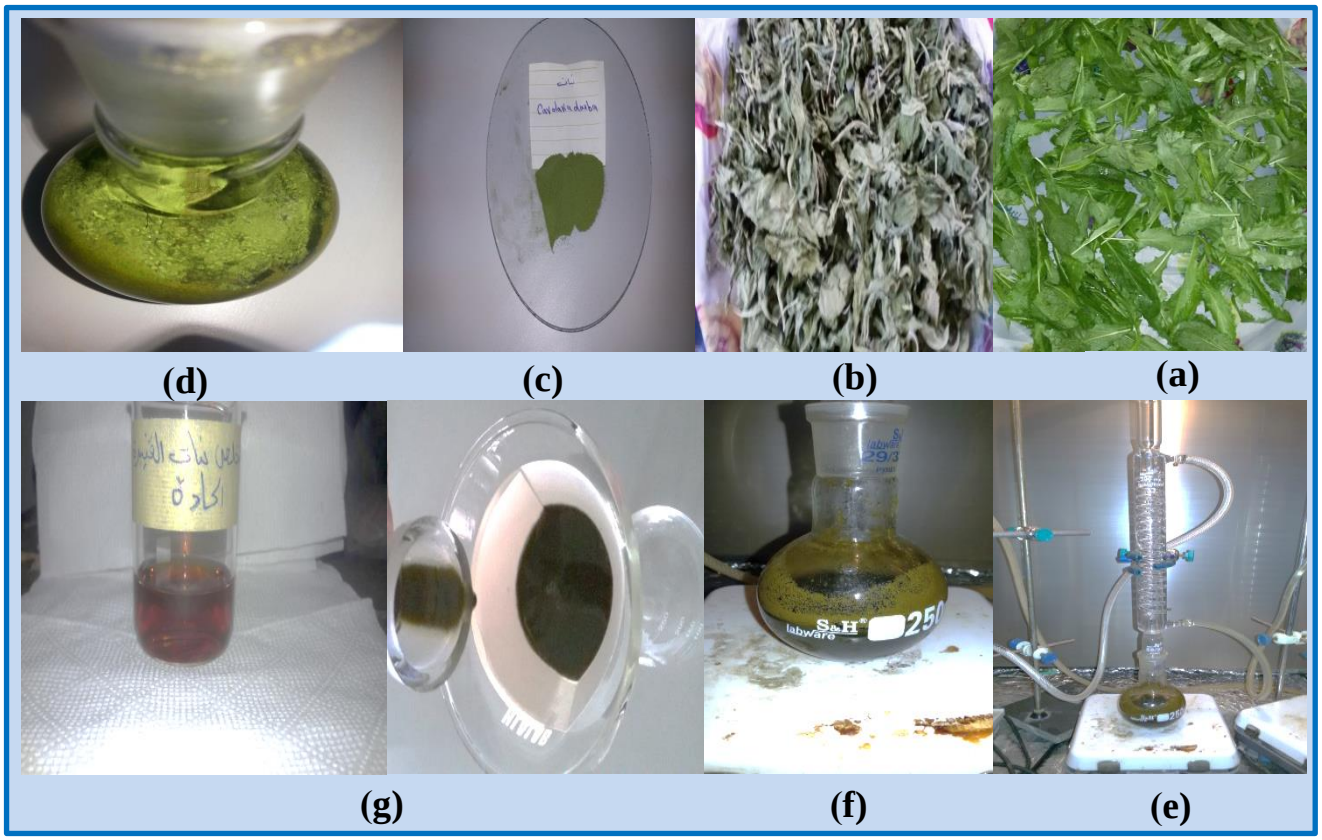


شكل (2.2) المحلول المركز من يوديد البوتاسيوم ومحلول التآكل المخفف .

2.5. تحضير مستخلص اوراق القنيبرة الحادة

Preparation of Cardaria Draba Leaves Extract

أوراق القنيبرة الحادة *Cardaria draba leaves* هي نباتات شائعة جداً ، متوافرة ورخيصة في محافظة ديالى / العراق ، تم جمعها من الاراضي الزراعية ، ثم تنظيفها بماء الحنفية والماء المقطر ، تم تجفيفها بالظل ، ثم تم طحن الاوراق الجافة وتحويلها الى مسحوق ، تم تحضير المستخلص بوساطة تصعيد (*refluxing*) $10gm$ من مسحوق الاوراق الجافة في $100ml$ من HCl $1M$ لمدة ثلاث ساعات $(3h)$ وتحفظ لليوم الثاني ، ثم يرشح المستخلص والراشح كان يصل الى $50ml$ وباستعمال نفس الحامض تم أخذه كمحلول تآكل . شكل (2.3) يبين خطوات تحضير مستخلص أوراق القنيبرة الحادة .



شكل(2.3): خطوات تحضير مستخلص أوراق القنيبرة الحادة :

(a) أوراق القنيبرة الحادة الطازجة . **(b)** أوراق القنيبرة الحادة المجففة بالظل.

(c) مسحوق الاوراق الجافة . **(d)** مسحوق الاوراق الجافة مع حامض HCl $1M$.

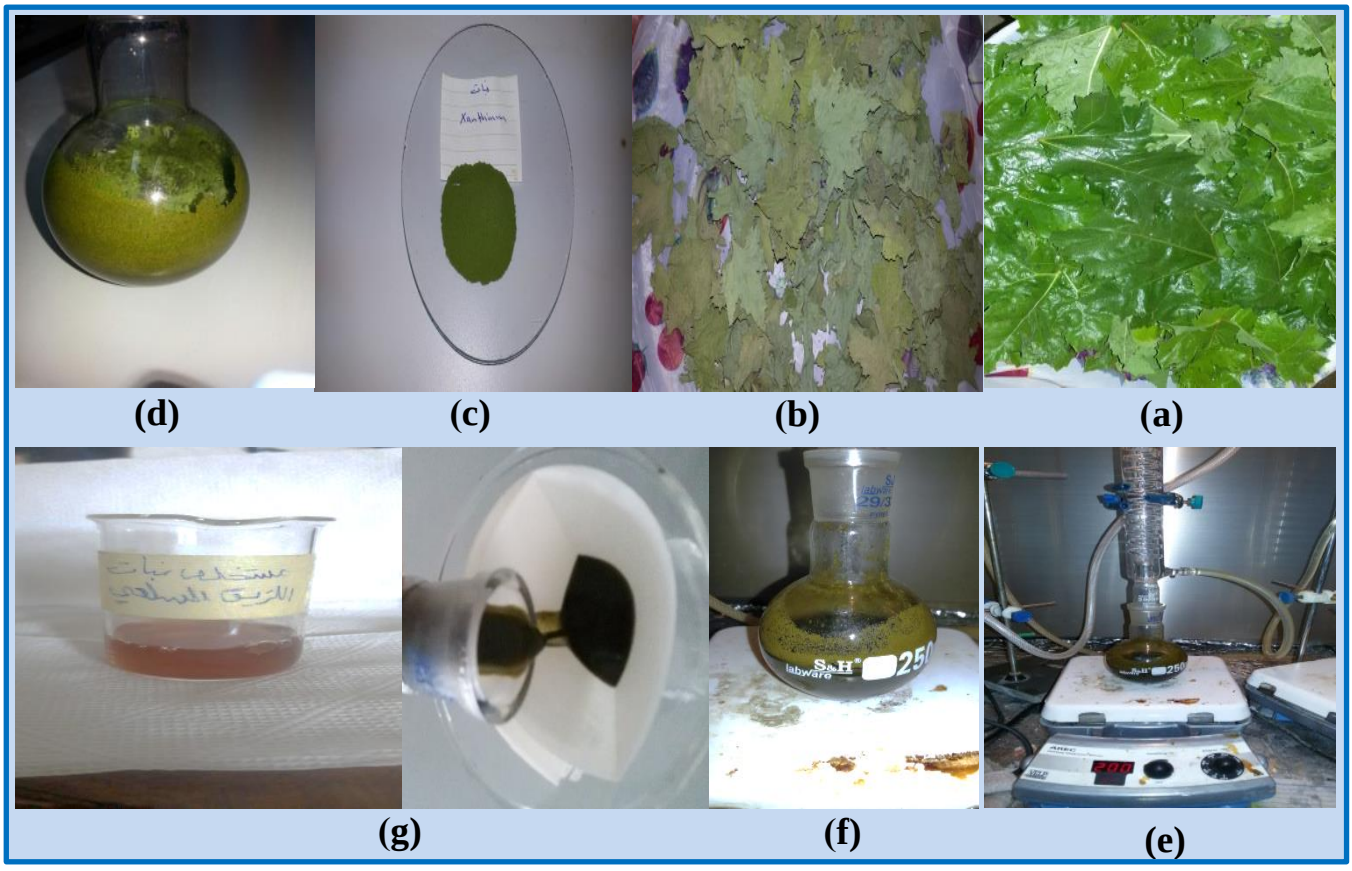
(e) تحضير المستخلص بوساطة التصعيد. **(f)** المستخلص قبل الترشيح .

(g) المستخلص بعد الترشيح .

2.6. تحضير مستخلص أوراق اللزيق السلعي

Preparation of Xanthium Strumarium Leaves Extract

أوراق اللزيق السلعي *Xanthium Strumarium leaves* هي نباتات شائعة جداً ، متوافرة ورخيصة في محافظة ديالى / العراق ، تم جمعها من الاراضي الزراعية، ثم تنظيفها بماء الحنفية والماء المقطر ، تم تجفيفها بالظل ، ثم تم طحن الاوراق الجافة وتحويلها الى مسحوق ، تم تحضير المستخلص بوساطة تصعيد (*refluxing*) $10gm$ من مسحوق الاوراق الجافة في $100ml$ من HCl $1M$ لمدة ثلاث ساعات $(3h)$ وتحفظ لليوم الثاني ، ثم يرشح المستخلص والراشح كان يصل الى $50ml$ وباستعمال نفس الحامض تم أخذه كمحلول تآكل . شكل (2.4) يبين خطوات تحضير مستخلص أوراق اللزيق السلعي .



شكل(2.4): خطوات تحضير مستخلص أوراق اللزيق السلعي :

(a) أوراق اللزيق السلعي الطازجة . **(b)** أوراق اللزيق السلعي المجففة بالظل.

(c) مسحوق الاوراق الجافة . **(d)** مسحوق الاوراق الجافة مع حامض HCl $1M$.

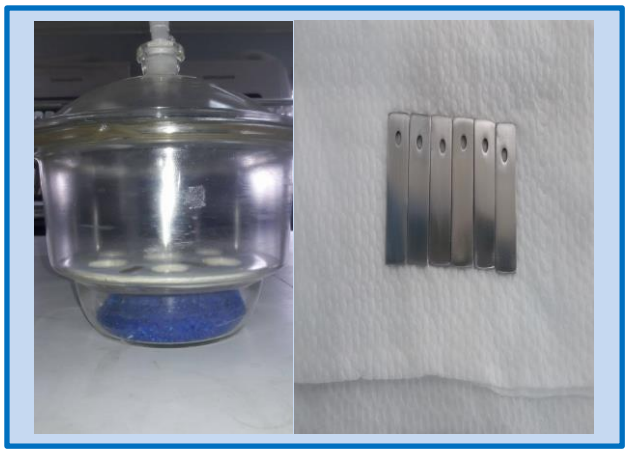
(e) تحضير المستخلص بوساطة التصعيد. **(f)** المستخلص قبل الترشيح .

(g) المستخلص بعد الترشيح .

2.7. تحضير عينات التآكل Corrosion Specimen Preparation

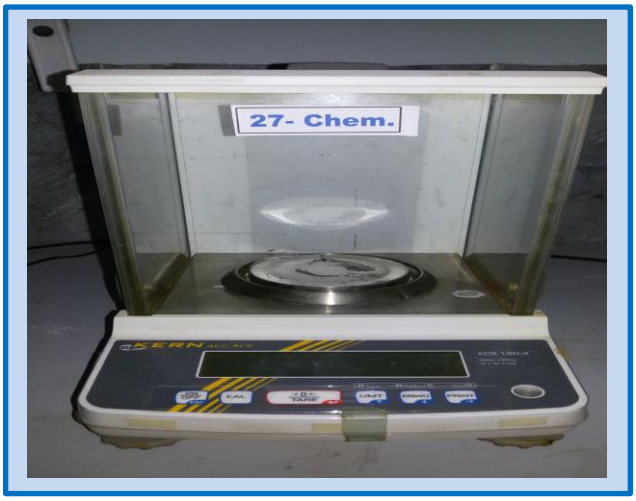
عينات من ابعاد $(3 \times 1 \times 0.1cm)$ ، تم قطعها من شريحة كبيرة ليكون لها شكل مستطيل مع تعريض مساحة سطحية حوالي $7cm^2$ الى محلول التآكل ، العينات اولاً تصلب في الفرن الكهربائي عند 600°C لمدة ساعة واحدة $(1h)$ ، ثم تبرد الى درجة حرارة الغرفة كما مبين في الشكل (2.5.a) [81] . تم تنعيم العينات بوساطة ورق الزجاج القياسي (ورق الصنفرة emery paper) وبالتدريج (60، 80، 100، 320، 400) كما في الشكل (2.5.b) ، ثم غسلها بماء الحنفية يليه الماء المقطر ، تم تجفيفها بوساطة مناديل نظيفة ، تغمر في الاسيتون والبنزين وتجفف مرة اخرى ، ثم تحفظ في المجفف desiccator والذي يحتوي على silica gel لحين الاستخدام كما مبين في الشكل (2.5.c) ، تم وزن العينات بوساطة الميزان الالكتروني ذو اربع مراتب ، تقاس الابعاد بوساطة المسطرة الالكترونية كما مبين في الشكل (2.5.d) و (2.5.e) على التوالي ، ثم تعلق العينات و تغمر تماماً في محلول التآكل وتنقل الى الحمام المائي كما مبين في الشكل (2.5.f).

(a)



(c)

(b)



(e)

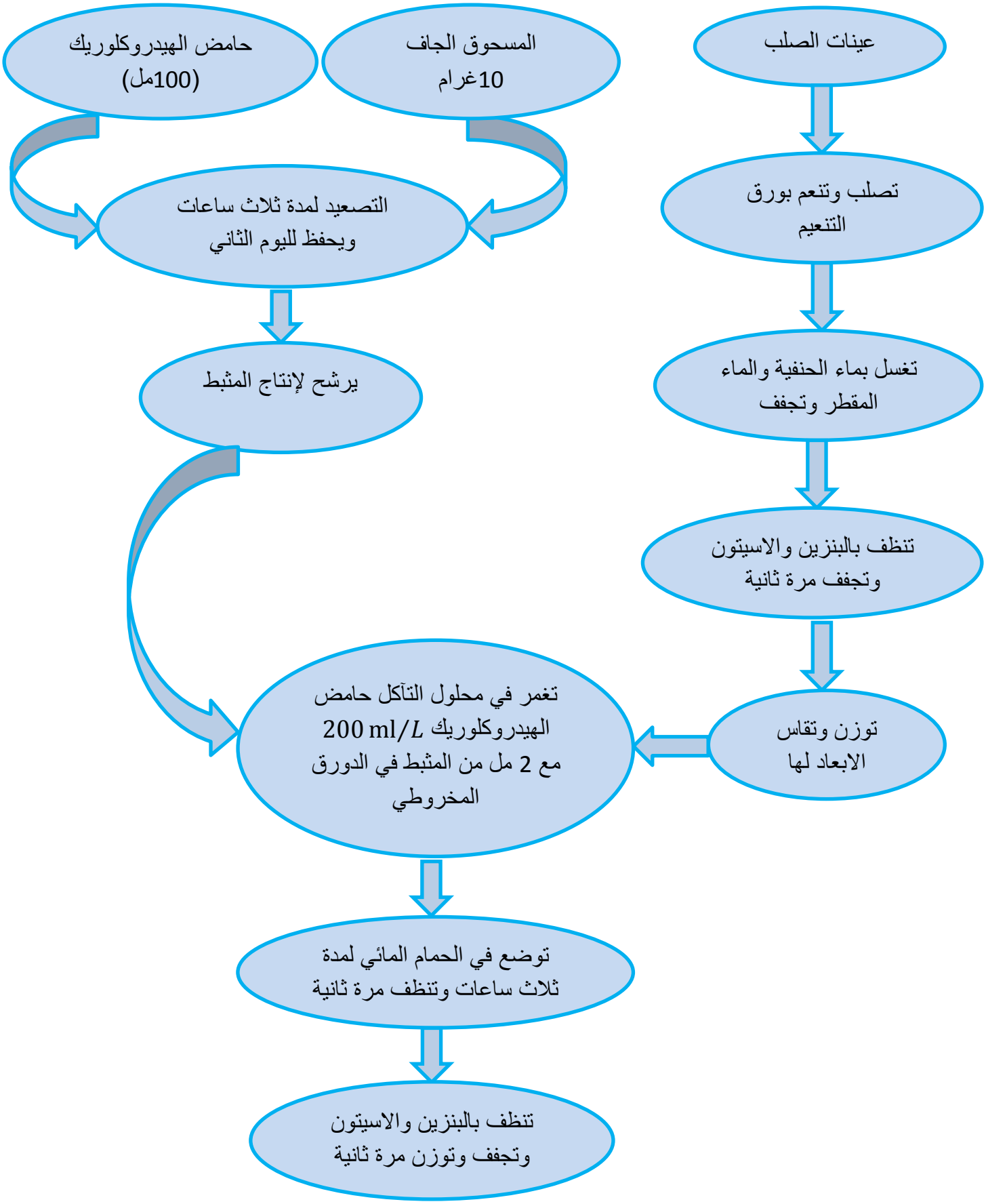
(d)

(f)

شكل (2.5 a ، b ، c ، d ، e و f) خطوات اعداد عينات الفولاذ منخفض الكاربون لغرض اجراء دراسة التآكل لها .

2.8. مقياس فقدان الوزن Weight Loss Measurement

لقياسات فقدان الوزن ، تم غمر العينات المعدنية تماماً في $200\,\mathrm{ml}/L$ محلول التآكل من $HCl\ 1M$ في دورق مخروطي ثم نقلها الى حمام مائي ، كما في الشكل (2.5.f) . تعرض العينات لمحلول التآكل لمدة ثلاث ساعات $(3h)$ في درجة الحرارة المطلوبة. ثم تم تنظيف العينات المعدنية ، من خلال غسلها بماء الحنفية يليه الماء المقطر وتجفف بالمناديل النظيفة ، ثم تغمر في الاسيتون والبنزين وتجفف مرة أخرى ، تم تحديد فقدان الوزن في وجود وغياب المثبط عند $(30,40,50,60°C)$ وتركيز $(2,4,6,8,10\,ml/L)$ من المثبطات النباتية وتركيز $(0.5, 1, 1.5\ , 2\ , 2.5\,ml/L)$ من محلول يوديد البوتاسيوم وتركيز $(1.25\ , 2.5\ , 3.75\ , 5\ , 6.25\,ml/L)$ من مزيج المستخلص – يوديد البوتاسيوم ويبين الشكل (2.6) خطوات العمل التجريبي .



شكل (2.6) خطوات العمل التجريبي .

2.9. التقنيات المستخدمة للتحليل Techniques Used For Analysis

دراسة التأثيرات السطحية للحوامض على الفولاذ منخفض الكاربون وتركيب المثبط المستخدم أجريت باستخدام التقنيات التالية :

2.9.1 المجهر الالكتروني الماسح Scanning Electron Microscope

تستخدم تقنية المجهر الالكتروني الماسح لدراسة سطح المعدن قبل وبعد التآكل بوجود وعدم وجود المواد المثبطة ، مواصفات جهاز المجهر الالكتروني الماسح (موديل Vega III) صنع في جمهورية التشيك كما مبين في الشكل (2.7) جهاز المجهر الالكتروني الماسح SEM .

شكل (2.7) جهاز المجهر الالكتروني الماسح SEM .

2.9.2 مطيافية الاشعة تحت الحمراء Fourier Transform Infrared Spectroscopy

تستخدم تقنية *FTIR* لتحديد المجاميع الفعالة في المستخلصات النباتية قبل وبعد عملية الغمر في محلول التآكل، مواصفات جهاز *FTIR* (موديل*PerkinElmer Spectrum 65*) صنع في المانيا شكل (2.8) يظهر جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء *FTIR* .

شكل (2.8) جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء *FTIR*

2.9.3 مطياف الانبعاثات البصرية Optical Emission Spectrometer

تستخدم تقنية *OES* لتحديد العناصر الموجودة في العينة المعدنية ، مواصفات جهاز مطياف الانبعاثات البصرية *OES* (موديل *Foundry Master X Pert* – Oxford Instruments) صنع في المانيا ، الشكل (2.9) يبين جهاز مطياف الانبعاثات البصرية *OES*.

شكل (2.9) جهاز مطياف الانبعاثات البصرية *OES*

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

3.1. قياس فقدان الوزن Weight Loss Measurement

تم تحديد معدلات تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في وجود وعدم وجود تراكيز مختلفة من مثبطات ويوديد البوتاسيوم (KI) في المحلول الحامضي عن طريق فقدان الوزن في درجات حرارة مختلفة (30,40,50,60°C) ، يتم حساب قيمة معدل التآكل من المعادلة التالية :[82] .

$$CR = \frac{\Delta W}{A \times t} \qquad (3.1)$$

حيث CR هو معدل التآكل ، ΔW هو فقدان الوزن بالغرام ، A هو مساحة العينة في m^2 ، t هو زمن الغمر بالأيام ، حيث يتم الحصول على معدلات التآكل بوحدات day. g/m^2 والتي يرمز لها (gmd) .

من معدل التآكل ، يتم حساب نسبة كفاءة التثبيط باستخدام المعادلة التالية :[83] .

$$IE\% = \frac{CR_{uninhibit} - CR_{inhibit}}{CR_{uninhibit}} \times 100 \qquad (3.2)$$

حيث $IE\%$ هي كفاءة التثبيط ، $CR_{uninhibit}$و$CR_{inhibit}$ هي معدلات التآكل في غياب ووجود تراكيز مختلفة من المثبط ويوديد البوتاسيوم على التوالي ، معدل وكفاءة التثبيط تم تقييمها في ظروف تشغيلية مختلفة (درجة الحرارة والتركيز) وجمعت النتائج في الجداول (3.1)، (3.2) ، (3.3) ،(3.4) ، (3.5)، فمن الواضح ان معدل التآكل يزداد مع درجة الحرارة وينخفض مع زيادة تركيز المثبط أما بالنسبة الى كفاءة التثبيط فأنها تزداد مع زيادة تركيز المثبط وتزداد مع زيادة درجة الحرارة .

جدول(3.1) تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $(1M)\ HCl$ في غياب ووجود مستخلص اوراق القنيبرة الحادة $(CDL)\ Cardaria\ Draba\ Leaves$ كمثبط تآكل .

Exp	$C_i\ ml/L$	T,℃	$Corrosion\ rate(gmd)$	$\%IE$
1	0	30	249.60	0
2		40	432.00	0
3		50	1219.20	0
4		60	2784.00	0
5	2	30	50.88	79.62
6		40	73.44	83
7		50	141.60	88.39
8		60	261.60	90.61
9	4	30	40.32	83.85
10		40	61.68	85.73
11		50	120.72	90.1
12		60	211.44	92.41
13	6	30	42.00	83.18
14		40	54.00	87.5
15		50	108.72	91.09
16		60	204.00	92.68
17	8	30	41.28	83.47
18		40	53.52	87.62
19		50	99.36	91.86
20		60	181.68	93.48
21	10	30	37.20	85.1
22		40	45.60	89.45
23		50	88.32	92.76
24		60	158.88	94.3

جدول (3.2) تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $(1M)$ HCl في غياب ووجود مستخلص اوراق اللزيق السلعي $Xanthium\ Strumarium\ Leaves$ (XSL)كمثبط تآكل .

Exp	$C_i\ ml/L$	T,℃	$Corrosion\ rate(gmd)$	$\%IE$
1	0	30	249.60	0
2		40	432.00	0
3		50	1219.20	0
4		60	2784.00	0
5	2	30	73.92	70.39
6		40	107.76	75.06
7		50	189.36	84.47
8		60	295.20	89.4
9	4	30	69.36	72.22
10		40	98.64	77.17
11		50	166.80	86.31
12		60	238.32	91.44
13	6	30	61.68	75.29
14		40	78.00	81.95
15		50	140.88	88.45
16		60	211.68	92.4
17	8	30	56.64	77.31
18		40	70.08	83.78
19		50	118.32	90.3
20		60	190.80	93.15
21	10	30	48.48	80.58
22		40	59.52	86.23
23		50	94.80	92.21
24		60	144.48	94.82

جدول (3.3) تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $(1M)$ HCl في غياب ووجود محلول يوديد البوتاسيوم KI كمثبط تآكل .

Exp	$C_i\ ml/L$	T, ℃	$Corrosion\ rate(gmd)$	$\%IE$
1	0	30	249.60	0
2		40	432.00	0
3		50	1219.20	0
4		60	2784.00	0
5	0.5	30	93.36	62.6
6		40	123.12	71.5
7		50	206.40	83.08
8		60	379.20	86.38
9	1	30	71.76	71.25
10		40	102.00	76.39
11		50	181.20	85.14
12		60	237.12	91.49
13	1.5	30	55.44	77.79
14		40	86.64	79.95
15		50	160.56	86.84
16		60	212.64	92.37
17	2	30	51.12	79.52
18		40	78.24	81.34
19		50	138.72	88.63
20		60	187.68	93.26
21	2.5	30	43.92	82.41
22		40	60.48	86
23		50	115.92	90.5
24		60	162.96	94.15

جدول (3.4) تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $(1M)\ HCl$ في غياب ووجود مزيج من(مستخلص $KI + CDL$)كمثبط تآكل .

Exp	$C_i\ ml/L$	T, ℃	$Corrosion\ rate(gmd)$	$\%IE$
1	0	30	249.60	0
2		40	432.00	0
3		50	1219.20	0
4		60	2784.00	0
5	0.25 + 1	30	66.72	73.27
6		40	92.64	78.56
7		50	147.12	87.94
8		60	316.80	88.63
9	0.5+ 2	30	53.04	78.75
10		40	64.08	85.17
11		50	109.92	90.99
12		60	226.08	91.88
13	0.75 + 3	30	43.20	82.7
14		40	50.88	88.23
15		50	86.40	92.92
16		60	171.36	93.85
17	1 + 4	30	38.40	84.62
18		40	45.60	89.45
19		50	78.00	93.61
20		60	137.52	95.07
21	1.25 + 5	30	34.32	86.25
22		40	40.08	90.73
23		50	66.24	94.57
24		60	125.28	95.5

جدول (3.5) تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في($1M$) HCl في غياب ووجود مزيج من(مستخلص$KI + XSL$) كمثبط تآكل.

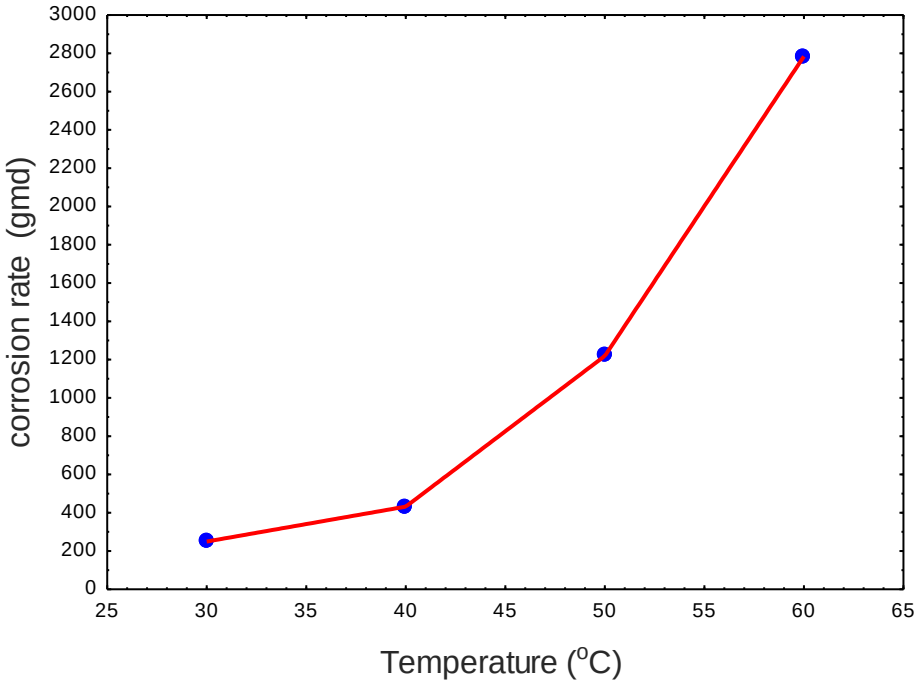
Exp	$C_i\ ml/L$	T,℃	$Corrosion\ rate(gmd)$	$\%IE$
1	0	30	249.60	0
2		40	432.00	0
3		50	1219.20	0
4		60	2784.00	0
5	0.25 + 1	30	69.36	72.22
6		40	105.36	75.62
7		50	190.08	84.41
8		60	297.60	89.32
9	0.5+ 2	30	52.56	78.95
10		40	73.92	82.89
11		50	107.04	91.23
12		60	215.04	92.28
13	0.75 + 3	30	37.92	84.81
14		40	57.36	86.73
15		50	84.24	93.1
16		60	149.76	94.63
17	1 + 4	30	32.64	86.93
18		40	45.84	89.39
19		50	61.44	94.97
20		60	102.00	96.34
21	1.25 + 5	30	22.56	90.97
22		40	34.08	92.12
23		50	45.60	96.26
24		60	83.04	97.02

3.2. تقييم معدل التآكل عند ظروف مختلفة

Corrosion Rate Evaluation at Different Conditions

3.2.1 تأثير الحامض بغياب المثبط Effect of acid in the absence of inhibitor

تم استخدام قياس فقدان الوزن لحساب معدلات التآكل في المحاليل الحامضية غير المثبطة في درجات حرارة مختلفة بعد $3h$ من وقت الغمر ، ووجد ان معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$ يزداد من -249.60 2784.00 (gmd) بزيادة درجة الحرارة من $(30 - 60℃)$ حيث يزداد معدل التآكل بشكل حاد مع زيادة درجة الحرارة .



شكل (3.1) تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون المغمور في$HCl\ (1M)$.

3.2.2 تأثير الحامض بوجود المثبط Effect of acid in the presence of inhibitor

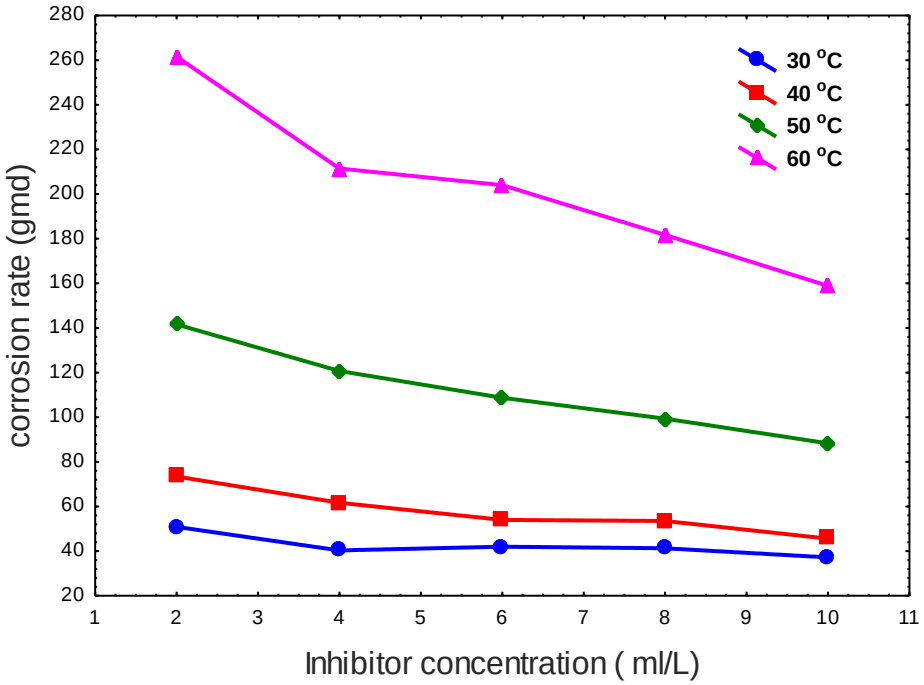
ان اضافة مستخلص اوراق القنيبرة الحادة ومستخلص اوراق اللزيق السلعي ومحلول يوديد البوتاسيوم ومزيج (مستخلص + يوديد البوتاسيوم) يقلل من معدل التآكل بشكل ملحوظ ، الجداول (3.1) ، (3.2) ، (3.3) ، (3.4) ، (3.5) والاشكال (3.2) ، (3.3) ، (3.4) ، (3.5) ، (3.6) تظهر الاختلاف في معدل التآكل مع تركيز المثبط في درجات حرارة مختلفة ،كما ان النتائج التي تم الحصول عليها تبين ان اضافة المثبطات يحد من انحلال الفولاذ منخفض الكاربون عن طريق حجب مواقع التآكل وبالتالي تقليل فقدان الوزن ومعدل التآكل وبالتالي زيادة كفاءة التثبيط ، فمن الواضح ان معدل التآكل انخفض مع زيادة تركيز المثبط في جميع درجات الحرارة المستخدمة ويتم التعبير عن تأثير درجة الحرارة على معدل التآكل لتراكيز المثبط المختلفة في الاشكال (3.7) ، (3.8) ، (3.9) ، (3.10) ، (3.11) وتظهر هذه الاشكال ان معدل التآكل يزداد مع زيادة درجة الحرارة في جميع تراكيز المثبط ، فعند تراكيز 2 ml/L لمستخلص اوراق القنيبرة الحادة ولمستخلص اوراق اللزيق السلعي و 0.5 ml/L لمحلول يوديد البوتاسيوم و 1.25 ml/L لمزيج (مستخلص (1ml) + يوديد البوتاسيوم (0.25ml)) معدل التآكل يزداد بشكل ملحوظ عندما تزداد درجة الحرارة من($30 - 60°C$) اما تأثير تراكيز المثبطات 4 ml/L لمستخلص اوراق القنيبرة الحادة ولمستخلص اوراق اللزيق السلعي و 1ml/L لمحلول يوديد البوتاسيوم و 2.5 ml/L لمزيج (مستخلص (2ml) + يوديد البوتاسيوم (0.5ml)) يكون اقل من تراكيز ml/L (2 , 0.5 ,1.25) بينما عند تراكيز ml/L (6 , 8 ,10) لمستخلص اوراق القنيبرة الحادة ولمستخلص اوراق اللزيق السلعي و ml/L (1.5 , 2 ,2.5) لمحلول يوديد البوتاسيوم و ml/L (3.75 , 5 ,6.25) لمزيج (مستخلص (3 ,4 ,5 ml) + يوديد البوتاسيوم (0.75 ,1, 1.25ml)) فأن درجة الحرارة تزيد من معدل التآكل قليلاً ، قيم كفاءة التثبيط تزداد مع زيادة تركيز المثبط ، الاشكال (3.12) ، (3.13) ، (3.14) ، (3.15) ، (3.16) تبين الاختلاف في كفاءة التثبيط مع تركيز المثبط ، حيث يتغير من 79.62 الى 94.3% عند ($2 - 10\ ml/L$) تركيز مستخلص اوراق القنيبرة الحادة(CDL) في $HCl\ 1M$ ومن 70.39 الى 94.82% عند($2 - 10\ ml/L$) تركيز مستخلص اوراق اللزيق السلعي(XSL) في $HCl\ 1M$ ومن 62.6 الى 94.15 % عند ($0.5 - 2.5\ ml/L$) تركيز محلول يوديد البوتاسيوم(KI) في$HCl\ 1M$ ومن 76.74 الى 95.5% عند ($(1 + 0.25)ml/L - (5 + 1.25)ml/L$) تركيز مزيج (مستخلص $KI + CDL$) في $HCl\ 1M$ ومن 72.22 الى 97.02% عند ($(1 + 0.25)ml/L - (5 + 1.25)ml/L$)

تركيز مزيج (مستخلص $XSL+KI$) في $HCl\ 1M$ ، عند زيادة درجة الحرارة من $(30-60°C)$ [84].

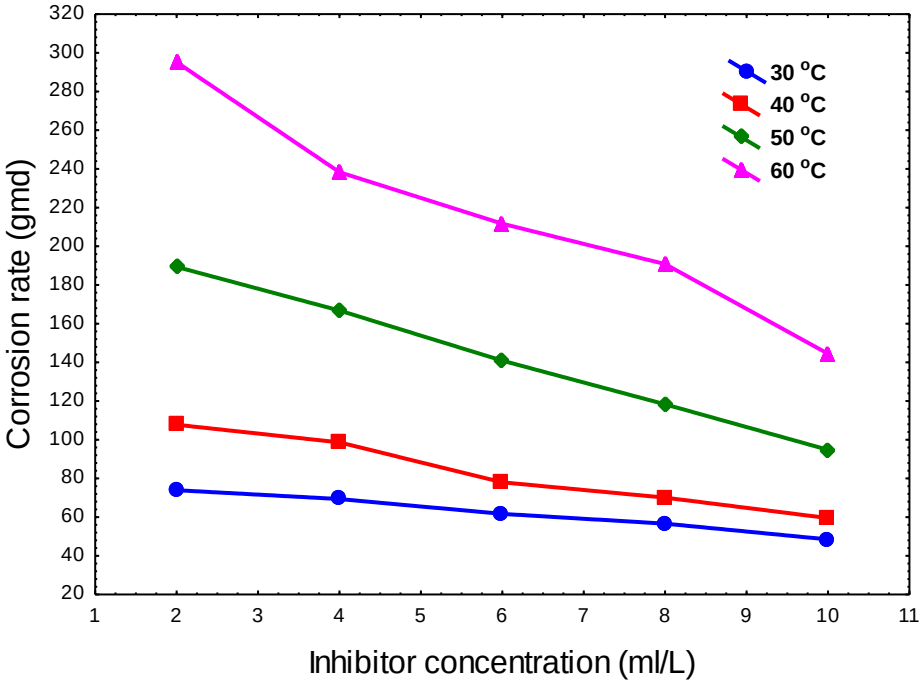
لوحظ انخفاض قيم معدلات التآكل في وجود خليط (المثبط $+\ KI$)، ويمكن ان تعزى الزيادة في كفاءة تثبيط المثبط في وجود KI لدور الانيون (I^-) ، وبسبب وجود التأثير المشترك (synergistic effect) مع اقصى كفاءة تثبيط 95.5%من مزيج (مستخلص $CDL+KI$) و 97.02% من مزيج(مستخلص $XSL+KI$) في نسبة خلط $(4:1)\ 0.25ml$ لأيون اليوديد الى $1\ ml$ للمثبط [86,85] .

ويعتقد ان الانيون قادر على تحسين امتزاز الكاتيونات العضوية في المحلول من خلال تشكيل جسور وسطية بين سطح المعدن والنهاية الايجابية للمثبط العضوي ، تثبيط التآكل المشترك هذا نتيجة لزيادة التغطية السطحية الناجمة عن تفاعلات زوج الايون بين الكاتيونات العضوية والانيونات[87] .

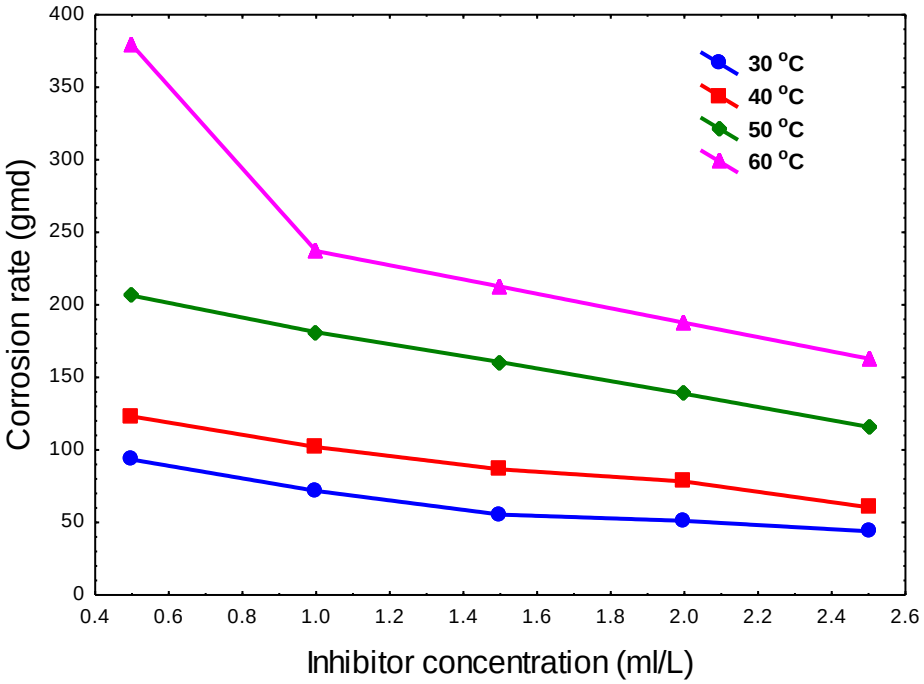
الاشكال (3.17) ، (3.18) ، (3.19) ، (3.20) ، (3.21) تظهر تأثير درجة الحرارة على كفاءة التثبيط .



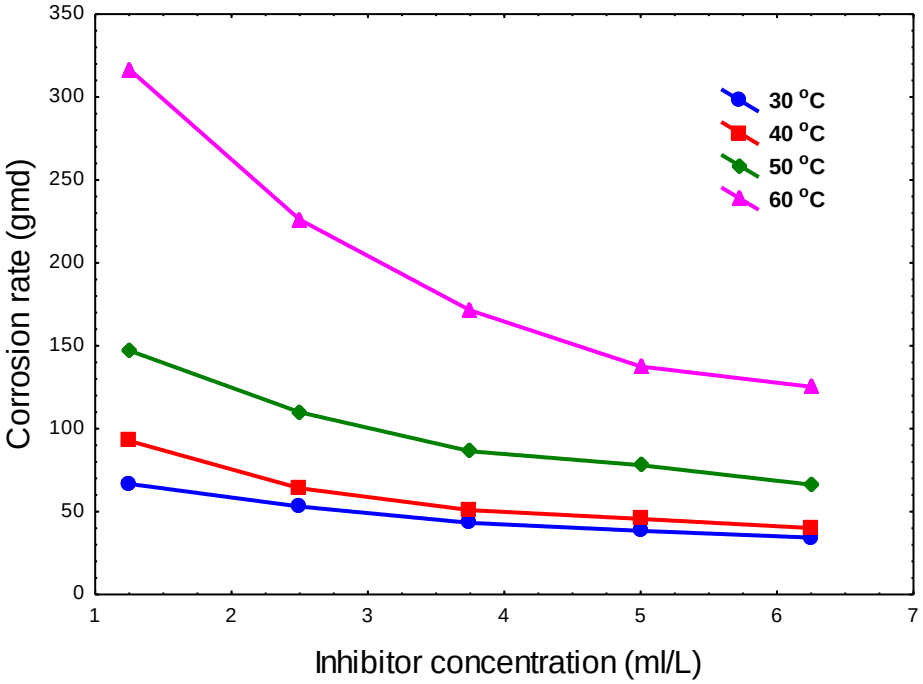
شكل (3.2) تأثير تركيز المثبط (مستخلصCDL) على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون المغمور في $HCl\ (1M)$.



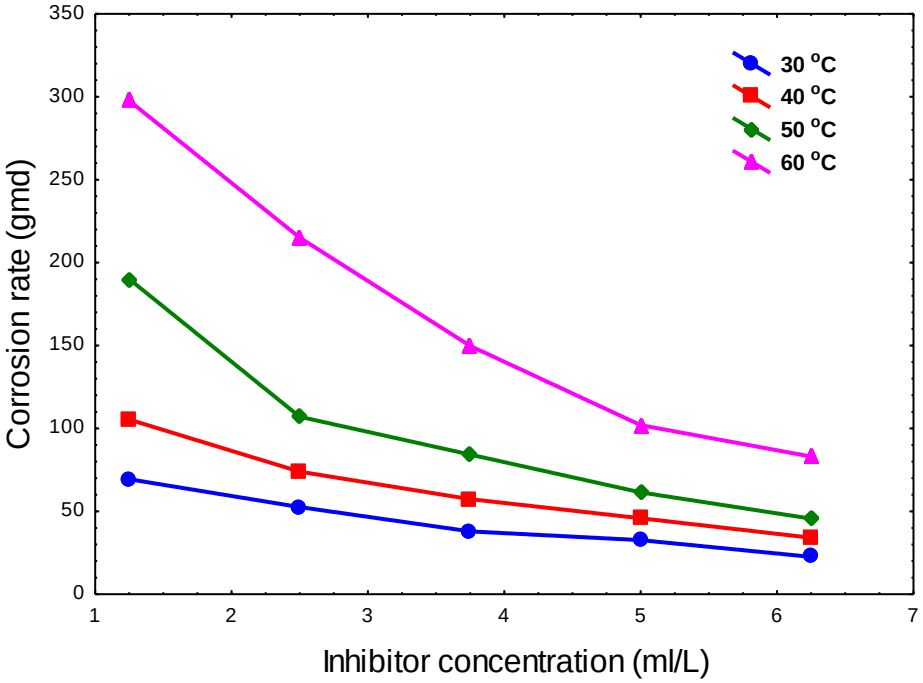
شكل (3.3) تأثير تركيز المثبط (مستخلص XSL) على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون المغمور في HCl $(1M)$.



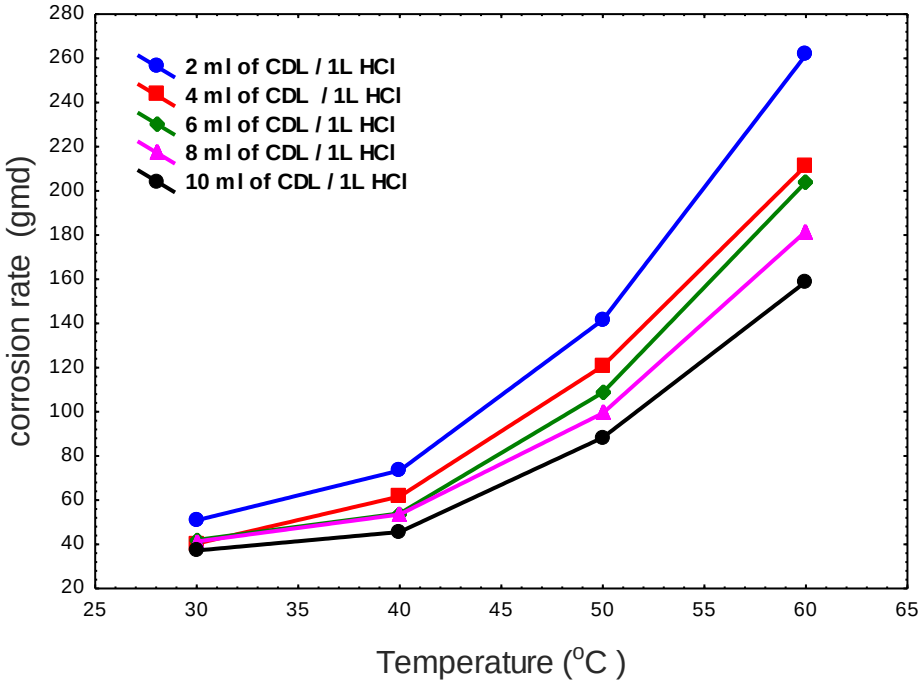
شكل (3.4) تأثير تركيز المثبط (محلولKI) على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون المغمور في HCl $(1M)$.



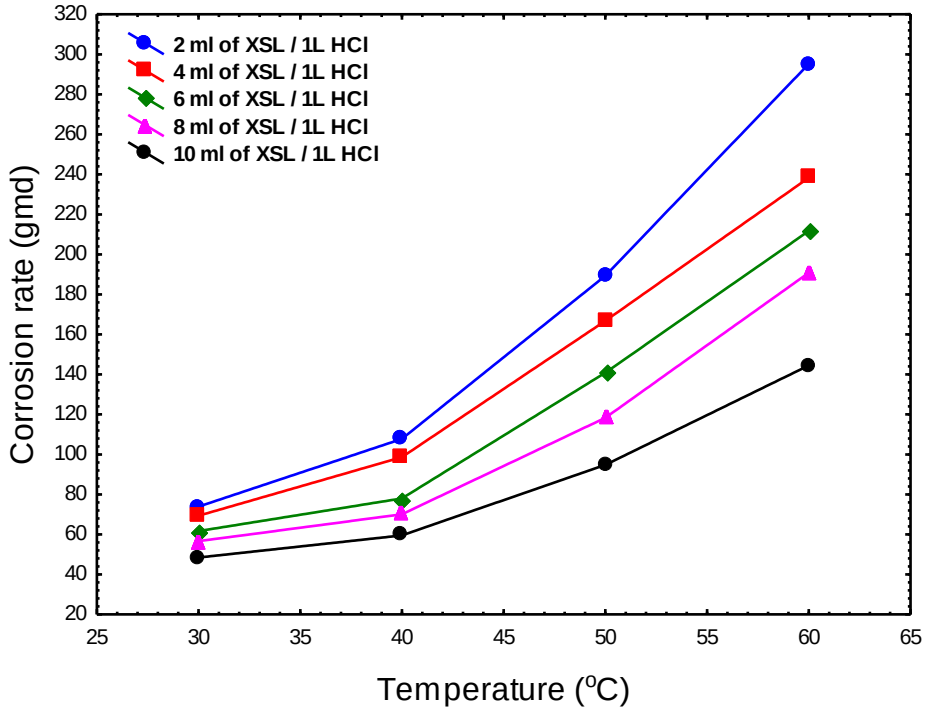
شكل (3.5) تأثير تركيز المثبط مزيج(مستخلص $KI + CDL$)على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون المغمور في $HCl\ (1M)$.



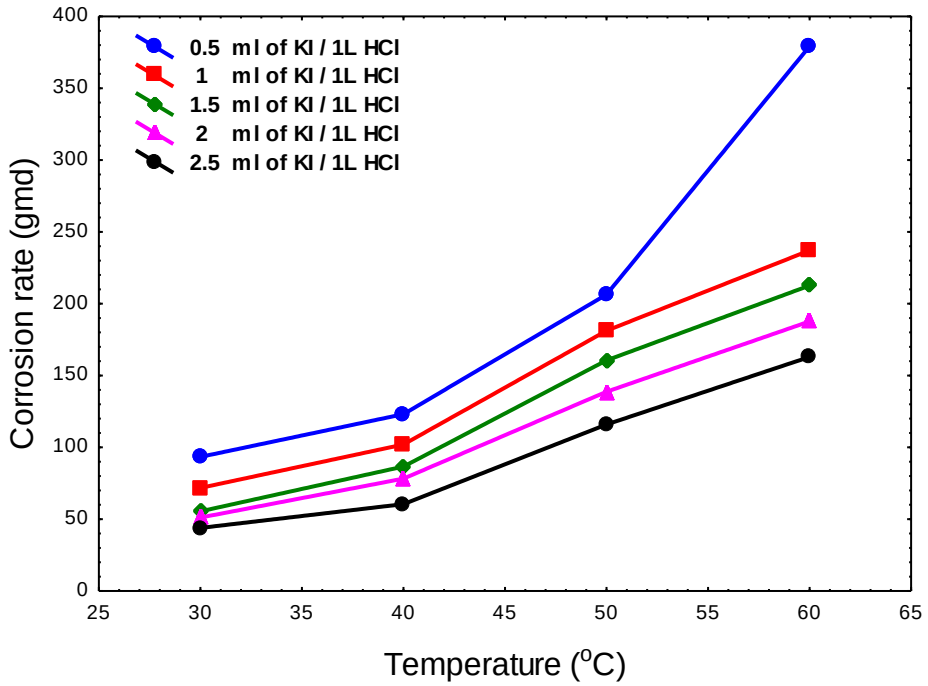
شكل (3.6) تأثير تركيز المثبط مزيج (مستخلص$KI + XSL$) على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون المغمور في $HCl\ (1M)$.



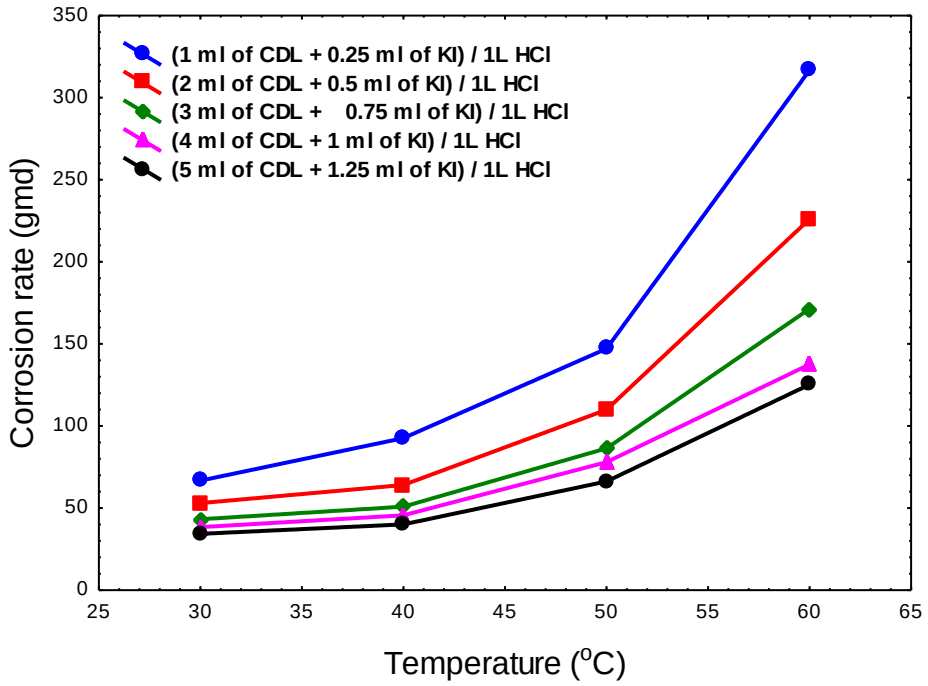
شكل (3.7) تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $(1M)$ HCl عند تراكيز مثبط مختلفة من (مستخلص CDL) .



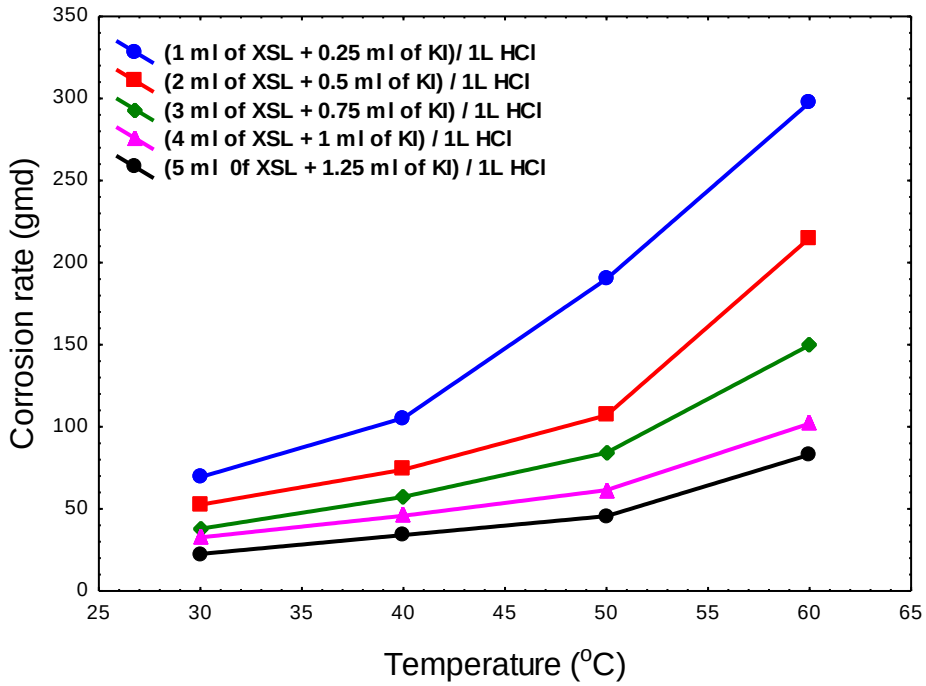
شكل (3.8) تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في$(1M)$ HCl عند تراكيز مثبط مختلفة من (مستخلص XSL) .



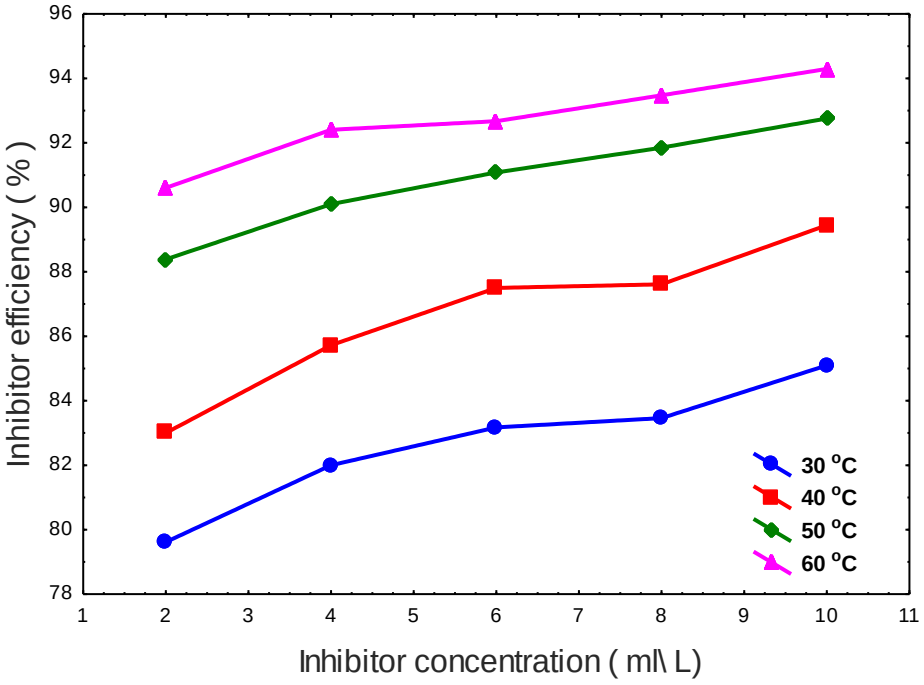
شكل (3.9) تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $(1M)\ HCl$ عند تراكيز مثبط مختلفة من محلول (KI) .



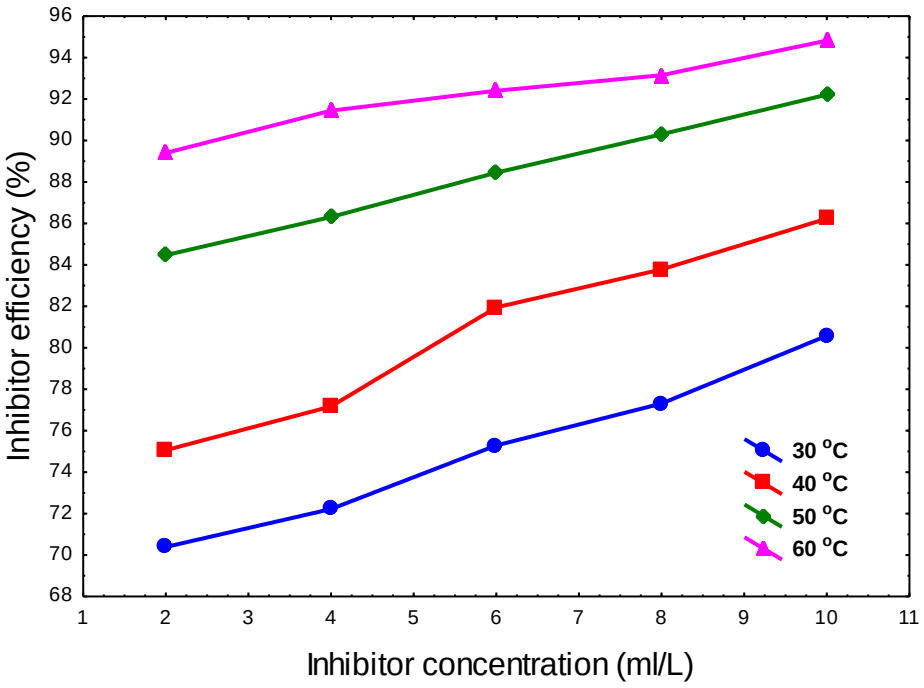
شكل (3.10) تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $(1M)\ HCl$ عند تراكيز مثبط مختلفة من مزيج (مستخلص$KI + CDL$) .



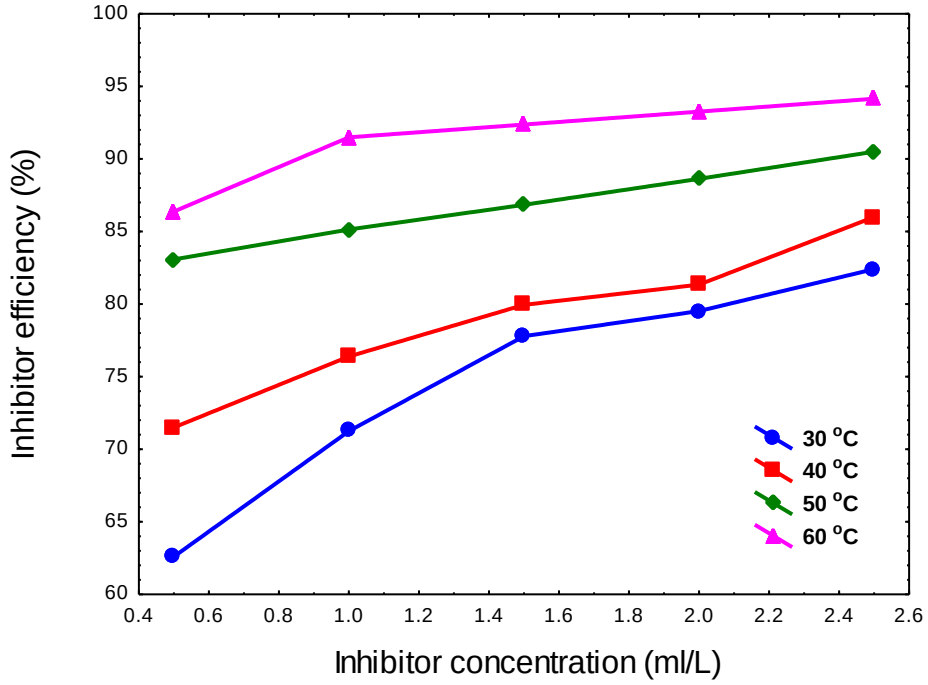
شكل (3.11) تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$ عند تراكيز مثبط مختلفة من مزيج (مستخلص$KI + XSL$) .



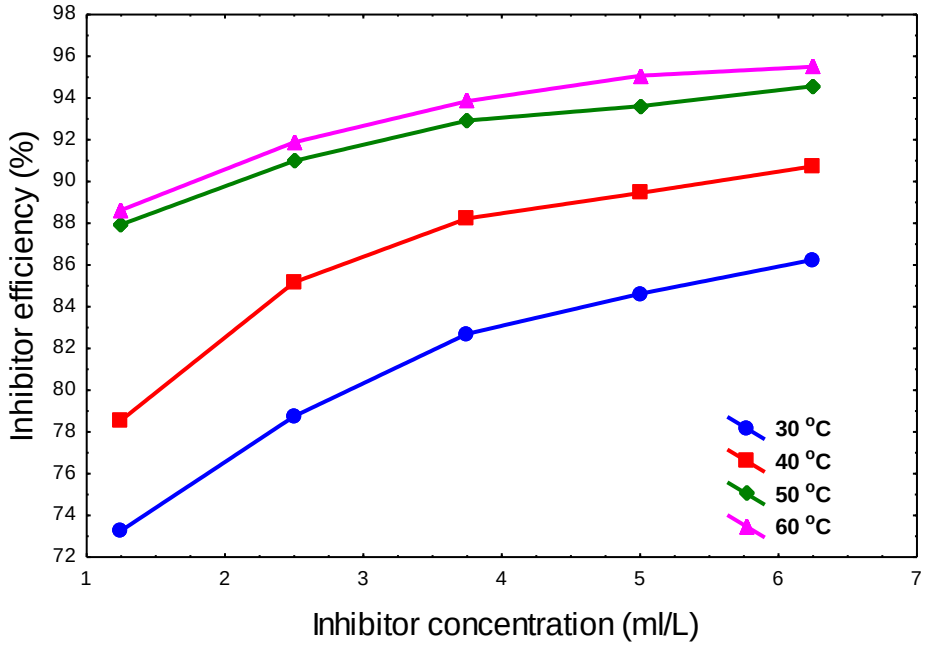
شكل (3.12) تأثير تركيز مستخلص (CDL) على كفاءة تثبيط تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في$HCl(1M)$.



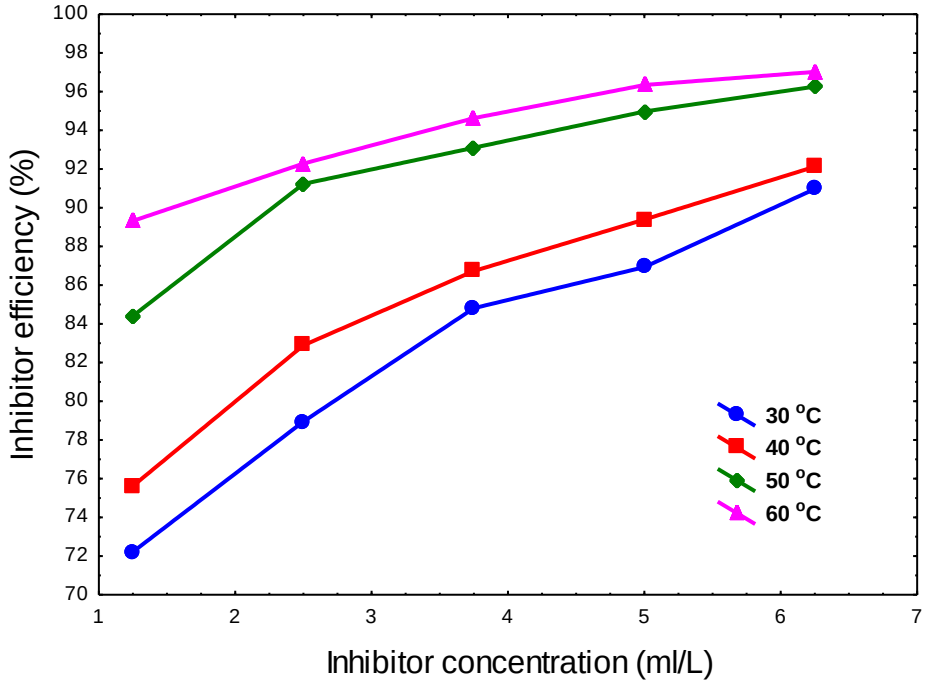
شكل (3.13) تأثير تركيز مستخلص (XSL) على كفاءة تثبيط تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$.



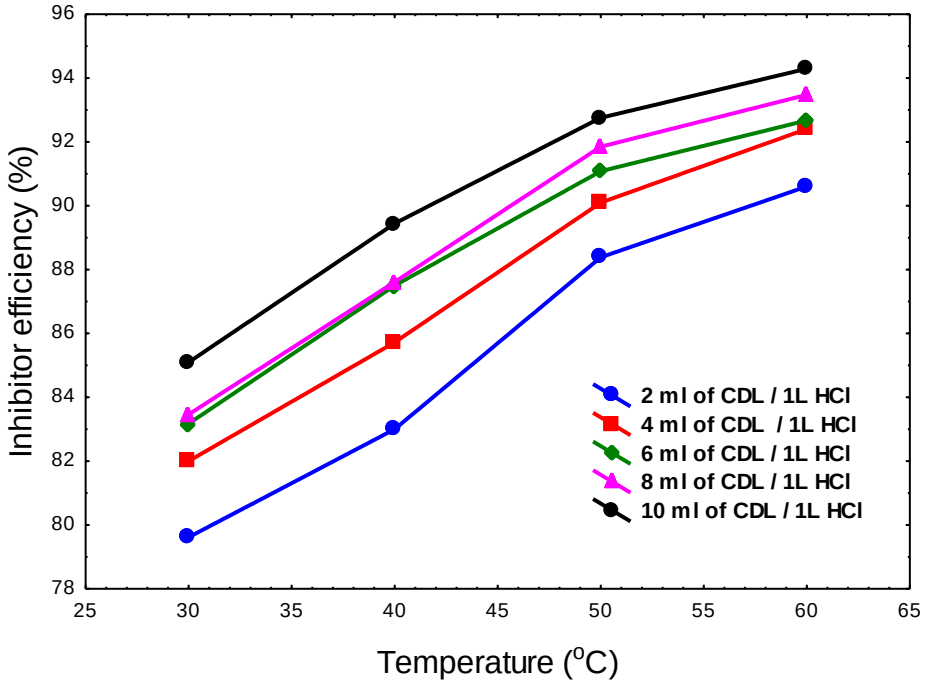
شكل (3.14) تأثير تركيز محلول (KI) على كفاءة تثبيط تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في$HCl\ (1M)$.



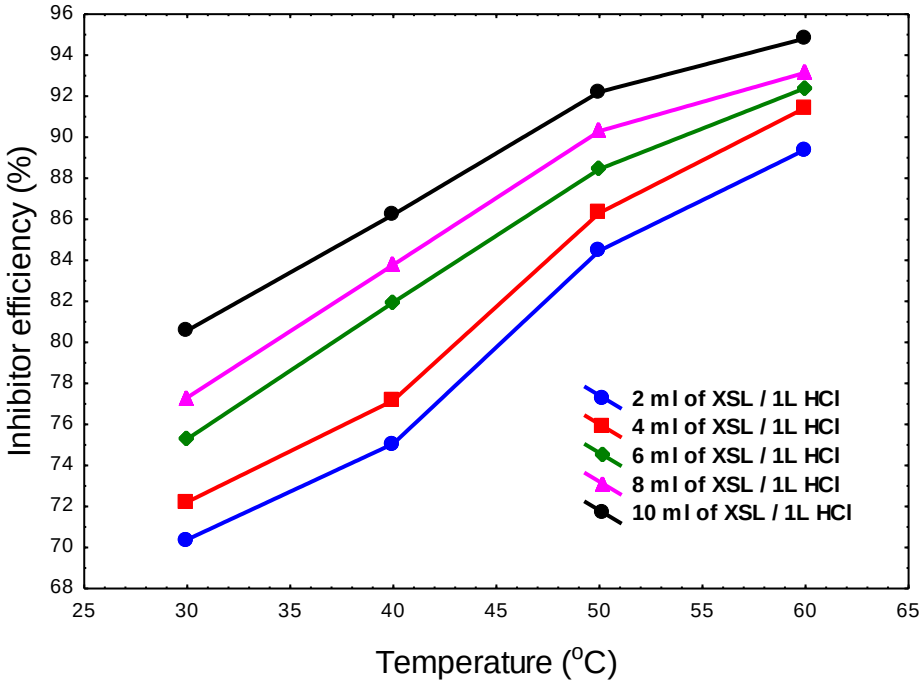
شكل (3.15) تأثير تركيز مزيج (مستخلص $KI + CDL$) على كفاءة تثبيط تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في HCl $(1M)$.



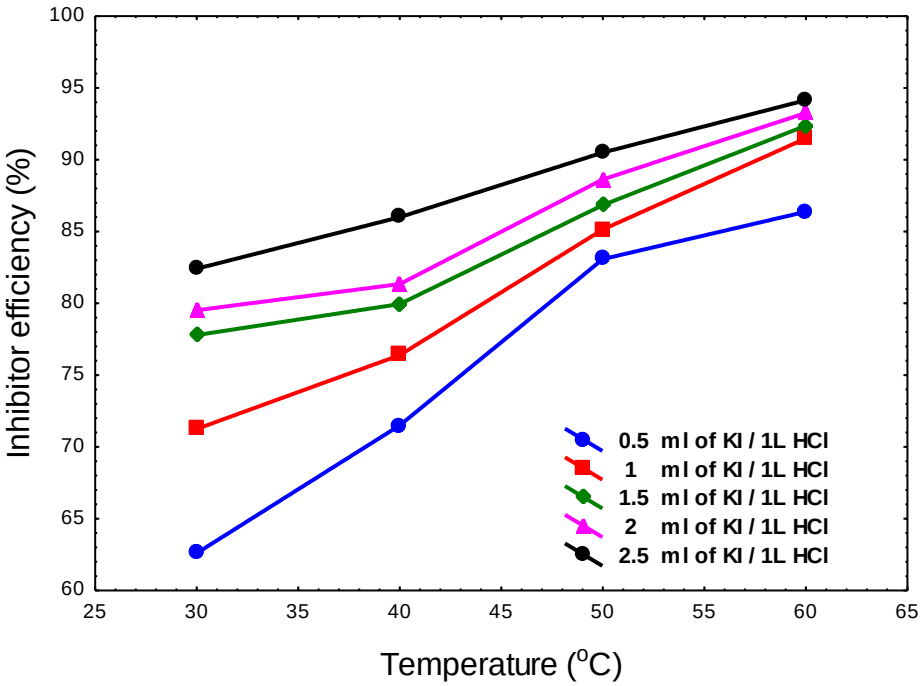
شكل (3.16) تأثير تركيز مزيج (مستخلص $KI + XSL$) على كفاءة تثبيط تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في HCl $(1M)$.



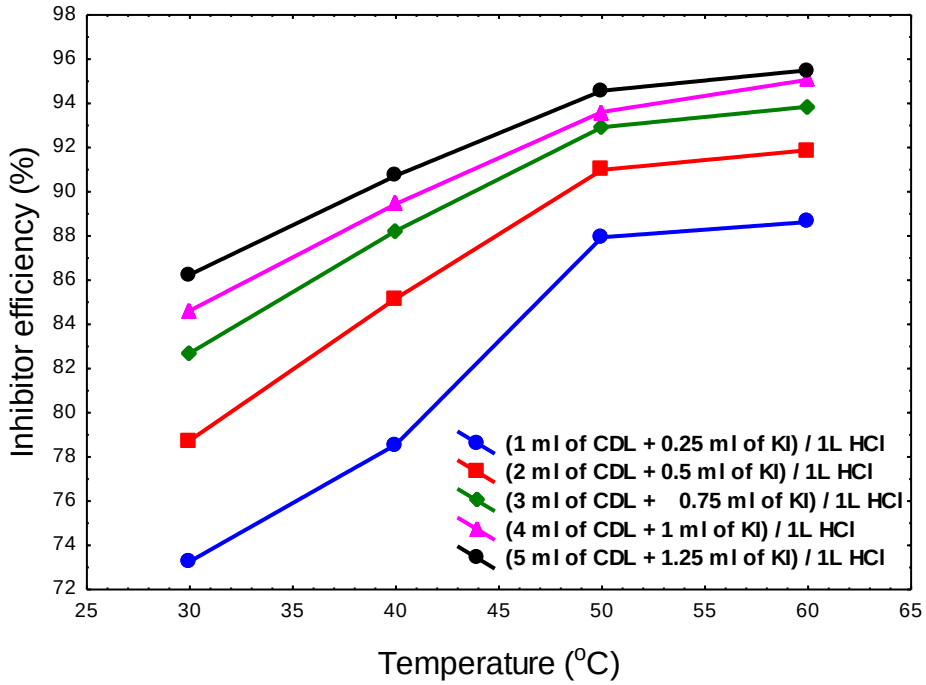
شكل (3.17) تأثير درجة الحرارة على كفاءة تثبيط مستخلص (CDL) لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $(1M)$ HCl .



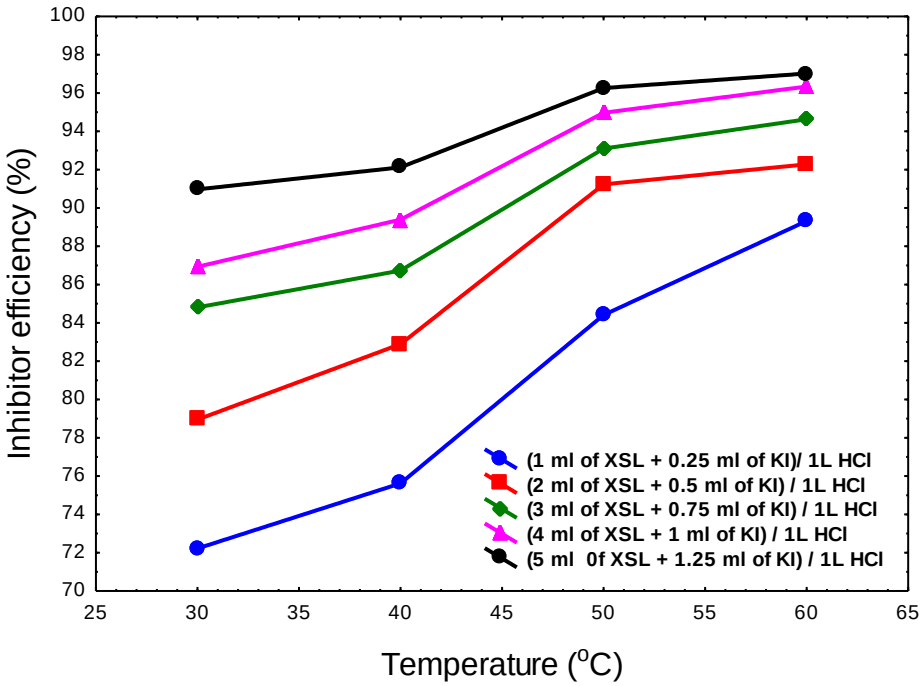
شكل (3.18) تأثير درجة الحرارة على كفاءة تثبيط مستخلص(XSL) لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $(1M)$ HCl .



شكل (3.19) تأثير درجة الحرارة على كفاءة تثبيط محلول(KI) لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في($1M$) HCl .



شكل (3.20) تأثير درجة الحرارة على كفاءة تثبيط مزيج (مستخلص $KI + CDL$) لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في ($1M$) HCl .



شكل (3.21) تأثير درجة الحرارة على كفاءة تثبيط مزيج (مستخلص $KI + XSL$) لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$.

3.3. فعالية المثبطات ودراسات الامتزاز

Inhibitor Performance and Adsorption Studies

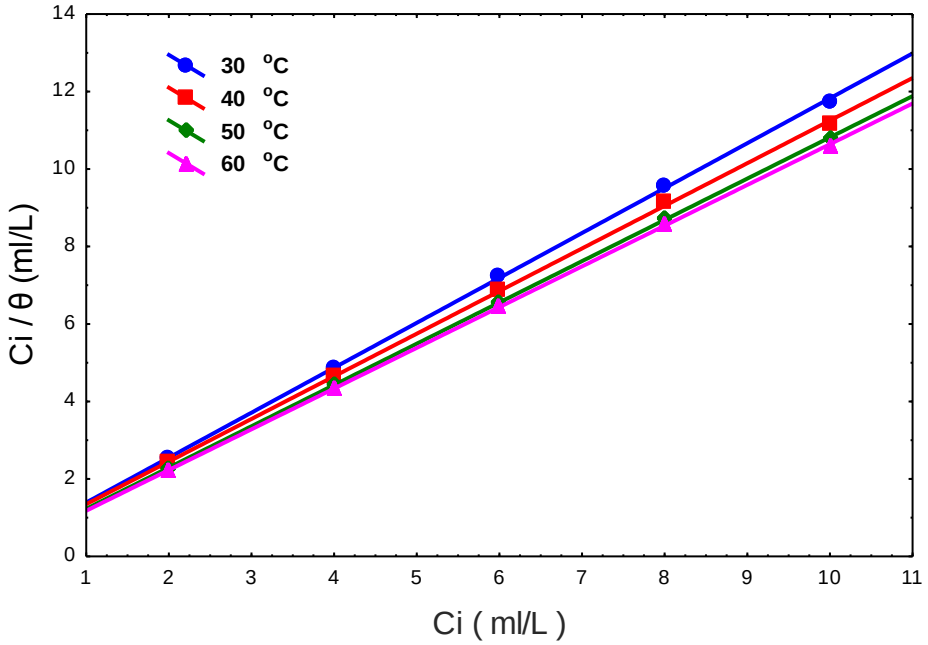
تبين ان زيادة تركيز المثبط من $2ml/L$ لمستخلص اوراق القنيبرة الحادة ولمستخلص اوراق اللزيق السلعي و $0.5ml/L$ لمحلول يوديد البوتاسيوم و$1.25ml/L$ لمزيج (مستخلص $(1ml)$ + يوديد البوتاسيوم $(0.25ml)$) الى $10ml/L$ لمستخلص اوراق القنيبرة الحادة ولمستخلص اوراق اللزيق السلعي و $2.5ml/L$ لمحلول يوديد البوتاسيوم و$6.25ml/L$ لمزيج (مستخلص $(5ml)$ + يوديد البوتاسيوم $(1.25ml)$) يؤدي الى انخفاض في معدل التآكل الى قيم منخفضة جداً، الاشكال (3.2) ،(3.3)، (3.4)، (3.5)، (3.6) تظهر هذا الانخفاض بوضوح ، يتضح من هذه الاشكال ان معدل التآكل يقترب من قيمته الدنيا عندما يكون تركيز المثبط $10ml/L$ و$2.5ml/L$ و $6.25ml/L$ وهذا يعود الى ان تركيز المثبط $ml/L(6.25, 2.5, 10)$ يكفي لتغطية سطح المعدن وخاصة في مدى درجة حرارة من$(30 - 60℃)$ بينما يكون تأثير تركيز المثبط $8ml/L$ لمستخلص اوراق القنيبرة الحادة ولمستخلص اوراق اللزيق السلعي و $2ml/L$ لمحلول يوديد البوتاسيوم و$5ml/L$ لمزيج (مستخلص $(4ml)$ + يوديد البوتاسيوم $(1ml)$) اقل من تركيز المثبط $ml/L(6.25, 2.5, 10)$ اما عند تركيز المثبط $(2, 4, 6\ ml/L)$ لمستخلص اوراق القنيبرة الحادة ولمستخلص اوراق اللزيق السلعي و$(0.5, 1, 1.5\ ml/L)$ لمحلول يوديد البوتاسيوم و$(1.25, 2.5, 3.75\ ml/L)$ لمزيج (مستخلص $(1, 2, 3ml)$ + يوديد البوتاسيوم $(0.25, 0.5, 0.75ml)$) وهو مبين في الاشكال (3.3) ،(3.4)، (3.5)، (3.6) والجداول (3.1) ،(3.2)، (3.3)، (3.4)، (3.5) فان الانخفاض في معدل التآكل صغير وينخفض مع زيادة درجة الحرارة .

بيانات التغطية السطحية (θ) تؤدي دوراً هاماً في تقييم خصائص المثبطات وهي مفيدة جداً اثناء مناقشة خصائص الامتزاز ،عند اضافة جزيئات المثبط تمتز على سطح المعدن والتفاعل بينهما يمكن وصفه من قبل أيزوثرم الامتزاز، يتم حساب التغطية السطحية للمثبطات عند تركيز معين باستخدام المعادلة رقم (1.1)، يمكن استخدام بيانات معدل التآكل لتحليل آلية الامتزاز، أيزوثرم لانكماير(Langmuir isotherm) يتم حسابها باستخدام المعادلة رقم (1.3)، الاشكال (3.22) ،(3.23)، (3.24)، (3.25)، (3.26) توضح رسم $\frac{C_i}{\theta}$ مقابل C_i للمثبطات مستخلص CDL وXSL ومحلول KI ومزيج($CDL + KI$) و $(XSL + KI)$ في$HCl\ 1M$ عند $(30,40,50,60℃)$ وفقاً للمعادلة (1.3) البيانات تعطي خطوط مستقيمة تشير الى انه يتم امتزاز

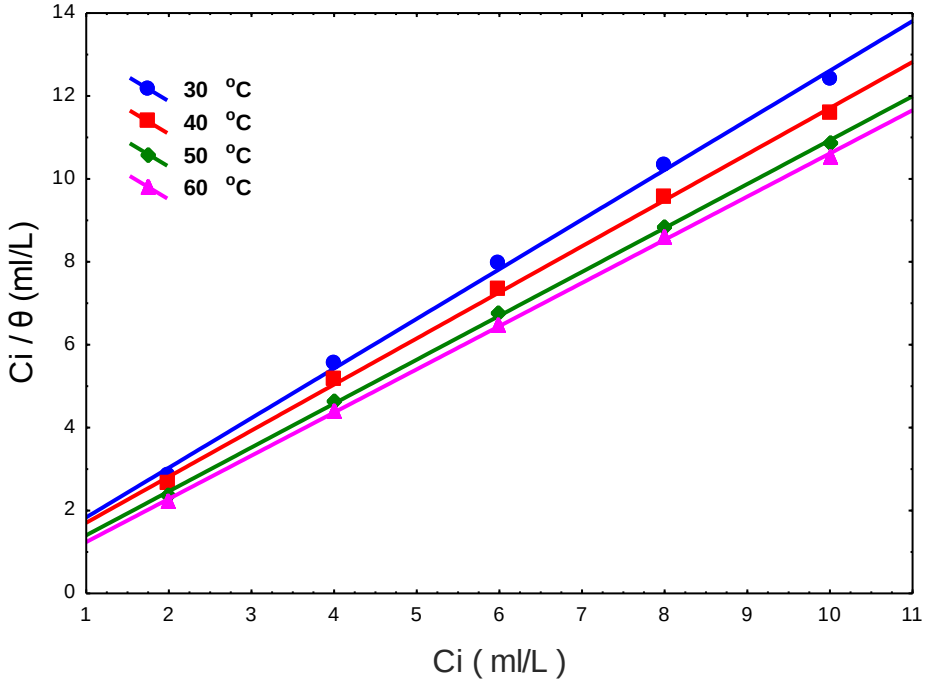
المثبطات وفقاً لأيزوثرم امتزاز لانكماير، هذه الخطوط المستقيمة التي تم الحصول عليها تكشف ان العملية الرئيسية للتثبيط هي الامتزاز ، ويمكن ايضاً ان يفسر الزيادة في كفاءة تثبيط مع زيادة تركيز المستخلص هو مؤشر على زيادة عدد جزيئات المستخلص التي تمتز على سطح الفولاذ منخفض الكاربون وتحجب المواقع النشطة من الهجمات الحامضية المباشرة وحماية المعادن من التآكل [88] . من تقاطع الخط المستقيم على المحور $\frac{C_i}{\theta}$ قيم ثابت التوازن للامتزاز K_{ads} يمكن تقييمها والتي يمكن ان تعوض في المعادلة رقم (1.4) لحساب الطاقة الحرة للامتزاز ΔG°_{ads} ، الجداول (3.6) ،(3.7) ،(3.8) ،(3.9) ،(3.10) تظهر قيم K_{ads} وΔG°_{ads} ، وقد لوحظ سلوك ثابت التوازن للامتزازK_{ads} يشير الى انه يزداد مع زيادة درجة الحرارة[89] .

تشير القيم السالبة من ΔG°_{ads} الى ان المثبطات يتم امتزازها تلقائياً على سطح المعدن ، وان اتجاه التغير لقيم ΔG°_{ads} يرتبط بكفاءة التثبيط ، قيم ΔG°_{ads} تزداد مع زيادة درجة الحرارة ، عموماً، قيم ΔG°_{ads} حوالي $-20\ KJmol^{-1}$او اقل يشير الى التفاعل الكهربائي الساكن بين السطح المعدني المشحون والجزيئات العضوية (الامتزاز الفيزيائي Physisorption)، وقيم الطاقة الحرة القياسية للامتزاز حوالي $-40\ KJmol^{-1}$ او اكثر تشير الى مشاركة او نقل الشحنة من جزيئات المثبط الى السطح المعدني لتشكيل نوع من الرابطة التناسقية (الامتزاز الكيميائي Chemisorption)، في هذه الدراسة قيم ΔG°_{ads} التي تم الحصول عليها للمثبطات المدروسة تكون بين$KJmol^{-1}$ (-21.0821) و $KJmol^{-1}$ (-24.8377) في الجدول (3.6)، وبين (-18.5361) و $KJmol^{-1}$ (-23.6039) في الجدول(3.7)، وبين (-20.7814) و $KJmol^{-1}$ (-27.017) في الجدول (3.8) ، وبين (-19.9088) و $KJmol^{-1}$ (-24.486) في الجدول (3.9) ، وبين (-19.0062) و $KJmol^{-1}$ (-24.0156) في الجدول (3.10) ، وهي اقل من$-40\ KJmol^{-1}$ ولكنها اعلى من $-20\ KJmol^{-1}$ ، وهذا يدل على ان الامتزاز ليس فيزيائي ولا كيميائي ولكن من النوع مركب مختلط ، امتزاز جزيئات المثبط على سطح الفولاذ منخفض الكاربون في هذه الدراسة ينطوي على كل من الامتزاز الفيزيائي والكيميائي (الامتزاز الشامل Comprehensive adsorption) ، ولكن الامتزاز الكيميائي هو النمط السائد من الامتزاز، ويدعم هذا الافتراض البيانات التي تم الحصول عليها من الاعتماد على درجة الحرارة لعملية التثبيط ، ذكرت في الجداول (3.1) ،(3.2) ، (3.3) ،(3.4) ،(3.5) والتي تظهر ان كفاءة التثبيط المدروسة للمستخلصات تزداد مع زيادة درجة الحرارة ، وبالتالي نستنتج ان امتزاز المثبطات المدروسة على سطح الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ 1M$

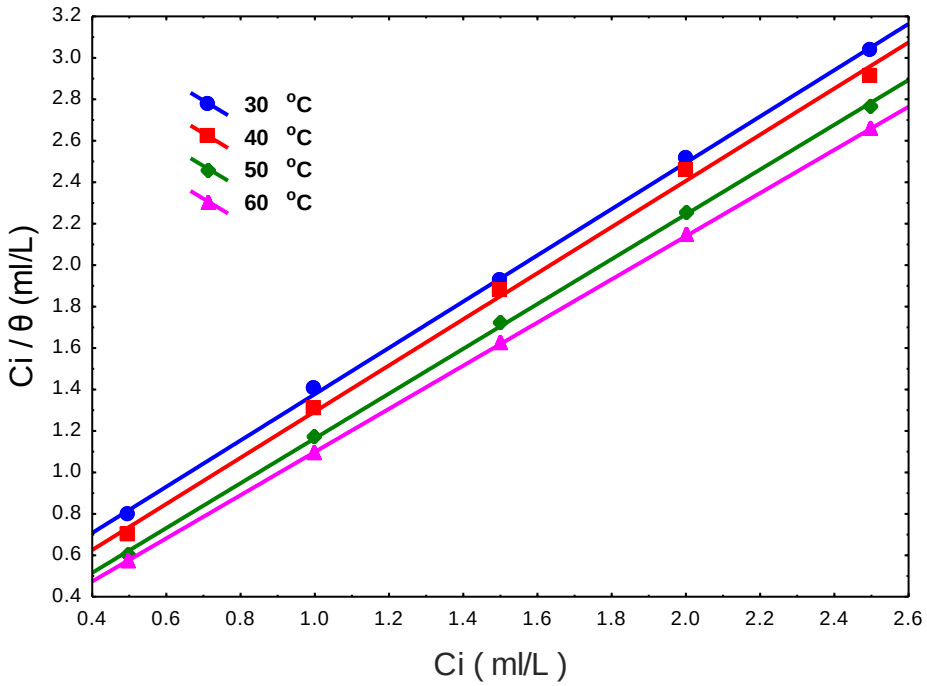
مركب في الطبيعة وكيميائي في الغالب ،علاوة على ذلك ، تظهر قيم ΔG°_{ads} المحسوبة مشاركة ونقل الشحنة من جزيئات المثبط الى السطح المعدني لتشكيل نوع من الرابطة التناسقية [90] .



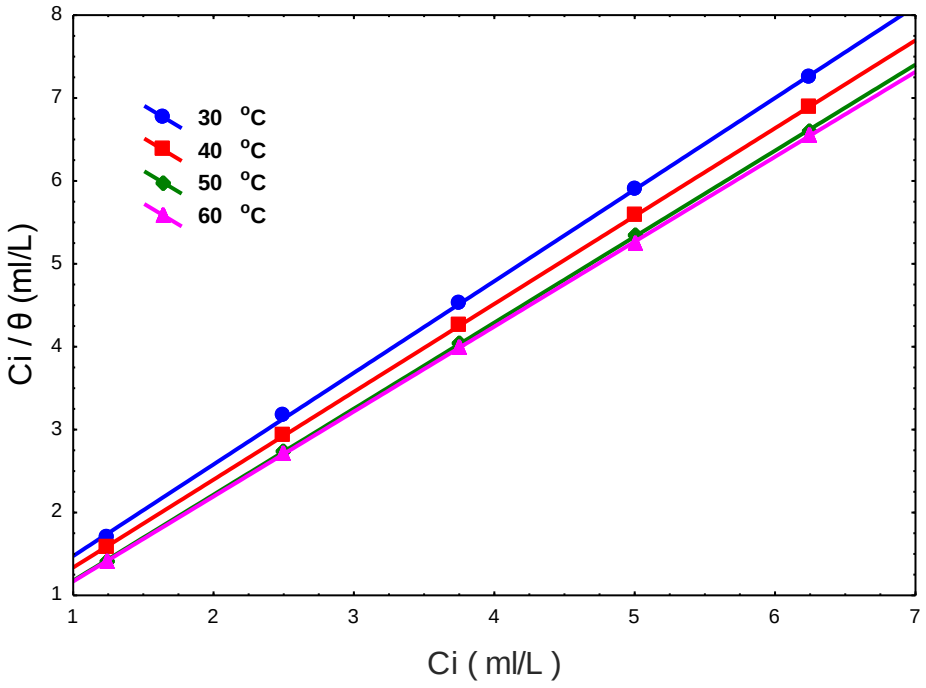
شكل (3.22) أيزوثرم امتزاز لانكماير لمستخلص (CDL) على الفولاذ منخفض الكاربون في HCl ($1M$) .



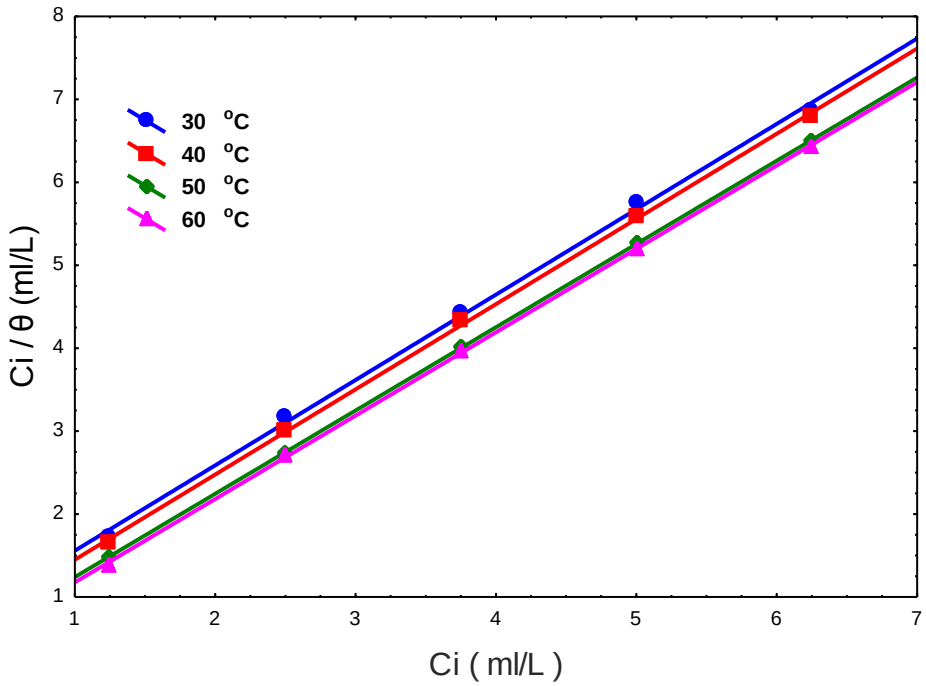
شكل (3.23) أيزوثرم امتزاز لانكماير لمستخلص (XSL) على الفولاذ منخفض الكاربون في HCl ($1M$) .



شكل (3.24) أيزوثرم امتزاز لانكماير لمحلول (KI) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$.



شكل (3.25) أيزوثرم امتزاز لانكماير لمزيج (مستخلص $KI + CDL$) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$.



شكل (3.26)) أيزوثرم امتزاز لانكماير لمزيج (مستخلص $KI + XSL$) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$.

جدول (3.6) ثابت التوازن (K_{ads}) ، الطاقة الحرة القياسية للامتزاز (ΔG°_{ads}) ، معامل الارتباط (R^2) لأيزوثرم امتزاز نوع لانكماير للمثبط مستخلص (CDL) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$ عند درجات حرارة مختلفة .

$Temperature(K)$	$K_{ads}(L/ml)$	$\Delta G^{\circ}_{ads}\ kJ/mol$	R^2
303	4.3029	-21.0821	0.9997
313	4.0469	-21.6149	0.9997
323	6.0938	-23.4052	0.9999
333	7.8554	-24.8377	0.9999

جدول (3.7) ثابت التوازن (K_{ads}) ، الطاقة الحرة القياسية للامتزاز (ΔG°_{ads}) ، معامل الارتباط (R^2) لأيزوثرم امتزاز نوع لانكماير للمثبط مستخلص (XSL) على الفولاذ منخفض الكاربون في $(1M)$ HCl عند درجات حرارة مختلفة .

$Temperature(K)$	$K_{ads}(L/ml)$	$\Delta G^{\circ}_{ads}\ kJ/mol$	R^2
303	1.5688	-18.5361	0.9978
313	1.6835	-19.3313	0.9987
323	2.9052	-21.4141	0.9994
333	5.0428	-23.6039	0.9997

جدول (3.8) ثابت التوازن (K_{ads}) ، الطاقة الحرة القياسية للامتزاز (ΔG°_{ads}) ، معامل الارتباط (R^2) لأيزوثرم امتزاز نوع لانكماير للمثبط محلول(KI) على الفولاذ منخفض الكاربون في $(1M)$ HCl عند درجات حرارة مختلفة .

$Temperature(K)$	$K_{ads}(L/ml)$	$\Delta G^{\circ}_{ads}\ kJ/mol$	R^2
303	3.8255	-20.7814	0.9994
313	5.5401	-22.4309	0.9974
323	11.9617	-25.2145	0.9994
333	17.3010	-27.0170	1.0000

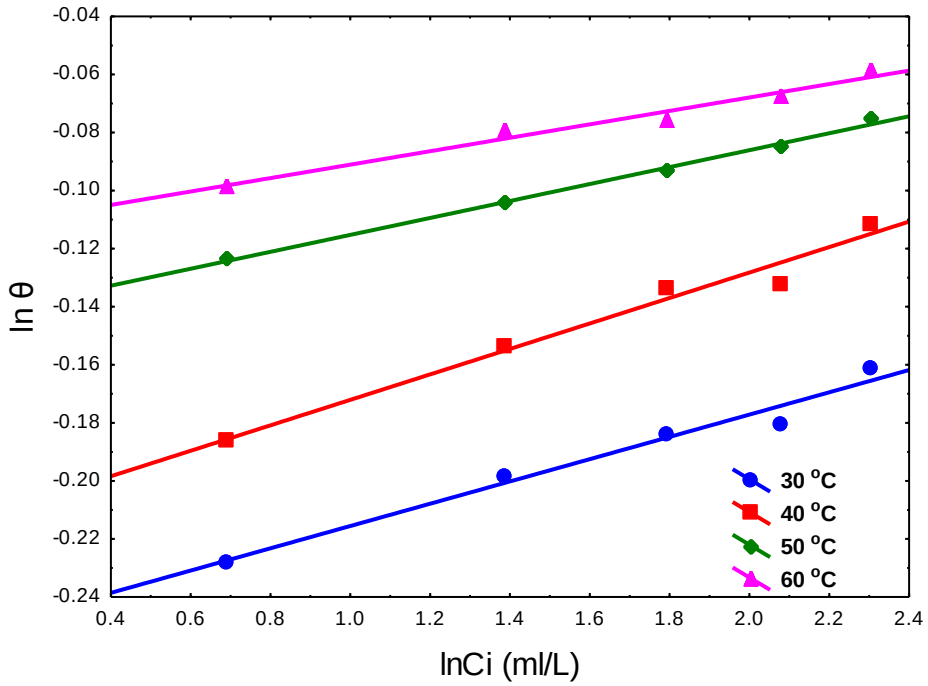
جدول (3.9) ثابت التوازن (K_{ads}) ، الطاقة الحرة القياسية للامتزاز (ΔG°_{ads}) ، معامل الارتباط (R^2) لأيزوثرم امتزاز نوع لانكماير للمثبط مزيج(مستخلص$KI+CDL$) على الفولاذ منخفض الكاربون في $(1M)$ HCl عند درجات حرارة مختلفة .

$Temperature(K)$	$K_{ads}(L/ml)$	$\Delta G^{\circ}_{ads}\ kJ/mol$	R^2
303	2.7056	-19.9088	0.9997
313	3.6205	-21.3239	1.0000
323	7.1225	-23.8224	0.9999
333	6.9348	-24.4860	1.0000

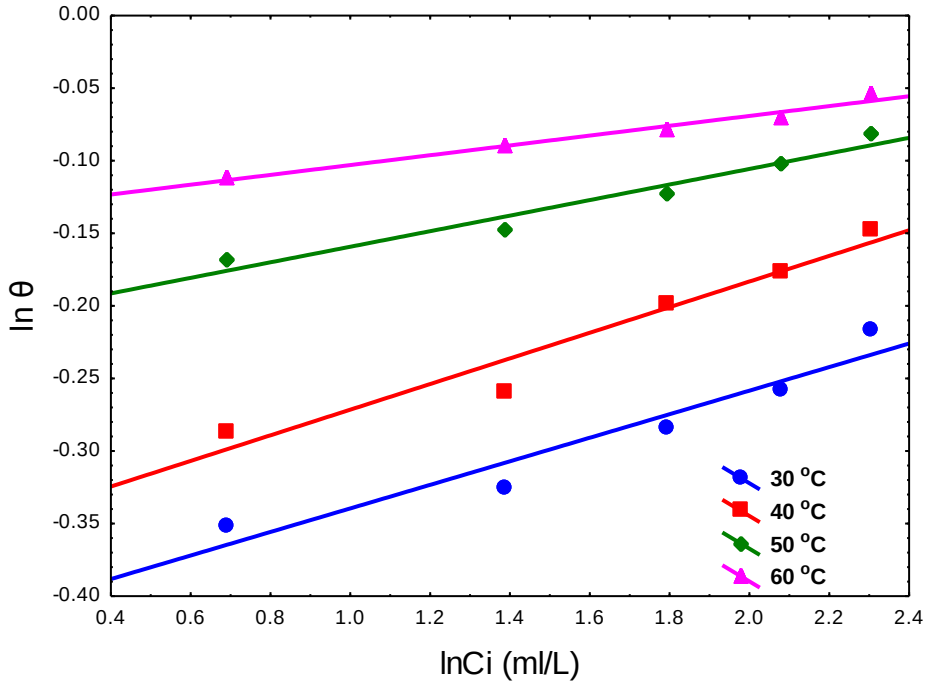
جدول (3.10) ثابت التوازن (K_{ads}) ، الطاقة الحرة القياسية للامتزاز (ΔG°_{ads}) ، معامل الارتباط (R^2) لأيزوثرم امتزاز نوع لانكماير للمثبط مزيج(مستخلص$KI+XSL$) على الفولاذ منخفض الكاربون في ($1M$) HCl عند درجات حرارة مختلفة .

$Temperature(K)$	$K_{ads}(L/ml)$	$\Delta G^{\circ}_{ads}\ kJ/mol$	R^2
303	1.8907	-19.0062	0.9984
313	2.3696	-20.2210	0.9994
323	4.2229	-22.4184	0.9999
333	5.8513	-24.0156	0.9999

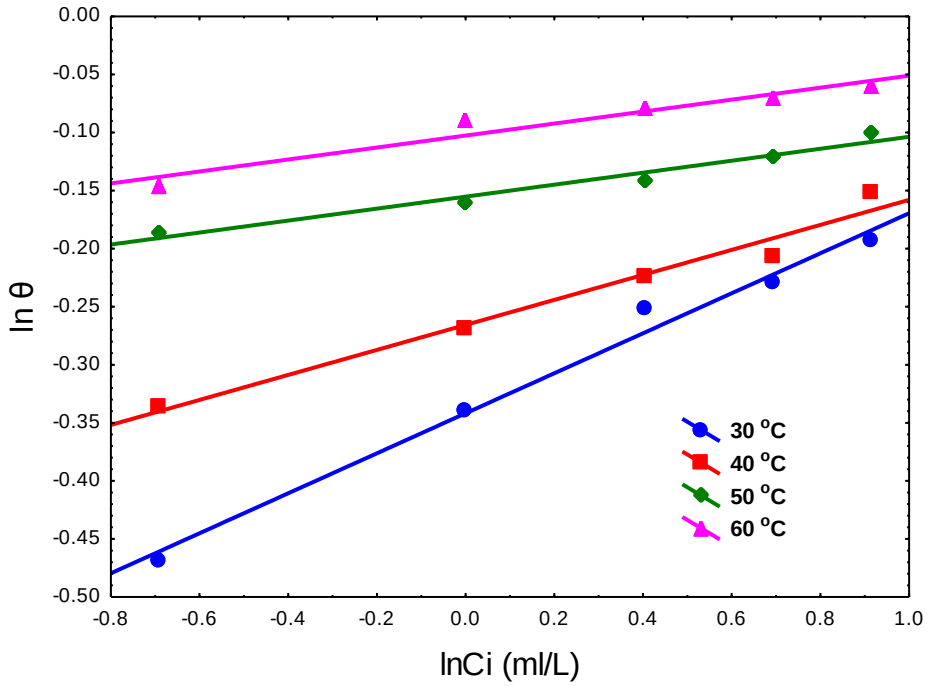
يمكن استخدام بيانات معدل التآكل لتحليل آلية الامتزاز ، أيزوثرم فريندليش (Freundlich isotherm) يتم حسابها باستخدام المعادلة رقم (1.7)، الاشكال (3.27) ،(3.28) ،(3.29) ،(3.30) ،(3.31) توضح المعادلة التي تنتج من رسم $ln\theta$ مقابل lnC_i مع ميل وتقاطع تنتج قيم n`` و K_{ads} على التوالي في الجداول (3.11) ،(3.12) ،(3.13) ،(3.14) ،(3.15) ،يتضح ان أيزوثرم فريندليش لا ينطبق بشكل جيد على هذا النظام لان معامل ارتباط القيم منخفض ولكن أيزوثرم لانكماير ينطبق على أيزوثرم امتزاز النظام لان معامل ارتباط القيم عالي ، وبالتالي فان أيزوثرم امتزاز لانكماير هو الافضل [91].



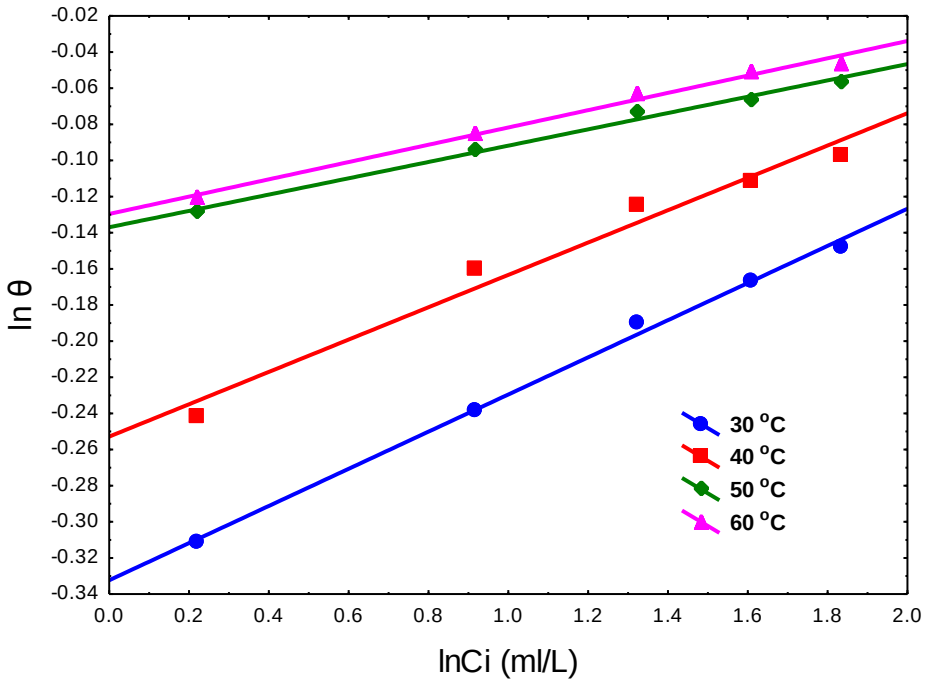
شكل (3.27) أيزوثرم امتزاز فريندليش لمستخلص (CDL) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$.



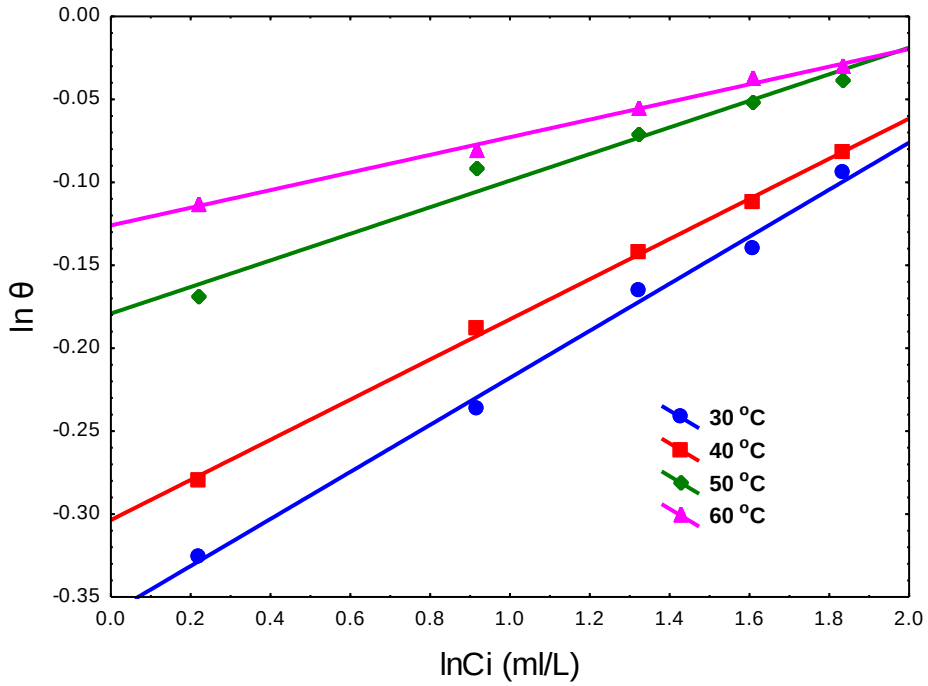
شكل (3.28) أيزوثرم امتزاز فريندليش لمستخلص (XSL) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$.



شكل (3.29) أيزوثرم امتزاز فريندليش لمحلول (KI) على الفولاذ منخفض الكاربون في (HCl $(1M)$.



شكل (3.30) أيزوثرم امتزاز فريندليش لمزيج (مستخلص $KI + CDL$) على الفولاذ منخفض الكاربون في (HCl $(1M)$.



شكل (3.31)) أيزوثرم امتزاز فريندليش لمزيج (مستخلص $KI + XSL$) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$.

جدول (3.11) ثابت التوازن (K_{ads}) ، الميل$(n``)$ ، معامل الارتباط (R^2) لأيزوثرم امتزاز نوع فريندليش للمثبط مستخلص (CDL) على الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ (1M)$ عند درجات حرارة مختلفة .

$Temperature(°C)$	$K_{ads}(L/ml)$	$n``$	R^2
30	1.3708	0.0384	0.9721
40	1.5329	0.0439	0.9735
50	1.9351	0.0292	0.9942
60	2.1698	0.0231	0.9686

جدول (3.12) ثابت التوازن (K_{ads}) ،الميل $(n``)$ ، معامل الارتباط (R^2) لأيزوثرم امتزاز نوع فريندليش للمثبط مستخلص (XSL) على الفولاذ منخفض الكاربون في $(HCl\ 1M)$ عند درجات حرارة مختلفة .

$Temperature(°C)$	$K_{ads}(L/ml)$	$n``$	R^2
30	0.8660	0.0811	0.9221
40	1.0222	0.0883	0.9482
50	1.5474	0.0536	0.9531
60	1.9892	0.0339	0.9671

جدول (3.13) ثابت التوازن (K_{ads}) ،الميل $(n``)$ ، معامل الارتباط (R^2) لأيزوثرم امتزاز نوع فريندليش للمثبط محلول(KI) على الفولاذ منخفض الكاربون في $(HCl\ 1M)$ عند درجات حرارة مختلفة.

$Temperature(°C)$	$K_{ads}(L/ml)$	$n``$	R^2
30	1.0735	0.1723	0.9871
40	1.3257	0.1077	0.9719
50	1.8630	0.0515	0.9603
60	2.2769	0.0516	0.9367

جدول (3.14) ثابت التوازن (K_{ads}) ،الميل $(n``)$ ، معامل الارتباط (R^2) لأيزوثرم امتزاز نوع فريندليش للمثبط مزيج(مستخلصCDL $+KI$) على الفولاذ منخفض الكاربون في HCl $(1M)$ عند درجات حرارة مختلفة .

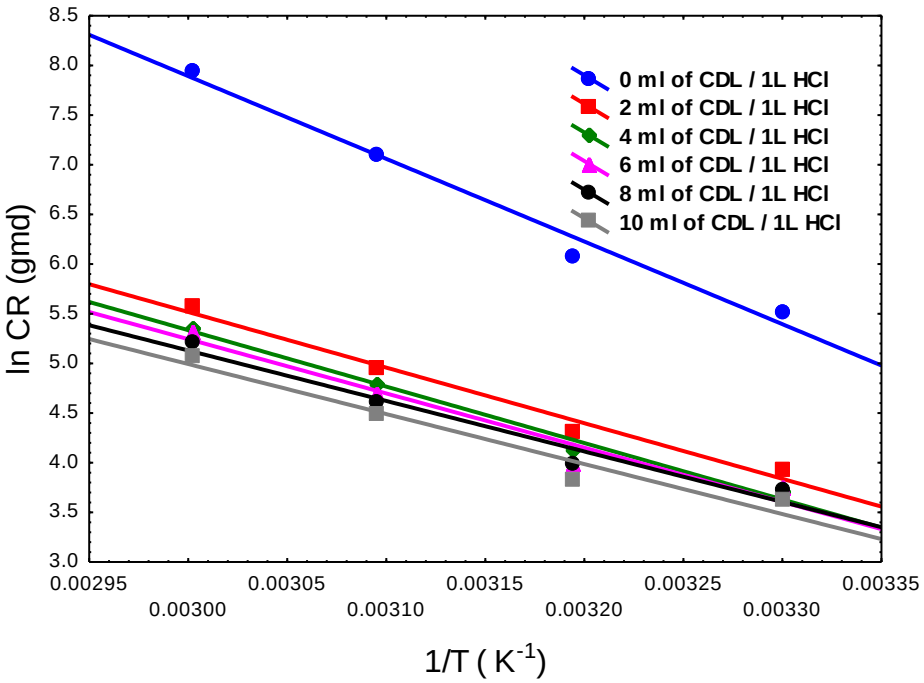
$Temperature(°C)$	$K_{ads}(L/ml)$	$n``$	R^2
30	1.1017	0.1028	0.9964
40	1.3751	0.0895	0.9742
50	1.9877	0.0451	0.9926
60	2.0433	0.0479	0.9909

جدول (3.15) ثابت التوازن (K_{ads}) ،الميل $(n``)$ ، معامل الارتباط (R^2) لأيزوثرم امتزاز نوع فريندليش للمثبط مزيج(مستخلصXSL $+KI$) على الفولاذ منخفض الكاربون في HCl $(1M)$ عند درجات حرارة مختلفة .

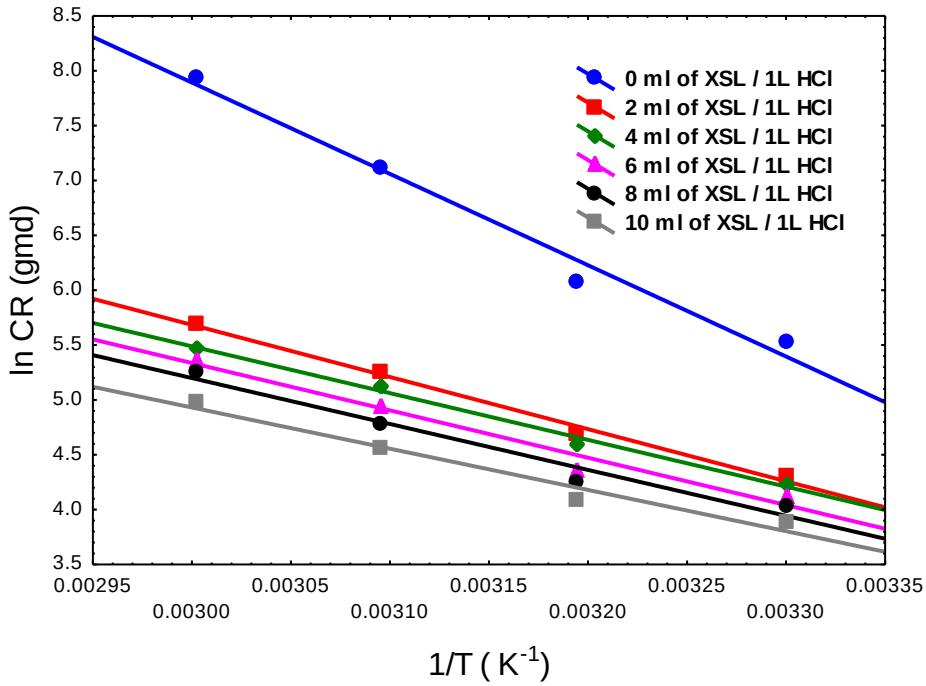
$Temperature(°C)$	$K_{ads}(L/ml)$	$n``$	R^2
30	1.0224	0.1418	0.9937
40	1.1920	0.121	0.9980
50	1.7198	0.0801	0.9718
60	2.0714	0.0532	0.9948

3.4. دراسات الثرموديناميك Thermodynamic Studies

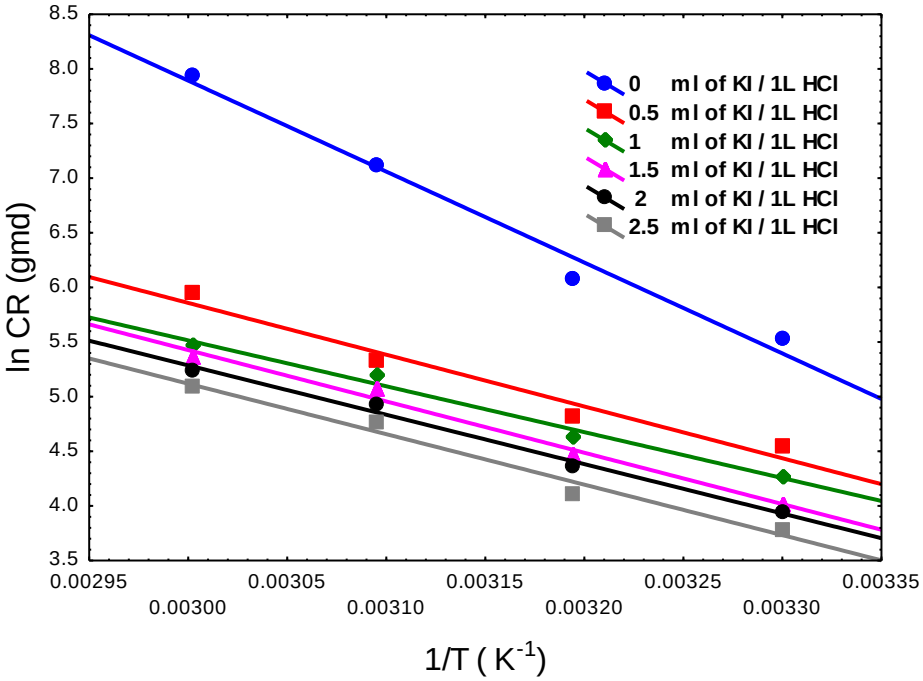
يتم حساب طاقات تنشيط تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ 1M$ في وجود وغياب مستخلص CDL وXSL ومحلول KI ومزيج (مستخلص $KI + CDL$) ومزيج(مستخلص $KI + XSL$) من معادلة أرينيوس رقم (1.9) عن طريق رسم $\ln CR$ مقابل $1/T$ بيانات درجة الحرارة المطلقة في الجداول (3.1) ،(3.2) ،(3.3) ،(3.4) ،(3.5) لتعطي خطوط مستقيمة مع ميل يساوي $(-E_a/R)$، الاشكال (3.32) ،(3.33) ،(3.34) ،(3.35) ،(3.36) تظهر رسم أرينيوس والقيم التقديرية لطاقات التنشيط(E_a) لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في وجود وغياب المثبطات في $HCl\ 1M$ تظهر في الجداول (3.16) ،(3.17) ،(3.18) ،(3.19) ،(3.20)،فقد وجد ان طاقة التنشيط تكون$69.209KJmol^{-1}$ في غياب المستخلص وتنخفض الى $46.549KJmol^{-1}$ في وجود مستخلص CDL وتكون $39.515KJmol^{-1}$ في وجود مستخلصXSL وتصبح $39.407KJmol^{-1}$ في وجود محلولKI بينما تكون قيمتها $40.187KJmol^{-1}$ في وجود مزيج (مستخلص $KI + CDL$) وتصبح $41.560KJmol^{-1}$ في وجود مزيج (مستخلص $KI + XSL$) ، لوحظ ان طاقات التنشيط في الانظمة المثبطة هي اقل من التي في الانظمة غير المثبطة ويمكن ان يعزى انخفاض قيم E_a في وجود المثبط الى قوة امتزاز المستخلص على سطح الصلب (الامتزاز الكيميائي) ، مع زيادة درجة الحرارة تحدث بعض التغيرات الكيميائية في جزيئات المثبط مما يؤدي الى زيادة كثافة الالكترون في مركز الامتزاز من جزيئات المثبط ومن ثم تحسن في كفاءة التثبيط، حيث تقل قيمة E_a مع زيادة تركيز المثبط فمن الواضح ان تركيز المثبط يلعب دوراً في خفض قيمة التنشيط مما يشير الى تأثير المثبط أكثر فعالية، ولذا فأن E_a هي اقل في وجود المثبط [92] .



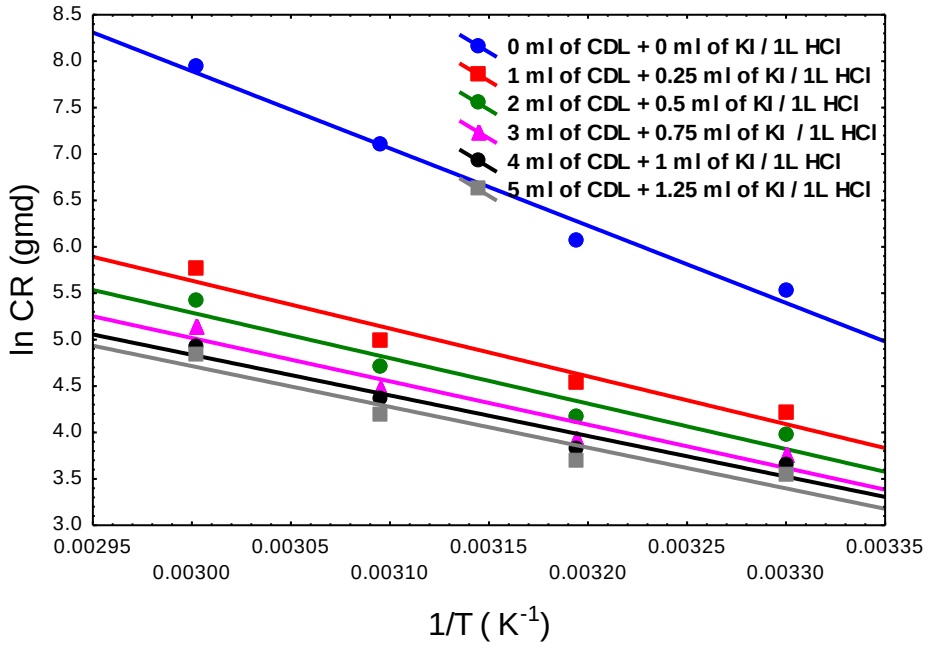
شكل (3.32) رسم أرينيوس لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في$(1M)$ HCl ذو التراكيز المختلفة من مستخلص (CDL) عند مدى درجة حرارة من $(30 - 60℃)$.



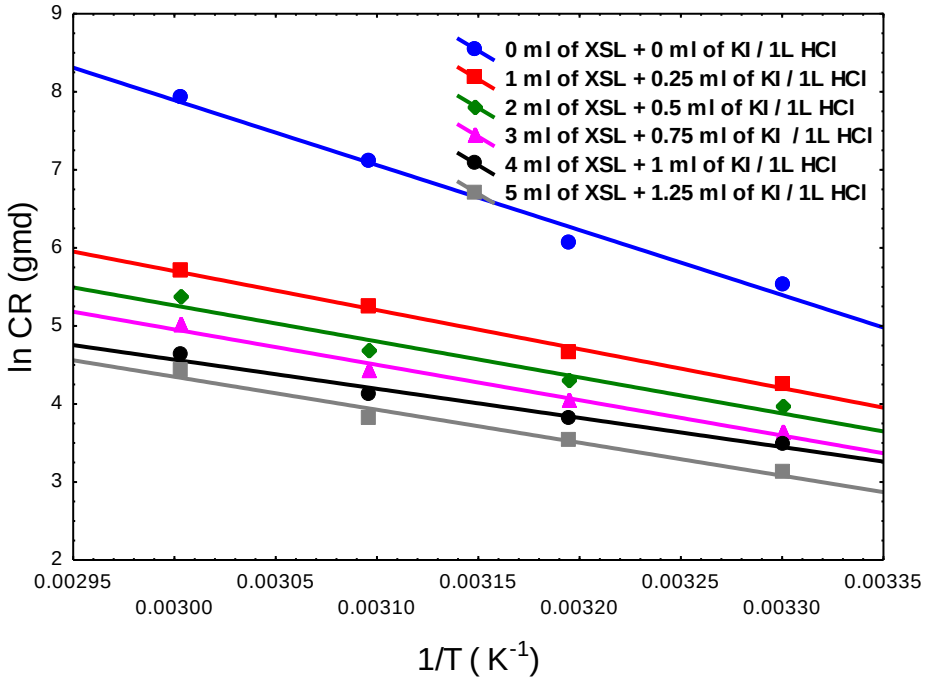
شكل (3.33) رسم أرينيوس لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في$(1M)$ HCl ذو التراكيز المختلفة من مستخلص (XSL) عند مدى درجة حرارة $(30 - 60℃)$.



شكل (3.34) رسم أرينيوس لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في$(1M)$ HCl ذو التراكيز المختلفة من محلول (KI) عند مدى درجة حرارة $(30-60℃)$.



شكل (3.35) رسم أرينيوس لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في$(1M)$ HCl ذو التراكيز المختلفة من مزيج (مستخلص $CDL + KI$) عند مدى درجة حرارة $(30-60℃)$.



شكل (3.36) رسم أرينيوس لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في$(\boldsymbol{1M})\ \boldsymbol{HCl}$ ذو التراكيز المختلفة من مزيج (مستخلص $\boldsymbol{XSL}\ +\ \boldsymbol{KI}$) عند مدى درجة حرارة $(\boldsymbol{30-60}℃)$.

جدول (3.16) قيم طاقات التنشيط لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $(\boldsymbol{1M})\ \boldsymbol{HCl}$ بوجود وغياب مستخلص$(\boldsymbol{CDL})$ كمثبط تآكل .

$C_i(ml/L)$	$E_a(kJ\ /mol)$
0	69.209
2	46.549
4	47.236
6	45.430
8	42.272
10	41.855

جدول (3.17) قيم طاقات التنشيط لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $(1M)\ HCl$ بوجود وغياب مستخلص(XSL) كمثبط تآكل .

$C_i(ml/L)$	$E_a(kJ\ /mol)$
0	69.209
2	39.515
4	35.444
6	35.877
8	34.796
10	31.251

جدول (3.18) قيم طاقات التنشيط لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $(1M)\ HCl$ بوجود وغياب محلولKI كمثبط تآكل .

$C_i(ml/L)$	$E_a(kJ\ /mol)$
0	69.209
2	39.407
4	34.920
6	39.067
8	37.574
10	38.417

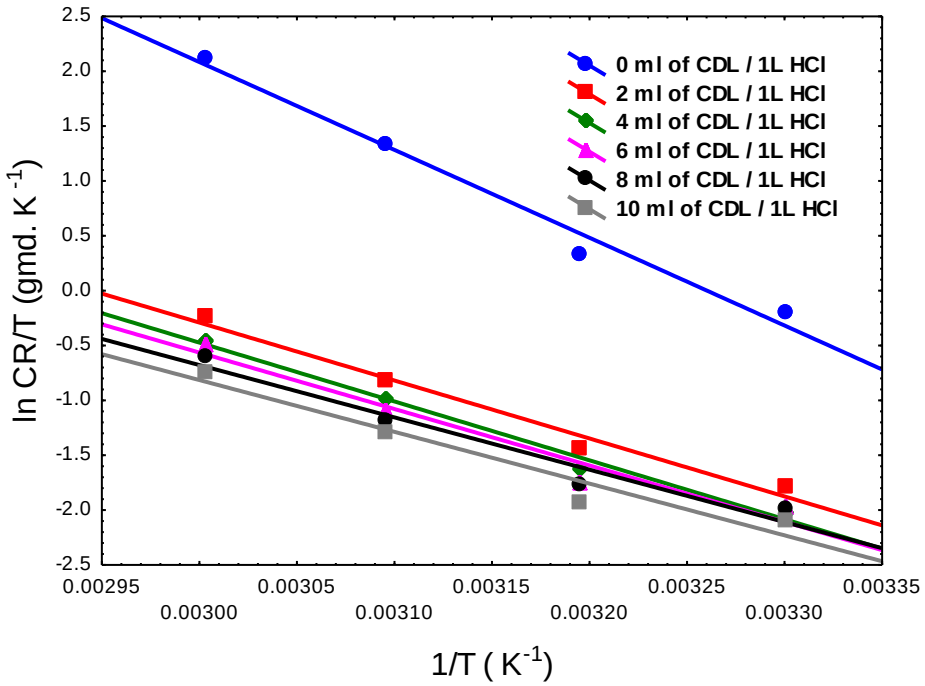
جدول (3.19) قيم طاقات التنشيط لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ 1M$ بوجود وغياب مزيج (مستخلص $KI + CDL$) كمثبط تآكل .

$C_i(ml/L)$	$E_a(kJ\ /mol)$
0	69.209
2	42.826
4	40.707
6	38.820
8	36.376
10	36.523

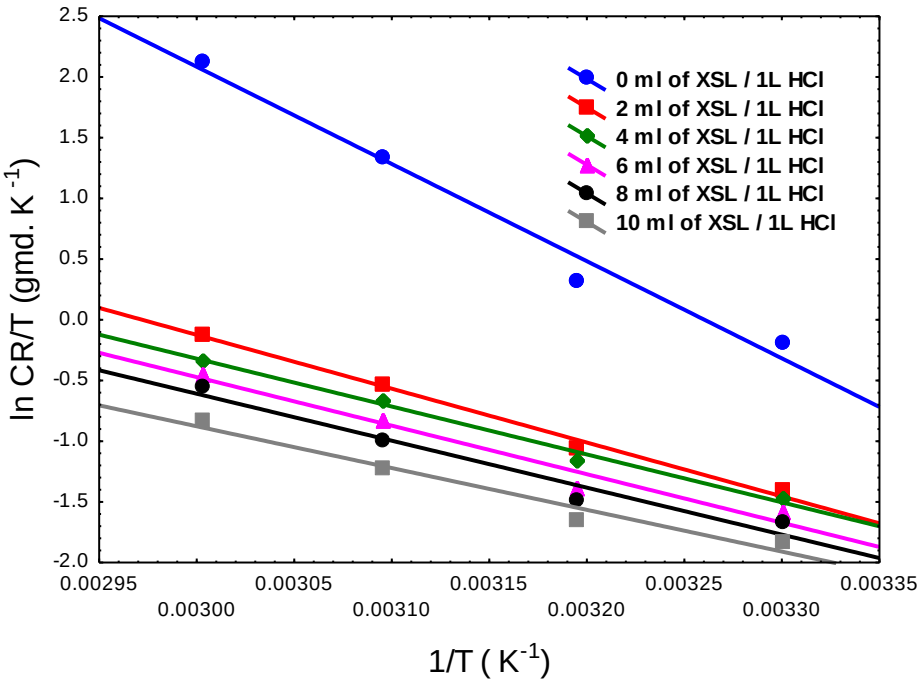
جدول (3.20) قيم طاقات التنشيط لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ 1M$ بوجود وغياب مزيج (مستخلص $KI + XSL$) كمثبط تآكل .

$C_i(ml/L)$	$E_a(kJ\ /mol)$
0	69.209
2	41.560
4	38.352
6	37.684
8	31.026
10	35.120

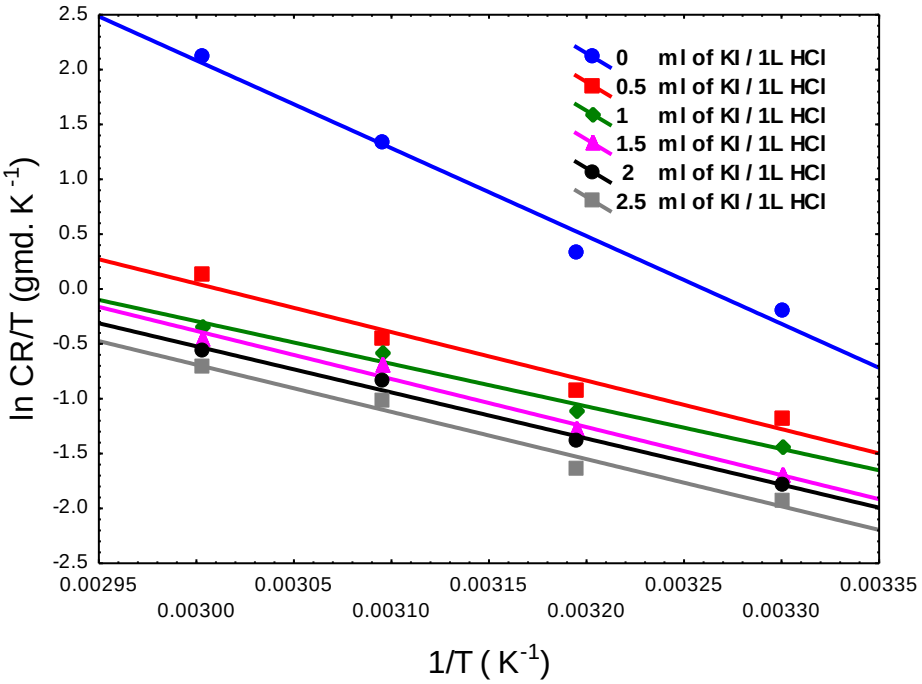
معدلات التآكل التجريبية من قياسات فقدان الوزن لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ 1M$ في وجود وغياب المستخلصات ، استخدمت لتحديد انثالبي التنشيط (ΔH^*) وانتروبي التنشيط(ΔS^*) لتشكيل معقد التنشيط من معادلة الحالة الانتقالية، انثالبي التنشيط (ΔH^*) وانتروبي التنشيط (ΔS^*) يتم حسابها عن طريق المعادلة رقم (1.10) ، لذلك رسم $\ln CR/T$ مقابل $1/T$ هو يظهر في الاشكال (3.37)، (3.38)، (3.39)، (3.40)، (3.41) حيث يتم الحصول على خطوط مستقيمة مع ميل يساوي$(-\Delta H^*/R)$ وتقاطع $\{(ln\,(R/Nh) + (\Delta S^*/R))\}$، حيث تحسب منها قيم (ΔH^*) و(ΔS^*) والمدرجة في الجداول (3.21)، (3.22)، (3.23)، (3.24)، (3.25) اظهرت النتائج ان الاشارات الموجبة لقيم انثالبي التنشيط للمستخلصات تكشف ان امتزاز المستخلص على سطح الفولاذ منخفض الكاربون يكون ماص للحرارة في الطبيعة (Endothermic) بسبب عملية انحلال الصلب ،وهذا يعني ان انحلال الصلب صعب[93] . كما ان القيم السالبة لانتروبي التنشيط (ΔS^*) في وجود المثبط تتناقص مع زيادة تركيز المثبط و يشير الى حدوث انخفاض في عشوائية النظام [94] .



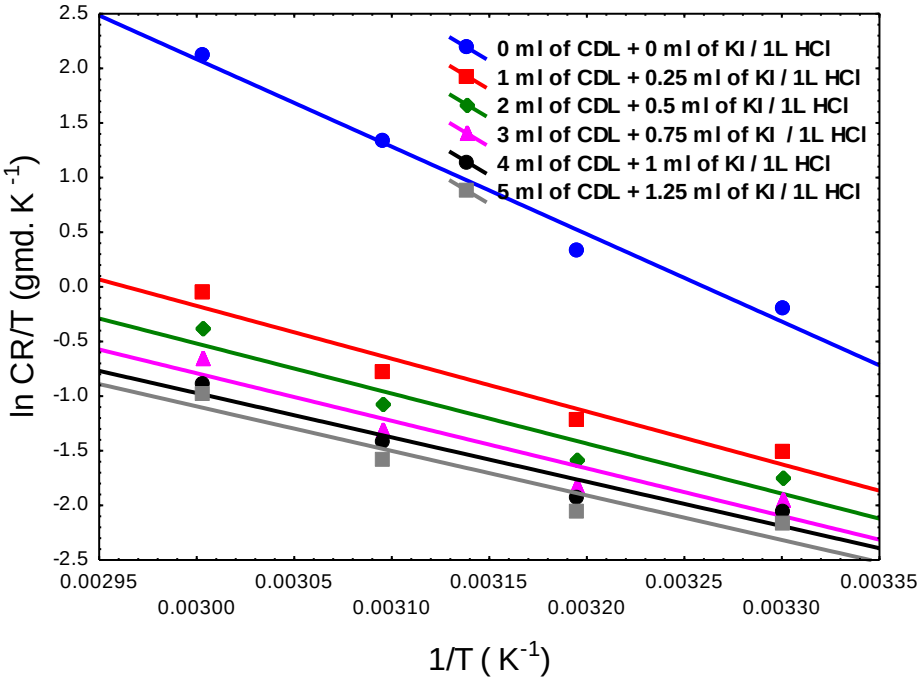
شكل (3.37) رسم الحالة الانتقالية لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $(1M)$ HCl بوجود وغياب تراكيز مختلفة من مستخلص (CDL) .



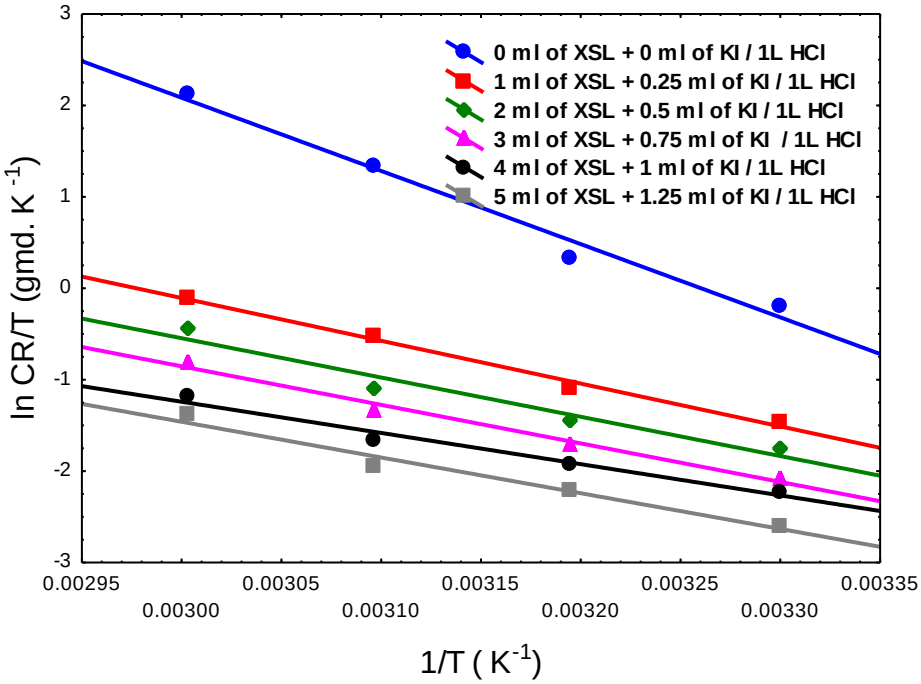
شكل (3.38) رسم الحالة الانتقالية لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $(1M)$ HCl بوجود وغياب تراكيز مختلفة من مستخلص (XSL) .



شكل (3.39) رسم الحالة الانتقالية لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $(1M)$ HCl بوجود وغياب تراكيز مختلفة من محلول (KI) .



شكل (3.40) رسم الحالة الانتقالية لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $(1M)$ HCl بوجود وغياب تراكيز مختلفة من مزيج (مستخلص $CDL + KI$) .



شكل (3.41) رسم الحالة الانتقالية لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $(1M)$ HCl بوجود وغياب تراكيز مختلفة من مزيج (مستخلص $XSL + KI$) .

جدول (3.21) قيم انثالبي وانتروبي التنشيط لتفاعل التآكل مع تراكيز مختلفة من مستخلص (CDL) في $(1M)$ HCl .

$C_i(ml/L)$	$\Delta H^*(kJ\ /mol)$	$\Delta S^*(kJ\ /mol\ .K)$
0	66.566	0.0195
2	43.912	-0.06822
4	44.609	-0.06764
6	42.776	-0.07390
8	39.642	-0.08425
10	39.231	-0.08662

جدول (3.22) قيم انثالبي وانتروبي التنشيط لتفاعل التآكل مع تراكيز مختلفة من مستخلص (XSL) في $(1M)$ HCl .

$C_i(ml/L)$	$\Delta H^*(kJ\ /mol)$	$\Delta S^*(kJ\ /mol\ .K)$
0	66.566	0.0195
2	36.876	-0.08794
4	32.805	-0.10179
6	33.238	-0.10175
8	32.156	-0.10613
10	28.612	-0.119

جدول (3.23) قيم انثالبي وانتروبي التنشيط لتفاعل التآكل مع تراكيز مختلفة من محلول (KI) في $(1M)\ HCl$.

$C_i(ml/L)$	$\Delta H^*(kJ\ /mol)$	$\Delta S^*(kJ\ /mol\ .K)$
0	66.566	0.0195
2	36.768	-0.08682
4	32.281	-0.10313
6	36.428	-0.09143
8	34.935	-0.09707
10	35.777	-0.09594

جدول (3.24) قيم انثالبي وانتروبي التنشيط لتفاعل التآكل مع تراكيز مختلفة من مزيج (مستخلص $KI + CDL$) في $1M\ HCl$.

$C_i(ml/L)$	$\Delta H^*(kJ\ /mol)$	$\Delta S^*(kJ\ /mol\ .K)$
0	66.566	0.0195
2	40.187	-0.07842
4	38.068	-0.08764
6	36.180	-0.09557
8	33.736	-0.10441
10	33.883	-0.10498

جدول (3.25) قيم انثالبي وانتروبي التنشيط لتفاعل التآكل مع تراكيز مختلفة من مزيج (مستخلص $KI + XSL$) في $(1M)$ HCl .

$C_i(ml/L)$	$\Delta H^*(kJ\ /mol)$	$\Delta S^*(kJ\ /mol\ .K)$
0	66.566	0.0195
2	38.921	-0.08166
4	35.712	-0.09494
6	35.045	-0.0995
8	28.387	-0.12269
10	32.481	-0.11224

يتم تقييم تأثير التثبيط المشترك باستخدام معامل التأثير المشترك (S_θ) والذي تم الحصول عليه من قيم التغطية السطحية (θ) للأيون السالب والموجب وكلاهما[95] . حساب معامل التثبيط المشترك (S_θ) ، باستخدام المعادلة رقم(1.15) والجداول (3.26) ،(3.27) تظهر قيم (S_θ) لتراكيز مختلفة من الاضافات عند درجات حرارة مختلفة ،عندما S_θ يقترب من الواحد لا يحدث تفاعل بين جزيئات المثبط وايون الهاليد و$S_\theta > 1$ يتم الحصول على تأثير المشترك نتيجة للامتزاز التعاوني وفي حالة $S_\theta < 1$ يسود الامتزاز التنافسي ،في هذه الدراسة قيم S_θ هي تقريباً اقل من الواحد مما يوحي بان كفاءة التثبيط تعزز عند اضافة ايونات الهاليد الى المثبط المستخدم فان التأثير المشترك لأيونات الهاليد مع المثبط ربما يرجع الى الامتزاز المشترك بين هذين الجزيئين الذي قد يكون اما امتزاز تنافسي competitive adsorption أو امتزاز تعاوني cooperative adsorption [96] .في الامتزاز التنافسي يتم امتزاز الايونات الموجبة والسالبة في مواقع مختلفة على سطح المعدن كله ، اما في الامتزاز التعاوني يمتز الايون السالب على سطح المعدن ويليها امتزاز الايونات الموجبة على طبقة من الايون السالب ، وان النتائج التي تم الحصول عليها تؤكد ان عملية الامتزاز هي تنافسية[97] .

جدول (3.26) قيم معامل التثبيط المشترك لمزيج (مستخلص$KI + CDL$) عند ظروف مختلفة

$T(°C)$	S_θ $(2ml/L)$	S_θ $(4ml/L)$	S_θ $(6ml/L)$	S_θ $(8ml/L)$	S_θ $(10ml/L)$
30	0.285	0.243	0.216	0.220	0.190
40	0.225	0.227	0.212	0.219	0.159
50	0.162	0.163	0.165	0.145	0.126
60	0.112	0.079	0.090	0.089	0.074

جدول (3.27) قيم معامل التثبيط المشترك لمزيج (مستخلص$KI + XSL$) عند ظروف مختلفة

$T(°C)$	S_θ $(2ml/L)$	S_θ $(4ml/L)$	S_θ $(6ml/L)$	S_θ $(8ml/L)$	S_θ $(10ml/L)$
30	0.398	0.379	0.361	0.355	0.378
40	0.291	0.315	0.272	0.285	0.244
50	0.168	0.231	0.220	0.219	0.197
60	0.135	0.094	0.107	0.126	0.101

3.5. دراسات تراكيب المثبطات و الاشعة تحت الحمراء

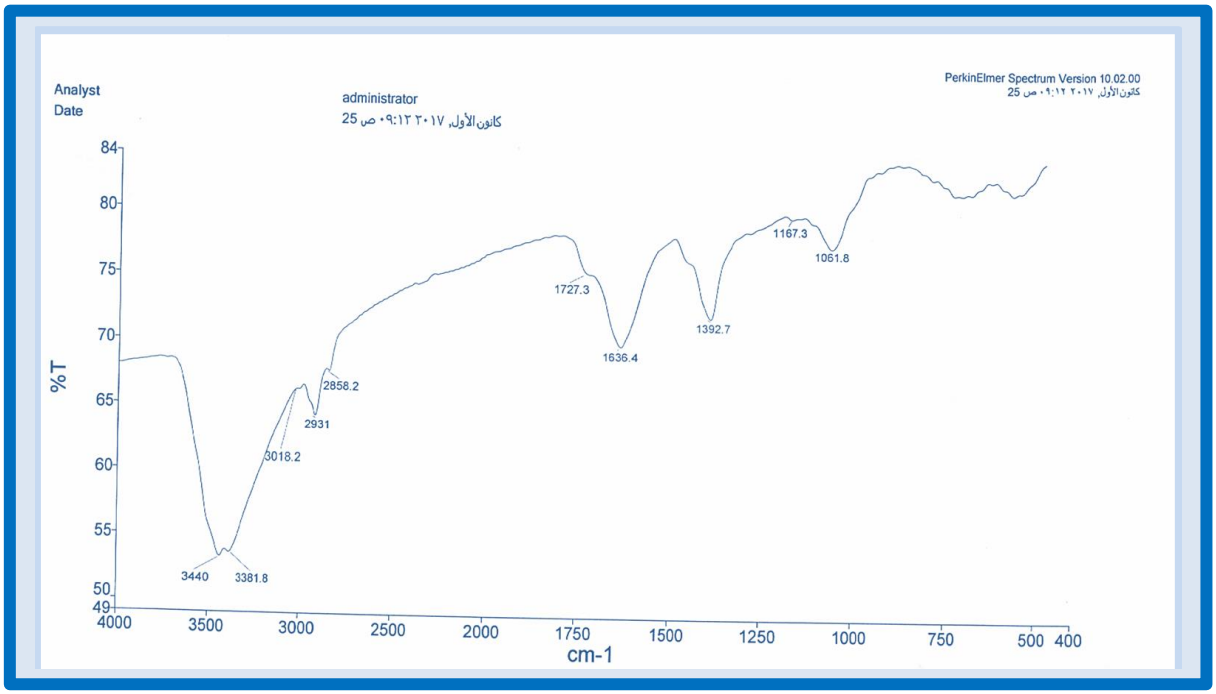
Inhibitors Compositions and FTIR Studies

الخطوة الرئيسة في تثبيط التآكل هو امتزاز المثبطات على السطح المعدني لحمايته وبالتالي يتم اجراء تحليل FTIR للحصول على بعض التوضيح في التفاعلات المحتملة بين المثبط الممتز وسطح الفولاذ منخفض الكاربون في البيئة الحامضية من $HCl\,1M$ مع $10\,ml/L$ من المستخلص النباتي وان قوة التثبيط تعتمد على التركيب الجزيئي للمثبطات ، يتم تشخيص مستخلص اوراق القنيبرة الحادة ومستخلص اوراق اللزيق السلعي لتقييم المجاميع الوظيفية الرئيسية ، إذ لوحظ ان طيف FTIR لمستخلص اوراق القنيبرة الحادة كما في الشكل (3.42.a) اظهر قمم امتصاص متميزة القمة الاولى عند امتصاص 3381.8cm^{-1} والتي تشير الى اهتزازات مط الاصرة $N-H$ والقمة عند امتصاص $3440cm^{-1}$ والتي تشير الى اهتزازات مط الاصرة $O-H$ والقمة عند امتصاص $3018.2cm^{-1}$ تشير الى اهتزازات مط الاصرة$C-H$ الاروماتية والقمة عند امتصاص $2931cm^{-1}$ والتي تشير الى اهتزازات مط الاصرة $C-H$ في المجموعة CH_3 و القمة عند امتصاص $2858.2cm^{-1}$ تشير الى اهتزازات مط الاصرة $C-H$ في المجموعة CH_2 وكذلك الشكل اظهر قمم مميزة عند $1727.3cm^{-1}$و$1636.4cm^{-1}$ والتي تشير الى وجود مجموعة $C=O$ و $C=C$ على التوالي في المستخلص ،وكذلك اظهر قمة عند $1392.7cm^{-1}$ والتي تشير الى اهتزاز مط الاصرة $C-O$ و قمة عند $1167.3cm^{-1}$ والتي تشير الى اهتزاز مط الاصرة $C-N$ ،وهذا يدل على ان مستخلص (CDL) يحتوي على خليط من المركبات مثل الفينول (phenolic) ، اشباه القلويات (alkaloid) وفلافونويد (flavonoids) وتم الحصول على نتائج مماثلة كالتي ذكرت في الادبيات السابقة [98] . بينما طيف FTIR للطبقة الواقية التي تشكلت على سطح المعدن بعد الغمر في $HCl\,1M$ كما موضح في الشكل (3.42.b) تبين تقريباً ان كل القمم لمستخلص اوراق القنيبرة الحادة لوحظت ايضا للصلب المغمور في $HCl\,1M$ يحتوي على $10\,ml/L$ من مستخلص اوراق القنيبرة الحادة إذ يوضح الشكل حصول ازاحة نحو ترددات أوطئ حيث مط الاصرة $\text{N}-\text{H}$ حصلت له ازاحة من $3381.8cm^{-1}$ الى $3224.8cm^{-1}$ و مط الاصرة$O-H$ تكون الازاحة من $3440cm^{-1}$ الى $3334.5cm^{-1}$ و مط الاصرة $C-H$ الاروماتية تكون ازاحة من $3018.2cm^{-1}$ الى $3012.7cm^{-1}$ و مط الاصرة $C-H$ في المجموعة CH_3 الازاحة تكون من $2931cm^{-1}$ الى $2924.9cm^{-1}$ و مط الاصرة $C-H$ في المجموعة CH_2 الازاحة تكون من $2858.2cm^{-1}$ الى $2851.8cm^{-1}$ بينما مط

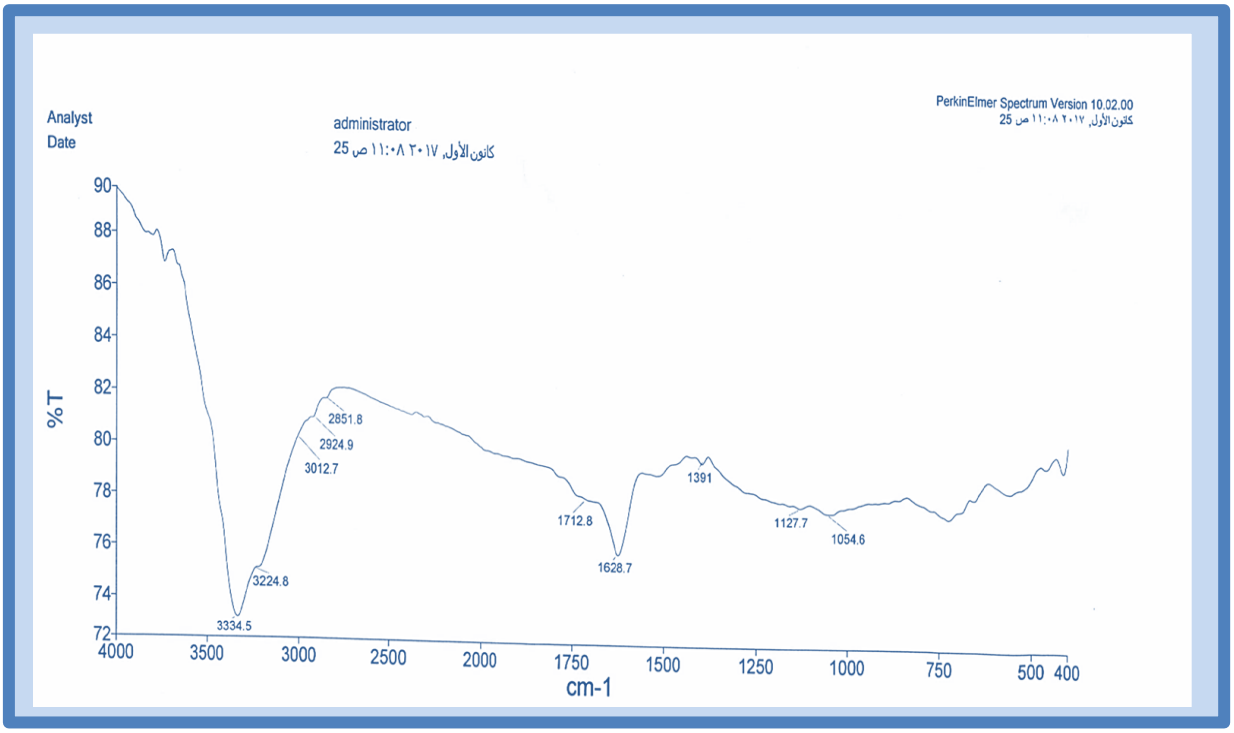
الاصرة $C=O$ و $\mathrm{C=C}$ تكون الازاحة الى $1712.8cm^{-1}$ و $1628.7cm^{-1}$ على التوالي ومط الاصرة $\mathrm{C-O}$ و $\mathrm{C-N}$ تكون الازاحة الى $1391cm^{-1}$ و$1127.7cm^{-1}$ على التوالي وهذا يشير الى ان هناك تفاعلاً بين جزيئات المثبط وسطح الصلب [99].

بينما لوحظ ان طيف FTIR لمستخلص اوراق اللزيق السلعي يظهر في الشكل (3.43.a) اظهر قمم امتصاص متميزة القمة الاولى عند امتصاص $3418.2\mathrm{cm}^{-1}$ والتي تشير الى اهتزازات مط الاصرة $N-H$ والقمة عند امتصاص $3483.6cm^{-1}$ تشير الى اهتزازات مط الاصرة $O-H$ والقمة عند امتصاص $3083.6cm^{-1}$ تشير الى اهتزازات مط الاصرة $C-H$ الاروماتية والقمة عند امتصاص $2931cm^{-1}$ والتي تشير الى اهتزازات مط الاصرة $C-H$ في المجموعة CH_3 و القمة عند امتصاص $2860.3cm^{-1}$ تشير الى اهتزازات مط الاصرة $C-H$ في المجموعة CH_2 وكذلك الشكل اظهر قمم مميزة عند $1749cm^{-1}$و$1625.5cm^{-1}$ والتي تشير الى وجود مجموعة $C=O$ و $C=C$ على التوالي في المستخلص ، فضلا عن قمة عند $1385.5cm^{-1}$ والتي تشير الى اهتزاز مط الاصرة $C-O$ و قمة عند $1258.2cm^{-1}$ تشير الى اهتزاز مط الاصرة $C-N$ وهذا يدل على ان مستخلص (XSL) يحتوي على خليط من المركبات مثل الفينول (phenolic) ، اشباه القلويات (alkaloid) وفلافونويد (flavonoids) وتم الحصول على نتائج مماثلة كالتي ذكرت في الادبيات السابقة [100] . طيف FTIR للطبقة الواقية التي تشكلت على سطح المعدن بعد الغمر في $HCl\ 1M$ كما موضح في الشكل (3.43.b) تبين تقريباً ان كل القمم لمستخلص اوراق اللزيق السلعي لوحظت ايضا للصلب المغمور في $HCl\ 1M$ والذي يحتوي على $10\ ml/L$ من مستخلص اوراق اللزيق السلعي إذ يوضح الشكل حصول ازاحة نحو ترددات أوطئ حيث مط الاصرة $\mathrm{N-H}$ حصلت له ازاحة من $3418.2cm^{-1}$ الى $3381.8cm^{-1}$ و مط الاصرة $O-H$ تكون الازاحة من $3483.6cm^{-1}$ الى $3440cm^{-1}$ و مط الاصرة $C-H$ الاروماتية تكون ازاحة من $3083.6cm^{-1}$ الى $3061.8cm^{-1}$ وكذلك مط الاصرة مط الاصرة $C-H$ في المجموعة CH_3 الازاحة تكون الى $2923.6cm^{-1}$ و مط الاصرة $C-H$ في المجموعة CH_2 الازاحة تكون الى $2858.2cm^{-1}$ بينما مط الاصرة $C=O$ و $\mathrm{C=C}$ تكون الازاحة الى $1741.8cm^{-1}$ و $1621.8cm^{-1}$ على التوالي ومط الاصرة $\mathrm{C-O}$ و $\mathrm{C-N}$ تكون الازاحة الى $1367.3cm^{-1}$ و$1251cm^{-1}$ على التوالي وهذا يشير الى ان هناك تفاعلاً بين جزيئات المثبط وسطح الصلب ، من دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء لمستخلص اوراق القنيبرة الحادة واوراق اللزيق السلعي وجد ان المستخلصات تحتوي على المجاميع الفعالة

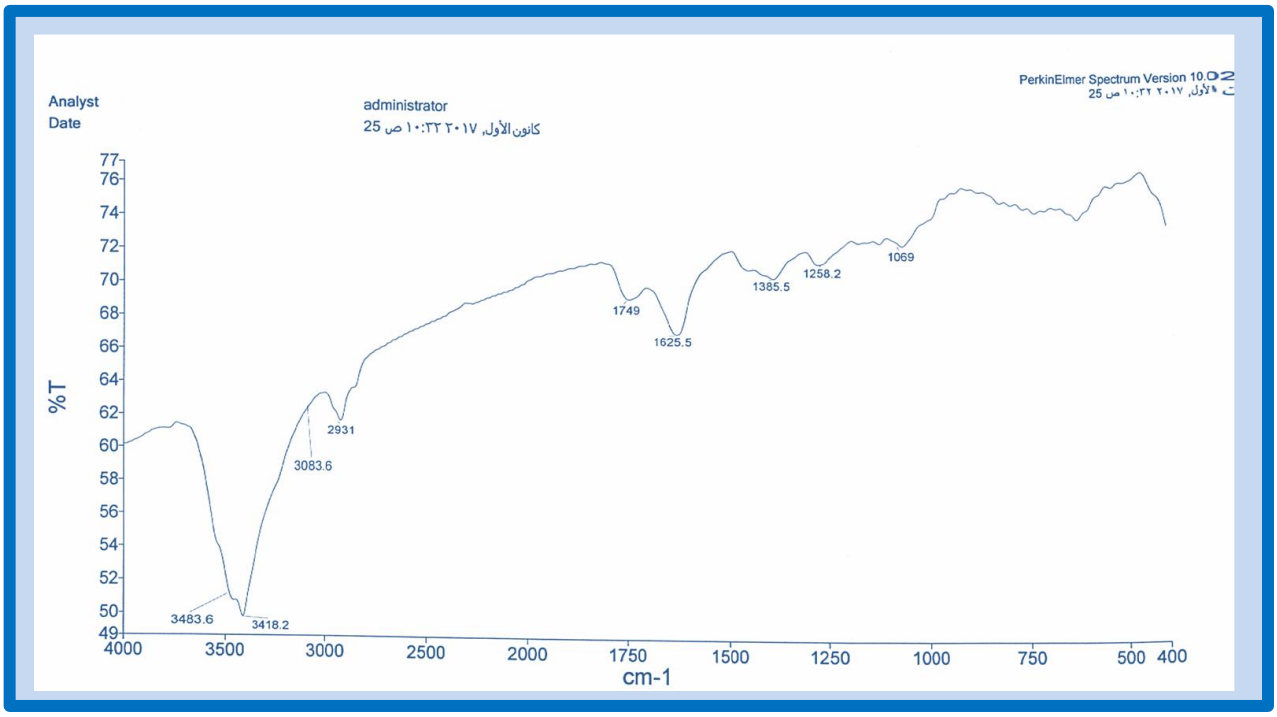
($C = C$,$C = O$,$-NH$,$-OH$) والتي تمتز على سطح المعدن مكونة طبقة واقية لحمايته من التآكل [101].



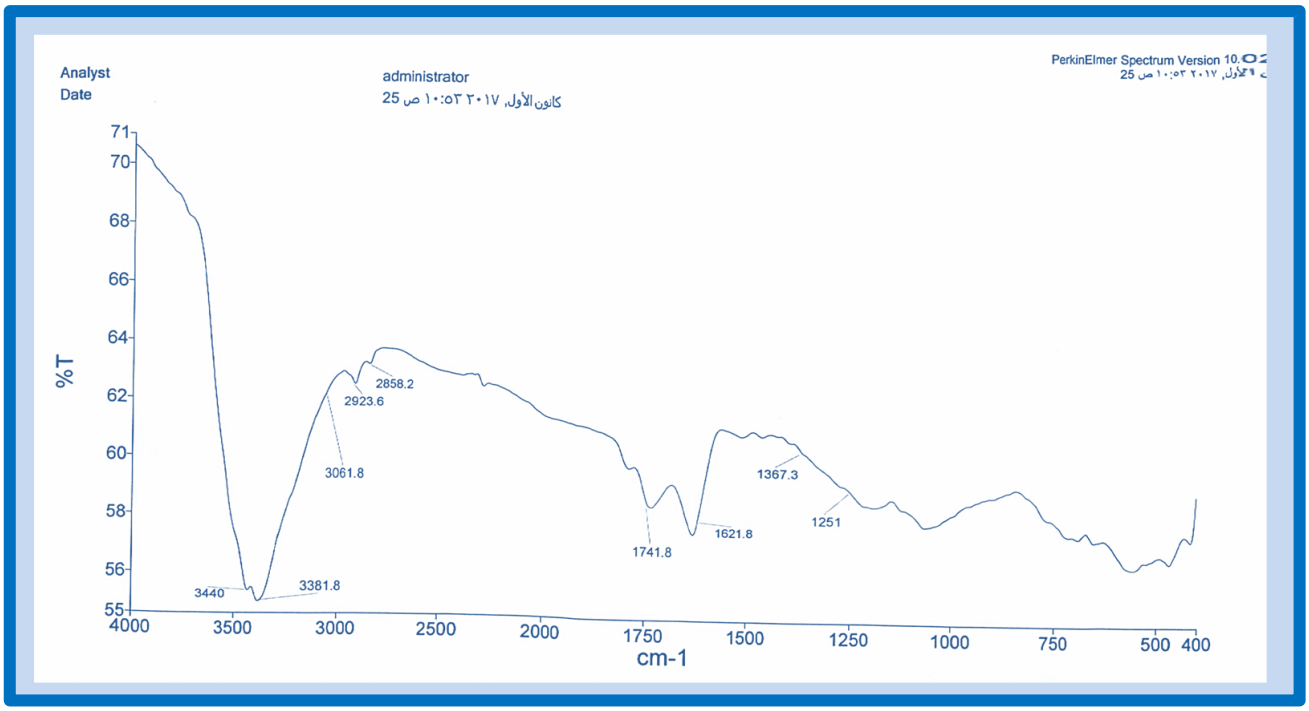
شكل (3.42.a) طيف FTIR لمستخلص اوراق القنيبرة الحادة مع (HCl $(1M)$.



شكل (3.42.b) طيف FTIR للطبقة الواقية المتكونة على سطح المعدن بعد الغمر في (HCl $(1M)$.



شكل (3.43.a) طيف FTIR لمستخلص اوراق اللزيق السلعي مع $(1M)\ HCl$.

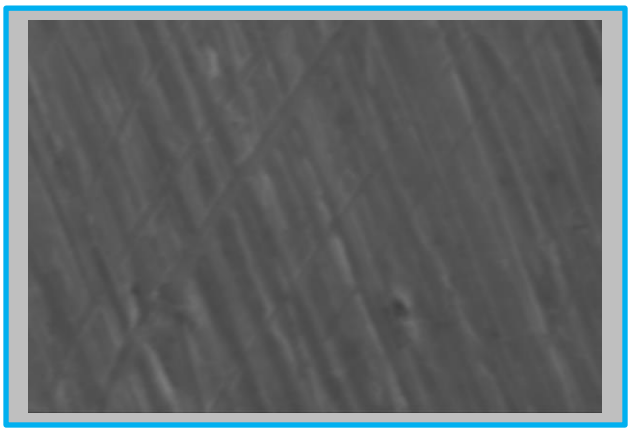


شكل (3.43.b) طيف FTIR للطبقة الواقية المتكونة على سطح المعدن بعد الغمر في $(1M)\ HCl$.

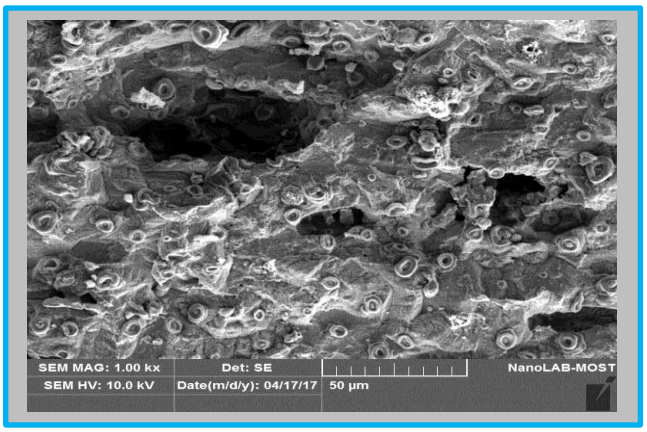
3.6. دراسات المجهر الالكتروني الماسح

Scanning Electron Microscope Studies

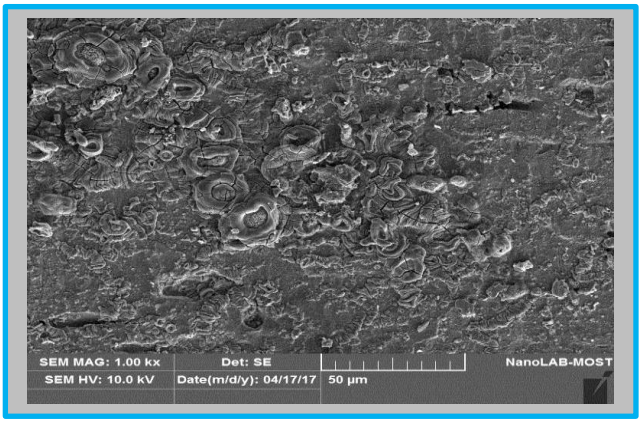
من اجل تقييم ظروف سطح الصلب في اتصال مع المحلول الحامضي تم اجراء تحليل سطحي لها ، كانت صور SEM تدل على التغيرات التي تصاحب كل من تآكل وحماية سطح الفولاذ منخفض الكاربون ، الاشكال (3.44.a,b,c,d) و(3.45.a,b,c) تعرض شكل سطح الفولاذ المغمور في $HCl\ 1M$ لمدة 3 ساعات عند 60°C في غياب ووجود $10\ ml/L$ من مستخلص اوراق القنيبرة الحادة (CDL) ، $10\ ml/L$ من مستخلص اوراق اللزيق السلعي (XSL)، $2.5\ ml/L$ من محلول يوديد البوتاسيوم (KI) ، $6.25\ ml/L$ من مزيج (مستخلص $KI + CDL$) ومزيج (مستخلص $KI + XSL$) ، الشكل (3.44.a) يظهر سطح الصلب المصقول قبل تعرضه لمحلول التآكل والذي يرتبط مع خدوش التلميع ويتضح من الشكل (3.44.b) انه تم تلف سطح الصلب بشدة في $HCl\ 1M$ في غياب المثبطات بسبب انحلال المعدن في محلول التآكل ، بينما في وجود المثبط (CDL) والمثبط (XSL) والمثبط (KI) في $HCl\ 1M$ كانت حالة السطح افضل نسبياً كما في الشكل (3.44.c) و الشكل (3.44.d) والشكل (3.45.a) على التوالي وهذا يعتمد على تركيز محلول المثبط وان معدل انحلال الفولاذ انخفض الى حد كبير وظهر سطح املس عن طريق تشكيل طبقة واقية جيدة من امتزاز جزيئات المثبط على سطح المعدن والتي تكون مسؤولة عن تثبيط التآكل[103,102] .لا توجد اضرار بعد اضافة مزيج (مستخلص$CDL + KI$) ومزيج (مستخلص $KI+ XSL$) الى محلول $HCl\ 1M$ كما مبين في الشكل (3.45.b) والشكل (3.45.c) وهذا يشير الى ان الجمع بين المستخلص النباتي وKI يعيق انحلال الفولاذ وبالتالي يقلل من معدل التآكل ويكشف عن حماية جيدة ضد التآكل حيث وجد ان اضافة KI يعزز فعالية المثبطات عن طريق الحد من زيادة معدلات التأكل [105,104] .



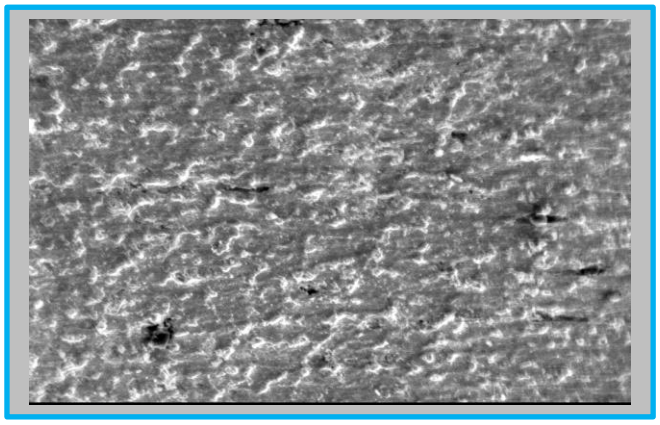
(a)



(b)



(c)



(d)

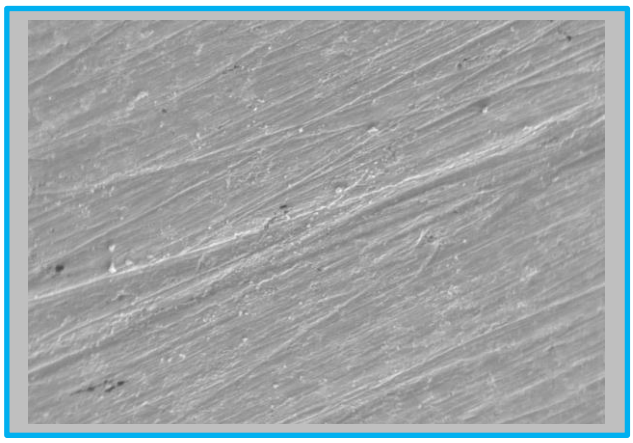
شكل (3.44) صور SEM لسطح الفولاذ منخفض الكاربون عند 60℃ لمدة $3h$:

(a) سبيكة الفولاذ منخفض الكاربون قبل الغمر في محلول التآكل.

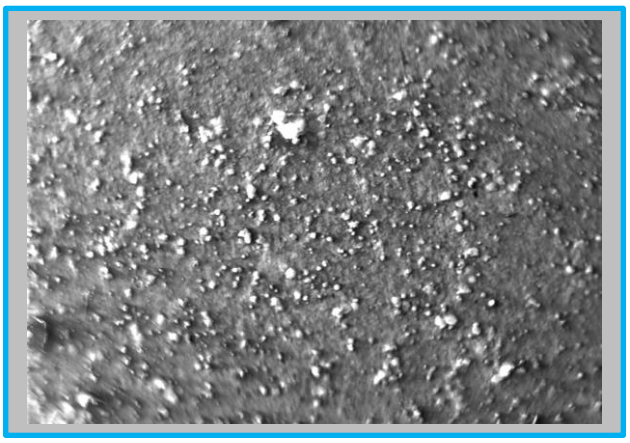
(b) بعد الغمر في $HCl\ 1M$.

(c) بعد الغمر في $HCl\ 1M$ وفي وجود المثبط (CDL) .

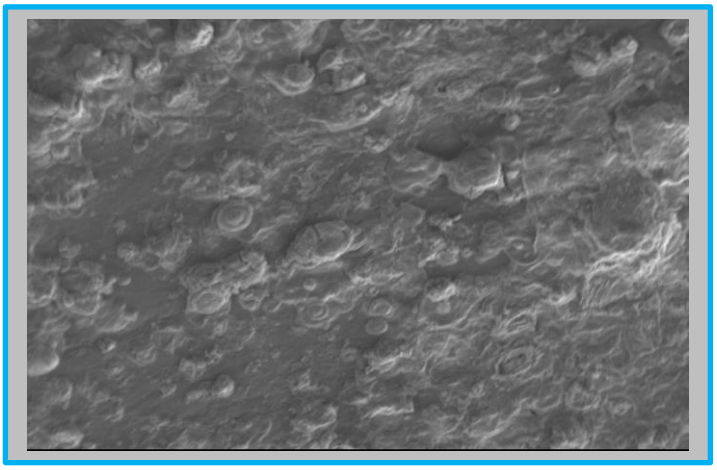
(d) بعد الغمر في $HCl\ 1M$ وفي وجود المثبط (XSL) .



(b)



(a)



(c)

شكل (3.45) صور SEM لسطح الفولاذ منخفض الكاربون عند $60℃$ لمدة $3h$:

(a) بعد الغمر في $1M$ HCl وفي وجود المثبط (KI) .

(b) بعد الغمر في $1M$ HCl وفي وجود المثبط مزيج (مستخلص $CDL + KI$) .

(c) بعد الغمر في $1M$ HCl وفي وجود المثبط مزيج (مستخلص $XSL + KI$) .

3.7.الاستنتاجات Conclusions

اشارة الى النتائج التي توصلنا اليها من خلال الدراسة يمكن استنتاج ما يأتي :

1. بزيادة درجة الحرارة فان معدل تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في محلول $HCl\ 1M$ يزداد ايضاً.
2. مستخلص اوراق القنيبرة الحادة ومستخلص اوراق اللزيق السلعي ومحلول يوديد البوتاسيوم ومزيج المستخلص – يوديد البوتاسيوم يثبط بشكل فعال تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في محلول التآكل $HCl\ 1M$.
3. كفاءة التثبيط للمستخلصات تزداد مع زيادة تركيز المستخلص النباتي ومع الزيادة في درجة الحرارة من ناحية اخرى كفاءة تثبيط التأثير المشترك تزداد بشكل ملحوظ عند اضافة يوديد البوتاسيوم وايضا تزداد مع زيادة درجة الحرارة ، التأثير المشترك ليوديد البوتاسيوم (KI) ينتج من زيادة امتزاز المكون الموجب لمستخلص الاوراق بواسطة التجاذب الكهربائي مع ايون اليوديد والذي بالفعل يمتز على سطح الفولاذ .
4. امتزاز جزيئات المثبط على سطح الفولاذ منخفض الكاربون يعود الى الامتزاز الكيميائي والفيزيائي (الامتزاز الشامل) ولكن الامتزاز الكيميائي هو النمط السائد من الامتزاز
5. تثبيط التآكل يعزى الى امتزاز المكونات النباتية لمستخلص الاوراق على سطح الفولاذ منخفض الكاربون وحجب المواقع النشطة من خلال ظاهرة الامتزاز الكيميائي .
6. البيانات التي تم الحصول عليها من هذه الدراسة تناسب جيداً أيزوثرم امتزاز لنكماير ، من قيم الثرموديناميك المعروضة و القيم السالبة للطاقة الحرة القياسية تشير الى ان عملية الامتزاز تلقائية وماصة للحرارة ويرافق ذلك انخفاض في انتروبي النظام .
7. معاملات الثرموديناميك (انثالبي الامتزاز ، انتروبي الامتزاز) كانت في اتفاق جيد .
8. طاقات التنشيط كانت اقل في وجود المستخلص والذي يشير الى آلية الامتزاز الكيميائي وكذلك الحالة بالنسبة لمزيج (المستخلص + KI) .
9. اعلى كفاءة تثبيط تم الحصول عليها هي (94.3%) عند 60℃ وتركيز المثبط (CDL) $10\ ml/L$، (94.82%) عند 60℃ وتركيز المثبط (XSL) $10\ ml/L$، (94.15%) عند 60℃ وتركيز المثبط (KI) $2.5\ ml/L$ ، (95.5%) عند 60℃ وتركيز المثبط مزيج (مستخلص $KI + CDL$) $6.25\ ml/L$ ، (97.02%) عند 60℃ وتركيز المثبط مزيج (مستخلص $KI + XSL$) $6.25\ ml/L$.

10. هذ الدراسة تقدم معلومات جيدة عن خصائص تثبيط المستخلصات النباتية في ظل ظروف محددة وتفضل المثبطات الطبيعية والتي تكون مقبولة بيئياً مقارنة مع المثبطات العضوية غير السامة .
11. قيم معامل التأثير المشترك (S_θ) التي تم الحصول عليها للمستخلصات و KI والتي تكون اقل من الواحد تشير الى تأثير الامتزاز المشترك التنافسي في الطبيعة .
12. صور SEM تؤكد تآكل الفولاذ منخفض الكاربون في $HCl\ 1M$ وتثبيطه بواسطة مستخلص اوراق القنيبرة الحادة ،مستخلص اوراق اللزيق السلعي ،محلول يوديد البوتاسيوم ومزيج مستخلص – KI وذلك من خلال امتزاز المثبط على سطح الفولاذ في المحلول الحامضي .
13. طيف FTIR يكشف بوضوح ان المكونات الكيميائية النباتية للمستخلصات تمتز على سطح الفولاذ منخفض الكاربون ،من خلال المجاميع الوظيفية الفعالة التي تم تشخيصها بواسطة الاشعة تحت الحمراء فان المركبات النشطة في مستخلص اوراق القنيبرة الحادة ومستخلص اوراق اللزيق السلعي هي الفينول واشباه القلويات والفلافونويد .

3.8. التوصيات Recommendation

1. العثور على مستخلصات نباتية لتكون غير سامة وعالية الكفاءة ومتجددة ورخيصة وقد تمَّ إعطاء أقل الجهود لتحديد المركبات النشطة في المستخلص هذا الحقل الذي يحتاج الى مزيد من التحقيق .
2. تكرار عمل مماثل لمعادن اخرى مثل الالمنيوم ، النحاس و الخارصين .
3. تكرار عمل مماثل في محاليل حامضية اخرى وتراكيز مختلفة من الحامض مثل H_3PO_4 ، HNO_3 و H_2SO_4 .
4. تأثير السرعة على معدل التآكل يمكن التوصية به .
5. يمكن استعمال الطرق الكهروكيميائية لتوضيح تأثير المثبط على المواقع الانودية والكاثودية .
6. دراسة كفاءة المثبطات في اوساط قاعدية .
7. دراسة كفاءة المثبطات تحت درجات حرارية اخرى .

المصادر

[1] ***Talib , F.K . (2014)*** *. Corrosion inhibition of mild steel by polyvinyl alcohol and curcuma extract in petroleum refinery waste water . M.Sc. Thesis , College of Engineering , University of Baghdad , Department of Chemical Engineering .*

[2] ***Sathishkumar , P; Kumaravelan , V . and Priya , D.D. (2015)****. Comparative study of mild steel corrosion using hydrochloric acid and phosphoric acid medium with ocimum tenuiflorum (I) plant extract . International Journal of Advanced Research , 3(4) : 643 - 651 .*

[3] ***Al- Malki , A. H. (2007)*** *. A study of some natural products as corrosion inhibitors for aluminum – copper alloy in aqueous media . M.Sc. Thesis , The Girls College of Education – Makkah , Umm AL-Qura University , Chemistry Department .*

[4] ***Khadom , A.A. (2015)****. Kinetics and synergistic effect of iodide ion and naphthylamine for the inhibition of corrosion reaction of mild steel in hydrochloric acid .Reaction Kinetics , Mechanisms and Catalysis , 115:463 - 481.*

[5] ***Hassan , M.D. (2005)*** *. Corrosion behavior of low carbon steel in different chloride concentration at different temperatures . M.Sc. Thesis, College of Science For Women , University of Baghdad , Department of Chemistry .*

[6] ***Roberge , R.P .(2008) .****Corrosion engineering principles and practice . First edition , The McGraw – Hill Companies , INC , New York .*

[7] ***Bardal , E . (2003) .*** *Corrosion and protection . First edition , Springer – Verlag London Berlin Heidelberg .*

[8] ***Khadom , A.A .(2000) .*** *The influence of temperature on corrosion inhibition of carbon steel in phosphoric acid . $M.Sc$. Thesis , College of Engineering , University of Baghdad , Chemical Engineering Department .*

[9] ***Khalil , S.K. (2014)*** *. Corrosion inhibition measurement of zinc in acidic media by different techniques . $M.Sc$. Thesis , College of Science , University of Baghdad , Chemistry Department .*

[10] ***Abd – al Jabbar, A. B. (2013)*** *. Preparation of some organic compounds contain hetero- atoms as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media . $M.Sc$. Thesis , College of Science , AL- Nahrain University , Department of Chemistry .*

[11] ***Ebbing , D.D . and Gammon , D.S . (2009)*** *. General chemistry . Ninth edition , Houghton Mifflin Company , USA .*

[12] ***Khadom , A. A. (2006)*** *. Evaluation of the performance of some chemical inhibitors on corrosion inhibition of copper in acid media . PhD. Thesis , College of engineering, University of Baghdad , Chemical Engineering Department .*

[13] ***Jassim , A. R. (2013)*** *. Corrosion protection of some metals and alloys in saline water by appling Nano materials coating . $M.Sc$. Thesis , College of Science For Women, University of Baghdad , Department of Chemistry .*

[14] ***Bektash , A. A. (2012)*** *. A study in protection of corrosion by using Nano particles (TiO_2, SiO_2) for some metals and alloys . $M.Sc$. Thesis , College of Science For Women , University of Baghdad , Department of Chemistry .*

[15] ***Kleiner , Y . and Rajani , B . (2004) .*** *Quantifying effectiveness of cathodic protection in water mains : theory . Journal of Infrastructure System , 10(2) : 43 – 51 .*

[16] ***Craig , D.B ; Lane , A.R. and Rose , H.D. (2006) .*** *Corrosion prevention and control : A program management guide for selecting materials . Alion Science and Technology , 240 – 243 .*

[17] ***Revie , W.R. and Uhlig , H.H. (2008) .*** *Corrosion and corrosion control an introduction to corrosion science and engineering . Fourth edition, A John Wiley and Sons , INC , Publication , Hoboken New Jersey .*

[18] ***Rani , A. E. B. and Basu , J. B.B. (2012)*** *. Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys. an overview . International Journal of Corrosion , 2012: 1 – 15 .*

[19] ***Yaro , S. A ; Khadom , A. A. and Wael , K.R. (2013)*** *. Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid . Alexandria Engineering Journal , 52 :129 – 135 .*

[20] ***Hamdy , A . and El-Gendy , Sh.N . (2013)*** *. Thermodynamic, adsorption and electrochemical studies for corrosion inhibition of carbon steel by henna extract in acid medium . Egyptian Journal of Petroleum , 22 : 17 – 25 .*

[21] ***Hussain , S.M. (2014)*** *. Corrosion and corrosion inhibition studies of stainless steel 316 L alloy in different saline media . M.Sc. Thesis , College of Education For Pure Science Ibn Al- Haitham , University of Baghdad .*

[22] ***Al – Jeilawi , H.O. (2013)*** *. Synthesis of some organic compounds as corrosion inhibitors in petroleum industry . M.Sc. Thesis , College of Science , University of Baghdad , Department of Chemistry .*

[23] ***Hussein , M.H. (2016)*** *. Determination of phytochemical composition and ten elements content* $(Cd\,, Ca\,, Co\,, Fe\,, Pb, Mg\,, Mn\,, Ni\ and\ Zn)$ *of Cardaria draba by* $GC-MS\,, FTIR\ and\ AAS$ *techniques . International Journal of Pharma and Bio Sciences , 7(3) : 1009 – 1017 .*

[24] ***Nibret , E ; Youns , M ; Siegel , K.L.R. and Wink , M . (2011)*** *. Biological activities of Xanthatin from Xanthium Strumarium leaves . Phytother Apy Research, 25 : 1883 – 1890 .*

[25] ***Karthikaiselvi , R. and Subhashini , S. (2014)*** *. Study of adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid media by water soluble composite poly (vinyl alcohol-o-methoxy aniline) . Journal of Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences , 16 : 74 – 82 .*

[26] ***Chareba , S . (2006)*** *. Inhibition of corrosion of steels by self – assembled – monolayers of caprylate .* $M.Sc.$ *Thesis , McGill University , Department of Chemical Engineering .*

[27] ***Adejoro , A.I ; Ojo , K.F. and Obafemi , K.S. (2015).*** *Corrosion inhibition potentials of ampicillin for mild steel in hydrochloric acid solution .Journal of Taibah University for Science , 9:196 – 202 .*

[28] ***Moore , W.J .(1972) .*** *Physical chemistry . Fifth edition , Longman .*

[29] ***Erhayem , M ; Al-Tohami , F ; Mohamed , R . and Ahmida , K . (2015).*** *Isotherm , Kinetic and Thermodynamic studies for the sorption of mercury (II) onto activated carbon from Rosmarinus officinalis leaves . American Journal of Analytical Chemistry , 6: 1 – 10 .*

[30] ***Glusstone , S . and Lewis , D . (1960).*** *Elements of physical chemistry . Second edition , MacMillan and Co .Ltd .*

[31] ***Khorsheed , H.N. (2016)*** *. Inhibition of carbon steel corrosion in acid medium using plant extracts .* $M.Sc.$ *Thesis , College of Science , University of Diyala .*

[32] ***Eduok , M.U ; Umoren , A.S . and Udoh , P.A. (2012)****. Synergistic inhibition effects between leaves and stem extracts of Sida acuta and iodide ion for mild steel corrosion in* $1M\ H_2SO_4$ *solutions . Arabian Journal of Chemistry , 5 : 325 – 337 .*

[33] ***Larabi , L ; Harek , Y ; Traisnel , M . and Mansri , A . (2004) .*** *Synergistic influence of poly (4-vinyl pyridine) and potassium iodide on inhibition of corrosion of mild steel in* $1M\ HCl$ *. J . Appl . Electrochem , 34 : 833 – 839 .*

[34] ***Vida-Simiti ,I ; Jumate , N ; Chicinas , I . and Batin , G . (2004)*** *. Applications of scanning electron microscopy (SEM) in nanotechnology and nanoscience . Rom . Journ .Phys , 49 : 955 – 965.*

[35] ***Sawant , D.S ; Baravkar , A.A. and Kale , N.R . (2011)*** *. FT-IR Spectro*scopy : Principle , Technique and Mathematics . International Journal of Pharma and Bio Sciences , 2: 513 – 519 .

[36] ***Nosheen , S ; Alam , Sh ; Irfan , M ; Qureshi , A.U.M. and Ahmad , S . (2013) .*** *Optical emission spectrometer , principle and latest industrial applications . International Journal of Material Science , 3 :139 – 144 .*

[37] ***Devia , M.D ; Restrepo , R.V.L . and Parra , R . E .(2015)*** *.Methods employed in optical emission spectroscopy analysis : a review . Ingenieria Y Ciencia , 11(21): 239 – 267 .*

[38] ***Fouda , A.S ; Mostafa , A.H ; El- Taib , F . and Elewady ,Y.G. (2005)*** *. Synergistic influence of iodide ions on the inhibition of corrosion of C- steel in sulphuric acid by some aliphatic amines . Corrosion Science 47(8) : 1988 – 2004.*

[39] ***Orubite , O.K ; Jack , I.R ; Ochei , M . and Akaranta , O. (2007)*** *. Synergistic effect of potassium iodide on corrosion inhibition of mild steel in HCl medium by extracts of Nypa Fruticans Wurmb . J. Appl. Sci. Environ. Manage , 11(2): 27-31 .*

[40] ***Umoren , A.S ; Obot , B.I. and Igwe , O.I. (2009)*** *. Synergistic inhibition between polyvinylpyrollidone and iodide ions on corrosion of aluminum in HCl. The Open Corrosion Journal , 2: 1 – 7 .*

[41] ***El Maghraby , A.A. (2009)*** *. Corrosion inhibition of aluminum in hydrochloric acid solution using potassium iodate inhibitor . The Open Corrosion Journal , 2: 189 – 196 .*

[42] ***Obot , B.I. (2009)*** *. Synergistic effect of Nizoral and iodide ions on the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid solution . Portugaliae Electrochemica Acta , 27(5) : 539- 553 .*

[43] ***Okafor , C.P. and Zheng , Y. (2009)*** *. Synergistic inhibition behavior of methyl benzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H_2SO_4 solutions . Corrosion Science , 51: 850 – 859 .*

[44] ***Eddy , O.N ; Odoemelam , A.S. and Ama , N. I . (2010)*** *. Ethanol extract of Ocimum gratissimum as a green corrosion inhibitor for the corrosion of mild steel in H_2SO_4 . Green Chemistry Letters and Reviews , 3(3): 165 – 172.*

[45] ***Sharma , S ; Mudhoo , A ; Jain , G. and Sharma , J . (2010)*** . *Corrosion inhibition and adsorption properties of Azadirachta indica mature leaves extract as green inhibitor for mild steel in HNO_3 . Green Chemistry Letters and Reviews , 3(1) : 7 – 15 .*

[46] ***Xianghong , L ; Deng , S . and Fu , H. (2011)*** . *Synergistic inhibition effect of 6- benzylaminopurine and iodide ion on the corrosion of cold rolled steel in H_3PO_4 solution . Corrosion Science , 53: 3704 – 3711 .*

[47] ***Obot , B.I ; Umoren , A.S . and Obi – Egbedi , O.N. (2011)*** . *Corrosion inhibition and adsorption behavior for aluminum by extract of Aningeria robusta in HCl solution : Synergistic effect of iodide ions . J. Mater. Environ. Sci. , 2(1) : 60 – 71 .*

[48] ***Krishnan , G.M ; Pitchai , S ; Raman , K ; Ramanivincent , A . and Nagarajan, S . (2011)*** . *Inhibition action of Clematis gouriana extract on the corrosion of mild steel in acidic medium . Ionics , 17 : 843 – 852 .*

[49] ***Farag , A.A . and Zakaria , K . (2012)*** . *Synergistic inhibition effect of 10-(3-Quinuclidinyl – methyl) phenothiazine and potassium iodide on carbon steel corrosion in sulfuric solution . International Journal of Science and Research, 3: 107 – 113 .*

[50] ***Mohammed , Z.K ; Hamdy ,A ; Abdel-Wahab , A . and Farid , A.N. (2012)*** . *Temperature effect on corrosion inhibition of carbon steel in formation water by non-ionic inhibitor and synergistic influence of halide ions . Life Science Journal , 9(2): 424 – 434 .*

[51] ***Ridhwan , M.A ; Rahim , A.A. and Shah , M.A. (2012)*** . *Synergistic effect of halide ions on the corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid using Mangrove Tannin . International Journal of Electrochemical Science , 7: 8091 -8104 .*

[52] ***Ezeoke , U.A ; Obi- Egbedi , O.N ; Adeosun , B.C . and Adeyemi , G.O. (2012)***. *Synergistic effect of leaf extracts of cordia sebestena L. and iodide ions on the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid . International Journal of Electrochemical Science , 7: 5339 – 5355 .*

[53] ***Mansri , A ; Bouras , B ; Tennouga , L . and Medjahed , K. (2012)*** . *Effect of iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in* $1M\ H_2SO_4$ *by polyacrylamide with different macro molecular weight and polyacrylamide poly4- vinyl pyridine mixture . Derpharma Chemica , 4(5) : 1803 – 1811 .*

[54] ***Qian , B ; Wang , J ; Zheng , M . and Hou , B . (2013)*** . *Synergistic effect of polyaspartic acid and iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in* H_2SO_4 *. Corrosion Science , 75: 184 – 192 .*

[55] ***Akalezi , O.C ; Enenebaku , K.C . and Oguzie , E.E. (2013)*** . *Inhibition of acid corrosion of mild steel by biomass extract from the petersianthus macrocarpus plant . J. Mater. Environ. Sci. , 4(2): 217 – 226.*

[56] ***Geethanjali , R ; Leelavathi , S ; Subhashini , S . and Lakshmi , R .R. (2013)*** . *The synergistic effects of halide ions and cations on the corrosion inhibition of mild steel in* H_2SO_4 *using Amodiaquine . Chemical Science Transactions , 2(4): 1296 – 1303 .*

[57] ***Patel , S. N ; Janhariand , S ; Metha , N.G ; Al – Deyab , S.S ; Warad , I .and Hammouti , B . (2013)***. *Mild steel corrosion inhibition by various plant extracts in* $0.5\ M$ *sulphuric acid . International Journal of Electrochemical Science , 8: 2635 - 2655 .*

[58] ***Alwan , H.H. (2014)*** . *Synergistic inhibition between Ampicillin tri-hydrate and KI for corrosion of carbon steel in* $1M\ HCl$ *solution . International Journal of Metallurgical and Materials , 4: 7- 16 .*

[59] ***Hazazi , A.O ; Fawzy , A . and Awad , M. (2014)*** *. Synergistic effect of halides on the corrosion inhibition of mild steel in* H_2SO_4 *by a Triazole derivative : Kinetics and Thermodynamic studies . International Journal of Electrochemical Science . 9:4086 – 4103 .*

[60] ***Khamis , A ; Saleh, M.M ; Awad , I.M . and El- Anadouli , E.B .(2014)****. Inhibitory action of quaternary ammonium bromide on mild steel and synergistic effect with other halide ions in* $0.5M\ H_2SO_4$ *. Journal of Advanced Research , 5:637- 646 .*

[61] ***Al- Mhyawl , R.S. (2014)*** *. Inhibition of mild steel corrosion using Juniperus plants as green inhibitor . African Journal of Pure and Applied Chemistry , 8(1):9 -22 .*

[62] ***Jyothi , S . and Ravichandran , J . (2014)*** *. Luffa aegyptiaca leaves extract as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid medium . Journal of Adhesion Science and Technology , 28 : 2347- 2363 .*

[63] ***Nnanna , A.L ; Owate , O.I . and Oguzie , E.E .(2014)*** *. Inhibition of mild steel corrosion in* HCl *solution by Pentaclethra Macrophylla Bentham extract . International Journal of Materials Engineering , 4(5): 171 – 179 .*

[64] ***Murthy , P.V.Z . and Vijayaragavan , K . (2014)*** *. Mild steel corrosion inhibition by acid extract of leaves of Hibiscus Sabdariffa as a green corrosion inhibitor and adsorption behavior . Green Chemistry Letters and Reviews , 7: 209 – 219 .*

[65] ***Okeke , P. I ; Maduka , O.G ; Emeronye , R.U ; Akalezie , C.O ; Mughele , K ; Achinihu , I.O. and Azubuike , N.E. (2015)*** *. Corrosion inhibition efficacy of Cninodosculus chayamansa extracts on aluminum metal in acidic and alkaline media . The International Journal of Science and Technoledge , 3: 227 – 234 .*

[66] ***Lgaz, H ; Elaoufir , Y ; Ramli , Y ; Larouj , M ; Zarrok , H ; Salghi , R ; Zarrouk , A ; Elmidaoui , A ; Guenbour , A ; Essass , M. El . and Oudda , H . (2015)*** *. Synergistic effect of potassium iodide with (E)- 3-(4methoxystyryl) quinoxlin-2(1H)-one on the corrosion inhibition of carbon steel in* 1.0 *M HCl . Derpharma Chemica , 7(6) : 36 – 45 .*

[67] ***Abdul Rahman , A.S ; Ganiyu , A.K ; Kobe , H.I . and Caroline , I.A. (2015)*** *. The corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid solution by adsorption of African perquetina leaves extract . International Journal of Innovative Research in Science , Engineering and Technology , 4: 1809 – 1821 .*

[68] ***El Attari , H ; Mhidra , L ; Chefira, K ; Mengouch , S ; Khamliche , L ; Kheribech , A . and Siniti , M . (2016)*** *. Thermodynamic and adsorption behavior of eco- friendly 1-(2,5- dioxoimidazolin-4-yl) urea on the corrosion of carbon steel in HCl and synergistic effect of iodide ion . International Journal of Pharmaceutical Science and Health Care , 3: 1 - 16 .*

[69] ***Sangeetha , Y ; Meenakshi , S . and Sundaram , S.C. (2016)*** *. Synergistic effect of water soluble chitin and iodide ion on the corrosion inhibition of mild steel in acid medium . Advanced Materials Letters , 7(7):587 – 592 .*

[70] ***Suleiman , Y.I ; Abdulwahab , M . and Awe , E.F. (2016)*** *. A study of the green corrosion inhibition of Acacia tortilis extract on mild steel – sulphuric acid environment . Journal of Advanced Electrochemistry , 2(1): 50 – 55 .*

[71] ***Rahman , M ; Gul , S ; Umair , M ; Anwar , A . and Achakzai , K.K.A . (2016)*** *. Anticorrosion activity of Rosemarinus officinalis L. leaves extract against mild steel in dilute hydrochloric acid . International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering , 3:38 - 43 .*

[72] ***Akalezi , C.O ; Onyedik , G.O ; Chahul , H.F . and Oguzie , E.E.(2016)*** *. Experimental and theoretical studies on the corrosion inhibition of mild steel in acidic media by pentaclethra macrophylla plant extract . Futo Journal Series 2(1): 265 – 280 .*

[73] ***Gerengi , H ; Ugras , I.H ; Solomon , M.M ; Umoren , A.S ; Kurtay ,M . and Atar , N. (2016)*** *. Synergistic corrosion inhibition effect of 1-ethyl-1- methyl pyrrolidinium tetra fluoroborate and iodide ions for low carbon steel in HCl solution . Journal of Adhesion Science and Technology , 30:2383 – 2403 .*

[74] ***Hayaoui , M ; Drissi , M ; Fahim , M ; Salim , R ; Rais , Z ; Mouffarih , S ;Baba,F.M ; El Hajjaji , F ; Zarrouk , A . and Taleb , M .(2017)*** *. Benzenamine derivative as corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution : electrochemical and theoretical studies . Journal of Materials and Environmental Sciences , 8:1877 – 1887 .*

[75] ***Megahed , E.H ; Sobhi , M . and Nour , S . (2017)*** *. Celery (Apium graveolens) extract as corrosion inhibitor for carbon steel in 1M HCl . Journal of Basic and Environmental Sciences , 2:170 – 177 .*

[76] ***Gupta , K.N ; Quraishi , A.M ; Singh , P ; Srivastava , V ; Srivastava , K ; Verma , C . and Mukherjee , K.A . (2017)*** *. Curcumine Longa : green and sustainable corrosion inhibitor for aluminum in HCl medium . Analytical and Bioanalytical Electrochemistry , 9(2) : 245 – 265 .*

[77] ***Guo , L ; Ye , G ; Obot , B.I ; Li , X ; Shen , X ; Shi , W . and Zheng , X . (2017)*** *. Synergistic effect of potassium iodide with L- Tryptophane on the corrosion inhibition of mild steel : A combined electrochemical and theoretical study . International Journal of Electrochemical Science , 12: 166 – 177 .*

[78] ***Okewale , A.O . and Olaitan , A . (2017)*** *. The use of Rubber leaf extract as a corrosion inhibition for mild steel in acidic solution . International Journal of Materials and Chemistry , 7(1): 5 -13 .*

[79] ***Ibisi , E.N ; Okoroafor , O.D . and Amuta , C.C .(2017)*** *. Comparative study of mild steel corrosion inhibition of piper Guineense leaves extract and Vernonia Amygdalina leaves extract in concentrated corrosive medium .IOSR Journal of Applied Chemistry , 10(5): 70 – 78 .*

[80] ***Chadli , R ; Elazouzi , M ; Khelladi , I ; Elhourri , M.A ; El Msellem , H ; Aouniti , A ; Mulengi , K.J . and Hammouti , B . (2017)*** *. Electrochemical and theoretical study of Pyrazole 4- (4,5- dihydro -1H- Pyrazol -5- yl)-N,N- dimethylaniline (D) as a corrosion inhibitor for mild steel in* $1M\ HCl$ *. Portugaliae Electrochemica Acta , 35(2): 65 – 80 .*

[81] ***Khadom , A.A. (2014)*** *. Dual function of benzotriazole as copper alloy corrosion inhibitor and hydrochloric acid flow improver . Surface Engineering Applied Electrochem , 50(2): 57 – 70 .*

[82] ***Kalla , A ; Benahmed , M ; Djeddi , N ; Akkal , S .and Laouer , H .(2016)*** *. Corrosion inhibition of carbon steel in* $1M\ H_2SO_4$ *solution by Thapsia villosa extracts . Int J Ind Chem , 7: 419 – 429 .*

[83] ***Jyothi , S . and Ravichandran , J . (2013)****. Inhibitive effect of leaves extract of Coccinia Indica on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid . J . Environ . Nanotechnol , 2(4) : 21 – 27 .*

[84] ***Abakedi , U.O. and Sunday , A.G. (2017).*** *Jatropha tanjorensis leaf extract as an environmentally – friendly mild steel corrosion inhibitor in H_2SO_4 solution . Chemistry Research Journal , 2(3): 91 – 97 .*

[85] ***El attari , H ; Lahmadi , K ; Mengouch , S ; Khribech , A ; Kemeliche , L . and Siniti , M .(2016)*** *. Kinetic and thermodynamic study of inhibition potentials by 3-acetyl-4-oxo-benzopyranone on mild steel in H_2SO_4 solution and synergistic effect of chloride ions . International Journal of Innovative Research in Science , Engineering and Technology, 5: 1848 – 1861.*

[86] ***Oguzie , E.E .(2007)*** *. Corrosion inhibition of aluminum in acidic and alkaline media by Sansevieria Trifasciata extract . Corrosion Science , 49: 1527 – 1539 .*

[87] ***Umoren , A.S ; Li ,Y. and Wang , F.H .(2010)*** *. Synergistic effect of iodide ion and polyacrylic acid on corrosion inhibition of iron in H_2SO_4 investigated by electrochemical techniques . Corrosion Science , 52: 2422 – 2429 .*

[88] ***Fouda , A.S ; Elewady , G.Y ; Shalabi , K. and Habouba , S .(2014)*** *. Anise extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solutions . International Journal of Innovative Research in Science , Engineering and Technology , 3(4) : 11210 – 11228 .*

[89] ***Rubaye , I.Y.A ; Abdulsahib , T.H. and Abdulwahid , A.A .(2015)*** *. Corrosion inhibition properties of norepinephrine molecules on mild steel in acidic media . Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences , 5: 155 – 164.*

[90] ***Hu, Q ; Qiu , Y ; Zhang , G . and Guo , X .(2014)*** *. Synergistic inhibition effect between Capsella bursa – Pastoris extracts and iodide ions for Q235 mild steel in* $1M\ HCl$ *solution . The Open Materials Science Journal , 8: 31 -38 .*

[91] ***Anbarasi , K . and Vasudha , V.G .(2014)*** *. Mild steel corrosion inhibition by Cucurbitamaxima plant extract in hydrochloric acid solution . Journal Environ Nanotechnol , 3(1) : 16 – 22 .*

[92] ***Al-Jeilawi , R.H.U ; Al-Majidi , H.M.S . and Al-Saadie , S.A.K .(2013)*** *.Corrosion inhibition effects of some new synthesized N- Aroyl-N-Aryl thiourea derivatives for carbon steel in sulfuric acid media . Journal of Al-Nahrain University , 16(4) : 80 – 93 .*

[93] ***Akalezi , O.Ch ; Oguzie , E.E ; Ogukwe , E.C. and Ejele , A.E. (2015)*** *. Rothmannia longiflora extract as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media . Int J Ind Chem , 6 : 273 – 284 .*

[94] ***Abakedi , U.O ; Ekpo , F.V. and John , E.E .(2016) .*** *Corrosion inhibition of mild steel by stachytarpheta indica leaf extract in acid medium . The Pharmaceutical and Chemical Journal , 3(1): 165 – 171 .*

[95] ***Khamis , A ; Saleh , M.M . and Awad , I.M .(2013)****. Synergistic inhibitor effect of cetylpyridinium chloride and other halides on the corrosion of mild steel in* $0.5\ MH_2SO_4$ *. Corrosion Science , 66 : 343 – 349*

[96] ***Khaled , K.F ; Samardzia , B.K . and Hackerman , N .(2005)*** *. Theoretical study of the structural effects of polymethylene amines on corrosion inhibition of iron in acid solutions . Electrochimica Acta 50: 2515 – 2520 .*

[97] ***Umoren , A.S ; Eduok , M.U. and Oguzie , E.E . (2008)*** *. Corrosion inhibition of mild steel in* $1M\ H_2SO_4$ *by poly vinyl pyrrolidone and synergistic iodide additives .Portugaliae Electrochimica Acta , 26(6): 533 – 546 .*

[98] ***Al-Marzoqi , H.A ; Al-Khafaji , S.M.N. and Kadhim , A.R. (2015)****. Influence of the crude phenolic , alkaloid and terpenoid compounds extracts of Cardaria draba (Lepidium draba .L) on human pathogenic bacteria . World Journal of Pharmaceutical Research , 4: 456 – 460 .*

[99] ***Leelavathi , S . and Rajalakshmi , R . (2013)*** *. Dodonaea viscosa (L.) leaves extract as acid corrosion inhibitor for mild steel – A green approach . J .Mater. Environ. Sci. ,4(5): 625 – 638 .*

[100] ***Kamboj , A ; Arti , P .and Saluja , K.A .(2013)*** *. Isolation and characterization of bioactive compounds from the petroleum ether extracts of leaves of Xanthium Strumarium Linn . BioMedRX , 1(3) : 235 – 238 .*

[101] ***Gadow , S.H . and Motawea , M.M .(2017)*** *. Investigation of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by using ginger roots extract . The Royal Society of Chemistry , 7: 24576 – 24588 .*

[102] ***Fouda , S.A ; Elewady , Y.G ; Shalabi , K .and Habbouba , S . (2014)*** *. Gibberellic acid as green corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solutions . J. Mater. Environ .Sci. 5(3) : 767 – 778 .*

[103] ***Fouda , S.A ; Megahed , E.H ; Fouad , N . and Elbahrawi , M.N .(2016)****. Corrosion inhibition of carbon steel in* $1M$ *hydrochloric acid solution by aqueous extract of Theveria Peruviana . J Bio Tribo Corros , 2(16) : 1 – 13 .*

[104] ***Vennila , P ; Kavitha ,S ; Venkatesh , G . and Medhu ,P . (2015)*** . *Experimental and theoretical investigation of Rosmarinus officinalis leaves extracts as the corrosion inhibitor for mild steel in H_3PO_4 solution : synergistic effect . Der Pharma Chemica . 7(5): 275 – 283 .*

[105] ***Li , X ; Deng , S ; Fu ,H . and Xie , X .(2014)***. *Synergistic inhibition effects of bamboo leaf extract / major components and iodide ion on the corrosion of steel in H_3PO_4 solution . Corrosion Science , 78: 29 – 42 .*

الملحق

ادناه صورة لنتائج فحص نماذج العينات المعدنية التي تم قياسها في وزارة التخطيط – الجهاز المركزي للتقييس والسيطرة النوعية .

جمهورية العراق

وزارة التخطيط
الجهاز المركزي للتقييس والسيطرة النوعية

العدد : ٩٤
التاريخ م : ٩/١/٢٠١٧
هـ : / /

الدائرة : السيطرة النوعية
القسم : الهندسية

الى/ وزارة التعليم العالي والبحث العلمي / جامعة ديالى / كلية العلوم /
معاون العميد للشؤون العلمية

م/ تسهيل مهمة

ندرج في الادنى نتائج فحص النماذج المرافقة لكتابكم ذي العدد ٣٥٩٠ في ٢٠١٦/١٢/٢١
والوارد في ٢٠١٧/١/٨
تم تسديد اجور الفحص البالغة (٥٠٠٠٠ خمسون الف) دينار ٠٠٠ مع التقدير

النموذج	المواصفة	النتائج
١- عينة من سبيكة فولاذ رقم (١) رمز النموذج: S/EG/2017/1/8/7 ٢- عينة من سبيكة فولاذ رقم (٢) رمز النموذج: S/EG/2017/1/8/8 العائدة للطالبة : نغم عارف احمد	/	النتائج مرافقة ملاحظة: تم اتلاف النماذج وفقا لمتطلبات الفحص علما ان مدة الحفظ للنماذج اسبوعين من تاريخ صدور الكتاب اعلاه وخلافه يسقط حقكم بالمطالبة بالنماذج ٠

لا يعتمد هذا الكتاب مالم يكن مختوما بختم الجهاز
المرافقات : تقرير اختبار عدد (٢)

ع/ مدير عام دائرة السيطرة النوعية
زهرة محمد مراد
٢٠١٧/١/٩

نسخه منه الى/
- قسم المعلوماتية والتعاون الدولي / لارسال الكتاب عبر البريد الالكتروني ٠٠٠ لطفا
admin@sciences.uodiyala.edu.iq
- الدوار ٠٠٠لطفا
- الهندسية ت / ٣

وزارة التخطيط الجهاز المركزي للتقييس والسيطرة النوعية ص . ب ١٣٠٣٢

العراق - بغداد - الجادرية - ص . ب (١٣٠٣٢) - البريد الالكتروني :
هاتف ٨٤ / ٨٣ / ٨٢ / ٨١ / ٧٧٨٥١٨٠ تليفاكس ٧٧٦١٩٨١
www.cosqc.gov.iq
cosqc@cosqc.gov.iq

C.O.S.Q.C IRAQ	الجهاز المركزي للتقييس والسيطرة النوعية مختبرات دائرة السيطرة النوعية	رقم الإصدار :١ تاريخ الإصدار:٢٠١٦/٣/١٥ الصفحات :١/١
	استمارة تقرير الاختبار F/EG/ AS/5.10 /1	

تقرير الاختبار S/EG/2017/1/8/7

القسم : الصناعات الهندسية الشعبة :المختبر الكيمياوي عنوان المختبر :بغداد/جادرية ص.ب ١٣٠٣٢

اسم النموذج : عينة من سبيكة الفولاذ

وصف النموذج :عينة من سبيكة الفولاذ رقم (١)

تاشيرالنموذج :/

تاريخ استلام النموذج: ٢٠١٧/١/٨

مواصفة المنتج /المتطلبات المعتمدة : /

اسم الجهة : جامعة ديالى / كلية العلوم

عنوان الجهة : ديالى

النتائج

تاريخ اجراءالفحص و/درجة الحرارة	نوع الفحص	مواصفة الفحص	متطلبات المواصفة	النتائج												قيم اللا تاكدية
٢٠١٧/١/٨	تحليل كيمياوي	ASTM E 415	------	C%	0.0182	Mo%	أقل من 0.001	Ca%	اكبر من 0.008							------
				Si%	0.0176	Ni%	أقل من 0.001	Nb%	أقل من 0.001							
				Cu%	0.0169	Ti%	0.002	Sn%	أقل من 0.001							
				Mn%	0.394	Al%	0.0491	V%	0.0005							
				P%	أقل من 0.0005	As%	أقل من 0.0005	Zr%	0.0078							
				S%	0.0330	B%	أقل من 0.0005	Fe%	المتبقي							
				Cr%	0.0333	Co%	أقل من 0.001									

ملاحظة : - هذه النتائج تعود فقط الى المفردات التي تم اختبارها فقط

-مدة حفظ النموذج اسبوعين من تاريخ صدور الكتاب وخلافة يسقط حقكم بالمطالبة بالنموذج

التفسيرات ان وجدت :

نهاية التقرير

توقيع :

الاسم :

التاريخ : ١/٩

وزارة التخطيط الجهاز المركزي للتقييس والسيطرة النوعية ص.ب ١٣٠٣٢

ISO-IEC-17025نظام ادارة اعتماد مختبرات دائرة السيطرة النوعية

Abstract

Corrosion of low carbon steel in $1M\ HCl$ at different temperature (30,40,50,60 ^{o}C) in presence and absence of plant extracts was studied by weight loss technique. Two plants extracts were used; *Cardaria draba leaves* (CDL) and *Xanthium strumarium leaves* (XSL) with concentration range of ($2-10\ ml/L$) and the effect of *potassium iodide* (KI) addition was also studied. it was seen that corrosion rate increased with temperature and decrease with inhibitor concentrations. maximum individual inhibitor efficiencies were 94.3%, 94.8%, and 94.15% for CDL, XSL, and KI respectively at higher level of temperature and concentration. synergistic effect has a positive performance and improves the inhibitors efficiency with maximum values of 95.5% and 97.02% for $KI+CDL$ and $KI+XSL$ respectively at higher level of temperature and concentration. the synergism parameter values (S_θ) obtained was found to be less than 1 , which indicate that the inhibition efficiency is enhanced by the addition of iodide ions thus , the synergistic effect adsorption is competitive in nature. two adsorption isotherms were used to explain the adsorption behavior of inhibitors. Langmuir adsorption isotherm and Freundlich adsorption isotherm. it was found that all inhibitors follow Langmuir adsorption isotherm by formation a monolayer on metal surface. the values of equilibrium constants were used to evaluate standard adsorption free energy ($\Delta \boldsymbol{G}^{\circ}_{\boldsymbol{ads}}$) to determine the type of adsorption (Physical, chemical or mixed mode). in the present study adsorption involves both chemisorption and physisorption (comprehensive adsorption), but chemisorption is the predominant mode of adsorption , the values of standard adsorption free energy ($\Delta \boldsymbol{G}^{\circ}_{\boldsymbol{ads}}$) were negative that indicate a spontaneous adsorption on metal surface. Arrhenius equation and transition state equation were used to evaluate the activation parameters (activation energy, activation enthalpy, and activation entropy). fourier transform infrared (**FTIR**) before and after

immersion tests was used to find the active groups in the solution. the comparison among results and the shift in peaks of **FTIR** indicate the adsorption on metal surface. the phenolic , alkaloid and flavonoids compounds were the most active one. scanning electron microscopy (**SEM**) was also used to study the surface morphology before corrosion test and after corrosion in presence and absence of inhibitors. the images in presence of inhibitor were better and presence of them has a positive performance and the dissolution rate of the steel has decreased significantly and the smooth surface has been shown by forming a good protective layer of adsorption of the inhibitor molecules on the metal surface, which is responsible for the inhibition of corrosion.

Ministry of Higher Education and

Scientific Research

University of Diyala

College of Science

Department of Chemistry

Synergistic Effect of Natural Inhibitors and Iodide Ion for Corrosion Control of Steel in Acidic Medium

A Thesis Submitted to The

Council of the College of Sciences , University of Diyala

in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree

of Master of Science in Chemistry

(Physical Chemistry)

by

Nagham Arif Ahmed Khamis

B.Sc.in Chemistry Science 2011

College of Science – University of Diyala

Supervised by

Prof.Dr.Ahmed Najem Abd **Prof.Dr.Anees Abdullah Khadom**

2018 AD **IRAQ** **1439 AH**