



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي
كلية العلوم الدقيقة
قسم الكيمياء



رقم الترتيب:

الرقم التسلسلي:

مذكرة تخرج لنيل شهادة
ماستر أكاديمي في الكيمياء
تخصص: كيمياء عضوية وتحليلية
إعداد الطالبة: منال معلول

بعنوان:

تقدير الفعالية التثبيطية للمستخلص المائي للنبات الصحراوي *Moltikia Ciliata* تجاه تآكل الفولاذ الكربوني XC70 في أوساط حمضية

نوقشت يوم: 2017/06/07

أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	أستاذ مساعد أ	سويحي بلقاسم
ممتحنا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	أستاذ مساعد أ	شعايبية ناصر
ممتحنا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	أستاذ مساعد أ	فرحاتي سميحة
مؤطرا ومقررا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	أستاذ مساعد أ	شيحي سمية

الموسم الجامعي : 2017/2016



شكر و عرفان

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على المبعوث رحمة للعالمين سيدنا محمد وعلى إله وصحبه أجمعين:

عملا بقوله تعالى «وإذا تأذن ربك لئن شكرتم لأزيدنكم.....»

نشكر الله على نعمه التي لا تقدر ولا تحصى ومنها توفيقه تعالى على إتمام هذا العمل بتقديم مجزيل الشكر والامتنان وخالص العرفان والتقدير إلى والدي ووالدتي إلى من كلهم الله بالهيبية والوقار، أطرز من خيوط الشمس اللامعة حروف شكر، ومن ماء الذهب عرفان لحرصهم الدائم بالدعاء لي وتشجيعي .

كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذة المؤطرة شيحي سمية، التي شرفني قبولها الإشراف على هذه المذكرة وعلى دعمها وتوجيهاتها القيمة فجزاها الله خير الجزاء ووفقها في إتمام رسالتها (الدكتوراه) .
كما أتقدم بالشكر إلى أعضاء اللجنة المناقشة لقبولهم مناقشة مذكرتي .

كما تسع دائرة شكري إلى أساتذتي الكرام وإلى جميع موظفين وعمال المخابر بكلية العلوم الدقيقة .
أما الشكر الذي من النوع الخاص ، إن قلت شكرا فشكري لن يوفيكم حقا سعيتم فكان السعي مشكورا إن جف حبري عن التعبير يكتبكم قلب به صفاء الحب تعبيراً صديقاتي بشيرة الأحمادي ، أمينة عواوة ، والزميل قدادرة عبد اللطيف
والأستاذ سناقرية مشكورا على عونه الدائم .

إلى جميع زميلاتي وطلبة دفعة ماستر 2017 .

وقبل وبعد فالشكر لله ولله الحمد في الأولى والأخير .

منال



ملخص

يتلخص هذا العمل في دراسة الفعل التثبيطي للمستخلص المائي للنبات الصحراوي *Moltikia Ciliata* على تآكل الفولاذ الكربوني XC70 في وسطين حمضيين (HCl , N 0.1, H_2SO_4 , N 0.1) وهذا في غياب ووجود المثبط ، من أجل حساب سرعة التآكل ثم إيجاد مردود التثبيط ، ولقد استعملنا في هذه الدراسة طريقتين تجريبيتين: طريقة الضياع في الكتلة والطريقة الإلكترود كيميائية . تم الحصول على المستخلص المائي بنقع الأجزاء الهوائية للنباتة في الماء المقطر واستعماله بتراكيز حجمية تراوحت بين 2% و10% .

مجموع النتائج المتحصل عليها أعطت تقارب بين الطريقتين المستعملتين، من حيث قيم مردود التثبيط فكانت أعلى نسبة تثبيط عند التركيز 8%، وعلى العموم أعطى هذا المستخلص المائي حماية جيدة ويمكن تصنيفه كمثبط كاتودي في الوسط الحمضي H_2SO_4 ومختلط في الوسط HCl .
الكلمات المفتاحية: التآكل، الفولاذ الكربوني XC70 ، التثبيط ، *Moltikia Ciliata* .

Abstract

This work summarized the study of the corrosion inhibition of the water extract of the desert plant *Moltikia Ciliata* on carbon steel XC70, corrosion in acidic solution (H_2SO_4 , N 0.1 , HCL , N 0.1) in the absence and the presence of inhibitor to calculate the speed of corrosion and then find the return of inhibition. Two methods are adopted: the weight loss by immersing and electrochemical method

Water extract was obtained by soaking the air parts of the plant in the distilled water and using it in volume concentration ranging between 2% and 10%.

The total results obtained showed an approximation between the two methods used in terms of inhibition at the concentration 8%.

Generally, this extract provides a good protection and can be classified as a cathodic inhibition in Acidic medium H_2SO_4 and mixed in medium HCl .

Key Words: corrosion, carbon steel XC70, inhibition, *Moltikia Ciliata*.



الفهرس

الفهرس

I	شكر و عرفان
II	ملخص
IV	فهرس الموضوعات
IX	فهرس الأشكال
XII	فهرس الجداول
XIII	قائمة الرموز والمختصرات
1	مقدمة
3	مراجع المقدمة

الجانب النظري

الفصل الأول

دراسة نظرية للتآكل وطرق الحماية منه

6	مدخل
6	1- تعريف التآكل
6	2- العوامل المؤثرة على التآكل
7	3- أشكال التآكل
10	4- أنواع التآكل
10	4-1- التآكل الإلكترى كيميائى
10	4-2- التآكل الكيمائى
10	4-3- التآكل البيولوجى
11	5- الحماية من التآكل
11	5-1- تمهيد
11	5-2- الحماية باختبار المعدن أو السبيكة
11	5-3- الحماية بالتغطية
11	5-4- تغيير الوسط الأكال
12	5-5- التحكم فى التآكل بالتصميم
12	5-6- الحماية الكهروكيميائية
12	5-6-1- الحماية الكاثودية
12	5-6-2- الحماية الأنودية
12	5-7- الحماية باستعمال مثبطات التآكل
12	5-7-1- تعريف المثبط
13	5-7-2- تصنيف المثبطات

13	5-7-2-1- حسب وسط استعمالها
15	5-7-3- ايزوتارم الإمتزاز
16	5-7-4- المستخلصات النباتية كمنثبات
18	مراجع الفصل الأول

الفصل الثاني

دراسة نظرية لنبات *Moltkia Ciliata*

22	مدخل
22	1- أهمية النباتات
22	2- المنتجات الطبيعية
23	3- المنتجات الطبيعية الفعالة في النباتات
23	3-1- الفلافونيدات
23	3-2- القلويدات
24	3-3- الصابونيات
24	3-4- التانينات
24	3-5- الكومارينات
24	3-6- الزيوت الطيارة
24	3-6-1- التربينات الأحادية
24	3-6-2- السيسكو تربينات
25	3-6-3- التربينات الثلاثية
25	3-6-4- الستيريولات
25	3-6-5- الستيريولات
25	3-6-6- التربينات الرباعية
25	4- المسح الفيتوكيميائي
25	5- دوافع اختيار النبات
26	6- الدراسة النظرية لنبات الحلمة
26	6-1- تعريف بالعائلة Boraginaceae
26	6-2- التسمية
27	6-3- بعض أنواعها
27	6-4- تصنيف النباتي لـ <i>Moltkia Ciliata</i> (Forsk.) Johnst
27	6-5- وصف نبات <i>Moltkiopsis Ciliata</i>
28	6-6- النمو و الازدهار
28	6-7- أماكن التواجد
28	6-8- الانتشار الجغرافي

28	9-6- الجزء المستخدم
28	10-6- الاستعمالات
29	مراجع الفصل الثاني

الفصل الثالث

دراسة ترموديناميكية وحركية للتآكل

32	مدخل
32	1- الدراسة الترموديناميكية
32	1-1- الكمون النظامي لمسرى
33	2-1- كمون الحماية لمسرى
33	3-1- معادلة نرنست (Nernst)
33	4-1- منحنى بوربي
35	2- الدراسة الحركية للتآكل
36	1-2- الاستقطاب
36	2-2- منحنيات الاستقطاب
38	3-2- دراسة سرعة التآكل استنادا إلى Bulter – Volmer
40	4-2- قانون TAFEL
42	5-2- قانون STERN et GEARY
43	3- طرق قياس سرعة التآكل
43	3-1- طريقة فقدان الوزن "الغمس أو الضياع في الكتلة"
43	3-1-1- مبدأ العمل
43	3-1-2- طريقة العمل
43	3-2- الطريقة الكهروكيميائية
45	مراجع الفصل الثالث

الجانب العملي

الفصل الرابع

دراسة فيتوكيميائية لنبنة *Moltikia Ciliata*

49	مدخل
49	1- جني، تجفيف وطحن النبات
49	2- طرق الكشف الكيميائي لنواتج الأيض الثانوي
49	2-1- الاختبارات الكيميائية الأولية
49	2-1-1- اختبار الكشف عن الفلافونيدات (les Flavonoides)
50	2-1-2- اختبار الكشف عن القلويدات (Les Alcaloides)

51	3-1-2- إختبار الكشف عن الستيروولات و التربينات الثلاثية : (Les Stéroles et Les Terpènes)
51	4-1-2- إختبار الكشف عن العفصيات (Les Tanins)
51	5-1-2- إختبار الكشف عن الكومارينات (Les Coumarins)
51	6-1-2- إختبار الكشف عن الكدينوليدات (Les cardénolides)
51	7-1-2- إختبار الكشف عن الصابونيات (Les Saponosides)
52	8-1-2- إختبار الكشف عن الزيوت الطيارة (les huiles essentielles)
52	3- الاستخلاص
52	1-3- تعريف الاستخلاص
52	1-1-3- استخلاص صلب – سائل
53	4- نتائج ومناقشة

الفصل الخامس

دراسة الفعالية التثبيطية

55	مدخل
55	1- أسس إختيار المستخلصات كمشيطات
56	2- أسس إختيار الطريقتين المستعملتين
56	3 تحديد الشروط التجريبية للطريقتين المستعملتين
56	1-3- الفولاذ المستعمل
56	2-3- تحضير الوسط الأكال (المحلول الإلكتروليتي)
57	3-3- تحضير المحلول الأم (المثبط)
59	1-3-3- حساب المردودية الانتاجية للمستخلص
59	2-3-3- حساب التركيز الكتلي للمستخلص
59	4- الدراسة التجريبية للطرق المستعملة
59	1-4- طريقة الضياع في الكتلة
59	1-1-4- المبدأ
59	2-1-4- الأدوات المستعملة
60	3-1-4- المواد المستعملة
60	4-1-4- تحضير العينة
62	5-1-4- الصقل الميكانيكي
62	6-1-4- طريقة العمل
64	7-1-4- تحديد سرعة التآكل بطريقة الضياع في الكتلة
64	8-1-4- نسبة تغطية السطح θ
65	9-1-4- حساب نسبة التثبيط حسب طريقة الضياع في الكتلة

10-1-4- HCl (N 0.1) بتريفة ففدان الوزن في الوسطين	65
و (N 0.1) H ₂ SO ₄	65
2-4- الطريقة الإلكترو كيميائية	65
1-2-4- الأجهزة المستعملة	65
2-2-4- طريقة العمل	68
5- نتائج المتحصل عليها حسب طريقة الضياع في الكتلة	70
1-5- في غياب المثبط	70
2-5- في وجود المثبط	71
6- مناقشة و تفسير النتائج	74
1-6- في غياب المثبط	74
2-6- في وجود المثبط	74
7- نتائج المتحصل عليها حسب طريقة الإلكتروكيميائية	75
1-7- منحنى الاستقطاب ومنحنى Tefel في غياب المثبط	75
2-7- منحنى الإستقطاب ومنحنى Tefel في وجود المثبط لمختلف التراكيز	77
1-2-7- التركيز 2%	77
2-2-7- التركيز 4%	79
3-2-7- التركيز 6 %	81
4-2-7- التركيز 8 %	83
5-2-7- التركيز 10 %	85
8- مناقشة و تفسير النتائج	92
9- المقارنة بين الوسطين	92
10- المقارنة بين طريقة الضياع في الكتلة والطريقة الإلكترو كيميائية	93
مراجع الجزء العملي	94
الخاتمة	96
الملاحق	97

قائمة الأشكال

- شكل رقم 1: مخطط يوضح عوامل التآكل 7
- شكل رقم 2: الهيكل القاعدي للفلافونيدات 23
- شكل رقم 3: صورة فوتوغرافية لنبته الحلمة 26
- شكل رقم 4: صور فوتوغرافية لمختلف أجزاء النبتة 28
- شكل رقم 5: منحنى POURBAIS للحديد في وسط مائي عند درجة الحرارة 25 35
- شكل رقم 6: منحنى $i = f(E)$ 36
- شكل رقم 7: $E = f(i)$ 37
- شكل رقم 8: مستقيمات نافيل 37
- شكل رقم 9: عينة النبتة بعد الطحن 49
- شكل رقم 10: مخطط يوضح مراحل الإستخلاص للمستخلص المائي لنبات *Moltkiopsis ciliata* 58
- شكل رقم 11: عينة الفولاذ الكربوني بعد عملية الصقل 60
- شكل رقم 12: صورة فوتوغرافية للميزان 61
- شكل رقم 13: صورة فوتوغرافية للقدم القنوية 61
- شكل رقم 14: التركيب التجريبي 62
- شكل رقم 15: التركيب التجريبي لتجربة الضياع في الكتلة 63
- شكل رقم 16: التركيب التجريبي لتجربة الضياع في الكتلة في وجود المثبط 63
- شكل رقم 17: صورة فوتوغرافية جهاز potentiostat من نوع PGZ 301 65
- شكل رقم 18: صورة فوتوغرافية للخلية 66
- شكل رقم 19: التركيب التجريبي لطريقة الإلكتروليتية 69
- شكل رقم 20: منحنى تغيرات سرعة تآكل الفولاذ X 70 بدلالة الزمن في غياب المثبط في الوسطين الحمضيين (HCl, N 0.1) (H₂SO₄, N 0.1) بطريقة الضياع في الكتلة 71
- شكل رقم 21: منحنى تغيرات سرعة تآكل الفولاذ XC 70 بدلالة التركيز في وجود لمثبط في الوسطين الحمضيين (HCl, N 0.1) (H₂SO₄, N 0.1) بطريقة الضياع في الكتلة 72
- شكل رقم 22: منحنى تغيرات مردود تآكل الفولاذ XC 70 بدلالة التركيز في وجود لمثبط في الوسطين الحمضيين (HCl, N 0.1) (H₂SO₄, N 0.1) بطريقة الضياع في الكتلة 73
- شكل رقم 23: منحنى تغيرات نسبة تغطية السطح بالمثبط بدلالة التركيز في الوسطين الحمضيين (HCl, N 0.1) (H₂SO₄, N 0.1) بطريقة الضياع في الكتلة 73

- شكل رقم 24: منحى الإستقطاب $i=f(E)$ في غياب المثبط للوسط H_2SO_4 75
- شكل رقم 25: منحى تفال $Log(i) =f(E)$ في غياب المثبط للوسط H_2SO_4 76
- شكل رقم 26: منحى الإستقطاب $i=f(E)$ في غياب المثبط للوسط HCl 76
- شكل رقم 27: منحى تفال $Log(i) =f(E)$ في غياب المثبط للوسط HCl 77
- شكل رقم 28: منحى الإستقطاب $i=f(E)$ للتركيز 2% في الوسط H_2SO_4 77
- شكل رقم 29: منحى تفال $Log(i) =f(E)$ للتركيز 2% في الوسط H_2SO_4 78
- شكل رقم 30: منحى الإستقطاب $i=f(E)$ للتركيز 2% في الوسط HCl 78
- شكل رقم 31: منحى تفال $Log(i) =f(E)$ للتركيز 2% في الوسط HCl 79
- شكل رقم 32: منحى الإستقطاب $i=f(E)$ للتركيز 4% في الوسط H_2SO_4 79
- شكل رقم 33: منحى تفال $Log(i) =f(E)$ للتركيز 4% في الوسط H_2SO_4 80
- شكل رقم 34: منحى الإستقطاب $i=f(E)$ للتركيز 4% في الوسط HCl 80
- شكل رقم 35: منحى تفال $Log(i) =f(E)$ للتركيز 4% في الوسط HCl 81
- شكل رقم 36: منحى الإستقطاب $i=f(E)$ للتركيز 6% في الوسط H_2SO_4 81
- شكل رقم 37: منحى تفال $Log(i) =f(E)$ للتركيز 6% في الوسط H_2SO_4 82
- شكل رقم 38: منحى الإستقطاب $i=f(E)$ للتركيز 6% في الوسط HCl 82
- شكل رقم 39: منحى تفال $Log(i) =f(E)$ للتركيز 6% في الوسط HCl 83
- شكل رقم 40: منحى الإستقطاب $i=f(E)$ للتركيز 8% في الوسط H_2SO_4 83
- شكل رقم 41: منحى تفال $Log(i) =f(E)$ للتركيز 8% في الوسط H_2SO_4 84
- شكل رقم 42: منحى الإستقطاب $i=f(E)$ للتركيز 8% في الوسط HCl 84
- شكل رقم 43: منحى تفال $Log(i) =f(E)$ للتركيز 8% في الوسط HCl 85
- شكل رقم 44: منحى الإستقطاب $i=f(E)$ للتركيز 10% في الوسط H_2SO_4 85
- شكل رقم 45: منحى تفال $Log(i) =f(E)$ للتركيز 10% في الوسط H_2SO_4 86
- شكل رقم 46: منحى الإستقطاب $i=f(E)$ للتركيز 10% في الوسط HCl 86
- شكل رقم 47: منحى تفال $Log(i) =f(E)$ للتركيز 10% في الوسط HCl 87
- شكل رقم 48: منحنيات الإستقطاب للفولاذ الكربوني XC70 لمختلف تراكيز المثبط في الوسط
..... (H₂SO₄, N 0.1) 87
- شكل رقم 49: منحنيات الإستقطاب للفولاذ الكربوني XC70 لمختلف تراكيز المثبط في الوسط (HCl,
..... N 0.1) 88

- شكل رقم 50: منحى تغيرات مردود تآكل الفولاذ XC70 بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسطين الحمضيين (H_2SO_4 ، N 0.1) و (HCl ، N 0.1) بطريقة الإلكتروليتية. 90
- شكل رقم 51: منحى تغيرات سرعة تآكل الفولاذ XC70 بدلالة التركيز في وجود لمثبط في الوسطين الحمضيين (H_2SO_4 ، N 0.1) و (HCl ، N 0.1) بطريقة الإلكتروليتية. 91
- شكل رقم 52: منحى تغيرات نسبة تغطية سطح الفولاذ XC70 بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسطين الحمضيين (H_2SO_4 ، N 0.1) و (HCl ، N 0.1) بطريقة الإلكتروليتية. 91

قائمة الجداول

- 7 جدول 1: مختلف أشكال التآكل
- 27 جدول 2: التصنيف العلمي لنبات *Moltkia ciliata*
- 52 جدول 3: المواد المستعملة في الاختبارات الكيميائية
- 53 جدول 4: نتائج الإختبارات الكيميائية الأولية
- 56 جدول 5: النسب المئوية للعناصر المكونة للفولاذ XC70 المستعمل
- 60 جدول 6: المواد المستعملة في التجارب
- 67 جدول 7: مختلف أنواع الإلكترودات
- جدول 8: تغيرات سرعة تآكل الفولاذ XC70 بدلالة الزمن في غياب المثبط في الوسط الحمضي
70 (H₂SO₄ , N 0.1) بطريقة الضياع في الكتلة.
- جدول 9: تغيرات سرعة تآكل الفولاذ XC70 بدلالة الزمن في غياب المثبط في الوسط الحمضي
70 (HCl , N 0.1) بطريقة الضياع في الكتلة.
- جدول 10: تغيرات سرعة تآكل الفولاذ XC70 بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسط الحمضي
71 (H₂SO₄ , N 0.1) بطريقة الضياع في الكتلة.
- جدول 11: تغيرات سرعة تآكل الفولاذ XC70 بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسط الحمضي
72 (HCl , N 0.1) بطريقة الضياع في الكتلة.
- 88 جدول 12: النتائج المميزة لمنحنيات تآكل في الوسط H₂SO₄
- 89 جدول 13: نتائج الفعالية التثبيطية لطريقة منحنيات تآكل في الوسط H₂SO₄
- 89 جدول 14: النتائج المميزة لمنحنيات تآكل في الوسط HCl
- 90 جدول 15: النتائج المميزة لمنحنيات تآكل في الوسط HCl
- 92 جدول 16: المقارنة بين الوسطين
- 93 جدول 17: المقارنة بين الطريقتين المستعملتين في الدراسة

قائمة الرموز والمختصرات

الرمز	أسمه
I_c	كثافة التيار الكاثودي
I_a	كثافة التيار الانودي
ΔG	طاقة التنشيط الحرة
F	ثابت فارداي
E_c	كمون الانودي
E_a	كمون الكاثودي
E°	الكمون القياسي
R	ثابت الغازات المثالية
T	درجة الحرارة
[OX]	تركيز المؤكسد
[Red]	تركيز المرجع
V	سرعة التفاعل
$\Delta G_c^*, \Delta G_a^*$	الطاقتي التنشط الحرة لكل من التفاعل الإلكتروليتي الكاثودي والآنودي على التوالي
S	المحلول
Sol	إلكتروليت - إلكتروليت
$\Delta G_{a.ch}^*, \Delta G_{c.ch}^*$	الطاقتي الحرة لكل من التفاعل الكيميائي الكاثودي والانودي على التوالي
A	ثابت التحول الشحني
E_{eq}	كمون الاتزان
η	فوق الجهد
T	الزمن
Δm	تغير في الكتلة
R %	المردود
E_{corr}	كمون التآكل
R_p	المقاومة الاستقطابية
i_{corr}	تيار التآكل
Ba	معامل Tafel الانودي
Bc	معامل Tafel الكاثودي



مقدمة

مقدمة

يشكل النفط والغاز العصب الرئيسي في الاقتصاد العالمي وقد طرحت الصناعة النفطية العديد من المشاكل المترتبة عن ضخ النفط في الأنابيب وذلك خلال عملية الإنتاج ، والنقل و معالجة النفط الخام وعلى الرغم من الحلول المطروحة إلا أن بعضها ظل قائما يحتاج للدراسة ومن بين هذه المشاكل التآكل الواقع على مستوى معادن الأنابيب المستعملة لنقل النفط وغيره من المشتقات البترولية [1] .

فالتآكل عند عامة الناس هو صورة الصدا الناتج عن المنتجات الحديدية وكأن الحديد هو المعدن الذي يستطيع أن يبرز هذه الظاهرة [2]، إلا أن جميع المعادن تعاني من ذلك، فهو عبارة عن تلف المعدن بواسطة تفاعل كيميائي أو إلكترو كيميائي مع الوسط المحيط به، حيث يكون في حالة تلامس مباشر معه سواء أكان الوسط هو الهواء الجوي أو محيط كيميائي [3].

مقاومة التآكل تتطلب جهودا كبيرة ، سواء أكان ذلك بتعويض الآلات والمنشآت التالفة، أو الانفاق على الحماية واستعمال المثبطات ، فيعد استعمال المثبطات من أهم الطرق الوقائية من التآكل [4].

تعددت الأبحاث حول دراسة الفعل التثبيطي للمركبات العضوية والمستخلصات النباتية وذلك مع أوساط أكالة مختلفة وباستعمال معادن مختلفة ولا تزال هذه الأبحاث مستمرة في مجال التثبيط والبحث عن مثبطات اقتصادية وأمنة بيئيا وذلك عن طريق دراسة مردودها التثبيطي .وفي هذا السياق ينصب هذا البحث والذي ينطلق من الاشكالية التالية : ما مدى فعالية التثبيط للمستخلص المائي للنبات الصحراوي الحلمة لتآكل الفولاذ الكربوني XC70 في كل من الوسطين محلول لحمض الكبريت تركيزه N 0.1 وحمض كلور الماء N 0.1 ؟

و يندرج تحت هذه الإشكالية الرئيسية الإشكاليات الجزئية التالية:

* ما نوع التثبيط في كل من الوسطين ؟

* هل لتغير الوسط الاكال تأثير على سرعة التفاعل و مردود التثبيط؟

وتكمن أهمية دراستنا هذه في ضرورة تلبية الحاجات الاقتصادية الملحة في المحافظة على المنشآت المعدنية من التآكل وذلك بمحاولة العثور على مثبطات اقل كلفة وسمية وأكثر فاعلية.

الهدف من هذا العمل هو دراسة الفعل التثبيطي للمستخلص المائي للنبات، وذلك لتآكل الفولاذ الكربوني XC70 في الوسطين الأكاليين محلول لحمض الكبريت بتركيز N 0.1 و حمض كلور الماء بنفس التركيز النظامي بالاستعانة بطريقتين تجريبيتين: طريقة الضياع في الكتلة كطريقة أولى و الطريقة الكهروكيميائية كطريقة ثانية لحساب سرعة التآكل، إيجاد مردود التثبيط وفي الأخير تحليل النتائج المتحصل عليها و إجراء مقارنة بين الطريقتين المستعملة من اجل تحديد أحسن طريقة و التي أعطت اكبر نسبة تثبيط للتآكل.

يشتمل البحث على ثلاث فصول نظرية تمهد له وهي كالتالي:

الفصل الأول: ويتناول دراسة نظرية للتآكل وطرق الحماية منه.

الفصل الثاني: دراسة نظرية للنبات الصحراوي الحلوة

الفصل الثالث: ويتناول الدراسة الترموديناميكية والحركية للتآكل والطرق المستعملة لدراسة

التآكل.

أما الجزء التجريبي فيتكون من فصلين:

الفصل الرابع: مسح فيتو كيميائي للنبذة المدروسة، حيث تمت فيه إجراء الاختبارات الأولية

للكشف عن المواد الفعالة.

الفصل الخامس: دراسة الفعالية التثبيطية.

مراجع المقدمة:

المراجع العربية:

[1] دراسة التآكل في خطوط النفط الخام – مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسية، المجلد 25-العدد1-2009-المهندسة نورمان عنقا-الدكتور زهير طحان.

[3] د. قحطان خلف محمد الخرزجي- عبد الجواد محمد أحمد الشريف، "التآكل: أسبابه انواعه طرق الحماية منه"، جامعة بغداد، 1988.

المراجع الفرنسية :

[2] J.J. Lamourex, Précis de corrosion, 1994, Editions Beau Chemin Itée, Paris.

[4] C. kadiri ,S. Mokhtar, D.Benbortal and K.Ameur , J. Saudi chem. Soc, 2006.



الجانب النظري



الفصل الأول

دراسة نظرية للتآكل وطرق الحماية منه

مدخل

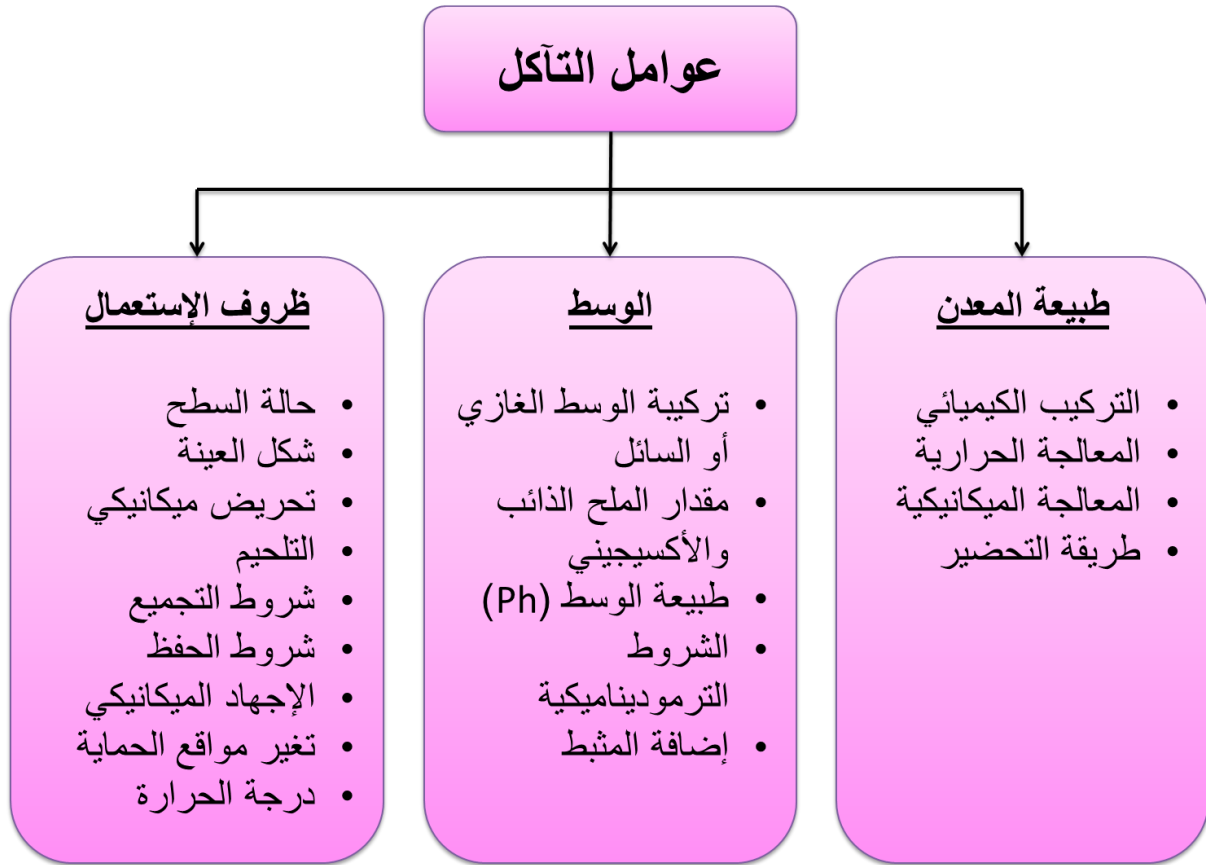
التآكل كلمة لها مدلول كبير كونها ظاهرة تتعرض لها مختلف المواد وعلى رأسها المعادن حيث لا تخلو الصناعة من مخاطره، كما يعتبر أهم المشاكل التي تهدد الاقتصاد العالمي فالصناعات البترولية خاصة صناعة تكرير البترول، و النفطية هي بلا شك الأكثر تضررا، وتجدر الإشارة إلى أن غالبية الدول العربية وعلى رأسها الجزائر تعتمد في اقتصادها على الصناعات البترولية والنفطية. ومع أن القضاء على هذا المشكل مستحيل إلا أن العلماء توصلوا إلى إمكانية الحد من مخاطره وأضراره باستعمال مثبتبات التآكل ولقد شهد استخدام المثبطات تطورا سريعا في السنوات الأخيرة و في مختلف المجالات [1].

1- تعريف التآكل:

يوصف التآكل بأنه الإلتلاف للمادة ويكون عادة في المعادن وذلك بالتفاعل الكيميائي مع الوسط المحيط، وللتآكل أشكال و مستويات مختلفة تتراوح بين التغيير البسيط على سطح المعدن إلى فقدان الكلي للخواص الميكانيكية للمعدن. ويعرف أيضا بأنه ظاهرة طبيعية يتعرض لها أي معدن في ظروف معينة للرجوع إلى الحالة الأصلية أي حالة التوازن، وهذه الظاهرة تعتمد كليا على الخصائص الميكانيكية له ولا تقتصر هذه الظاهرة على المعادن فقط فحتى الزجاج يتأثر بفعل البكتيريا، والإسمنت يتفكك ويتبخر. كما يعرف على أنه تفاعل سطحي غير عكوس في الشروط العادية يحدث عند السطح الفاصل له مع الوسط المحيط به مؤديا بذلك إلى تلفه وانحلاله، أما كيميائيا فيعتبر هذا التفاعل عبارة عن تفاعل أكسدة إرجاعية حيث تحدث عملية الأكسدة على مستوى المعدن أما عملية الإرجاع فتحدث لأحد مكونات الوسط الملامس له [2].

2- العوامل المؤثرة على التآكل :

العوامل التي تؤدي إلى التآكل كثيرة، وهي مرتبطة بطبيعة المعدن والوسط المحيط وكذلك بشروط استعمال هذه المادة ونلخص أهم عوامل التآكل في المخطط التالي [3][4][5]:



شكل رقم 1: مخطط يوضح عوامل التآكل



3- أشكال التآكل :

إن تأثير التآكل على سطح المعدن يتخذ أشكالاً مختلفة يعتمد على طبيعة هذا التآكل وحالة الوسط وظروفه التي تؤدي إلى حدوثه وعلى هذا يمكن تمييز أشكال من التآكل أبرزها ما يلي:

جدول 1: مختلف أشكال التآكل

شكل التآكل	تعريفه	صورة موضحة
التآكل المنتظم (العام)	هذا النوع من التآكل هو الأكثر شيوعاً من الأنواع الأخرى حيث يحدث تفاعل كيميائي أو الكترول كيميائي بانتظام على سطح المعدن كله [6]. الذي يوجد على تماس مع الوسط الأكل وبشكل منتظم على كل نقطة من نقاطه [7]. بحيث تكون سرعة تآكل سطح المعدن ثابتة في جميع نقاط السطح [2].	

صورة موضحة	تعريفه	شكل التآكل
	<p>ينتج هذا التآكل عن هجوم بعض أيونات المحاليل على المعادن المحمية بواسطة شريط من الأكسيد الرقيق، ويكون بشكل عنيف موضعيا مكونا ثقوب صغيرة نسبيا في المعدن يصعب الكشف عنها خاصة إذا كانت هذه الأيونات هي الكلور، قد تكون هذه الثقوب معزولة أو قريبة من بعضها مما يجعل السطح شبه مسامي، فأهم سبب لحدوث هذا التآكل هو عدم تجانس المعدن [8][9].</p>	<p>التآكل الموضعي (بالنقر)</p>
	<p>هذا النوع من التآكل يكون نتيجة الفعل المترافق للإجهاد الميكانيكي الستاتيكي (ينتج في الغالب بفعل التلحيم) والسطح التآكلي ويكون موضعيا ويظهر بشكل ثقوب [8][10].</p>	<p>التآكل تحت الإجهاد</p>
	<p>يحدث هذا النوع من التآكل عند تلامس أو اتصال معدنين مختلفين في الجهد الكهربائي في محلول مائي أو في وسط رطب ناقل [7][11][12] فيؤدي ذلك إلى إتلاف المعدن الأقل مقاومة [13][14]. حيث يطلق على المعدن المتأكسد و الأقل مقاومة بالقطب الموجب (Anode) ويطلق على الآخر بالقطب السالب (Cathode) و يحدث إرجاع لغاز الأكسجين المنحل أو للبروتونات على سطح المعدن الأكثر مقاومة [6]. يحدث التآكل الغلفاني في أماكن غير متوقعة ممكن أن يكون التآكل الغلفاني مفيدا وله تطبيقات</p>	<p>التآكل الغلفاني</p>

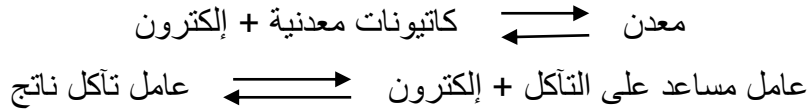
شكل التآكل	تعريفه	صورة موضحة
	مرغوب فيها، فالخلايا الجافة و البطاريات تعطي قدرتها بالفعل الغلفاني ، و أيضا الحماية الكاثودية تعتبر تطبيقا مفيدا لهذا التآكل [13].	
التآكل بين الحبيبات	ينتج هذا التآكل عن هجوم موضعي من الحدود الحبيبية، مصحوبا بتآكل ضعيف نسبيا في الحبيبات ذاتها، كما ينتج أيضا بسبب تواجد شوائب عند حدود الحبيبية، أو ارتفاع و انخفاض أحد مكونات عناصر السبيكة [15] [16].	
التآكل الشقي	ينتج عن وجود شق واسع بدرجة تسمح بدخول السائل، وضيق بقدر كاف للحصول على منطقة ساكنة تكون منطلق لعملية التآكل هذا التآكل يظهر في التصميمات الرديئة خصوصا في المواضع الذي يتلامس فيها جسم غريب (زجاجي أو نسيجي) مع المعدن، ففي هذه الحالة تظهر كمية من الشقوق غير مرئية [17].	
التآكل بالتعرية	سرعة التآكل المعدني تسرع موضعيا بواسطة حركية السائل الأكل، حيث يزال المعدن من السطح على صورة أيونات مذابة أو على شكل نواتج تآكله صلدة تجرف ميكانيكيا بعيدا عن سطح المعدن ،ويكون على شكل حفر وأغلب المعادن معرضة له [18].	

4- أنواع التآكل

يقسم التآكل تبعاً لطبيعة الوسط الأكال إلى عدة أنواع نلخص مجملها فيما يلي:

4-1- التآكل الإلكتروني كيميائي :

هو أكثر الأنواع مصادفة في الطبيعة ، يحدث في الإلكتروليتات (المحاليل الناقلة للتيار الكهربائي) ويتبع هذا النوع من التآكل الطريقة الإلكترونية كيميائية و يحدث التفاعل وفق معادلتين حيث يتم فيهما التبادل الإلكتروني على النحو التالي [3][4][6]:



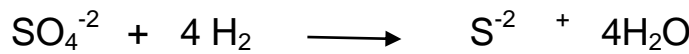
4-2- التآكل الكيميائي:

ينتج عن الإصابة الكيميائية المباشرة ويشمل جميع أنواع التآكل التي يلاحظ فيها انسياب تيار خلال المعدن لمسافة محسوسة ، إلا أن هذا التعريف لا ينفي اشتراك القوى الكهربائية ولو بجزء بسيط في الإصابات الكيميائية المباشرة كما هو الأمر في جميع التفاعلات الكيميائية فالشيء المميز لهذه الصورة من آلية التآكل هو أنه ليس هناك مرور تيار ملحوظ بدرجة واضحة ويحدث بفعل ثلاث غازات [19]:

- التآكل بفعل الأوكسجين O_2 .
- التآكل بفعل H_2S .
- التآكل بفعل CO_2 .

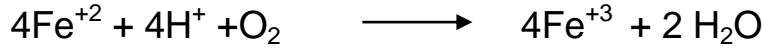
4-3- التآكل البيولوجي :

يحدث التآكل البيولوجي نتيجة للنشاط الحيوي لمختلف الكائنات الدقيقة في وسط خالي من الأوكسجين O_2 في وجود الحرارة والرطوبة، والتي تتخذ من المعادن وسطاً لإفراز نواتج تؤدي إلى تلفها ويعتبر هذا النوع من التآكل أكثر خطورة من سابقه خاصة ذلك الذي تسببه البكتيريا المختزلة للكبريتات، والتي تنشط في الأتربة الهوائية الحاوية على الكبريتات والمواد العضوية ، ولقد أثبتت الأبحاث الحديثة التي أجريت حول فعل البكتيريا تجاه التآكل وجود نوعين من البكتيريا بعضها ينشط التفاعلات المهبطية ويرجع ذلك لاستخدامها الهيدروجين في معيشتها .



في حين أن البعض الآخر ينشط التفاعلات المصعدية كالبكتيريا المختزلة للكبريت فأيونات كبريت الحديد على صورة كبريتيد الحديدوز الذي يصبح فيما بعد كطبقة واقية تبطئ استمرار التفاعل و

البكتيريا النشطة في الأوكسجين لديها أثر على تفاعل التآكل مثل بكتيريا الحديد التي تؤكسد أيونات الحديد Fe^{+2} إلى Fe^{+3} [6][4][3].



5- الحماية من التآكل :

5-1- تمهيد:

مع تطور التقنيات الصناعية تظهر بشكل مستمر مشاكل جديدة بخصوص التآكل تستوجب إيجاد أساليب حماية فعالة، ونظرا لاختلاف طبيعة وأنواع التآكل الممكن حدوثها وأيضا اختلاف الظروف التي تساعد على حدوث هذه الأنواع المختلفة، مما استدعى لاستخدام عدة أساليب للحماية من التآكل، وفي ما يلي نذكر أهمها :

5-2- الحماية باختيار المعدن أو السبيكة:

تمتاز المعادن النقية بصورة عامة بمقاومة أفضل ضد التآكل من المعادن الغير النقية، إلا أنها غالية الثمن ولها خصائص ميكانيكية كالصلادة ومن أشهر المعادن النقية هي الألمنيوم والذهب، البلاتين والمعادن الثمينة الأخرى [5][20]. أما بالنسبة للسبائك المعدنية فإن السبائك المتجانسة و التي تتكون من طور واحد تكون أكثر مقاومة ضد التآكل من السبائك التي تتكون أكثر من طور واحد [21].

5-3- الحماية بالتغطية :

الحماية بالتغطية هي أكثر الطرق شيوعا للتصدي لعملية تآكل المعادن، فبعد إعداد الأسطح يتم تغطيتها بطبقة واقية ضد التآكل من معدن مقاوم أو مادة غير معدنية، ومن الأساليب المتبعة للتغطية نذكر: [5][20]

- التغطية بالغمر في المحاليل المعدنية .
- التغطية بالمعادن المنصهرة .
- التغطية بترسيب معدن في الطور الغازي .
- التغطية بطبقة من الطور المعدني الجامد .

5-4- تغيير الوسط الأكال :

إن عملية التغيير في خصائص الوسط تضمن بشكل أفضل السيطرة على عملية التآكل، ومن أهم هذه الخصائص: التحكم في درجة الحرارة، سرعة الجريان، إزالة الأوكسجين أو العوامل المؤكسدة [21].

5-5- التحكم في التآكل بالتصميم :

حيث يتم تصميم الخزانات والحاويات بالأخذ بعين الاعتبار حالة تدفق الوسط وعدم تواجد منخفضات وشقوق وأركان مغلقة [19] .

5-6- الحماية الكهروكيميائية :

يمكن تحقيق الحماية الكهروكيميائية من التآكل إما بالحماية الكاثودية أو بالحماية الأنودية وهي من أساليب الحماية ذات الأهمية البالغة ، إذ تستخدم بشكل واسع في حماية المعادن ضد التآكل في التربة وفي الأوساط المائية وذلك بإزاحة جهد القطب في الاتجاه الموجب أو السالب [5][20] .

5-6-1- الحماية الكاثودية:

يستخدم هذا النوع من الحماية للحد أو المنع من التآكل داخل الوسط الإلكتروليتي، فتعمل هاته الطريقة على تحويل الأقطاب المهبطية إلى أقطاب مصعدية، فيعاد المعدن إلى منطقة المناعة ضد التآكل ويكون التآكل مستحيل [5] .

5-6-2- الحماية الأنودية:

في بعض المعادن مثل الفولاذ المقاوم للصدأ يجرى عليه الحماية يجعلها أقطاب موجبة وذلك بإزاحة الجهد إلى الجهود الموجبة يستعمل هذا النوع من الحماية في حالة حمض كبريتيك وهذه الطريقة تطبق أيضا في بعض الأحماض كحمض الفوسفات [5].

5-7- الحماية باستعمال مثبطات التآكل:

من اجل حماية المنشأة الصناعية الاقتصادية من الأخطار التي يسببها التآكل و للحد من الخسائر الكبيرة فقد لجأ الباحثين لعدة طرق من بينها استعمال مركبات تسمى بالمثبطات تضاف للوسط الأكال لحماية المعدن خاصة في المحاليل المائية.

5-7-1- تعريف المثبط:

تعرف المثبطات بأنها مواد كيميائية تضاف إلى الوسط الهجومي الأكال بغرض خفض أو إزالة التأثير التآكلي لهذا الوسط، وهذا دون إحداث أي تغيير في خصائص المعدن أو الوسط و تتم هذه الإضافة بتركيز صغيرة من رتبة الـ ppm ، ويعبر عن فاعليته بمردود التثبيط والذي يعطى بالعلاقة التالية [22].

$$R=(V_0-V/V_0)*100(\%)$$

V_0 : سرعة التآكل في غياب المثبط

V : السرعة في وجود المثبط.

5-7-2- تصنيف المثبطات:

تصنف المثبطات وفقا لما يلي:

- وسط استعمالها.
- تأثيرها على التفاعلات الكهروكيميائية الجزيئية .
- آلية التفاعل (التثبيط).
- طبيعتها .

5-7-2-1- حسب وسط استعمالها :

أ- مثبطات تعمل في الأوساط السائلة:

✓ **الأوساط المائية:** هناك مثبطات تستخدم في الأوساط الحمضية وأخرى تستخدم في

الأوساط المتعادلة.

✓ **الأوساط العضوية:** تستعمل كميات معتبرة من مثبطات التآكل في زيوت تشحيم

المحركات والوقود.

ب- **مثبطات تعمل في الأوساط الغازية:** تستخدم لحماية الأجهزة الدقيقة والحساسة

وكذلك القطع الإلكترونية أثناء نقلها أو تخزينها قصد حمايتها من التآكل الذي قد يسببه الهواء الجوي (الرطوبة).

5-7-2-2- حسب تأثيرها على التفاعلات الكهروكيميائية الجزيئية :

يمكن تمييز ثلاثة أنواع من المثبطات:

أ- المثبطات المصعدية (الأنودية) :

هي مركبات تؤدي إلى تغطية المناطق المصعدية في المعدن وذلك باتحادها مع شوارد الحديد

الثنائي Fe^{+2} لتشكل رواسب تؤدي إلى سد المناطق المتآكلة .

تؤدي المثبطات المصعدية إلى خفض شدة التيار الجزئي المصعدي وتزيح كمون التآكل إلى

الاتجاه الموجب [3][20][23] .

ب- المثبطات المهبطية (الكاثودية):

هي المثبطات التي تعيق التفاعل الكاثودي وهي عبارة عن تلك المركبات الإلكتروليتية التي تميل لاكتساب الإلكترونات تؤدي إلى تغطية المساحات الكاثودية في المعدن بحيث تحدث لها عملية امتزاز على هاته المساحات، أما الجزء الهيدروكربوني يشكل الطبقة الواقية للمنطقة المهبطية، تؤدي هذه المثبطات إلى التقليل من شدة التيار الجزئي الكاثودي وإزاحة كمون التآكل إلى الاتجاه السالب [20][23][3].

ت- المثبطات المختلطة :

تعمل على تخفيض كثافة التيار للتفاعلين المصعدي والمهبطي معا مع تغيير طفيف في كمون التآكل [23].

3-2-7-5- حسب آلية التفاعل (التثبيط):

حسب آلية التفاعل يمكن أن نميز التثبيط بما يلي :

• **بالامتزاز:** في هذا النوع تكون المثبطات عبارة عن مركبات عضوية تضاف إلى الوسط التآكلي، فيحدث لها امتزاز على سطح المعدن المعرض للتآكل فتمنعه من التفاعل مع الوسط المحيط به وهي تمتاز بوجود مراكز فعالة ، حيث تشكل شريطا على مستوى سطح المعدن نتيجة لامتزازها ومثال ذلك الأمينات العضوية، عادة ما تستخدم مثبطات الامتزاز في الأوساط الحامضية ، ويوجد نوعان من الامتزاز : [24][23][3].

✓ الامتزاز الفيزيائي .

✓ الامتزاز الكيميائي .

• **بالترسيب :** في هذه الطريقة تتشكل رواسب تتوضع على سطح المعدن وهي إما

رواسب لأملاح معدنية أو معقدات عضوية قليلة الذوبان في الوسط الأكال [20][23].

• **بالخمولية:** يتم تشكيل رواسب خاملة كيميائيا تجاه الوسط الأكال نتيجة تفاعل

المثبطات بالخمولية مع سطح المعدن وهذا ما يؤدي إلى خمولية المعدن وتناقص سرعة التآكل

والمثبطات من هذا النوع تتأثر بـ pH الوسط و مثال ذلك الكرومات والنترات [20][23].

• **بإزالة العنصر الأكال :** تتفاعل المثبطات من هذا النوع مع العنصر المساعد على

التآكل كيميائيا مما يؤدي لإزالته من الوسط وبذلك تقل سرعة التآكل ، من الأمثلة عن هذه

المثبطات كبريتيد الصوديوم [23].

5-7-2-4- حساب طبيعتها:

أ- المثبطات غير العضوية:

هي أساسا مركبات من مصادر معدنية، عادة لا تحتوي على الكربون في بنائها، غالبا ما تكون عبارة عن أملاح بلورية مثل : كرومات الصوديوم ، تتحلل في الماء مكونة الكاتيونات والأنيونات ، يعود الأثر التنبيطي لهذه الأملاح إلى الأنيون السالب، ومن أمثلة ذلك: أنيون الكرومات أنيون السيليكات وأنيون الفوسفات، وأنيون الموليبيدين.

تستعمل هذه المثبطات بشكل واسع ،خاصة في الأوساط القاعدية، أما في الأوساط الحامضية فأكثرها استعمالا هي تلك التي تحمل أيون اليود (I^-). في حين تمت دراسة الأثر التنبيطي لأيونات الليثيوم (Li^+) والمغنيزيوم (Mg^{+2}) على الألمنيوم في الأوساط المتعادلة .

وتكون غير مؤكسدة وهي أحماض وأسس ضعيفة مثل فوسفات الصوديوم ($NaPO_3$) [23]

[25].

ب- المثبطات العضوية :

عادة ما تكون عبارة عن سلاسل كربونية تظم مراكز فعالة مثل: N, O, S ، تمتز على سطح المعدن مشكلة طبقة حماية له ضد التآكل، تعتمد فعالية هذا النوع من المثبطات على قوة امتزازها على سطح المعدن، يميز نوعين من المثبطات العضوية : أنيونية وكاتونية ويختلف تأثيرها حسب نوع التآكل والمواقع الفعالة التي تضمها [25].

5-7-3- ايزوتارم الإمتزاز:

لكل معدن عدد معين من المراكز الفعالة والذي ينتج عنه المقدار θ الذي يمثل المراكز المغطاة بالجزيئات عن طريق الامتزاز الكيميائي وهذا المقدار يمثل نسبة التغطية من طرف المثبط

$$0 \leq \theta \leq 1 \quad [3][24].$$

يتعلق هذا المقدار بمختلف تراكيز المثبط ، ولقد اقترح الباحثون عدة نماذج نظرية للربط بين كمية المثبط المدمصة وتركيزها في الوسط المحيط ، وكان أكثرها استعمالا نموذج لانغمير بحيث يعطي ايزوتارم لانغمير وفق العلاقة التالية :

$$K_{ad} = C = \frac{\theta}{1-\theta}$$

C : تركيز المثبط. K_{ad} : ثابت توازن الإدمصاص. R : مردود التنبيط.

θ : مقدار تغطية السطح. حيث:

$$\theta = \frac{R}{100}$$

4-7-5- المستخلصات النباتية كمثبطات:

إن المستخلصات النباتية تعتبر مثبطات جيدة لتآكل المعادن ، فقد تم استخدامها مؤخرا بشكل رئيسي وذلك لانخفاض تكلفتها وإمكانية الحصول عليها بسهولة، واحتوائها على مركبات جيدة لها تأثير مضاد للتآكل وهي تعتبر مواد آمنة بيئيا [26].

4-7-5-1- آلية التثبيط:

أثبتت العديد من الأبحاث و التي كانت تصب في إطار دراسة تأثير بعض المركبات الطبيعية كمثبطات لتآكل مختلف المعادن و ذلك في عدة أوساط أكالة [27]، و قد أثبتت هذه الأبحاث الفعالية التثبيطية للمركبات العضوية و أرجعت ذلك إلى:

• احتوائها على ذرات متغايرة مثل: O، S،N [23][28].

• خصائصها الفيز و كيميائية [23].

• وجود روابط π في ترافق مع الحلقة العطرية [23][29].

و أمكن تفسير آلية التثبيط بأنها امتزاز (adsorbed) على سطح المعدن من خلال إلكترونات الروابط π للحلقة العطرية و الأزواج الإلكترونية الحرة (الأزواج غير الرابطة) لـ O،S،N [23]. أثناء وجود المعدن في المحلول التثبيطي، تمنح ذرات N و S زوج إلكتروني غير رابط إلى الأوربيتالات الشاغرة في المعدن فتتشكل بذلك روابط قوية و مستقرة بين المثبط و سطح المعدن [30] أثبتت عدة أبحاث فعالية التثبيط العالية لمستخلصات بعض النباتات في أوساط حمضية مثل: HCl ، H₂SO₄ و هذه خلاصة بعض تلك أبحاث:

• تمت دراسة التأثير التثبيطي للمستخلصات المائية لأوراق كل من التين الشوكي Opuntia- Ficus Indica، الصبار، Aloe قشور كل من البرتقال، Orange المانجو Mango والرمان Pomegranate على تآكل الصلب المطاوع في محاليل HCl و H₂SO₄ وذلك باستخدام قياسات الفقد في الوزن والاستقطاب. أفادت الدراسة إن إضافة المستخلصات السابقة تعمل على إعاقة عملية التآكل معتمدة في ذلك على كل من التركيز نوع المستخلص المضاف ودرجة الحرارة المطبقة ، وبإضافة تركيز كافي من المستخلصات في محلول 5 % من HCl عند 25° C وجد أن فعالية التثبيط للمستخلصات. المختلفة تقل تبعا للترتيب التالي : المانجو(82%) < البرتقال والصبار (80%) < التين الشوكي < (75%)الرمان (65%) كما دلت نتائج الاستقطاب أن المستخلصات المدروسة تعمل كمثبطات من النوع الخليط .

• درس التأثير التثبيطي للمستخلص الحمضي لنبات Mahasudarshana Chuurna على تآكل الصلب المطاوع في محاليل 0.1 N من كل من H₃PO₄، HCl، H₂SO₄

و HNO_3 وذلك باستخدام تقنية الاستقطاب عند جهد ثابت Potentiostatic polarization وتقنية الاستقطاب الخطي Linear polarization LP. وجد أن معدل التآكل في الأوساط المختلفة تبعا للترتيب التالي: $\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$. كما لوحظ انخفاضا ملحوظا في قيمة معدل التآكل لعينة الدراسة باستخدام المستخلصات النباتية في الأوساط الحمضية.

- الأثر التنشيطي لتآكل الفولاذ في وسط حمضي (HCl) 0.5 M في وجود مستخلص ثمار نبات "Citrus Paradisi" في درجات حرارة مختلفة (30-50 °C) تمت دراسته باستخدام طريقة الضياع في الكتلة. انطلاقا من النتائج المحصل عليها أظهر هذا المستخلص فعالية تنشيطية جيدة في الوسط الحمضي حيث سجل زيادة في فعالية التنشيط بزيادة تركيز المثبط في الوسط لكن تقل هذه الفعالية بزيادة درجة حرارة الوسط. و أمكن نسب آلية التنشيط إلى إمتزاز المثبط على سطح الفولاذ [31].

مراجع الفصل الأول:

المراجع بالفرنسية:

- [2] D.Londolt , "Traité des matériaux corrosion et chimie des surfaces des métaux", 1993, Vol 12, Press polytechniques et Universitaires Romandes , p38, 116-125, 179-204, 496.
- [8] F.Benties et al, corrosion Journal, 2000, No 4 , 315.
- [9] Yan Li et al , Applied surface , 2005, 252, p 1245-1253.
- [10] J.Vosta, J.Eliasek, corrosion science, 1971, vol 11, p 223-229.
- [12] J. J. Lamourex, Précis de corrosion, 1994, Edition Beau-Chemin Itée, Paris.
- [13] C Rochaix , Electrochimie-Thermodynamique – Cinétique. Ed. Nathan , 1996 , p 184.
- [15] Harold, Hart, Michigan State University, International Student Edition, Organic Chemistry; Eighth Edition.
- [16] Furniss, B.S.; Hannaford, A.J.; Rogers, V.; Smith, P.W.G. ; Tatchell., Vogel S Textbook Practical Organic Chemistry , Fourth Edition
- [17] R.Salghi et al, Acta Chim.slov, 2003, p 491-504.
- [18] M.A.Quraishi et al, Materials Chemistry and physics, 2002, 78, p 425-431.
- [22] P.B.Raga, M.G.Sethuraman , A review materials letters , 2007.
- [26] (Arab *et al.*, 2005 ; Arab *et al.*, 2008 ; Khamis & Al-Andis, 2002 ; El- Etre, 2003; El-Shafei *et al.*, 2004; El-Etre, *et al.*, 2005).
- [27] Richter, Métabolisme des Végétaux, Phsologie et biochimie, 1993, p 376.
- [28] G.L. Keatting et al, Journal de Natural Products, 1997.
- [29] J.B. Harborne, «Biochemistry of phenolic compounds», Ed. Academic Press London, 1964, p 88-89.
- [31] S.W. Holler, «Chimie Analytique», Ed. DeBoeck et Lacier, 1997.

المراجع بالعربية:

- [1] بوقرة .امينة ،«مساهمة في الدراسة الفيتوكيميائية وتقدير الفعالية المضادة للتآكل وللبيكتيريا لمستخلص نبات *Traganum nodatum*» مذكرة ماستر ،جامعة ورقلة ،2013م
- [3] الدكتور أسالم منصور، «هندسة التآكل والطرق الفنية في التصدي له»، دار الراتب الجامعية بيروت.
- [4] ز.غياية ،«المساهمة في تحضير بعض المشتقات 4-أريل -2،1-ثنائي ثيول -3- ثيون و4-أريل 1،2- ثنائي ثيول -3- ون ودراسة فعالية تثبيطها لتآكل الفولاذ الكربوني X52 في وسط حامض ومائي وصناعي»،مذكرة ماجستير كيمياء ،جامعة ورقلة ،2000 ص20-46.
- [5] خ.مقدم «دراسة الأثر التثبيطي لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4 و5 بمجموعة ألكيل» مذكرة ماجستير ،جامعة ورقلة ، 2005 م، ص 8-23.
- [6] نموسة التجاني يحي، دراسة فعالية بعض النباتات الصحراوية كمثبطات للتآكل في الأوساط المائية- مذكرة ماجستير جامعة ورقلة (قاصدي مرباح) 2007 ص15-31،28-35.
- [7] بكوش عز الدين، دراسة فاعلية التثبيط لبعض المركبات العضوية الكبريتية والازوتية، مذكرة ماجستير جامعة ورقلة (قاصدي مرباح) 2008.
- [11] دراسة التآكل في خطوط النفط الخام – مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسية، المجلد 25-العدد 1 - 2009- المهندسة نورمان عنقا- الدكتور زهير طحان.
- [14] د.قحطان خلف محمد الخرزجي، عبد الجواد محمد أحمد الشريف، " التآكل: أسبابه ،أنواعه طرق الحماية منه "(1988)، مديرية دار الكتاب للطباعة النشر جامعة الموصل، 694.
- [19] جوردن م.باور ،<<الكيمياء الفيزيائية>>،الدار الدولية للنشر والتوزيع القاهرة ،1982م ص 795، 798-799.
- [20] ع .بكوشة ،«دراسة فاعلية التثبيط لبعض المركبات العضوية الكبريتية والازوتية» ،مذكرة ماجستير ،جامعة ورقلة ،سبتمبر 2008 م ، ص37-42.
- [21] د.قحطان خلف محمد الخرزجي ،د.عبد الجواد محمد أحمد الشريف ،«التآكل أسبابه ،أنواعه ،طرق الحماية منه» ،جامعة بغداد 1988،ص21-54.
- [23] س. شيجي، «دراسة الفعالية التثبيطية للمستخلص الفلافونيدي لنبات *Euphorbia guyoniana* على تآكل الفولاذ في وسط حمضي» مذكرة ماجستير ،جامعة ورقلة ،2009م ص2-18

[24] الدكتور ن. الحايك، «مدخل إلى كيمياء السطوح»، دار البعث قسنطينة، 1990 م ص 87-89 . 228

[25] م. أحمد خليل، «التآكل وتكنولوجيا المياه في حقول البترول والغاز»، الطبعة الأولى دار الكتاب العلمية للنشر والتوزيع القاهرة، 2006م.

[30] عمار زلاقي، أطروحة مقدمة لنيل درجة دكتوراه في العلوم شعبة: موارد الوراثة النباتية تخصص: كيمياء نباتية، جامعة منتوري – قسنطينة، 2006.



الفصل الثاني

دراسة نظرية لنبات *Moltkia Ciliata*

مدخل :

إن شساعة القطر الجزائري وموقعه الجغرافي وتعدد مناخاته (المناخ المتوسط، القاري، الشبه صحراوي والصحراوي) قد جعلته مكانا مناسباً لنمو العديد من الأنواع والأصناف النباتية المختلفة وهذا ما دفع بالباحثين الجزائريين لدراستها وتحليلها كيميائياً فمثلاً في الكيمياء الكهربائية استعملوها كمنشطات للتآكل [1] .

نمو وتكاثر النباتات في منطقة سوف أوجب عليها التأقلم والتكيف مع الظروف المميزة لهذه المنطقة مثل الجفاف وارتفاع درجات الحرارة والرياح ، ويختلف سلوك النباتات للتصدي لهذه العوامل القاسية، فالبعض منها ينمو ويظهر فقط خلال الفترة محددة من السنة ليتفادى الفترات القاسية والجافة لكن البعض الآخر يمكنه النمو طوال العام حتي في الفصول الجافة وتسمى هذه النباتات بالنباتات المعمرة ويساعدها في ذلك التحورات المرفولوجية (الشكلية) التي تتمتع بها التي تمكنها من تحمل الجفاف كذلك تضمن لها الإمداد الجيد بالماء وعدم ضياعه عن طريق التبخر، وهذا ما شجعنا لاختيار أحد النباتات الصحراوية التي تنمو بمنطقتنا والتي تعرف بالاسم الشائع الحلمة التي تنمو بكثرة ومتواجدة خلال السنة لدراستها، المتمثلة في استخلاص المواد الكيميائية المصطنعة حيويًا واستعمالها كمنشطات للتآكل [2] .

1- أهمية النباتات:

لقد اهتم الإنسان لحد كبير بالنباتات في الحضارات التي تعاقبت منذ آلاف السنين، الذي استعمل النباتات في صور مختلفة فمنها ما استعملت كمساحيق أو خلاصات لعلاج الأمراض ومنها ما استعملتها كمواد حافظة وذلك لاحتوائها على منتجات طبيعية فعالة .
ان فعل هذه المنتجات الطبيعية يختلف تركيزها ومحتواها في النبات وعلى هذا الأساس أجريت بعض التسميات الشائعة مثل نباتات تربينية أو كومارينية وأخرى قلويدية [3].

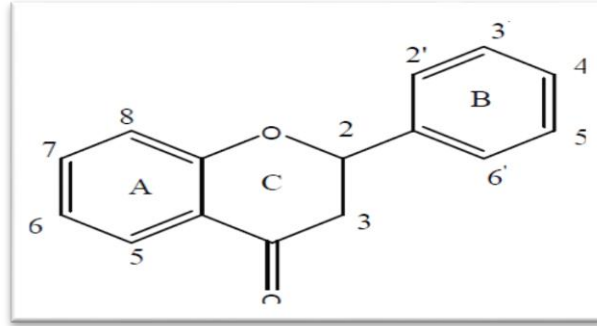
2- المنتجات الطبيعية :

هي مواد تنتجها الكائنات الحية، والأكثر أهمية تلك المنتجات التي لها دور في التفاعلات الأيضية والتي يتم فصلها من النباتات والكائنات الحية الدقيقة [4].

3- المنتجات الطبيعية الفعالة في النباتات:

3-1- الفلافونيدات:

تمثل الفلافونيدات القسم الأكبر من منتجات الأيض الثانوي حيث تحوي جميع الفلافونيدات 15 ذرة كربون في هيكلها موزعة على ثلاث حلقات (C،B،A) المميزة بالبنية C₆-C₃-C₆ اشتقت كلمة الفلافونويد من الكلمة اللاتينية **Flavus** والتي تعني اللون الأصفر والفلافونيدات تمثل غالباً المركبات المسؤولة عن اللون الأصفر المميز للأزهار، الثمار وأحياناً الأوراق [5]



شكل رقم 2: الهيكل القاعدي للفلافونيدات

الفلافونيدات مركبات هيدروكسيلية ذات صفة حمضية ضعيفة ، تذوب في القواعد القوية مثل : هيدروكسيد الصوديوم NaOH بالنسبة للفلافونيدات التي تحتوي على عدد كبير من مجموعات الهيدروكسيل الحرة تتميز بقطبية قوية فهي بذلك ذوابة في الماء خاصة الساخن. قابلة للذوبان في الكحولات والأسيتون ومختلف المذيبات العضوية القطبية، أما الفلافونيدات الأقل قطبية مثل الإيزوفلافونات و الفلافونولات، التي تحتوي على مجموعة ميثوكسيلية مستبدلة، فهي قابلة للذوبان في المذيبات العضوية غير القطبية كالكلوروفورم والإيثر [6].

3-2- القلويدات:

تتواجد معظم القلويدات على شكل مركبات صلبة غير قابلة للذوبان في الماء، ولكنها تذوب في الإيثانول، والكلوروفورم، وبعض المذيبات العضوية الأخرى، وقليل منها سوائل تذوب في الماء مثل النيكوتين .

تحتوي القلويدات في أغلب بنيتها على ذرة أزوت، وعلى هيئة أزوت ثالث. يحوي التركيب البنائي لكثير من هذه المركبات على مجموعة فعالة بها ذرة الأكسجين مثل المجموعة الهيدروكسيلية أو المجموعة الكتيونية، كما تحوي القلويدات في بنيتها التركيبية على الأقل على حلقة غير متجانسة [7].

3-3- الصابونيات:

الصابونيات هي مجموعة متنوعة تشمل العديد من منتجات الايض لها وزن جزيئي ولها نطاق انتشار واسع الانتشار في المملكة النباتية. التركيب الكيميائي للصابونيات يتكون من مجمعة أو أغليكون له طبيعة التربينات الثلاثية أو السترويدات ومن مجموعة سكرية (glocouse) أو أكثر. الصابونيات اسمها مشتق من الاسم اللاتيني صابو بمعنى رغوة، قد تشكل رغوة مستقرة في المحاليل المائية، سابقا و بصفة تقليدية كانت تستخدم في المنظفات، لها فوائد صحية حيث لها تأثير على الأغشية الدهنية و قد تكون لها آثار سامة لغذاء الإنسان و الحيوان [8].

3-4- التانينات:

مركبات عديدة الفينولات ذات تراكيب متنوعة، وهذه المواد غير متبلورة وتذوب في الماء والكحول و الغليسرين، ولا تذوب في الاثير أو البنزين، تستعمل في دباغة الجلود والتي لها القدرة على الاتحاد مع البروتينات، وهي ذات وزن جزيئي عالي من 500-3000 وتنتشر بوفرة في المملكة النباتية وتتراكم في كل أجزاء النبات [9][10].

3-5- الكومارينات :

وهي مركبات يتم تخليقها الحيوي انطلاقا من الحمض الأميني Phenylalanine مع حمض P-Coumari acid وتتواجد الكومارينات في الطبعة على هيئة حرة أو جليكوسيدية أو مرتبطة ببعض التربينات مثل السكوتربينات التي تتواجد في بعض فصائل ثنائية الفلقة بكثرة [11][12].

3-6- الزيوت الطيارة:

عبارة عن خليط من مواد ذات رائحة عطرية وطيارة تستعمل في التغذية وكمادة عطرية، وأهم مكونات هذه الزيوت هي:

3-6-1- التربينات الأحادية:

تتكون من وحدتين من الأيزوبرين أي C_{10} ومحتواها يختلف من نوع لآخر وذلك حسب عمر النبات [9]

3-6-2- السيسكو تربينات :

تتكون من ثلاث وحدات من الأيزوبرين أي C_{15} ولها أشكال بنيوية مختلفة إما مفتوحة أو أحادية الحلقة وكذا الثنائية وثلاثية الحلقة [9].

3-6-3- التربينات الثلاثية :

تتكون من ست وحدات من الأيزوبرين أي C_{30} متواجدة في الطبيعة بشكل حر أيتوريزيد ،كما يعتبر السكوالين المركب الأساسي لمختلف التربينات الثلاثية [9].

3-6-4- الستيرويدات:

وهي عبارة عن ستيرويدات أحادية الهيدروكسيل والتي تمتلك من 27 إلى 29 ذرة كربون [13].

3-6-5- الستيرويدات:

عبارة عن تربينات ثلاثية أو رباعية الحلقة فقدت على الأقل ثلاث مجموعات مثيلية [14].

3-6-6- التربينات الرباعية :

وتسمى بالكروتونويدات وهي المواد المسؤولة عن الألوان في العديد من الأزهار والفواكه والمتواجدة في صورة هيدروكسيلية أو سيتونية أو إيبوكسيد [15].

4- المسح الفيتوكيميائي :

يعتبر المسح الفيتوكيميائي من أقدم الدراسات في مجال الكيمياء النباتية ، الذي يعتمد أساسا على الكواشف الكيميائية في إجراء الاختبارات الكيفية، والفائدة من عملية المسح الفيتوكيميائي البحث على المنتجات الطبيعية في مختلف أعضاء النبات قبل إجراء الفصل الكمي، ولذلك تعتبر دراسة كيميائية بحتة، لكن استغلت حديثا إلى جانب أدوات وطرق الفصل مثل IR, UV, RMN, HPLC في تعزيز عمليات تصنيف النباتات المنتمة لنفس الفصائل النباتية [16].

5- دوافع اختيار النبات:

لقد وقفنا على عدة منشورات علمية تم فيها دراسة مستخلصات بعض النباتات الصحراوية و استعمالها كمثبطات للتآكل في أوساط حمضية.

ولذا أردنا أن تكون الدراسة للمستخلص المائي لنبات صحراوي ينمو بمنطقتنا ويعرف بالاسم الشائع الحلمة واستعماله كمثبط ضد التآكل.

6- الدراسة النظرية لنبات الحلثة :**1-6- تعريف بالعائلة Boraginaceae:**

تتوزع هذه العائلة في العالم في المناطق الاستوائية ، شبه الاستوائية و المعتدلة و تتمركز أكثر في شمال المنطقة المعتدلة و البحر الأبيض المتوسط .

تتكون هذه العائلة من 131 جنس و حوالي 2500 نوع متضمنة لنباتات معمرة، نصف سنوية و شجيرات [17].

تنمو نباتات هذه العائلة عادة في الأوساط الجافة و تنقسم إلى أربع فصائل فرعية: Cordioideae , Ehretioideae , Heliotrpioideae , Lithospermae

جنس *Moltkia* يمكن ضمه إلى فصيلة Lithospermae .

2-6- التسمية :

الاسم العلمي: *Moltkia Ciliata* (Forssk.) [18]

الإسم الشائع: الحلثة. [18]



شكل رقم 3: صورة فوتوغرافية لنباتة الحلثة

3-6- بعض أنواعها: [18]

- *Moltkia angustifolia*
- *Moltkia coerulea*
- *Moltkia aurea*
- *Moltkia suffruticosa*
- *Moltkia petraea*

4-6- تصنيف النباتي لـ *Moltkia Ciliata* (Forsk.) Johnst : [18]جدول 2: التصنيف العلمي لنبات *Moltkia Ciliata*

Végétaux	المملكة
Magnoliophyta	الشعبة
Boraginaceae	العائلة
Boraginoideae	تحت العائلة
Boraginoideae	الفصيلة
Lithospermeae	القبيلة
Magnoliopsida	القسم
Lamiales	الرتبة
<i>Moltkiopsis</i>	الجنس
<i>M. ciliate</i> (Forsk.) I.M.Johnst	النوع

5-6- وصف نبات *Moltkiopsis Ciliata* :

هو عبارة عن نباتات صغيرة معمرة، كثيرة التفرع وتكسوها شعيرات قاسية، طولها لا يتعدى 30 سم، الفروع والأغصان الحديثة حمرة أو وردية و السيقان القديمة بيضاء بينما لون السيقان الحديثة إلى الأحمر، الأوراق متبادلة على الساق، خضراء مبيضة ولها قاعدة واسعة، حواف الأوراق تحمل شعيرات طويلة واضحة. أزهار الحلمة زرقاء بنفسجية أو أرجوانية نوعا ما، وتتجمع هذه الأزهار في نورات كثيفة على قمم السيقان ، يتكون كأس الزهرة من 05 سبلات حمرة قليلا وتحمل شعيرات أما التويج فهو أنبوبي منتفخ من أعلى وينتهي ب 05 فصوص [2].



شكل رقم 4: صور فوتوغرافية لمختلف أجزاء النبتة [18].

6-6- النمو و الازدهار:

الحلمة نبات معمر نجده في جميع الفصول، إلا أنه يكون أكثر ازدهارا ونموا في أواخر الشتاء وخلال فصل الربيع. عملية الإزهار تتم بشكل رئيسي في فصل الربيع، كما يمكن أن تظهر الأزهار خلال الفصول الأخرى خاصة فصل الصيف [2].

7-6- أماكن التواجد:

نبات شائع في المناطق ذات التربة الثابتة مثل مناطق الصحن والأماكن المحمية القريبة من المرتفعات الرملية [2].

8-6- الانتشار الجغرافي:

ينتشر في المنطقة الصحراوية العربية [2].

9-6- الجزء المستخدم:

تستخدم الأجزاء الهوائية (السيقان، الأوراق، الأزهار) لنبتة الحلمة [20].

10-6- الاستعمالات :

يعتبر هذا النبات الملاذ الغذائي لبعض الحيوانات الصحراوية خاصة الجمال، و له عدة استعمالات تقليدية منها: في المجال الطبي تستخدم لأمراض البطن والتنام الجروح والعلاج ضد لسعات العقارب. لقي هذا النبات اهتمام العديد من الباحثين خاصة في الدراسات الاحصائية لبعض الخصائص بالنباتات الصحراوية [20][21][22].

مراجع الفصل الثاني:

المراجع بالفرنسية:

- [3] Kanamurra .T.Hissata.Y.Nishbe.SS okai.E.and amaka.T.Flavonoides
Glycosides of *Géranium Thumbergli* Sieb.Et Zucc.Natl .Flon .
- [4] Gill.Min The Chemistry Of Natural Products,2nd
(ed.R.H.Thomson).Blackie.Glasgow. pp 1993,60.
- [5] A.Crozier , M.N.Clifford , H. Ashihara (2006), plant Secondary Metabolites
Blackwell publishing , Oxford UK.
- [6] H, El Hazemi., (1995) , Natural product ,149-190.
- [8] Bruneton, J. *Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes médicinales*, (4^{ème}
éd.).Paris: Editions médicales internationales, éditions Tec & Doc
Lavoisier,2009.
- [9] Richter . *Métabolisme Des Végétaux .Phsologie Et Biochemie* ,pp376,1993.
- [10] Paris .Met Hhurableille.M.Abrégé De Matière Médicale,Pharmacognosie
tom 1 Généralisés.Mongraphies.Mongraphie.Masson. 1980
- [11] Keatting .G.L.and O' Kennedy.R .The Chemistry And Occurrence Of
Coumarines Of *D.deglucoptercereine*: Conversion IntoR-(+)-N-
methylcotomine .*Journal d Natural Products* . 1997;48,142-143
- [12] Bruneton .j.Pharmacognosie .Photochimie.Plantes Médicinales.Tec Et
editions .1999.
- [13] Danielson .H.And Sjovall . J Sterol And Bile . Acids .Elsevier
.Amsterdam,1985.
- [14] Makin .H.L.J Biochemistry Of Steroid Hormones .2^{nde} End .Blakwell
.Oxford.p,1-12,1984.
- [15] Guignard .J.L.Biochimie végétale.2^{eme} Ed.De l'Abrégé.pp274,2000
- [17] SÜLEYMAN DOĞU and all, *Pak. J. Bot.*, 44(3): 1083-1090, 2012.
- [18] (<http://www.wikiwand.com/es/Moltkiopsim>, 23:25, 23/02/2017

[20] 4.Benchelah A.C., Bouzaine H., Maka M., Ouahés C.,2000. Flore du Sahara, voyage ethno botanique avec les touaregs du Tassili. Préface de Théodore Monod. Ibis Atlantic. Paris.

[21] J. MALEY. , Bothalia 14, 3 & 4: 377-389.

[22] M. Bouallala, A. Chehma et F. Hamel . , *Lebanese Science Journal, Vol. 14, No. 1, 2013.*

المراجع بالعربية:

[1] باز مسعود (2009)، استخلاص، فصل وتحديد بنيات منتوج الأيض الثانوي عند نبات جنس *C.Sphaerocephala.I، Centaurea:* مذكرة ماجستير في الكيمياء العضوية، جامعة منتوري قسنطينة.

[2] حليس، (2007). الموسوعة النباتية لمنطقة سوف، النباتات الصحراوية الشائعة في منطقة العرق الشرقي الكبير. دار النشر بالمنطقة الصناعية كوينين ولاية الوادي، مطبعة الوليد ص:102-103.

[7] الحازمي، ح، م، (1995).المنتجات الطبيعية. الطبعة الثانية. عماد شؤون المكتبات، جامعة الملك سعود (السعودية).

[16] نموسة التجاني يحي، دراسة فعالية بعض النباتات الصحراوية كمنثبات للتآكل في الأوساط المائية- مذكرة ماجستير جامعة ورقلة (قاصدي مباح) 2007.



الفصل الثالث

دراسة ترموديناميكية وحركية للتآكل

مدخل :

يعتبر التآكل تفاعل كيميائي يمكن دراسته من الجانب الترموديناميكي والحركي و تحديد عدة خصائص له مثل تيار وتوتر التآكل، كما يمكن تحديد سرعة هذا التفاعل بعدة طرق سنتطرق في هذه الدراسة لبعضها .

1- الدراسة الترموديناميكية:

تآكل المعادن في الأوساط المائية هي ظاهرة كهروكيميائية بطبيعتها (أي A يعطي A^{+n})، حتى يتم هذا التفاعل من الناحية الترموديناميكية، يجب أن يكون ΔG أقل من الصفر للنظام وفق العلاقة [1]:(1.III)

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \dots (1. III)$$

حيث:

$$\Delta G_0 = - nFE_0 \quad / \quad \Delta G = - nFE$$

- ΔG_0 : التغير في الطاقة الحرة (القياسية).
- T: درجة الحرارة بالكلفن.
- n: عدد الالكترونات المتبادلة.
- F: ثابت فرداي 96500 كولون.
- E: جهد الاتزان.
- E_0 : جهد القياسي.
- R: ثابت الغازات المثالية، $R = 8.31$ جول/مول.كلفن.

1-1- الكمون النظامي لمسرى:

يقصد بالمسرى كل ناقل معدني في تماس مع الكتروليت، والكهروكيميائيا المسرى هو تفاعل الأكسدة أو الإرجاع (انتقال الشحنات) حيث لا يمكن قياس كمون المسرى إلا بالنسبة لمسرى آخر نتخذه كمرجع للقياس.

كمثال على المسرى المرجعي نذكر مسرى الهيدروجين النظامي ENH، ومسرى الكالوميل المشبع ECS وهو المسرى المرجعي الأكثر استعمالاً.

عند التوازن يطلق على كمون المسرى بالكمون العكوس E_{rev} وهو يمثل فرق الكمون بين المعدن والمحلل [2].

2-1- كمون الحماية لمسرى:

لكي يحدث تآكل للمسرى لابد أن يحقق كمونه E العلاقة ($E > E_{rev}$) نقول عندها انه حدث استقطاب للمسرى [2].

3-1- معادلة نرنست (Nernst):

يعرف كمون الاتزان الترموديناميكي بالكمون الناتج عن غمس معدن A في محلول يحوى أيونات هذا المعدن A^{+n} ويعطى هذا الكمون حسب علاقة Nernst [3].

تطبق العلاقة على مسرى في حالة توازن، حيث يعطى كمونه العكوس بالعلاقة (III . 2) [1]:

$$E_{rev} = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \dots (2.III)$$

- E^0 : الكمون النظامي للتنائية ox/red المكونة للمسرى [2].
- R: ثابت الغازات المثالية.
- T: درجة الحرارة المطلقة.
- F: ثابت فارادي (96500) كولون.
- n: عدد الالكترونات المتبادلة .
- [Red]، [OX]: تركيز المؤكسد و المرجع على التوالي.

من أهم العوامل التي تؤثر على الكمون الترموديناميكي pH الوسط، ومنحنى يوربي الذي اقترح رسم منحنيات متعلقة بكل معدن انطلاقا من معادلة نرنست. [3].

4-1- منحنى يوربي :

توضح منحنيات *pourbaix* الحدود الترموديناميكية لاستقرار المعدن مقارنة مع أيوناته في الوسط ومع نواتج التفاعل ، و هذا استنادا إلى قيم الـ pH و الجهد ، و قد تم إنشاء هذه المنحنيات عند الدرجة $25C^{\circ}$ اعتمادا على حساب قيم طاقات التشكل الحرة القياسية لمختلف نواتج التفاعل ، و تخدمنا مثل هذه المنحنيات في تحديد الشروط التي نتوقع أن تحدث عندها حصانة ، تآكل أو سلبية المعدن .

وعلى سبيل المثال في منحني بوربي لمعدن الحديد نلاحظ ثلاثة مناطق : منطقة التآكل ، منطقة الخمولية ومنطقة الحصانة (الامتناع) .

في حالة غمر قطعة من الفولاذ في محلول ناقل للكهرباء، تتشكل أيونات الحديد Fe^{++} وذلك بتحرير إلكترونين، وهذا ما يكون الجهد الكهربائي، ويعتبر الجهد الثابت للقطب (-0.44V) حيث أن للمحلول الأكال الذي نغمر فيه الحديد قيمة قياسية ، وهو أحد التركيز بالنسبة لأيونات الحديد Fe^{++} ، في حالة نقص تركيز أيونات الحديد عن القيمة القياسية نلاحظ أن الحديد يميل بشدة لتتحلل في المحلول وبالتالي يتغير جهد القطب من القيمة القياسية إلى قيمة الحديد E كما يلي:

$$E = E_0 + \left(\frac{0.0059}{2}\right) \log C \dots (3.III)$$

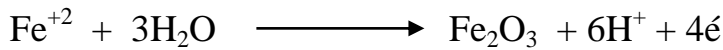
- C : تركيز أيونات الحديد Fe^{++} (mol/L).
- n : تكافؤ الأيون.

و تتضح أهمية هذه المعادلة من رسم منحني يمثل فيه المحور العمودي جهد القطب E و يمثل المحور الأفقي pH الوسط.

وهذا مثال عن منحني POURBAIX يبين تآكل الحديد في الماء و يتكون من ثلاث مناطق:

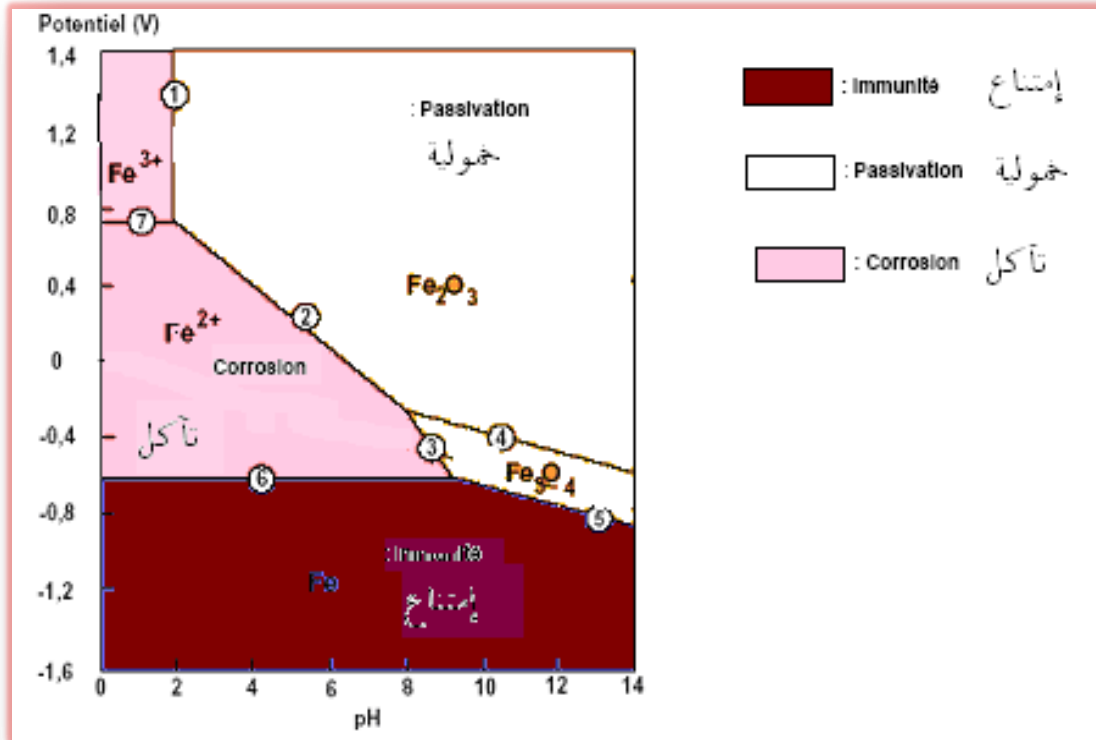
✓ **منطقة التآكل** : و هي المنطقة التي يتفكك فيها المعدن فعندما يكون الحديد متصل بمحلول موصل تتشكل مركبات قابلة للذوبان في المحلول الإلكتروليتي وتكون عند الحديد ابتداء من الكمونات $E = -0.44V$ [4][5].

✓ **منطقة الخمولية** : يكون التآكل بالنسبة للحديد غير ممكن عندما يصبح المحلول محتويا على أيونات Fe^{+2} بتركيز عال و هذا يستوجب التفاعل التالي :



في هذه المنطقة يتغذى المعدن بطبقة من المركبات الصلبة مثل : Fe_2O_3 تقوم بحمايته من التآكل [6] .

✓ **منطقة الامتناع** : و هي منطقة يكون فيها المعدن غير قابل لتآكل ، وذلك لوجود طبقة واقية غير قابلة لأي تحول كيميائي مع الوسط، حيث تكون في هذه الحالة حماية كاتودية للمعدن [2] [7] [8]. تدعى مجال مناعة المعدن حيث لا يحدث أي تفاعل بين المعدن و الوسط المحيط وفيها يكون تركيز شوارد الحديد أقل من $10^{-7} M$ [8] .



شكل رقم 5: منحنى POURBAIS للحديد في وسط مائي عند درجة الحرارة 25

2- الدراسة الحركية للتآكل:

الهدف من الدراسة الحركية الكهروكيميائية هو دراسة سرعة التآكل V_{CORR} ، إذ هي كثافة التيار i بدلالة المعاملات المتبقية، ومن أهم هذه العوامل كمون الالكترود [2]. حيث تحسب سرعة التآكل عادة من مقدار الوزن الذي يفقده الفلز المتآكل بسبب تفاعله مع المحيط المسبب للتآكل بالنسبة إلى وحدة المساحة من سطحه في وحدة الزمن.

يمكن قياس سرعة التآكل بدلالة العمق الذي يتغلغل فيه التآكل في وحدة الزمن، من أشهر وحدات سرعة التآكل بدلالة عمق التغلغل "mm/an".

تصنف المعادن عموماً إلى ثلاث مجاميع بحسب سرعة تأكلها و كما يلي:

- ✓ عندما تكون سرعة التآكل (< 0.15 mm/an) فان مقاومة المعدن للتآكل تكون جيدة.
- ✓ عندما تتراوح سرعة التآكل ($0.15-1.5$ mm/an) تكون مقاومة المعدن للتآكل معتدلة.
- ✓ إذا كانت سرعة التآكل (> 0.15 mm/an) تصبح مقاومة المعدن للتآكل ضعيفة.

1-2- الاستقطاب:

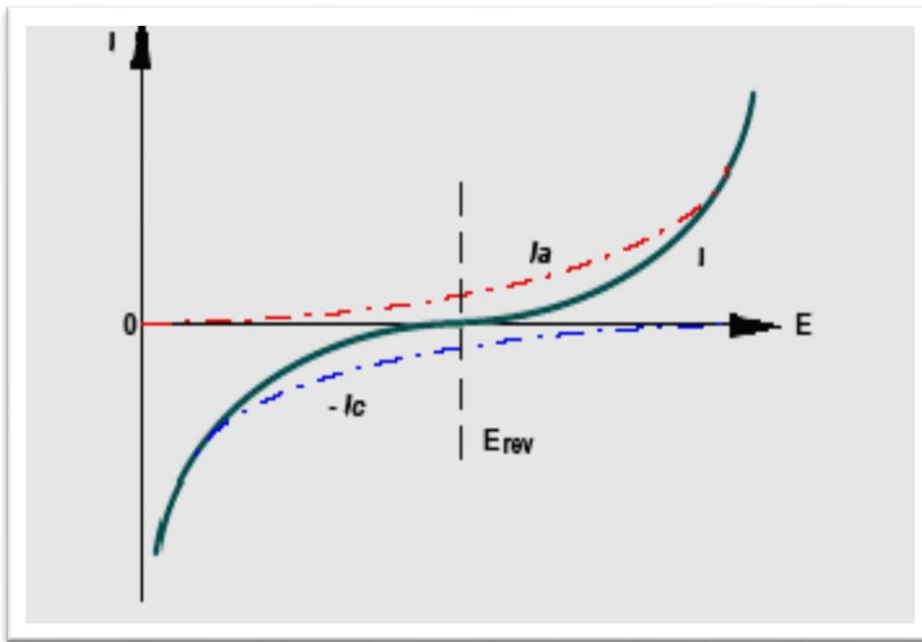
الفرق في الجهد بين القطبين الموجب و السالب في أي خلية هو القوة الدافعة الكهربائية للخلية ويلاحظ بعد فترة زمنية من مرور التيار الكهربائي أن الفرق في الجهد بين القطبين يأخذ في التناقص ويستمر هذا التناقص إلى أن يصل فرق الجهد إلى الصفر أو بمعنى آخر يتساوى جهدا القطبين وهذه الظاهرة تسمى بالاستقطاب [9].

2-2- منحنيات الاستقطاب:

سرعة التفاعلات عند المسرى i تعتمد على الكون المفروض عليه (أي على الاستقطاب والمعبّر عنها بكثافة التيار الذي تعرض له) ولأخذ فكرة مفصلة على حركية التفاعلات عند المسرى نرسم منحنى الاستقطاب المميز له وهو نوعان: [2]

$$i = f(E) \quad \checkmark \text{ المنحنى}$$

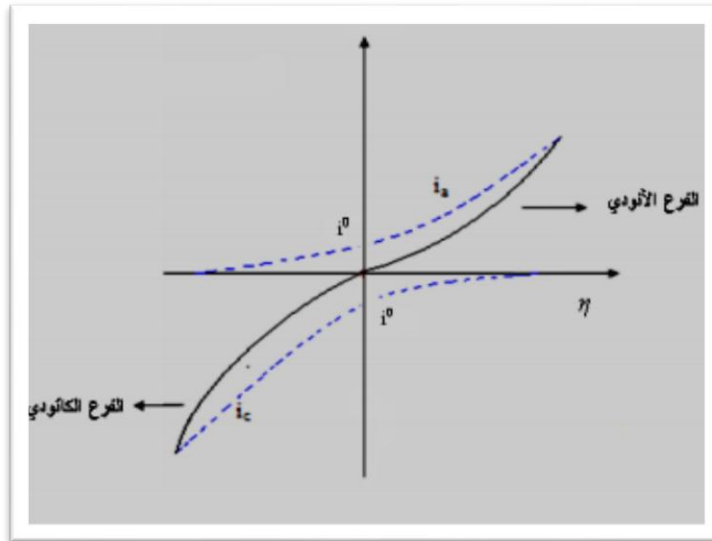
باستعمال جهاز Potentionstat نغير في قيمة الكون (المفروض بين مسرى العمل والمسرى المرجعي) ونقيس في كل مرة كثافة التيار المار في الدارة [10] :



شكل رقم 6: منحنى $i = f(E)$

$$: E = f(i) - \checkmark$$

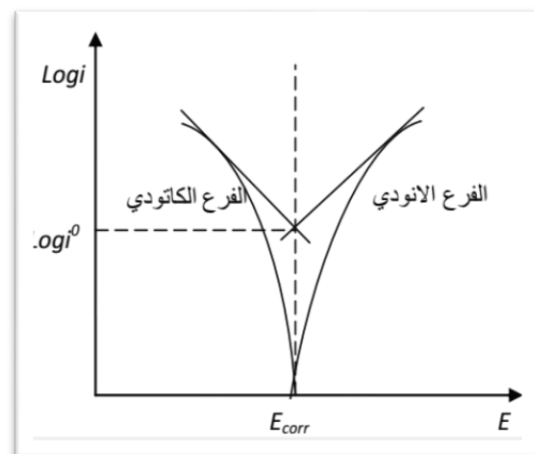
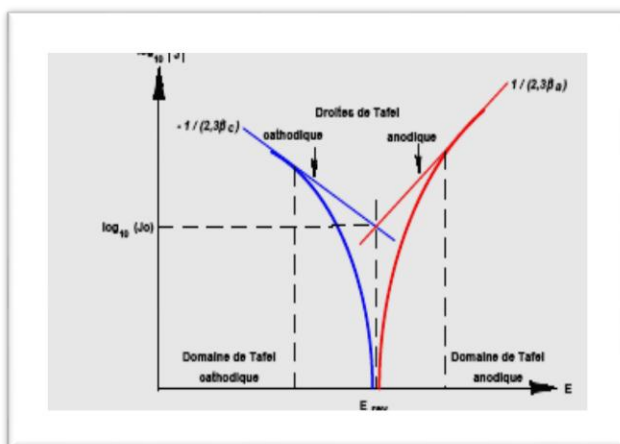
هذه المرة نجري عملية Galvanostat المنحنى تغيير لقيمة التيار باستعمال جهاز 40 Potentionstat ثم يقاس في كل مرة الكمون الموافق للمسرى عادة ما يكون الجهازان السابقان مضمومان في جهاز واحد يؤدي المهمتين معا.



شكل رقم 7: $E = f(i)$

$$: \text{Droites de Tafel} \text{ تافيل} \checkmark$$

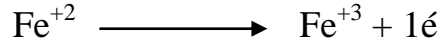
من علاقة بوتلر - فولمر نسجل تقاطع استقامة الفرعين الأنودي والكاثودي لمعادلتي تافيل تعطينا $\text{Log} i_0$ والموافقة لكمون التآكل E_{corr} والتي تستعمل لحساب سرعة التآكل.



شكل رقم 8: مستقيمات تافيل

3-2- دراسة سرعة التآكل استنادا إلى Bulter – Volmer [11] [12] [13]

تهدف معادلة Bulter – Volmer لإيجاد علاقة تربط بين كثافة التيار (i) المار في الخلية والكمون (E) لها، وفي إلكتروود بسيط و على سبيل المثال نأخذ التفاعل التالي :



و حسب قانون فارادي فإن كثافة التيار ترتبط بالسرعة كما يلي :

$$i = f V \dots\dots\dots(1)$$

$$V = (V_a - V_c) \dots\dots\dots(2) \quad \text{مع العلم أن :}$$

حيث : V_c, V_a هما سرعتا تفاعل الأكسدة و الإرجاع .

F : هو عدد فاراداي

و بتعويض المعادلة (2) في (1) نجد:

$$i = f (V_a - V_c) \dots\dots\dots(3)$$

و تتناسب السرعتان V_c, V_a على التوالي مع $C_{\text{Fe}+2.S}$ و $C_{\text{Fe}+3.S}$ تركيز كل من Fe^{+2} و Fe^{+3} على السطح الفاصل إلكتروود – إلكتروليت بالعلاقة التالية :

$$V_a = K_a \cdot C_{\text{Fe}+2.S} \cdot \exp(-\Delta G_a^*/RT) \dots\dots\dots(4)$$

$$V_c = K_c \cdot C_{\text{Fe}+3.S} \cdot \exp(-\Delta G_c^*/RT) \dots\dots\dots(5)$$

حيث أن : K_c, K_a : ثابتين

ΔG_a^* : الأنتالبية الحرة النشطة للتفاعل المصعدي

ΔG_c^* : الأنتالبية الحرة النشطة للتفاعل المهبطي

مع العلم أن :

$$\Delta G_a^* = \Delta G_{a, \text{ch}}^* - \alpha \cdot f \cdot \Delta E \dots\dots\dots(6)$$

$$\Delta G_c^* = \Delta G_{c, \text{ch}}^* - (1 - \alpha) \cdot f \cdot \Delta E \dots\dots\dots(7)$$

بتعويض (6) في (4) وكذلك (7) في (5) وبوضع :

$$K_a' = K_a \exp(\alpha \cdot f \cdot \Delta E / RT)$$

$$K_c' = K_a \exp(1 - (1 - \alpha) \cdot f \cdot \Delta E / RT)$$

نجد:

$$V_a = K_a' \cdot C_{Fe+2.S} \cdot \exp(-\Delta G_{a, ch}^* / RT) \dots \dots \dots (8)$$

$$V_c = K_a' \cdot C_{Fe+3.S} \cdot \exp(-\Delta G_{c, ch}^* / RT) \dots \dots \dots (9)$$

و بوضع:

$$K_a'' = K_a' \exp(-\Delta G_{a, ch}^* / RT)$$

$$K_c'' = K_a' \exp(-\Delta G_{c, ch}^* / RT)$$

ومنه يمكن كتابة عبارتي السرعة V_a و V_c كما يلي :

$$V_a = K_a'' \cdot C_{Fe+2.S} \cdot \exp(\alpha \cdot f \cdot \Delta E / RT) \dots \dots \dots (10)$$

$$V_c = K_a'' \cdot C_{Fe+3.S} \cdot \exp(-(1 - \alpha) \cdot f \cdot \Delta E / RT) \dots \dots \dots (11)$$

$$B + \Delta E = E \implies \Delta E = E - B \quad \text{مع العلم أن:}$$

حيث : B هو ثابت, E الجهد المقروء

بإهمال قيمة الثابت B أي : $\Delta E \approx E$ نجد العلاقة (12) :

$$V_a - V_c = K_a'' \cdot C_{Fe+2.S} \cdot \exp(\alpha \cdot f \cdot E / RT) - K_a'' \cdot C_{Fe+3.S} \cdot \exp(-(1 - \alpha) \cdot f \cdot E / RT)$$

بتعويض العلاقة (12) في (1) و من أجل n إلكترون و لزوج OX/Red نجد العلاقة (13) :

$$i = i_a + i_c$$

$$= n \cdot f \cdot K_a'' \cdot C_{Red.S} \cdot \exp(n \cdot \alpha \cdot f \cdot E / RT) - n \cdot f \cdot K_a'' \cdot C_{OX.S} \cdot \exp(-(1 - \alpha) \cdot f \cdot E / RT)$$

تسمى المعادلة (13) بمعادلة Butler - Volmer بالنسبة للزوج OX/Red على إلكتروود بسيط عند التوازن تكون سرعة التفاعل معدومة و يكون لدينا :

$$E = E_{rev}$$

$$i = i_a + i_c = 0 \implies i_a = -i_c = i_0$$

من شروط الإتزان أن يكون تركيز أصناف OX و Red مشتركة في تفاعل انتقال الشحنات متساوي عند سطح الإلكترود (نرمز له بـ s) و داخل المحلول (نرمز له بـ sol) .

$$C_{Red.s} = C_{Red.sol} \dots \dots \dots (*)$$

$$C_{OX.s} = C_{OX.sol} \dots \dots \dots (**)$$

من العبارتين (*), (**), و كذلك العبارتين (13) يمكن كتابة معادلة Butler – Volmer بدلالة i_0 :

$$i = i_0 (C_{Red.s} / C_{Red.sol}) \exp(n.a . f (E - E_{rev} / RT) - i_0 (C_{OX.s} / C_{OX.sol}) \exp(-(1-a).n. f (E - E_{rev} / RT)$$

إذا معادلة Butler – Volmer تعطي علاقة بين الجهد و كثافة التيار .

4-2- قانون TAFEL [12] [14]:

لقد وضع العالم تفال معاملان خاصين هما :

$$B_a = RT / \alpha . n . f : \text{معامل تفال الأنودي}$$

$$B_c = RT / (1-\alpha) n . f : \text{معامل تفال الكاتودي}$$

و بتعويض هذه المعادلات في معادلة Butler – Volmer مع اعتبار أن تركيز المتفاعلات والنواتج متساوية فإن المعادلة تأخذ الشكل التالي:

$$i = i_0 \exp(\eta / \beta_a) - i_0 \exp(- \eta / \beta_c)$$

حيث :

$$\eta = E - E_{rev}$$

$$\beta_a = dE / dLn i_a$$

$$\beta_c = dE / dLn i_c$$

يمثل منحنى تفاعل تغير اللوغاريتم العشري لكثافة التيار بدلالة الكمون أو فرق الجهد η و يمكن تقسيمه إلى جهتين : جهة أنودية أين $\eta / \beta_a \gg 1$ و جهة كاتودية $\eta / \beta_c \ll 1$.

• الجانب الأنودي لمنحنى تفاعل :

بإهمال الجانب الكاتودي تأخذ عبارة كثافة التيار الشكل التالي:

$$i = i_a = i_0 \exp \beta_a$$

بإدخال اللوغاريتم على العبارة السابقة و بوضع:

$$a_a = - 2.303 \beta_a \text{ Log } i_0$$

$$b_b = 2.303 \beta_a$$

نجد عبارة مستقيم تفاعل الأنودي:

$$\eta = a_a + b_b \text{ Log } i \dots\dots\dots(\text{I})$$

• الجانب الكاتودي لمنحنى تفاعل :

بإهمال الجانب الأنودي يمكن كتابة عبارة كثافة التيار على الشكل التالي:

$$i = i_c = i_0 \exp (-\eta / \beta_c)$$

بإدخال اللوغاريتم على العبارة السابقة و بوضع:

$$a_c = - 2.303 \beta_c \text{ Log } i$$

$$b_c = 2.303 \beta_c$$

نجد عبارة مستقيم تفاعل الكاتودي :

$$\eta = a_c + b_c \text{ Log } i \dots\dots\dots(\text{II})$$

تصف كل من المعادلتين (I) و (II) الحدود الأنودية والكاتودية لمعادلة Butler – Volmer

ومن خلال منحنى تفاعل نستطيع تحديد كمون بداية التآكل .

5-2- قانون STERN et GEARY : [15]

من أجل قياس المقاومة الاستقطابية و ذلك برسم المنحنى $i = f(E)$ بجوار كمون التآكل

E_{corr} فإنه يكون لدينا :

$$E_{corr} - 10 \text{ mv} < E < E_{corr} + 10 \text{ mv}$$

لدينا :

$$\Delta E = E - E_{corr} \quad \Delta E \longrightarrow 0$$

$$i = i_{corr} \left(\frac{E - E_{corr}}{\beta_a} - \frac{E - E_{corr}}{\beta_c} \right)$$

$$\Delta i = i_{corr} \left(\frac{\Delta E}{\beta_a} - \frac{\Delta E}{\beta_c} \right)$$

$$\Delta i / \Delta E = 2,3 i_{corr} \left(\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right)$$

تدعى النسبة $\Delta i / \Delta E$ بالمقاومة الاستقطابية R_p :

$$R_p = \frac{1}{2 \cdot 3 i_{corr}} \left(\frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right)$$

تدل هذه العلاقة الأخيرة على التناسب العكسي بين تيار التآكل و المقاومة الاستقطابية R_p حيث

$$\text{يتراوح المقدار } \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \text{ بقيمة متوسطة } 10 \text{ mv} \text{ مع ارتياب } \pm 0.1 \text{ mv}$$

من خلال قيمة المقاومة الاستقطابية R_p يمكن معرفة قيمة تيار التآكل بدقة عالية حيث :

$$i_{corr} = \beta / R_p \quad 10 \text{ mv} < \beta < 30 \text{ mv}$$

3- طرق قياس سرعة التآكل:**3-1-1- طريقة فقدان الوزن "الغمس أو الضياع في الكتلة":****3-1-1-1- مبدأ العمل:**

طريقة الغمس أو ما تسمى أيضا بطريقة الضياع في الكتلة أو فقدان الوزن و التي تعتبر الطريقة التقليدية لتعيين معدل التآكل للمعادن حيث تعتمد هذه الطريقة في مبدأ عملها على مقدار الفرق في الوزن أو الضياع في الكتلة قبل و بعد الغمس .

3-1-1-2- طريقة العمل:

نقوم تنظيف العينة المدروسة جيدا و تحديد أبعادها و وزنها الأولي قبل التجربة و كذلك تحضير الوعاء الذي به المحلول الأكال " وسط التآكل " و تجهيز التركيب المناسب حيث يتم ربط قطعة المعدن المراد دراستها بواسطة خيط بلاستيكي رفيع و تعليقها بواسطة حامل و غمسها في المحلول الحمضي الأكال مع تسجيل لحظة غمس العينة كزمن انطلاق التجربة و الذي من خلاله يتم احتساب زمن الغمس المراد دراسته ، و بعد كل فترة زمنية محددة مسبقا نقوم بإخراج العينة من المحلول و تجفيفها ثم وزنها و من ثما إعادة تنظيف السطح قبل إعادة التجربة من جديد و بعد فترة زمنية أخرى نعيد نفس العملية بإخراجها و تجفيفها و من ثم وزنها و هكذا لعدة مرات خلال فترات زمنية محددة و مدروسة مسبقا. انطلاقا من النتائج المسجلة خلال التجربة نقوم بحساب معدل فقدان الوزن او الضياع في الكتلة لقطعة المعدن المدروسة و التي من خلالها يتم تحديد كمية التآكل التي حدثت و التي متوقع أن تحدث خلال فترة زمنية ما " سنة مثلا " .

3-2- الطريقة الكهروكيميائية:

تعتبر هذه الطريقة حديثة و متطورة بالمقارنة مع الطريقة السابقة حيث تعتبر اقتصادية نوعا ما من خلال الزمن المستغرق اثناء التجربة و كذلك عينة المعدن المستعملة و التي تكون عبارة عن مسرى عمل متصل بالخلية الكهروكيميائية و المتصلة بدورها بمسريين اخرين احدهما مرجعي و الاخر مساعد، حيث تكون هذه الخلية متصلة بجهاز يعطينا كل المعلومات المراد الحصول عليها و المتعلقة بحريكة التآكل و التي يوضحها في منحنيات تظهر على شاشة الكمبيوتر المتصل بالجهاز، حيث يقوم برسم منحنى الاستقرارية اولا و المتمثل في تغير التيار بدلالة الزمن و الذي يكون عبارة عن خط مستقيم و الذي يستغرق فترة زمنية محددة من طرف المستعمل و من ثم رسم منحنى الاستقطابية و المتمثل في تغير التيار بدلالة التوتر و الذي يتكون من جزئين احدهما كاتودي $E < E_{corr}$ و الاخر انودي $E > E_{corr}$.

و من اجل اكمال هذه الطريقة بهدف معرفة معدل سرعة التاكل و العديد من المعلومات الاخرى و المتعلقة بحركية التاكل نستعمل احد الطريقتين الكهروكيميائية و التي تعتمد اساسا على منحى الاستقطابية السابق :

- ✓ **منحنيات تافيل :** حيث يتم رسمها مباشرة من خلال ايقونة على الشاشة و الذي يمثل تغير لوغاريتم التيار بدلالة التوتر مع اظهار جدول معلومات خاص به يحوي المعلومات الخاصة بالتاكل مثل: " تيار التاكل، كمون التاكل، مقاومة الاستقطابية، سرعة التاكل و غيرها...".
- ✓ **قياس مقاومة الاستقطابية:** هذه الأخيرة التي تعبر عن مدى إعاقة طبقة المثبط المدمصة على مسرى العمل لانتقال الشحنات مما يسبب انخفاضا في شدة التيار وبالتالي انخفاضا في سرعة التآكل [2].

مراجع الفصل الثالث:

المراجع العربية:

- [2] بكوشة عز الدين، دراسة فاعلية التثبيط لبعض المركبات العضوية الكبريتية والازوتية، مذكرة ماجستير جامعة ورقلة (قاصدي مرباح) 2008.
- [3] خضرة مقدم، دراسة الاثر التثبيطي لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4 و 5 بمجموعة الكيل، مذكرة ماجستير كيمياء تحليلية جامعة ورقلة (قاصدي مرباح) 2005.
- [4] د.قحطان خلف محمد الخرزجي، عبد الجواد محمد أحمد الشريف، " التآكل: أسبابه، أنواعه طرق الحماية منه "(1988)، مديرية دار الكتاب للطباعة النشر جامعة الموصل، 694.
- [7] نموسة التجاني يحي، دراسة فعالية بعض النباتات الصحراوية كمثبطات للتآكل في الأوساط المائية- مذكرة ماجستير جامعة ورقلة (قاصدي مرباح) 2007.
- [9] حسيني زينب، تحضير بعض المركبات الأزوتية ومركبات الفوسفين وأكسيد الفوسفين الجديدة ودراسة فعالية تثبيطها في وسط حامضي ومياه جوفية -مذكرة ماجستير جامعة ورقلة (قاصدي مرباح) 2004.

المراجع اللاتينية :

- [1] Khalaf Abdalhamid, Etude de l'inhibiteur de la corrosion aqueuse par le N,N-ferrocénylméthyl diméthylamine, universite de ouaregla, Mémoire d'Ingénieur 2003/2004.
- [5] P. Y. Eschier, L. Recharu et A. Bltatter, *S.S. C. J. E*, 2001, 11-16. G. K. Gomma , materials chemistry and physics , 1998 , vol. 55 , p 131- 132
- [6] Perrin, F.X., Pagetti, J., *Corrosion Science*, 40 (1998) 1647
- [8] C. P. Dillon, *Corrosion control in the chemical process industries*,.....
- [10] Donatien Kone., *Enquête ethnobotanique de six plantes médicinales- Extraction identification d'alcaloïdes- Caractérisation, quantification dpolyphénols* : Etude de leur activité Antioxydante. Thèse de doctorat. 2009.
- [11] J.J.Lamoureux, «Précis de corrosion», edition Beau – Chemin, 1994 P23.
- [12] Stéphane Gastaud ,Thèse Doctora en Génie des matériaux ,Institut national de science appliquées de lyon, 2002, p 82.

- [13] D.Londolt , "Traité des matériaux corrosion et chimie des surfaces des métaux", 1993, Vol 12, Press polytechniques et Universitaires Romandes , p 38, 116-125, 179-204, 496.
- [14] Philipe Marcus, «corrosion Mechanisms in Theory and Practic», 2001, p 101.
- [15] M.Charef, Thèse de Magister , Centre Universitaire de Laghouat, 2001, p85.



الجانب العملي



الفصل الرابع

دراسة فيتوكيميائية لنبته *Moltikia Ciliata*

مدخل:

تمت هذه التجارب على مستوى مخابر كلية العلوم الدقيقة ومخبر تثمين وترقية الموارد الصحراوية (VTRS) بجامعة الشهيد حمة لخضر بالوادي.

وتم في هذه الدراسة استعمال الأجزاء الهوائية فقط من نبات *Moltkiopsis Ciliata*.

1- جني، تجفيف وطحن النبات :

تم جني الأجزاء الهوائية للنبته في وقت إزهارها بعد ذلك مرت بعدة مراحل:

- ✓ تنقية النبتة من الشوائب والأعضاء الميتة.
- ✓ فرش الأجزاء المحصل عليها فوق قطعة قماش لتجف في ظل بعيدا عن الرطوبة للحفاظ على المواد الفعالة المتواجدة فيها لمدة 15 يوما .
- ✓ تقليبها من حين لآخر وبعد التأكد من جفافها تم طحنها.



شكل رقم 9: عينة النبتة بعد الطحن

2- طرق الكشف الكيميائي لنواتج الأيض الثانوي**1-2- الاختبارات الكيميائية الأولية : [1]**

تم القيام بجملة من الاختبارات الأولية لتحديد و حصر مختلف المواد الفعالة التي تحتويها النبتة و نلخصها فيما يلي:

1-1-2- اختبار الكشف عن الفلافونيدات (les Flavonoides):

نزن 10 g من المسحوق النباتي الجاف ، ينقع في 150 ml من حمض كلوروهيدريك المخفف (%1) لمدة 48h ثم يرشح .

2-1-1-1- الاختبار العام للفلافونيدات:

نأخذ 10 ml من الراشح المحصل عليه نعايره بواسطة محلول النشادر NH_4OH (2N) حتى القاعدية، ظهور اللون الأصفر الفاتح بعد قاعدية الوسط دليل على وجود الفلافونيدات .

2-1-1-2- اختبار الفلافونيدات الحرة (Les Flavonoides Libres):

نأخذ 5 ml من الراشح المحصل عليه و نضعها في أنبوب اختبار و نضيف له 2.5 ml من الكحول الإيثيلي فنلاحظ بعد الرج تلون الطور الكحولي (الطور العلوي) باللون الأصفر و هذا يدل على وجود الفلافونيدات الحرة .

2-1-1-3- اختبار الفلافونيدات السكرية (Glycosides Flanoniques):

نبخر الطور الكحولي المحصل عليه من الاختبار السابق والراسب المحصل عليه يذوب في 3 ml من حمض الكلوروهيدريك المخفف (1%) ثم يسخن المحلول في حمام مائي لمدة دقيقتين، وبعد التبريد نضيف له 2.5 ml من الكحول الإيثيلي فنلاحظ بعد الرج تلون الطور الكحولي (الطور العلوي) باللون الأصفر و هذا دليل على وجود الفلافونيدات السكرية.

و يمكن الكشف عنها بطريقة أخرى بأخذ 5 ml من الراشح المحصل عليه و نضعها في أنبوب اختبار و نضيف لها كمية قليلة من المغنيزيوم ثم نرجها جيدا ، بعد مدة نلاحظ ظهور اللون الأحمر دليل على تواجد الفلافونيدات السكرية.

2-1-2- اختبار الكشف عن القلويدات (Les Alcaloides) :

نزن 10 g من المسحوق النباتي الجاف ، ينقع في 150 ml من حمض كلوروهيدريك المخفف (1%) لمدة 48 h ثم يرشح ، الراشح المحصل عليه نعايره بواسطة محلول النشادر NH_4OH (N2) حتى $\text{pH} = 9$ بعد عملية المعايرة نقوم بعملية استخلاص (سائل- سائل) ثلاث مرات بواسطة الكلوروفورم يجمع الطور العضوي و يبخر ، الراسب المحصل عليه يذوب في 2 ml من حمض كلوروهيدريك المخفف (1%) ثم نضيف له ثلاث قطرات من كاشف ماير، تشكل راسب دليل على تواجد القلويدات .

كاشف ماير: يحضر باستخدام 5 g من KI و 1.358 g من Hg_2Cl_2 مذابة في 100 ml من الماء المقطر.

2-1-3- إختبار الكشف عن الستيروولات و التربينات الثلاثية : (Les Stéroles et Les Terpènes)

نزن 5g من المسحوق النباتي ،ينقع في 20 ml من الكلوروفورم لمدة 30 دقيقة ثم يرشح نضع الراشح المحصل عليه في أنبوب اختبار و نضيف له 1 ml من حمض الكبريت (H₂SO₄) بحذر على جدار الأنبوب، نلاحظ ظهور اللون الأخضر الذي يتحول بعد مدة إلى اللون الأحمر في الطبقة الفاصلة بين الطورين دليل على تواجد الستيروولات والتربينات الثلاثية .

2-1-4- إختبار الكشف عن العفصيات (Les Tanins) :

نزن 10g من المسحوق النباتي الجاف ، ينقع في الكحول الإيثيلي (50%) لمدة 30 دقيقة ثم يرشح، الراشح المحصل عليه يضاف له قطرات من ثلاثي كلوريد الحديد بعد مدة نلاحظ ظهور اللون الأخضر دليل على تواجد العفصيات .

2-1-5- إختبار الكشف عن الكومارينات (Les Coumarins) :

يبخر 3 ml من المستخلص الإثيري حتى الجفاف ، و يذاب المتبقي بشكل جيد في 2 ml ماء مقطر ثم يقسم إلى حجمين متساويين ، يترك الأول كشاهد و الثاني نجعله قلوي بإضافة 0.5 ml من محلول الأمونيا NH₄OH (10%) ،إن ظهور فلورسة كثيفة تحت الأشعة فوق البنفسجية دلالة على وجود الكومارينات و مشتقاتها.

2-1-6- إختبار الكشف عن الكدينوليدات (Les cardénolides):

نزن 1 g من المسحوق النباتي الجاف ، ينقع في 20 ml من الماء المقطر لمدة 20 - 30 دقيقة ثم يرشح ، نأخذ 10 ml من الراشح المحصل عليه و يخضع لعملية استخلاص (سائل- سائل) بواسطة 10 ml من خليط مكون من الكلوروفورم و الإيثانول، نبخر الطور العضوي المحصل عليه و الراسب الناتج يذوب في 3 ml من حمض الإيثانويك وبعض القطرات من ثلاثي كلوريد الحديد (FeCl₃) ، يليها إضافة 1 ml من حمض الكبريت (H₂SO₄) فنلاحظ تلون الطور الحمضي بلون أخضر مزرق دليل على تواجد الكدينوليدات.

2-1-7- إختبار الكشف عن الصابونيات (Les Saponosides):

نزن 2 g من المسحوق النباتي الجاف ، يوضع في 80 ml من الماء المقطر يسخن لمدة 15 دقيقة بعدها يرشح و يبرد، يوضع الراشح في أنبوب اختبار و يرج جيدا ، ثم يترك لمدة زمنية معينة نلاحظ بعدها ظهور رغوة تبقى لمدة 15 دقيقة تدل على تواجد الصابونيات.

2-1-8- اختبار الكشف عن الزيوت الطيارة (les huiles essentielles):

نضع كمية من المستخلص الأثيري من 10-20 مل في حوجلة و بيخر المستخلص حتى الجفاف عندما تنبعث رائحة طيبة من المحلول الكحولي المتبقي يذاب في كمية الكحول و تكرر عملية الإذابة بيخر جزء من المحلول الكحولي حتى الجفاف ، فإذا تميز المحلول المتبقي برائحة طيبة فهذا دليل على وجود الزيوت الطيارة .

جدول 3: المواد المستعملة في الاختبارات الكيميائية

الصيغة	الاسم	المواد
CHCl ₃ R-O-R	كلوروفورم إيثر البترول	المذيبات العضوية
HCL CH ₃ COOH H ₂ SO ₄	حمض كلور الماء حمض الإيثانويك حمض الكبريت	الأحماض
NH ₄ OH NH ₃	هيدروكسيد الصوديوم الأمونياك	القواعد
C ₂ H ₅ OH	الإيثانول	الكحولات
FeCl ₃	ثلاثي كلور الحديد	الأملاح

3- الاستخلاص :**3-1- تعريف الاستخلاص:**

هو عزل مركب أو عائلة مركبات من المادة الخام باستعمال المذيبات العضوية، إن كانت المادة المراد فصلها سائلة فنطبق عليها استخلاص سائل – سائل و كانت المادة صلبة فنطبق عليها استخلاص سائل - صلب ، ولهذا الأخير عدة أشكال ترتبط بعدة عوامل مختلفة منها درجة الحرارة ،الضغط وكيفية استعمال المذيب، حيث تم في دراستنا تطبيق النوع الأخير المتمثل في استخلاص صلب – سائل[2].

3-1-1- استخلاص صلب – سائل :

استخلاص على البارد (النفق): تعتمد هذه الطريقة على وضع المادة الخام داخل إناء يحتوي على كمية محددة من المذيب ، بحيث يكون حجم المذيب المستعمل يغطي المادة الخام في الظروف العادية (ضغط ودرجة حرارة الغرفة) مع التحريك من حين لآخر تترك مدة زمنية معينة ،خلالها يتم انتقال

المركبات المراد فصلها من المادة الخام إلى المذيب ، تتبعها عملية الترشيح . نستعمل طريقة النقع للمواد التي تتأثر وتتفكك بالحرارة [3].

4- نتائج ومناقشة:

جدول 4: نتائج الإختبارات الكيميائية الأولية

المادة الفعالة	نسبة تواجدها في النبات
الفلافونيدات العامة	+++
الحررة	++
السكرية	++
القلويدات	+++
الستيروولات و التربينات الثلاثية	+++
العفصيات	++
الكومارينات	-
الكردينوليدات	-
الصابونيات	+++
الزيوت الطيارة	+

الملاحظات:

(+) : وجود المادة الفعالة بكمية قليلة . (++) : وجود المادة الفعالة بكمية متوسطة .

(-) : غياب المادة الفعالة . (+++) : وجود المادة الفعالة بكمية كبيرة .

من خلال الجدول يتضح لنا ما يلي: غنى النبتة بالمواد الفعالة: الستيروولات والتربينات الثلاثية القلويدات، الصابونيات، الفلافونيدات العامة أما عن الفلافونيدات الحررة والسكرية، العفصيات، متواجدة بكمية متوسطة ، كما أن وجود الزيوت الطيارة بكمية قليلة، ونلاحظ غياب العنصريين الفعالين في النبتة المتمثل في الكومارينات والكردينوليدات.



الفصل الخامس

دراسة الفعالية التثبيطية

مدخل

من المعروف خطر استعمال المواد الصناعية المثبطة للتآكل ولهذا السبب تم اللجوء إلى استعمال المنتجات الطبيعية، مستخلصات النباتات غنية بهذا النوع من المنتجات و التي يمكن الحصول عليها بعمليات بسيطة.

و لهذا قمنا بدراسة تأثير فعالية التثبيط للمستخلص المائي لنبات الحلمة على الفولاذ الكربوني XC70 ، كما درسنا تأثيره التثبيطي على المعدن من خلال طريقتين مختلفتين وهي - الطريقة الكهروكيميائية و طريقة الغمس أو الضياع في الكتلة- حيث تمت هذه الدراسة في مختلف مراحلها لحساب سرعة التآكل ومن ثم إيجاد مردود التثبيط نستعمل الطريقتين المذكورة سابقا حيث نتبع في هذه الدراسة التجريبية المخطط التالي :

- عرض للشروط التجريبية بالنسبة للطرق المستعملة.
- قياس سرعة التآكل للمعدن المستعمل في غياب المثبط بالنسبة لكل طريقة.
- دراسة الفعل التثبيطي للمركب المستعمل (موضوع الدراسة) كل على حدا متتبعين الخطوات التالية:

- طريقة الضياع في الكتلة ورسم منحنى تغير سرعة التآكل بدلالة تركيز المثبط ثم تغير المردود التثبيطي بدلالة تركيز المثبط.
- الطريقة الكهروكيميائية حيث يتم رسم منحنيات الاستقطاب ومنحنيات تافيل في غياب المثبط و في وجود المثبط بالنسبة لكل تركيز على حدا، و بعدها نقوم برسم منحنيات تغير سرعة التآكل بدلالة تركيز المثبط، و أخيرا منحنيات تغير مردود التثبيط بدلالة تركيز المثبط.
- مناقشة النتائج السابقة والخروج بنتيجة حول فاعلية التثبيط للمستخلص المائي المدروس و المقارنة بين نتائج الطريقتين المستعملتين .

1- أسس اختيار المستخلصات كـمـثـبـطـات :

اعتمدنا في اختيارنا للمستخلصات كـمـثـبـطـات للأسس التالية :

وجود مجموعات قطبية hydrophile (أكسجين، أزوت....) التي تعتبر المسؤولة في امتزازها على سطح المعدن، مع العلم أن تثبيط مجموعة الأزوت أفضل من الأكسجين، وذلك راجع للترتيب التالي [4]:



و قد تم إثبات أن الفعل التثبيطي للعديد من المستخلصات النباتية يعود لوجود مركبات ذات حلقات متغايرة (heterocyclic) مثل: القلويدات والفلافونيدات [5].

و من هذا المنطلق تمت دراسة الأثر التثبيطي للتآكل الفولاذ XC70 بواسطة المستخلص المائي لنبات *Moltkia Ciliata*.

2- أسس اختيار الطريقتين المستعملتين:

لتوضيح ظاهرة التآكل و إبرازها توجد عدة طرق من بينها طريقة الضياع في الكتلة، الطريقة الإلكترود كيميائية، المعايير الحجمية والممانعة الكهربائية Impedance. ومن هذه الطرق قمنا باختيار:

- طريقة الضياع في الكتلة كطريقة أولى و هي تهدف الى تحديد سرعة التآكل بطريقة مباشرة.
- الطريقة الإلكترود كيميائية كطريقة ثانية و تسمح بتحديد سرعة التآكل بطريقة غير مباشرة.

و من أجل التأكد من النتائج و إبرازها قمنا بالجمع بين الطريقتين.

3 تحديد الشروط التجريبية للطريقتين المستعملتين :

1-3- الفولاذ المستعمل:

التجارب أجريت على عينات من الفولاذ الكربوني XC70 قطعت بطريقة ميكانيكية على البارد حيث تم الكشف عن تركيبته في مخبر مصنع الأنابيب في غرداية فكانت نتائج تركيبة المعدن كما هي موضحة في الجدول التالية: [6]

جدول 5: النسب المئوية للعناصر المكونة للفولاذ XC70 المستعمل.

Mo	Cr	S	P	Mn	Si	C	المكونات:
0.005	0.042	0.001	0.002	1.685	0.245	0.005	نسبة تواجدها:
Fe	V	Ti	Nb	Cu	Al	Ni	المكونات:
97.77	0.014	0.019	0.067	0.010	0.042	0.026	نسبة تواجدها:

2-3- تحضير الوسط الأكال (المحلول الإلكتروليتي):

يحدث التآكل على أساس التفاعلات التي تحدث بين المعدن والوسط المحيط به، ولهذا قمنا بدراسة تأثير سلوك الفولاذ الكربوني XC70 في الوسطين الحمضين (H_2SO_4) و (HCl). تم تحضير المحلول الإلكتروليتي (H_2SO_4 , N 0.1) و (HCl , N 0.1) باستخدام الماء المقطر وذلك لتفادي تأثير أي شوارد مثل شوارد الكلور.

3-3- تحضير المحلول الأم (المثبط):

تم نقع كتلة قدرها 100 g من المسحوق النباتي الجاف المتمثل في الأجزاء الهوائية للنبتة في حجم من الماء المقطر لمدة 24 ساعة في درجة حرارة المخبر، بعد ذلك رشحت (تكرار العملية ثلاثة مرات، أي يرشح بعد كل 24 ساعة ثم نضيف الماء المقطر في كل مرة بعد الترشيح لمدة 3 أيام) تجمع الرشاحات وتكرر عملية الترشيح عدة مرات للحصول على المحلول الأم، الذي حضرنا منه محاليل الدراسة بتركيز حجمية ، كذلك تم تحديد التركيز الكتلي للمستخلص المائي [7].

بعد عملية النقع أخذ الرشاح المتمثل في المسحوق النباتي وترك ليحجف، لغرض حساب مقدار

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

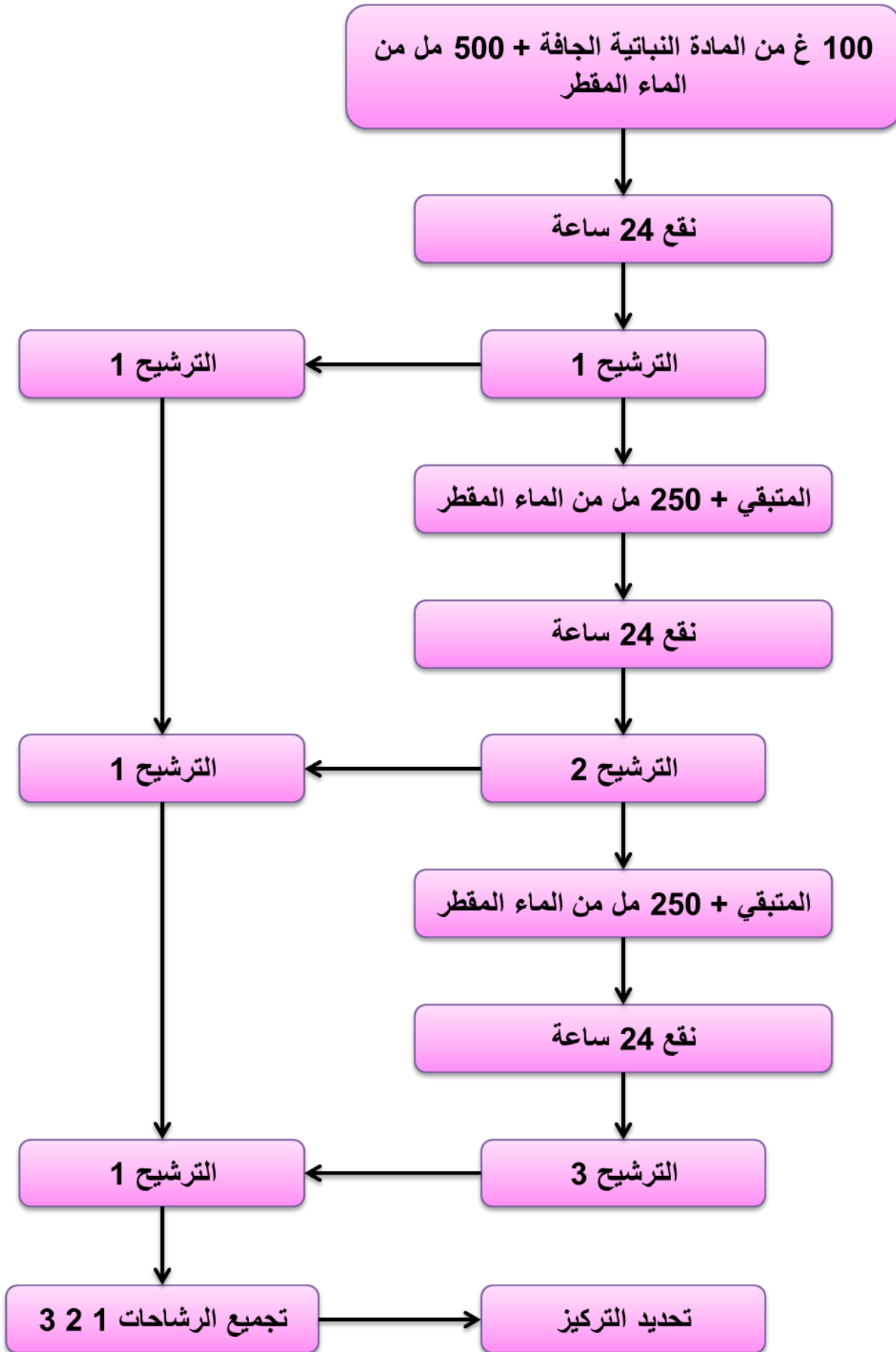
الخسارة في الوزن بالعلاقة التالية :

حيث :

Δm : الكتلة المفقودة

m_1 : كتلة المسحوق النباتي الجاف قبل عملية النقع.

m_2 : كتلة المسحوق النباتي الجاف بعد عملية النقع.



شكل رقم 10: مخطط يوضح مراحل الإستخلاص للمستخلص المائي لنبات *Moltkiopsis ciliate*

3-3-1- حساب المردودية الانتاجية للمستخلص

المردودية الانتاجية للمستخلصات هي النسبة بين كتلة المادة النباتية الجافة المستخلصة التي تم الحصول عليها والتي نرزم لها بـ (Me) على كتلة المادة النباتية الجافة المستخدمة ويرمز لها بالرمز (Mv) ويحسب باستخدام العلاقة التالية:

$$R\% = (Me / Mv) * 100$$

- R% : المردودية الانتاجية للمستخلص ب% .
- Me: كتلة المادة النباتية الجافة المستخلصة بعد تبخير المذيب.
- Mv : كتلة المادة النباتية الجافة المستخدمة في الاستخلاص [8].

3-3-2- حساب التركيز الكتلي للمستخلص:

يحسب باستخدام العلاقة التالية :

$$C \text{ g/l} = Me/V$$

- C(g/l): التركيز الكتلي للمستخلص المائي .
- Me(g): كتلة المادة النباتية الجافة المستخلصة بعد تبخير المذيب.
- V(l): حجم المذيب.

4- الدراسة التجريبية للطرق المستعملة:**4-1- طريقة الضياع في الكتلة:****4-1-1- المبدأ :**

ترتكز هذه الطريقة على التغير في وزن العينة بحيث يتم وزن العينة قبل و بعد غمسها في المحلول الإلكتروني ليتي [9].

4-1-2- الأدوات المستعملة:

- ✓ ميزان حساس بدقة مقدارها 0.01.
- ✓ بيشر بسعة 50 ml.
- ✓ قدم فنوية إلكترونية لقياس أبعاد القطع المستعملة.

✓ أوراق كاشطة تحمل الأرقام التالية: " 80-100-120-180-200-400-600 -
1000-1200-1500-2000".

✓ خيط بلاستيكي رفيع جدا لتعليق قطع الفولاذ .

4-1-3- المواد المستعملة:

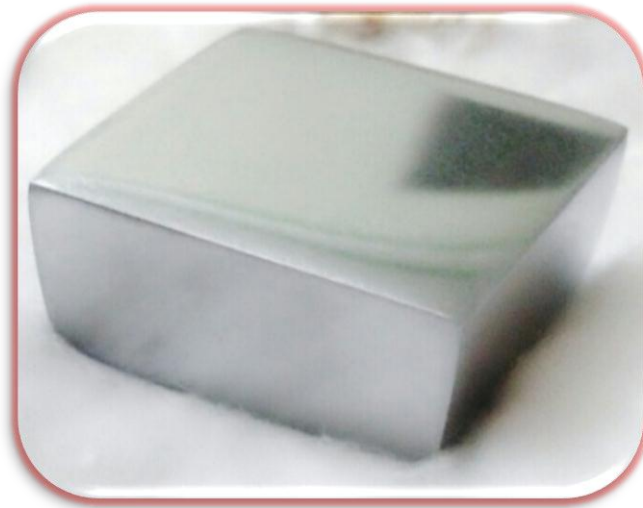
الجدول الموالي يبين أهم المواد المستعملة في هذه الدراسة.

جدول 6: المواد المستعملة في التجارب

المواد	الصيغة	درجة النقاوة
حمض الكبريتيك	H ₂ SO ₄	96 – 98 %
حمض كلور الماء	HCl	35-37 %
الأسيتون	(CH ₃) ₂ CO	نقي
الماء المقطر	H ₂ O	/
الفولاذ الكربوني	/	/

4-1-4- تحضير العينة:

يتم تحضير سطح العينة و تهيئته قبل غمسه في المحلول الإلكتروليتي وفق عملية الصقل الميكانيكي و هذا تبعا للهدف المراد دراسته فحالة السطح مرتبطة ارتباطا وثيقا بالمركبات المستعملة.



شكل رقم 11: عينة الفولاذ الكربوني بعد عملية الصقل



شكل رقم 12: صورة فوتوغرافية للميزان



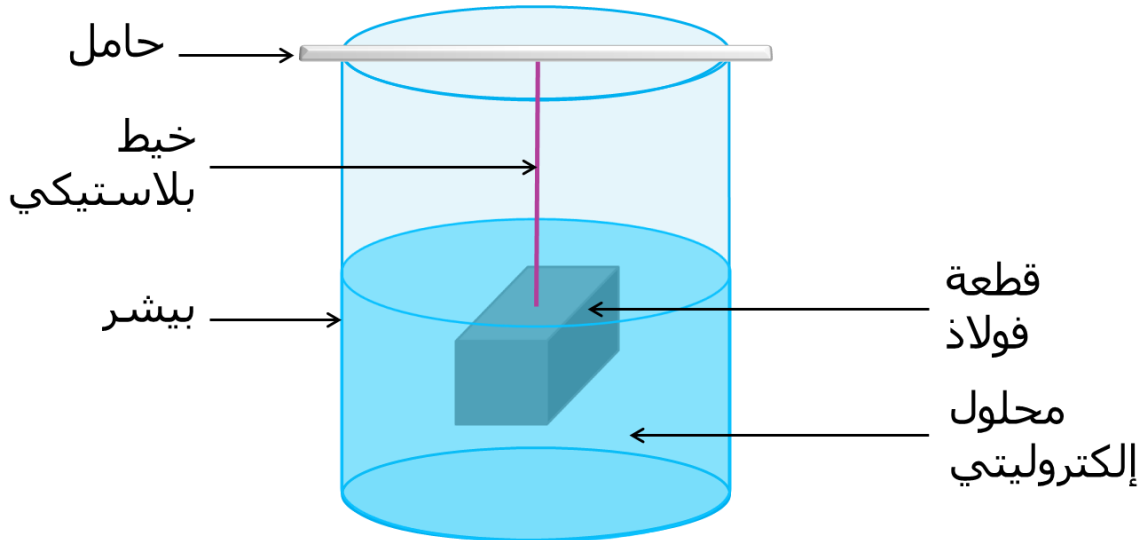
شكل رقم 13: صورة فوتوغرافية للقندم القنوية الإلكترونية

4-1-5- الصقل الميكانيكي:

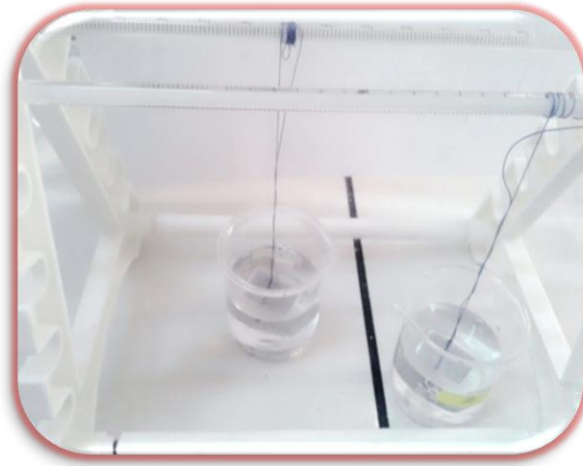
- ويتم تحضير الفولاذ الكربوني المستعمل عن طريق الخطوات التالية:
- ✓ قطع العينة في ظروف باردة .
 - ✓ اختيار الشكل المناسب وذلك حسب الطريقة المستعملة " تكون متوازي المستطيلات في هذه الطريقة" .
 - ✓ تصقل عينات الفولاذ بواسطة الأوراق الكاشطة بالترتيب من الرقم الأدنى إلى الأعلى 80-100-120-180-200-400-600-1000-1200-1500-2000."
 - ✓ حتى الحصول على سطح لامع كالمرآة. أثناء عملية الصقل يصب الماء المقطر على الورقة الكاشطة وذلك للتخلص من الحرارة المنطلقة من المعدن.
 - ✓ تغسل العينة بالماء المقطر ثم تجفف ثم تمسح بعد ذلك بالقطن وتبلل بالأستون لتنظيفها جيدا و إزالة المواد الدهنية العالقة بها من اليدين أو من منطقة العمل المحيطة بها.

4-1-6- طريقة العمل:**4-1-6-1- في غياب المثبط:**

نأخذ وزن العينة و مساحتها قبل غمرها في المحلول الحمضي، ثم يتم غمسها في 40 ملل من المحلول الحمضي وبعد مدة زمنية معينة يتم إخراج العينة من المحلول، تغمس مرة ثانية في الماء المقطر للحظات، و تترك لتجف ثم نزنها من جديد ليتم تحديد مقدار الخسارة في الكتلة .



شكل رقم 14: التركيب التخطيطي لتجربة الضياع في الكتلة



شكل رقم 15: التركيب التجريبي لتجربة الضياع في الكتلة في غياب المثبط

4-1-6-2- في وجود المثبط:

تكرر نفس العملية السابقة لكن مع إضافة المثبط للوسط بتراكيز حجمية.



شكل رقم 16: التركيب التجريبي لتجربة الضياع في الكتلة في وجود المثبط.

4-1-7- تحديد سرعة التآكل بطريقة الضياع في الكتلة :

تحسب السرعة بالعلاقة التالية: [9]

$$V_{\text{corr}} = \Delta m / S.t$$

حيث:

t: زمن الغمس ويمكن أن يكون بالثانية (S) أو الدقيقة (min) أو الساعة (h) أو السنة (an) .

S: المساحة الكلية للعينة و وحدتها (cm²) سم² .

$$S = 2(LD + LH + DH)$$

و يمثل كل من:

السمك H والعرض D والطول L

Δm : تغير في الكتلة قبل وبعد الغمس وتأخذ بالغمم (g).

حيث التحويل من g/cm².min إلى mm/an بالعلاقة التالية :

$$\text{mm/an} = K.g/(\text{cm}^2.\text{min})$$

الثابت K : 673846.1538

4-1-8- نسبة تغطية السطح θ :

نسبة السطح التي يغطيها المثبط يمكن حسابها بالعلاقة التالية: [9]

$$\theta = 1 - m / m_0$$

حيث :

m_0 : هي مقدار الخسارة في الكتلة في الوسط الأكال في غياب المثبط .

m : هي مقدار الخسارة في الكتلة في الوسط الأكال في وجود المثبط .

4-1-9- حساب نسبة التثبيط حسب طريقة الضياع في الكتلة:

يعطي المردود بالعلاقة التالية: [9]

$$R\% = (V_0 - V) / V_0 \cdot 100$$

حيث:

- V_0 : سرعة التآكل بدون مثبت.
- V : سرعة التآكل بالمثبت.
- $R\%$: نسبة التثبيط.

4-1-10- تحديد زمن الاتزان للفولاذ XC70 بطريقة فقدان الوزن في الوسطين HCl**(0.1N) و (0.1N) H_2SO_4 :**

لتحديد زمن التجربة المعتمد عليه قمنا بإجراء التجربة وتكرارها في عدة أوقات بدأنا بالدقائق فبالساعات، فتم اختيار نصف ساعة للغمس لأن في هذا الزمن حدث تآكل كبير للعينة وهذا من خلال مقارنة التجارب التي أجريت في أزمنة مختلفة الموضحة في كل من الجدولين (8،9).

4-2- الطريقة الإلكترود كيميائية:**4-2-1- الأجهزة المستعملة:**

شكل رقم 17: صورة فوتوغرافية لجهاز potentiostat من نوع PGZ 301

تمكننا هاته الطريقة من تحديد فعالية مثبت ما، و ذلك من خلال تعيين تيار التآكل (في وجود المثبت و غيابه) بتغيير فرق الجهد للإلكترود العمل، ثم قياس كثافة التيار المار في هذا الأخير و كل هذا

برسم منحنيات الاستقطابية ومنحنيات Tafel ويتم الحصول على هذه المنحنيات بواسطة نظام تجريبي يتكون من :

1-1-2-4- جهاز potentiostat من نوع PGZ 301:

متصل بجهاز كمبيوتر مزود ببرنامج من نوع "voltmaster 4, version 7.10" الذي يمكننا من رسم المنحنيات التالية:

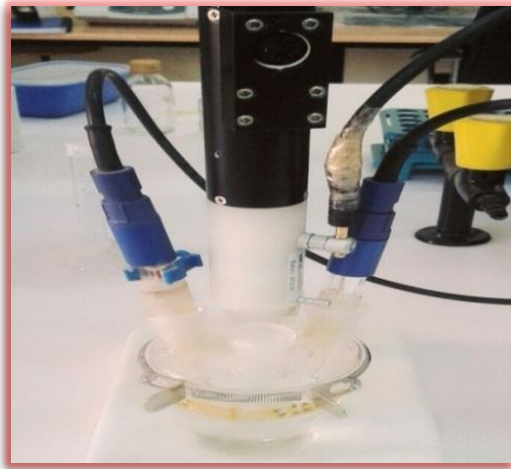
- منحنيات الاستقرار $E = f(t)$ وتمثل تغير التوتر بدلالة زمن الغمس المختار.
- منحنيات الاستقطاب $i = f(E)$ وتمثل تغير التيار بدلالة التوتر.
- منحنيات تافيل $\log i = f(E)$ وترسم من خلال منحنى الاستقطاب و ذلك بتحويل قيم التيار السابقة إلى لوغاريتم التيار و تغييرها بدلالة التوتر كذلك.

✓ **La chronopotentiometrie**: وهي تمكن من رسم منحنى الاستقرار $E = f(t)$ حيث يتم قياس كمون مسرى العمل بالنسبة للمسرى المرجعي خلال مدة زمنية وحيث التيار معدوم (دائرة مسرى العمل والمسرى المساعد مفتوحة)، وهذا المنحنى يعطينا فكرة عن مدى ثبات الفولاذ الكربوني المستعمل في الوسط الأكال في غياب التيار.

✓ **la voltamètre**: والتي تمكن من رسم منحنى الاستقطاب $i = f(E)$ ومن بين معطياتها مجال المسح من -200 إلى -800 و سرعة المسح $30mV/min$.

2-1-2-4- خلية إلكترو كيميائية:

وهي عبارة عن خلية زجاجية ثلاثية الإلكترود ذات حجم 25 ml ، تحتوي على غطاء به خمس فتحات إحداهن لإدخال إلكترود العمل و الباقية لإدخال إلكترود المساعد والمرجعي و الملحقات كالمحرار .



شكل رقم 18: صورة فوتوغرافية للخلية

3-1-2-4- الإلكترودات المستعملة:

الإلكترودات التي استعملت في هذه الدراسة موضحة في الجدول [9][10].

جدول 7: مختلف أنواع الإلكترودات

صورة موضحة	تعريفه	الإلكترود
	يكون من البلاتين و تقدر مساحته بـ 1cm^2 يسمح بمرور التيار الكهربائي .	الإلكترود المساعد (CE)
	هو عبارة عن إلكترود من الكالومال المشبع بكلوريد البوتاسيوم KCl يأخذ وضعيته في الخلية عن طريق الفتحات الموجودة في غطاء الخلية و مجال التيار الذي يتحملة من 25mA إلى 25mA , و كذلك يتحمل درجة حرارة يتحمل أقصاها 60C^0 .	الإلكترود المرجع
 	هو عبارة عن قطعة من الفولاذ الكربوني X70 أسطوانية الشكل مساحة سطحه 0.071cm^2 تثبت على حامل من البلاستيك.	إلكترود العمل (ET)

4-2-2-2- طريقة العمل:

قبل البدء بالعمل التجريبي كان لابد من المرور بالخطوات التالية:

4-2-2-1- تحضير العينة:

لتحضير العينة لابد من أن نمر بعدة مراحل [9]:

- قطع العينة في ظروف باردة .
- اختيار الشكل المناسب و ذلك حسب الطريقة المستعملة "تكون اسطوانية في هذه الطريقة" .
- صقل العينة بواسطة الأوراق الكاشطة تحت تدفق الماء بالتدرج من الرقم الأدنى إلى الأعلى "80- 100- 120- 180- 200- 400- 600- 1000- 1200- 1500- 2000". حتى الحصول على سطح لامع كالمرآة.
- تغسل العينة بالماء المقطر ثم تجفف ثم تمسح بعد ذلك بالقطن وتبلل بالأسستون لتنظيفها جيدا.

4-2-2-2- اختيار سرعة المسح بدقة:

انطلاقاً من التجارب التي قمنا بها في المجال المختار للكُمون تبين لنا بأن سرعة المسح المثلى هي 30 mv/min و هي تسمح بالحصول على منحنيات دقيقة و واضحة.

4-2-2-3- مدة عُمر العينة:

وقد اخترت 30 دقيقة و هي مدة كافية لنتحصل على استقرار مرضي للجهد الحر و هو جهد إلكتروود العمل مقاساً بالنسبة للإلكتروود المرجعي .

4-2-2-4- المجال المختار:

تم اعتماد المجال [-200 mv , -800] في رسم المنحنيات و ذلك بعد القيام بعدة تجارب و كذلك بالاعتماد على دراسات سابقة لبعض الباحثين في هذا الميدان كذلك على أساس:

- مدى تحمل الإلكتروود المرجعي للتيار خاصة بدون مثبط .
- مجال أكبر من 120 mv و ذلك من أجل تطبيق قانون Tafel.
- التيار في هذا المجال يمر بالصفير .
- اختيار المجال يرجع لفعالية الزوج مؤكسد/مرجع Fe/Fe^{+2} .

يتم ضبط هذه الشروط التجريبية على جهاز الكمبيوتر و بعد تحضير العينة و المحلول نقوم بإدخال إلكتروود العمل و نسكب المحلول المحضر في الخلية ثم نضغط على مفتاح البدء مباشرة بعد الانتهاء من السكب تنطلق التجربة و يبدأ الجهاز برسم منحنى الإستقرارية $E = f(t)$ ، ثم يليه رسم منحنى

الاستقطابية ($i = f(E)$) و بعدها نحصل على منحنى Tafel ($\log i = f(E)$) و هذا الأخير يعطينا عدة قيم كهربائية مهمة و هي [11]:

- الجهد عندما التيار يساوي الصفر ($E (i = 0)$).
- مقاومة الاستقطابية R_p .
- تيار التآكل i_{corr} .
- ميل المماس للفرع الأنودي للمنحنى B_a .
- ميل المماس للفرع الكاثودي للمنحنى B_c .
- معامل الارتباط C_R و قيمته تتراوح بين الصفر و الواحد .
- سرعة التآكل V_{corr} .



شكل رقم 19: التركيب التجريبي للطريقة الإلكتروليتية الكيميائية

5- نتائج المتحصل عليها حسب طريقة الضياع في الكتلة:

5-1- في غياب المثبط :

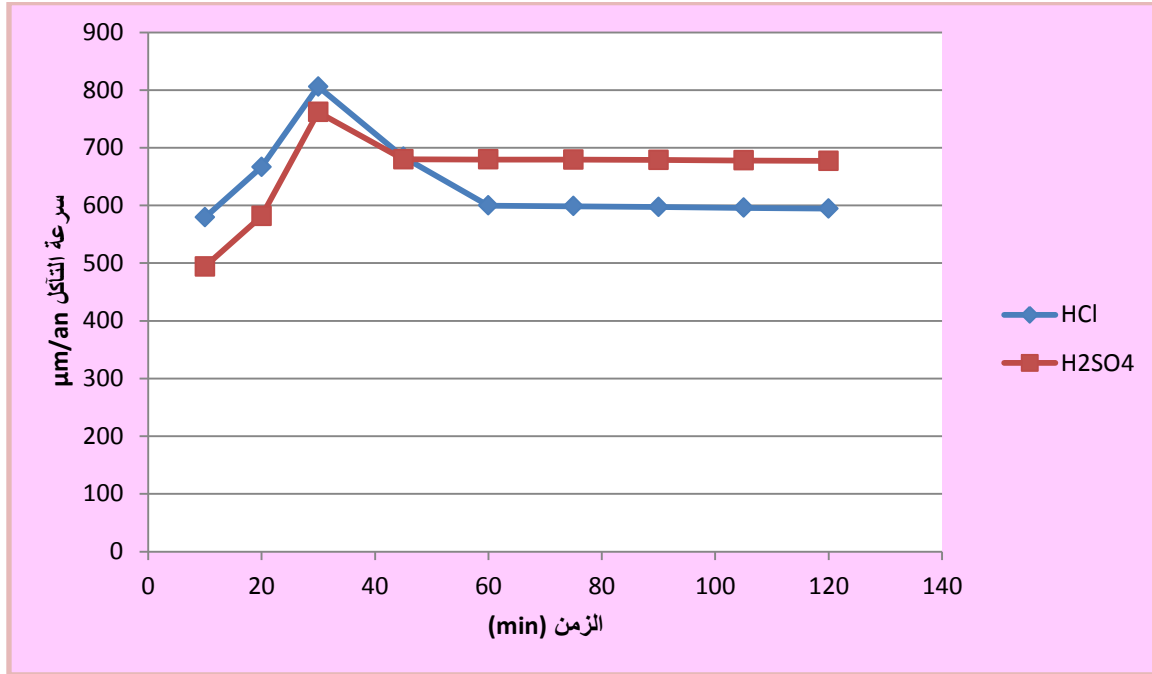
جدول 8: تغيرات سرعة تآكل الفولاذ XC70 بدلالة الزمن في غياب المثبط في الوسط الحمضي (H₂SO₄ , N 0.1) بطريقة الضياع في الكتلة.

t min	Δm g	S cm ²	V.10 ⁻⁶ g/cm ² .min	V mm/an	V μm/an
10	0.00016	15.9259	0.7332	0.4941	494.1
20	0.00027	15.9258	0.8628	0.5814	581.4
30	0.00054	15.9256	1.1302	0.7616	761.6
45	0.00072	15.9256	1.0091	0.6800	680.0
60	0.00096	15.9256	1.0086	0.6797	679.7
75	0.0120	15.9256	1.0081	0.6793	679.3
90	0.0014	15.9255	1.0073	0.6788	678.8
105	0.0016	15.9255	1.0060	0.6779	677.9
120	0.0019	15.9254	1.0049	0.6772	677.2

جدول 9: تغيرات سرعة تآكل الفولاذ XC70 بدلالة الزمن في غياب المثبط في الوسط الحمضي (HCl , N 0.1) بطريقة الضياع في الكتلة.

t min	Δm g	S cm ²	V.10 ⁻⁶ g/cm ² .min	V mm/an	V μm/an
10	0.000127	12.88192	0.9890	0.5792	579.2
20	0.00025	12.8819	0.99073	0.6665	666.5
30	0.000451	12.88184	1.1674	0.8057	805.7
45	0.000589	12.88184	1.0152	0.6841	684.1
60	0.000688	12.88184	0.890114	0.5998	599.8
75	0.00085	12.88184	0.888185	0.5985	598.5
90	0.001274	12.88183	0.886255	0.5972	597.2

105	0.001961	12.88184	0.884326	0.5959	595.9
120	0.001363	12.88182	0.882248	0.5945	594.5



شكل رقم 20: منحنى تغيرات سرعة تآكل الفولاذ XC 70 بدلالة الزمن في غياب المثبط في الوسطين الحمضيين (HCl, N 0.1) (H₂SO₄, N 0.1) بطريقة الضياع في الكتلة.

2-5- في وجود المثبط:

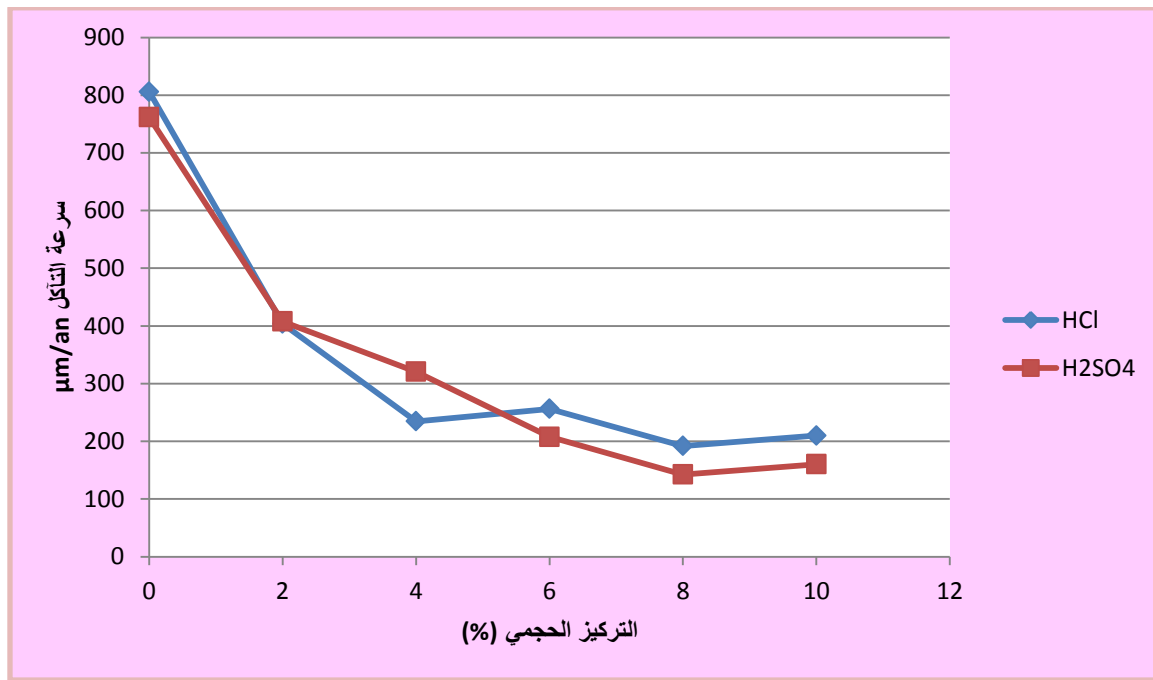
جدول 10: تغيرات سرعة تآكل الفولاذ XC70 بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسط الحمضي

(H₂SO₄ , N 0.1) بطريقة الضياع في الكتلة.

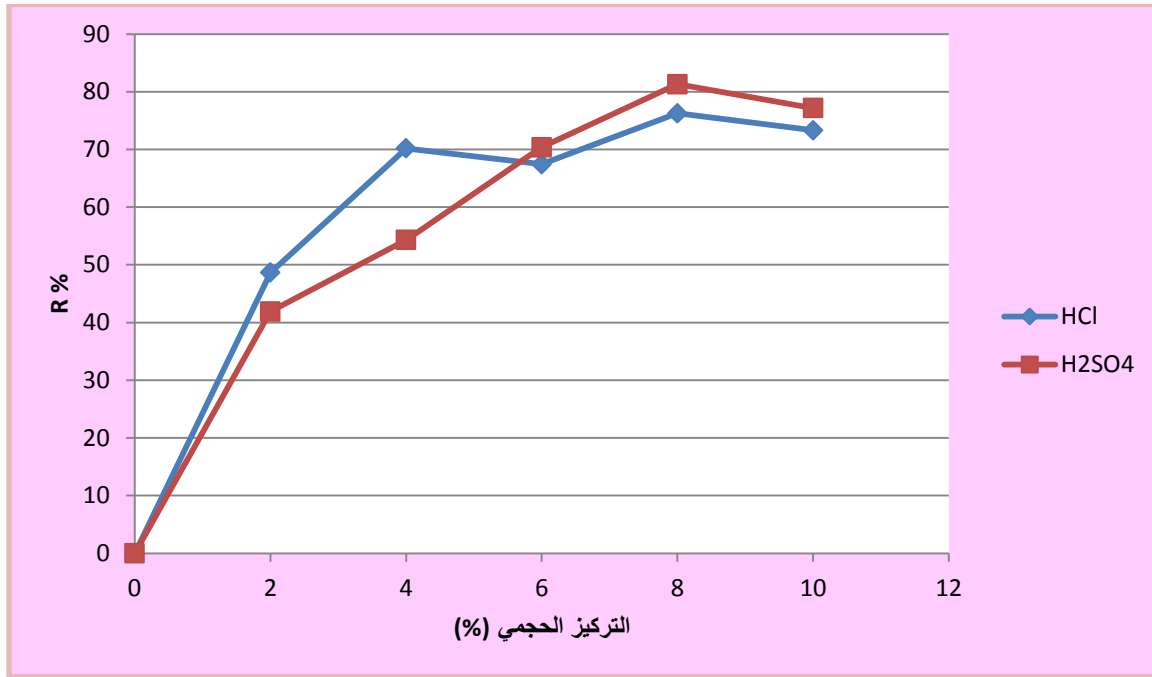
التركيز الحجمي %	Δm g	S cm ²	V.10 ⁻⁶ g/cm ² .min	V mm/an	V µm/an	θ	R %
0	0.00054	15.9255	1.1302	0.7616	761.6	00	00
2	0.000289	15.9255	0.6048	0.4076	407.6	0.4185	41.904
4	0.000227	15.9254	0.4757	0.3206	320.6	0.5426	54.304
6	0.000147	15.9253	0.3083	0.2078	207.8	0.7035	70.381
8	0.000101	15.9253	0.2190	0.1424	142.4	0.8130	81.302
10	0.000114	15.9252	0.2377	0.1602	160.2	0.7714	77.166

جدول 11: تغيرات سرعة تآكل الفولاذ XC70 بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسط الحمضي (HCl, N 0.1) بطريقة الضياع في الكتلة

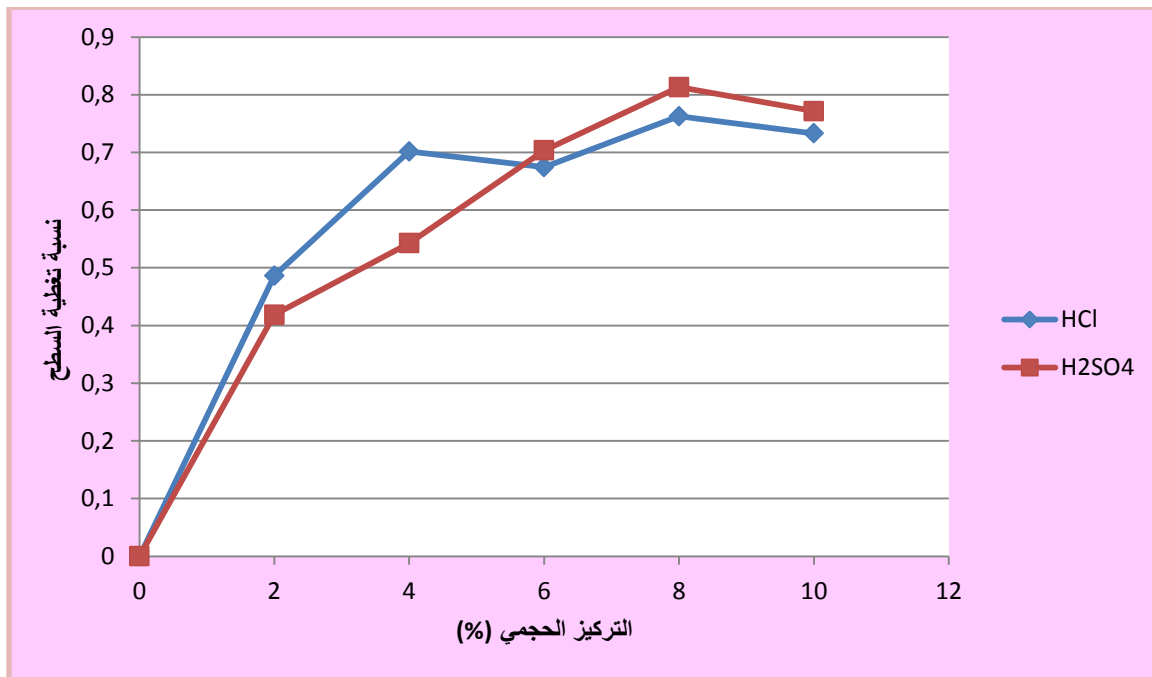
التركيز الحجمي %	Δm g	S cm^2	$V \cdot 10^{-6}$ $g/cm^2 \cdot min$	V mm/an	V $\mu m/an$	θ	R %
0	0.00046	12.88184	1.1950	0.8057	805.7	00	00
2	0.00023	12.88184	0.5993	0.4039	403.9	0.4863	48.658
4	0.00013	12.88183	0.3482	0.2347	234.7	0.7015	70.166
6	0.00014	12.88183	0.3802	0.2562	256.2	0.6742	67.433
8	0.00011	12.88182	0.2840	0.1918	191.8	0.7626	76.260
10	0.00012	12.88181	0.3116	0.2100	210.0	0.7329	73.306



شكل رقم 21: منحنى تغيرات سرعة تآكل الفولاذ XC 70 بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسطين الحمضيين (HCl, N 0.1) (H₂SO₄, N 0.1) بطريقة الضياع في الكتلة.



شكل رقم 22: منحنى تغيرات مردود تآكل الفولاذ XC 70 بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسطين الحمضيين (HCl, N 0.1) بطريقة الضياع في الكتلة.



شكل رقم 23: منحنى تغيرات نسبة تغطية السطح بالمثبط بدلالة التركيز في الوسطين الحمضيين (H₂SO₄, N 0.1) بطريقة الضياع في الكتلة.

6- مناقشة و تفسير النتائج:**6-1- في غياب المثبط :**

يظهر لنا بوضوح تغير سرعة التآكل بدلالة الزمن في غياب المثبط بالنسبة للحمضين من خلال الجدولين (8،9) والمنحنيين (الشكل:20) ، نلاحظ إن سرعة التآكل تبلغ ذروتها بعد نصف ساعة بعد ذلك تبدأ في التناقص بمرور الزمن. وعند المقارنة بين الحمضيين نجد أن سرعة التآكل لحمض HCl (805.7µm/an) أكبر منها عند H₂SO₄ (761.6µm/ an) .

يمكن تفسير هذه التغيرات التي تطرأ على سرعة التآكل:

- بالنسبة إلى سطح المعدن يكون في البداية نشطا تجاه الوسط الأكال ،مما ينتج عليه سرعة قصوى للتآكل، ثم يأخذ بعد ذلك نشاط المعدن في النقصان، يعود ذلك إلى بطء سرعة التفاعل الكهروكيميائي مع استمرار زمن التعرض بسبب تشكل غشاء أو طبقات من مخلفات التآكل على سطح الفولاذ الكربوني المستخدم تعيق استمرار عملية التآكل الكهروكيميائي تعرف هذه الظاهرة بظاهرة الخمود حيث تشكل طبقة واقية طبيعية .
- بالنسبة للوسط كذلك مع مرور الوقت تقل نسبة الأوكسجين المذاب مما يؤدي إلى زيادة تركيز أيونات الهيدروجين التي تتجمع عند قطب المصعد حيث تعيق تفاعلات التآكل يدعى هذا بالاستقطاب كما تتأثر قيمة الدالة الحمضية (pH) بتركيز الأوكسجين المذاب مما يؤدي إلى تقليل سرعة التآكل مع استمرار الزمن. كما نستنتج أيضا أن سرعة التآكل تختلف من وسط إلى آخر حسب طبيعة الوسط وشدة تأثيره واختلاف طريقة هجومه وقدرته على تآكل المعادن .

6-2- في وجود المثبط:

من خلال النتائج المتحصل عليها والموضحة في كل من الجدولين (10 ، 11) نلاحظ أن المثبط المتمثل في المستخلص المائي أبدى فعالية متوسطة في التثبيط عند التراكيز الصغيرة لكن تزداد هذه النسبة بزيادة التركيز فمثلا عند التركيز 2% في وسط (H₂SO₄) كان المردود يقدر بـ 41.904% وقيمة السرعة 407.6µm/an ليصل المردود إلى 81.302 % بينما تنخفض السرعة إلى 142.4 µm/an عند 8 % كما بالنسبة للوسط (HCl) عند التركيز 2% كان المردود يقدر بـ 48.658% وقيمة السرعة 403.9µm/an بينما تنخفض السرعة إلى 191.8 µm/an ليصل المردود إلى 76.260 % عند التركيز 8 % بعد ذلك يبدأ في التناقص في الوسطين الحمضيين .

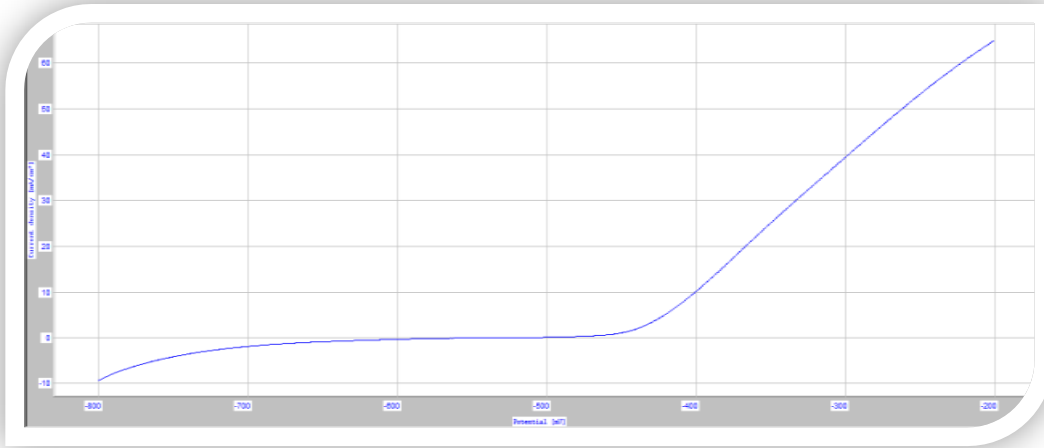
ويتضح لنا أيضا من خلال المنحنيات(21،22،23) ، أن هناك تناسبا طرديا بين تركيز المثبط وفعالية التثبيط وكلما نقصت سرعة التآكل تزداد بالمقابل فعالية التثبيط .

ومن جهة أخرى نسجل زيادة في نسبة تغطية السطح θ بلغت أقصاها 0.81 في الوسط (H_2SO_4) وكذلك 0.76 في الوسط (HCl) متزامنة مع نقصان في سرعة التآكل وزيادة في نسبة التركيز، وعليه يمكن تفسير هذه النتائج بامتزاز المثبط (المواد الفعالة بالمستخلص المائي) على سطح المعدن لتشكل طبقة صفراء دلالة على تشكيل سطح متجانس، فتصبح المناطق المغطاة عبارة عن مناطق كاثودية والمناطق الأخرى عبارة عن مناطق أنودية وبهذا تزداد السرعة من جديد وتقل نسبة التثبيط مهما زدنا في تركيز المثبط.

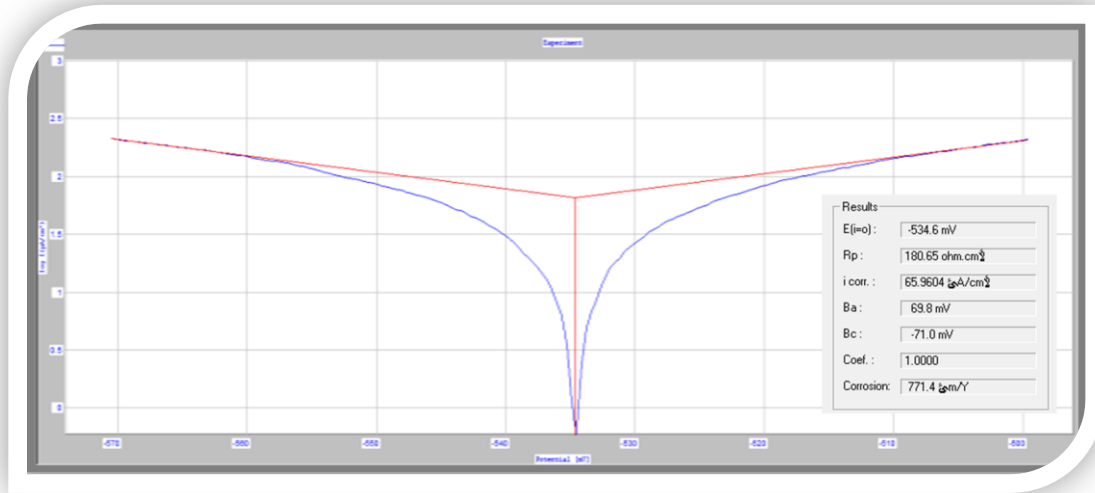
7- نتائج المتحصل عليها حسب طريقة الإلكتروكيميائية

نتائج تجارب تآكل الفولاذ XC70 في الوسطين H_2SO_4 و HCl ممثلة في منحنى الاستقطاب و منحنى Tafel والقيم الإلكتروكيميائية لهذه التجربة كالتالي:

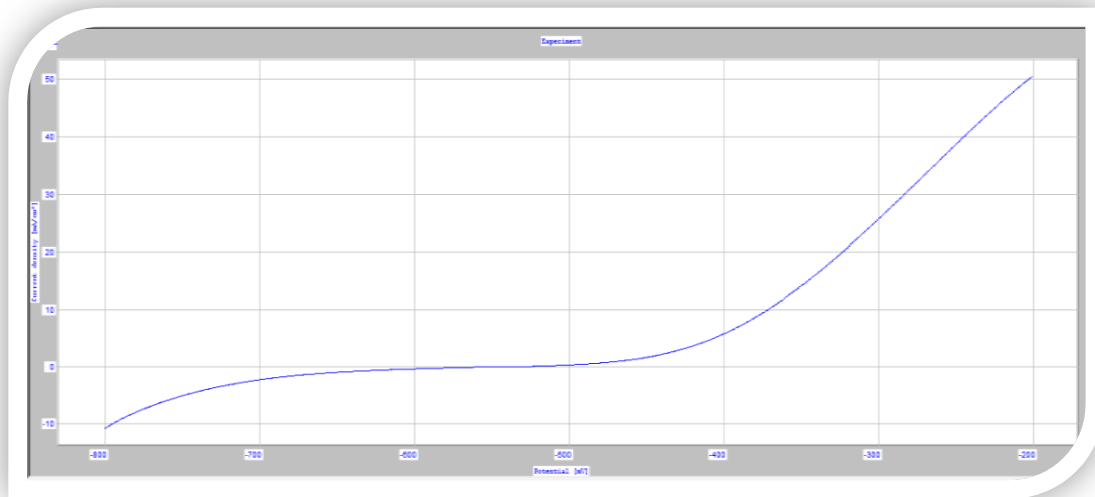
1-7- منحنى الاستقطاب ومنحنى Tafel في غياب المثبط:



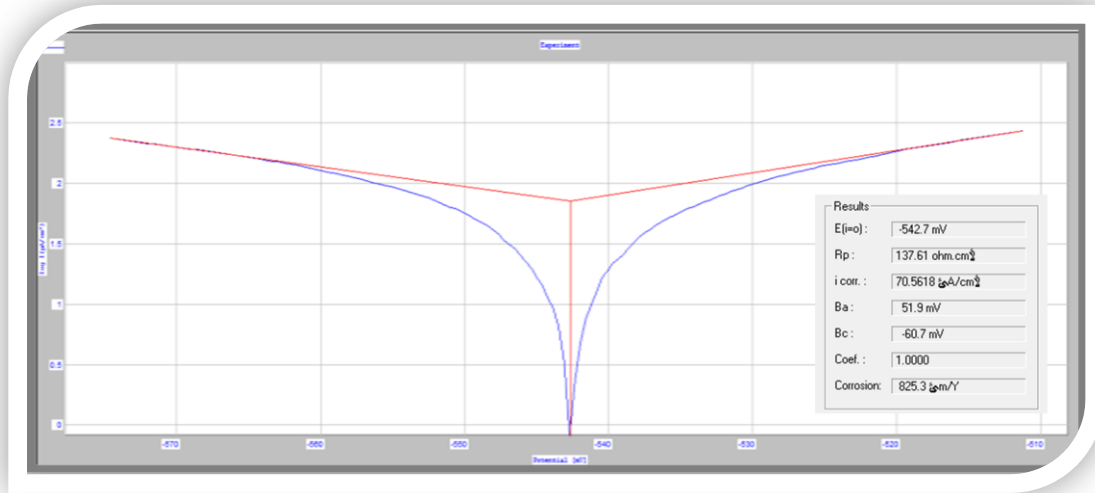
شكل رقم 24: منحنى الاستقطاب $i=f(E)$ في غياب المثبط للوسط H_2SO_4



شكل رقم 25: منحنى تفال $\text{Log}(i) = f(E)$ في غياب المثبط للوسط H_2SO_4



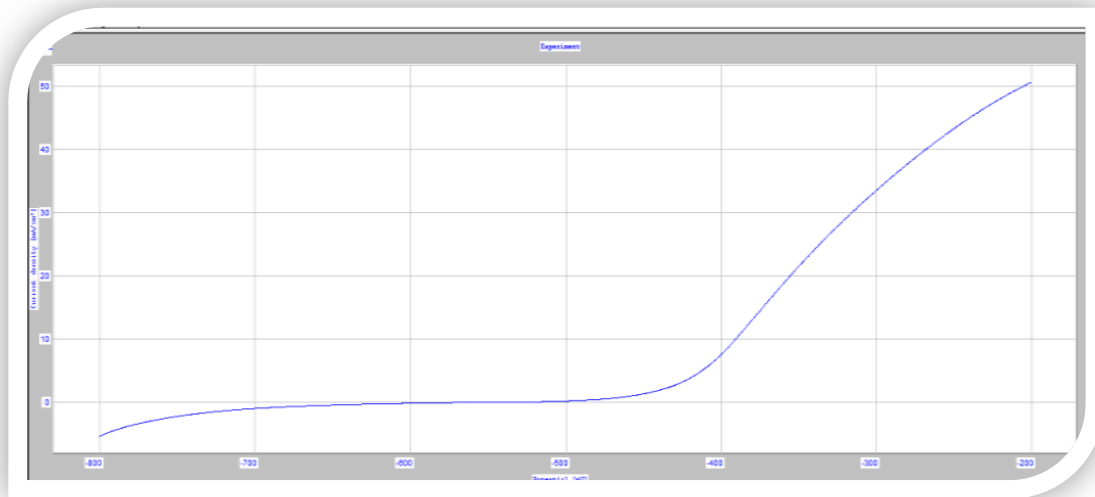
شكل رقم 26: منحنى الاستقطاب $i = f(E)$ في غياب المثبط للوسط HCl



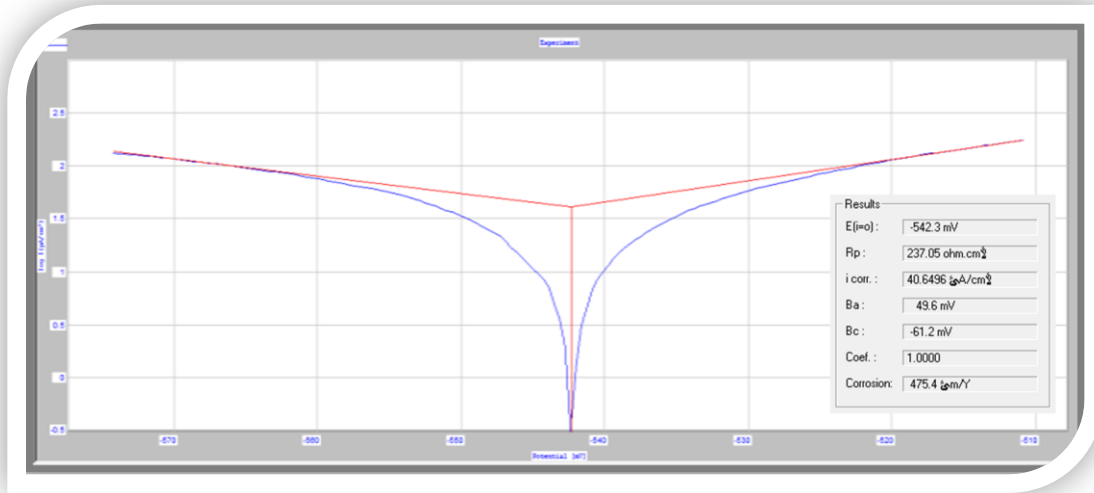
شكل رقم 27: منحنى تفاعل $\text{Log}(i) = f(E)$ في غياب المثبط للوسط HCl

2-7- منحنى الإستقطاب ومنحنى Tefel في وجود المثبط لمختلف التراكيز:

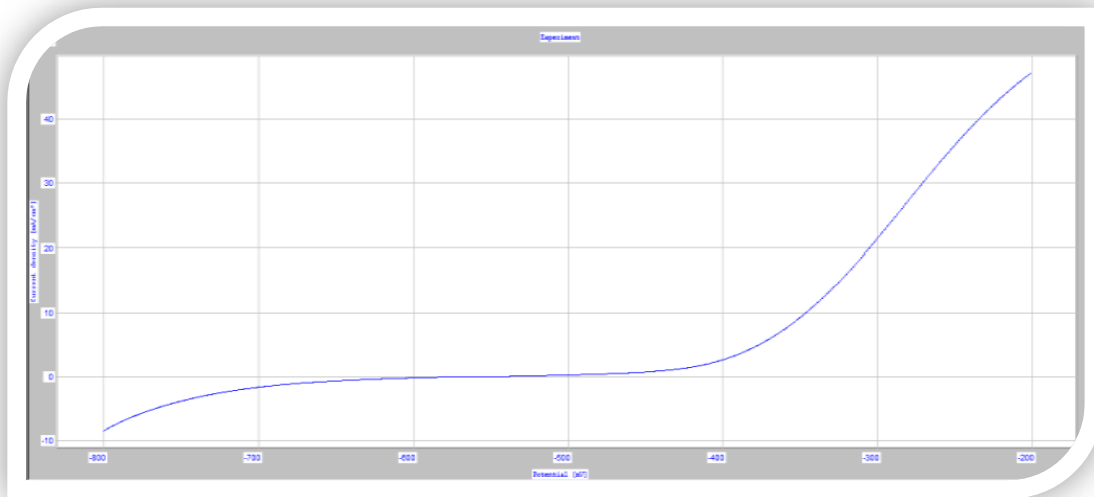
1-2-7- التركيز 2%:



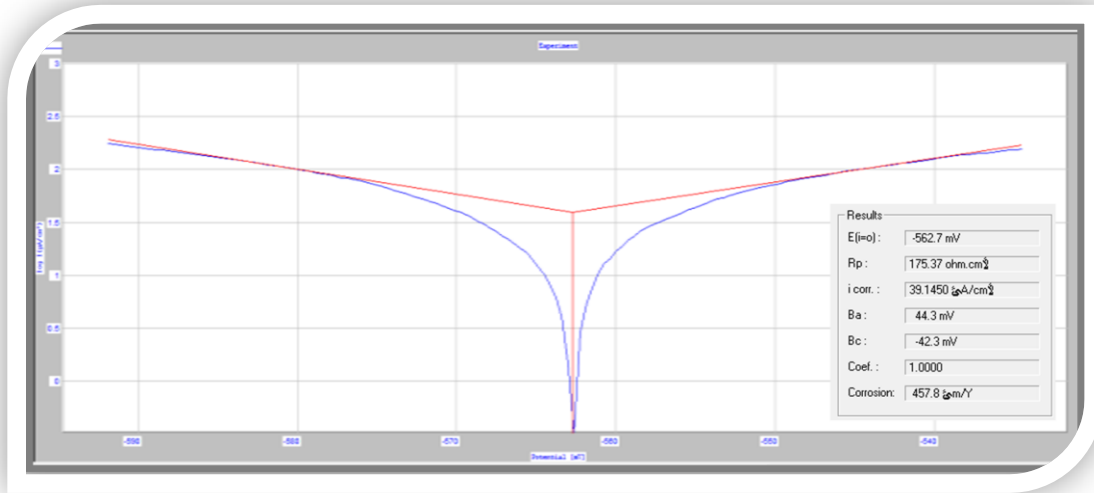
شكل رقم 28: منحنى الاستقطاب $i=f(E)$ للتركيز 2% في الوسط H_2SO_4



شكل رقم 29: منحنى تفال $\text{Log}(i) = f(E)$ للتركيز 2% في الوسط H_2SO_4

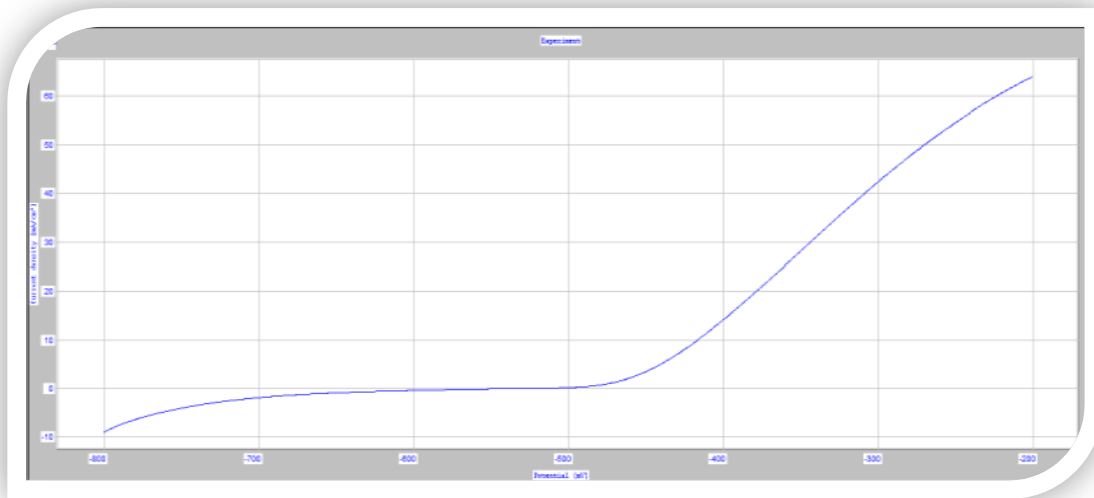


شكل رقم 30: منحنى الاستقطاب $i = f(E)$ للتركيز 2% في الوسط HCl

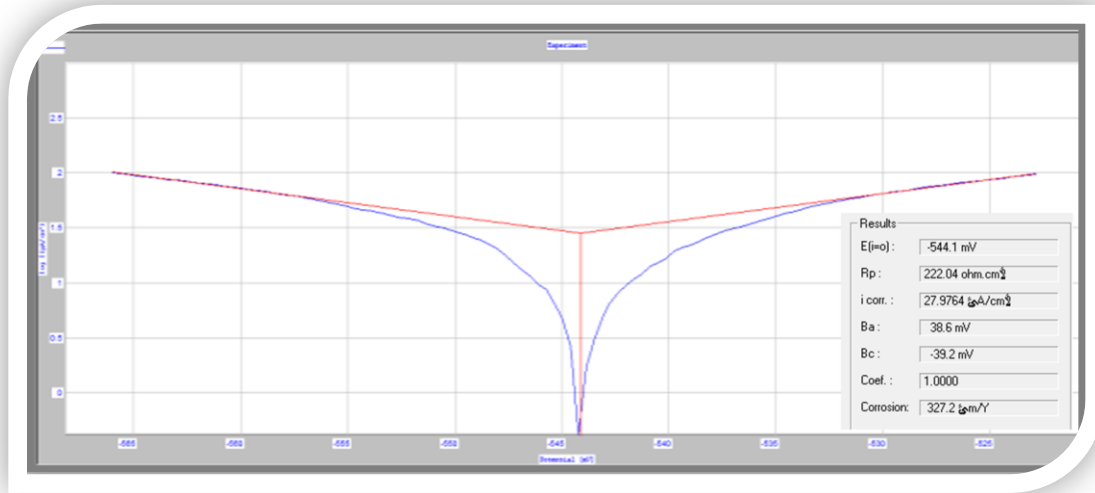


شكل رقم 31: منحنى تفال $\text{Log}(i) = f(E)$ للتركيز 2% في الوسط HCl

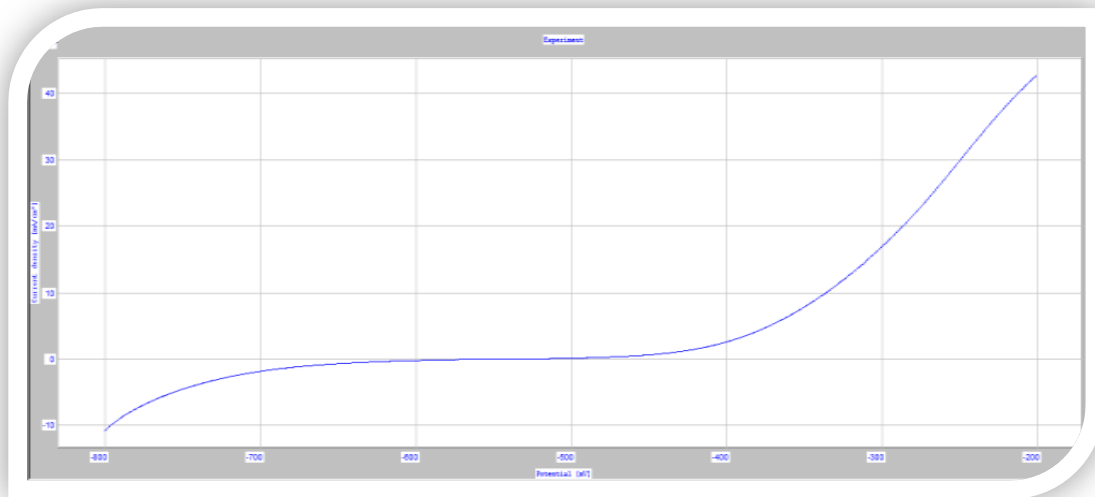
2-2-7- التركيز 4%:



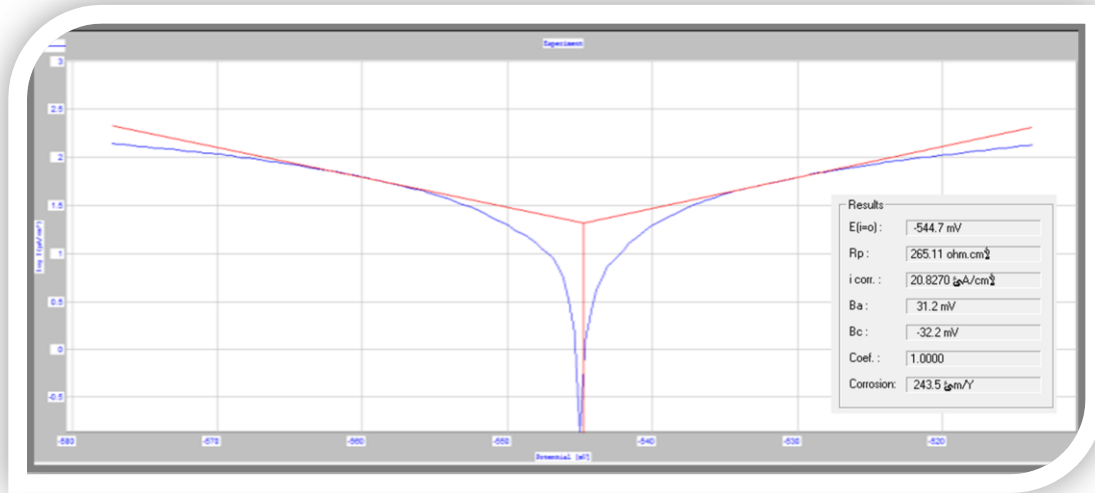
شكل رقم 32: منحنى الاستقطاب $i = f(E)$ للتركيز 4% في الوسط H_2SO_4



شكل رقم 33: منحنى تفال $\text{Log}(i) = f(E)$ للتركيز 4% في الوسط H_2SO_4

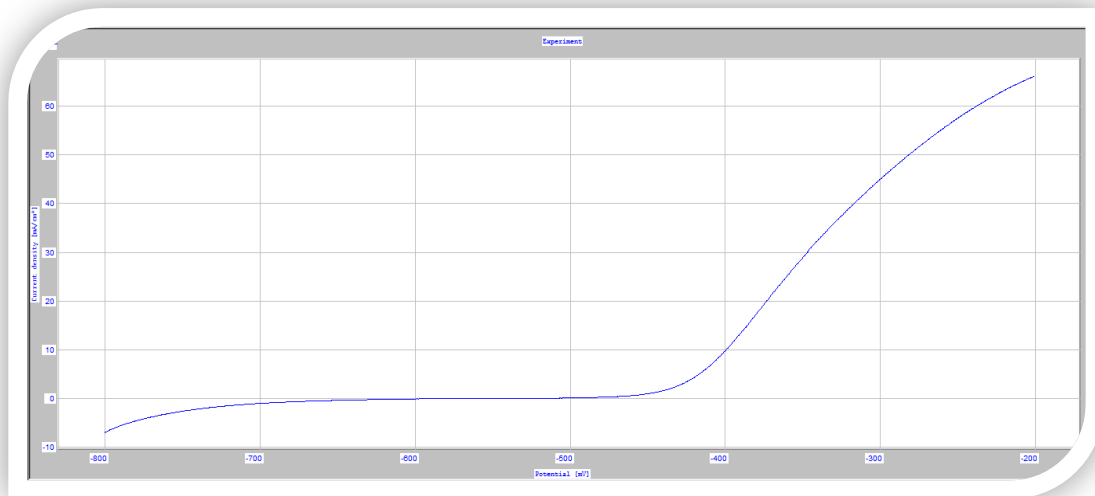


شكل رقم 34: منحنى الاستقطاب $i = f(E)$ للتركيز 4% في الوسط HCl

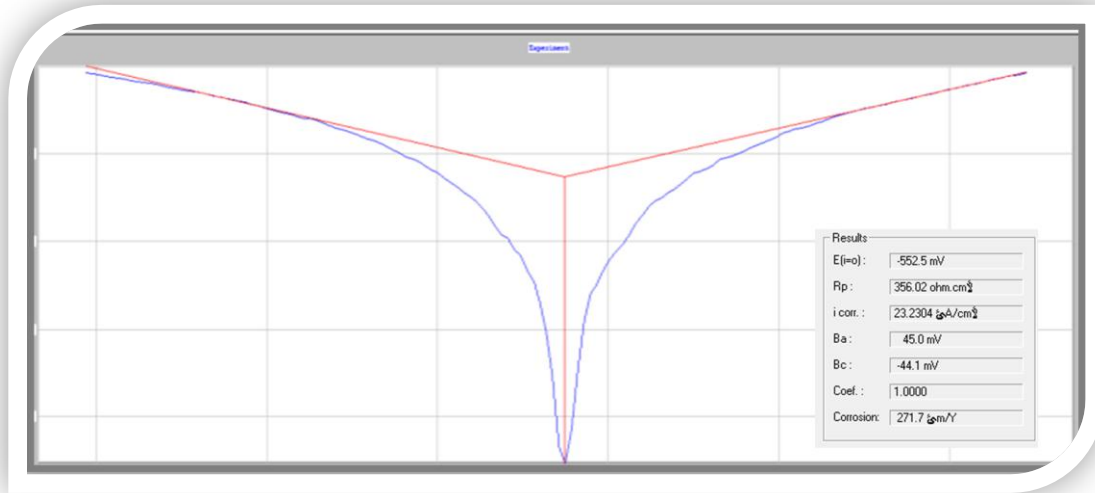


شكل رقم 35: منحنى تفال $\text{Log}(i) = f(E)$ للتركيز 4% في الوسط HCl

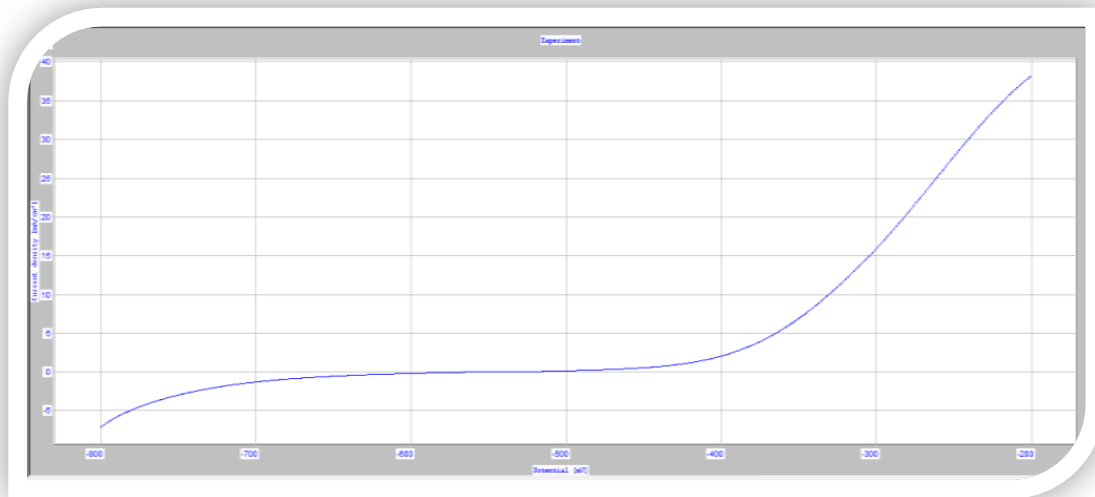
3-2-7- التركيز 6% :6



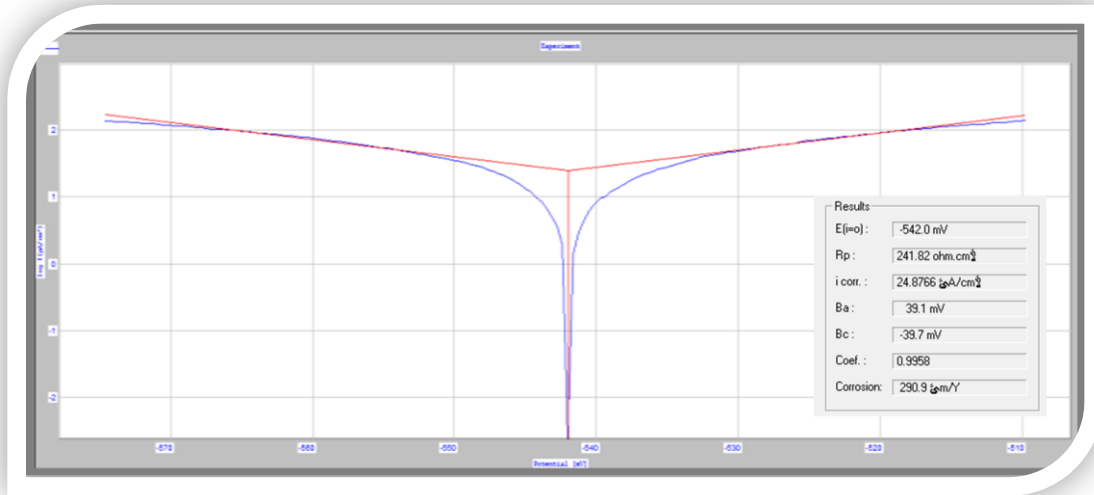
شكل رقم 36: منحنى الاستقطاب $i = f(E)$ للتركيز 6% في الوسط H_2SO_4



شكل رقم 37: منحنى تفال $\text{Log}(i) = f(E)$ للتركيز 6% في الوسط H_2SO_4

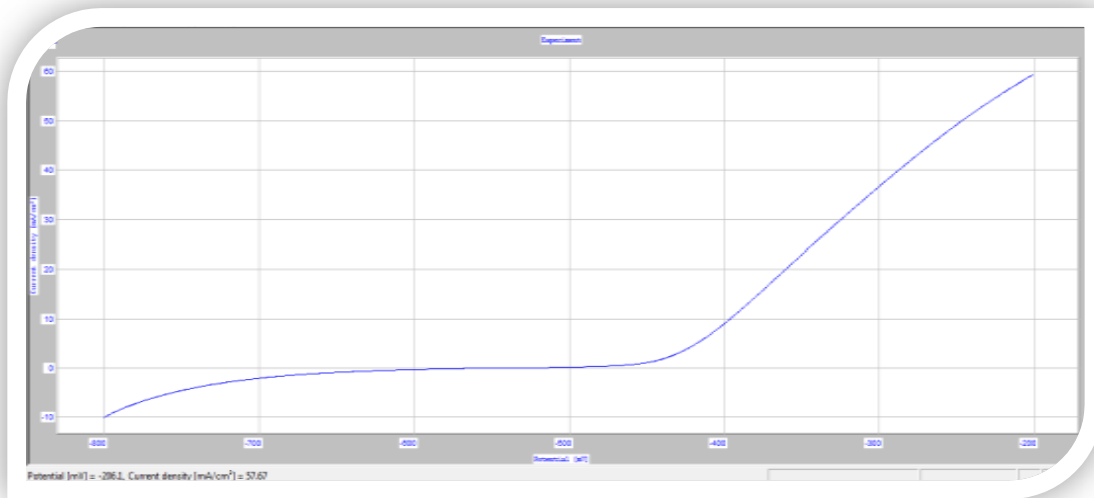


شكل رقم 38: منحنى الاستقطاب $i = f(E)$ للتركيز 6% في الوسط HCl

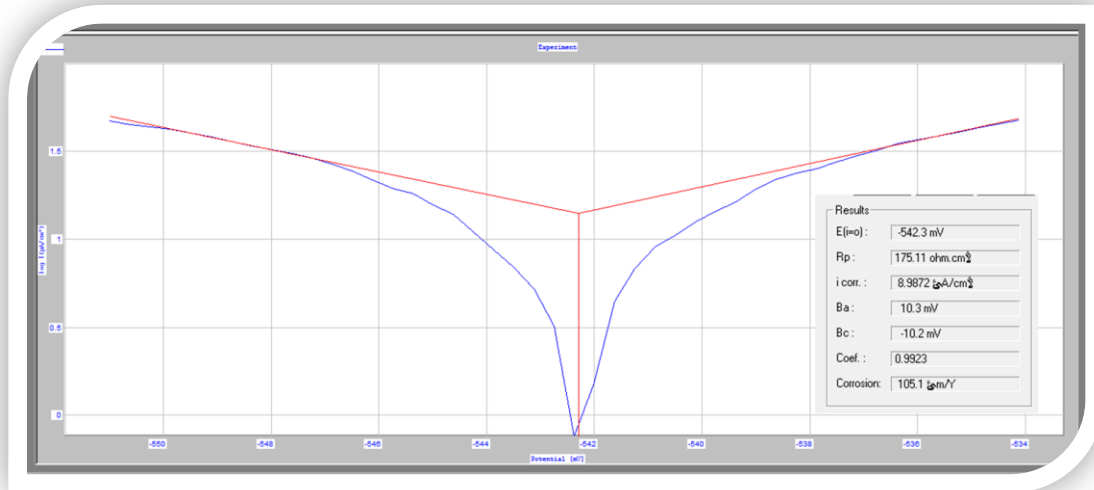


شكل رقم 39: منحنى تفال $\text{Log}(i) = f(E)$ للتركيز 6% في الوسط HCl

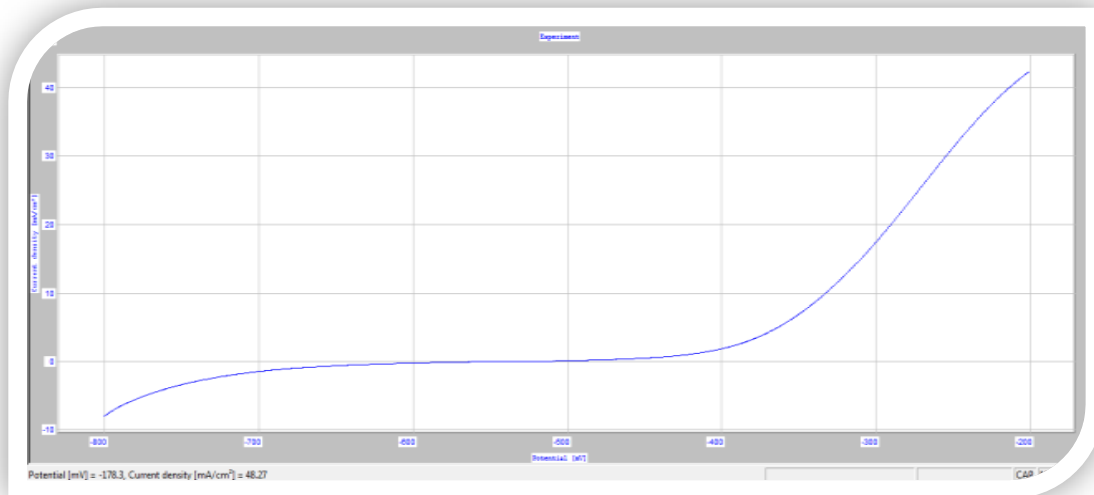
4-2-7- التركيز 8% :8



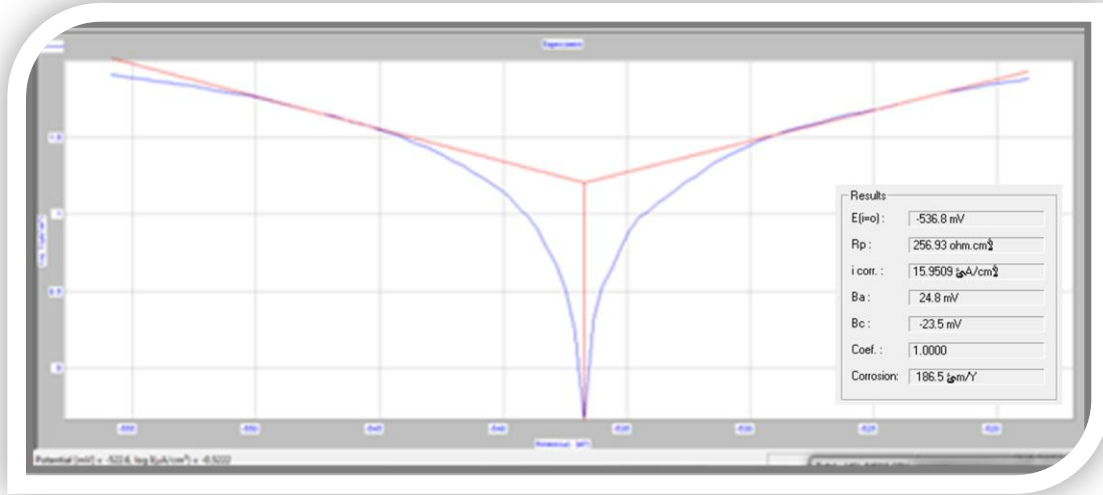
شكل رقم 40: منحنى الإستقطاب $i = f(E)$ للتركيز 8% في الوسط H₂SO₄



شكل رقم 41: منحنى تفاعل $\text{Log}(i) = f(E)$ للتركيز 8% في الوسط H_2SO_4

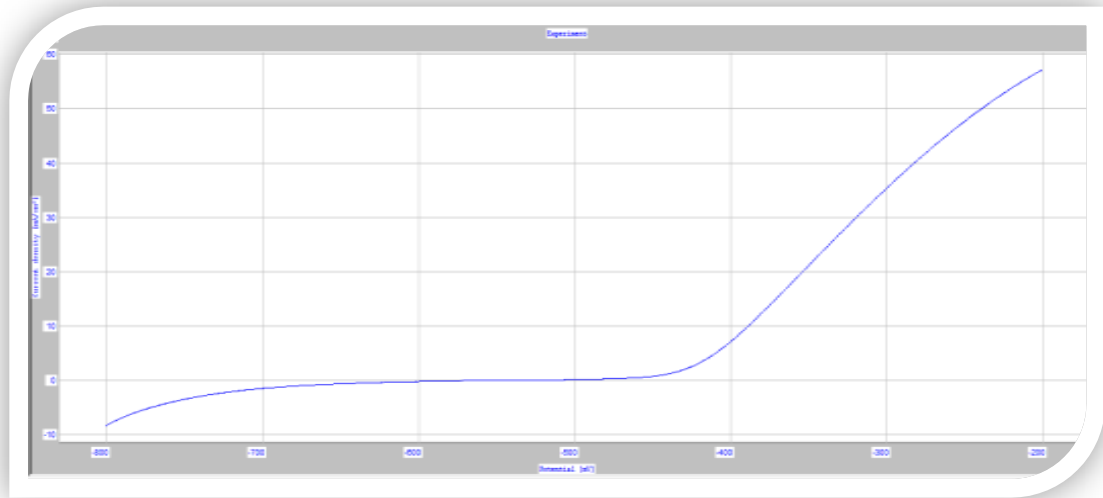


شكل رقم 42: منحنى الإستقطاب $i=f(E)$ للتركيز 8% في الوسط HCl

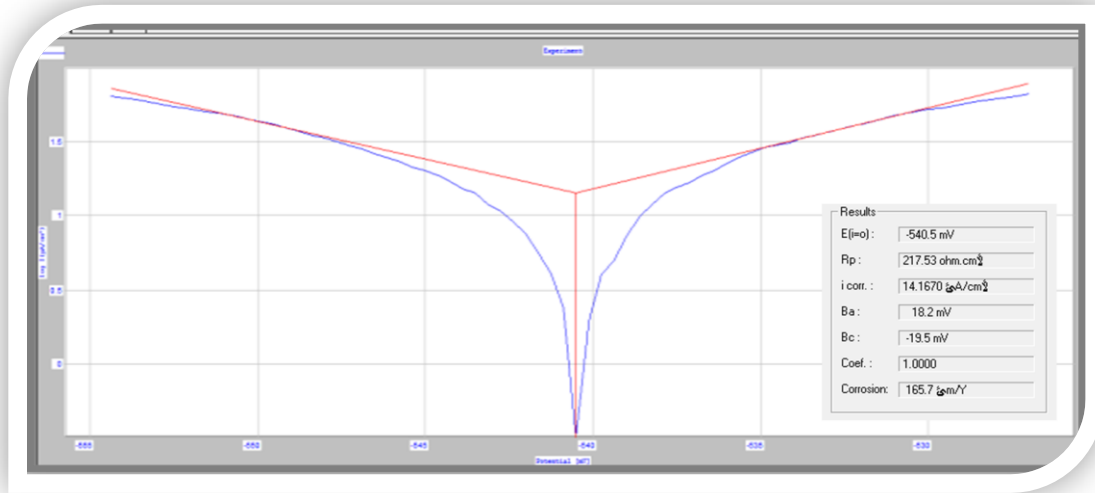


شكل رقم 43: منحنى تفال $\text{Log}(i) = f(E)$ للتركيز 8% في الوسط HCl

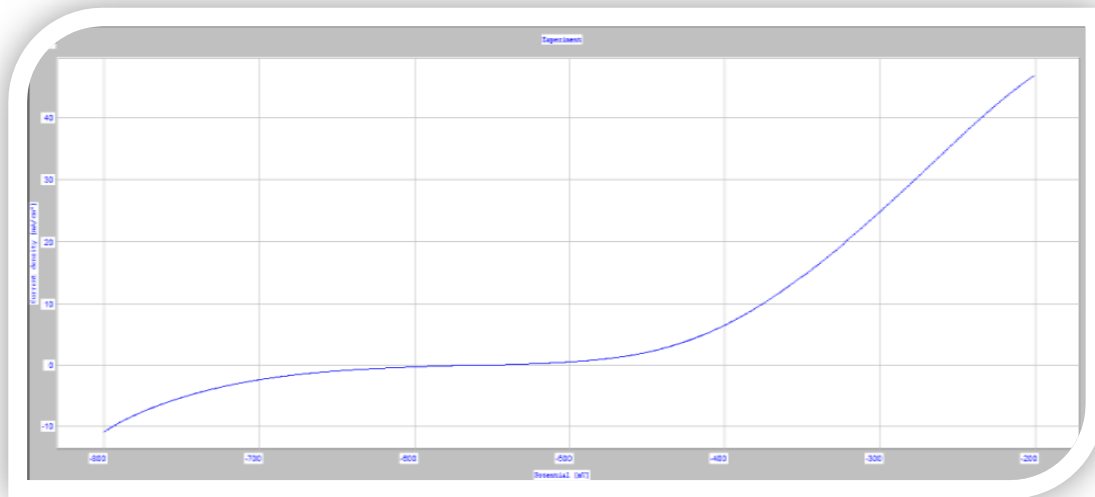
5-2-7- التركيز 10%:



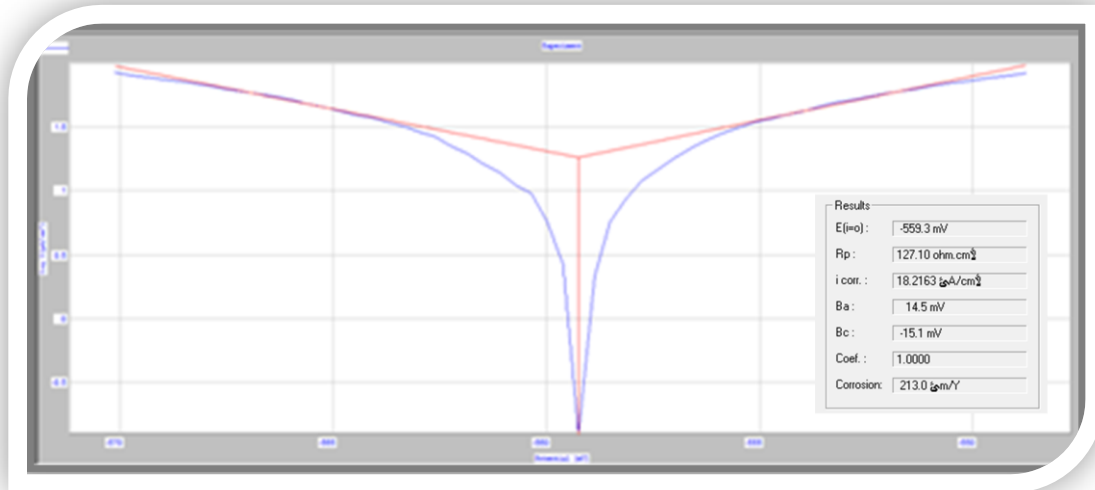
شكل رقم 44: منحنى الاستقطاب $i=f(E)$ للتركيز 10% في الوسط H_2SO_4



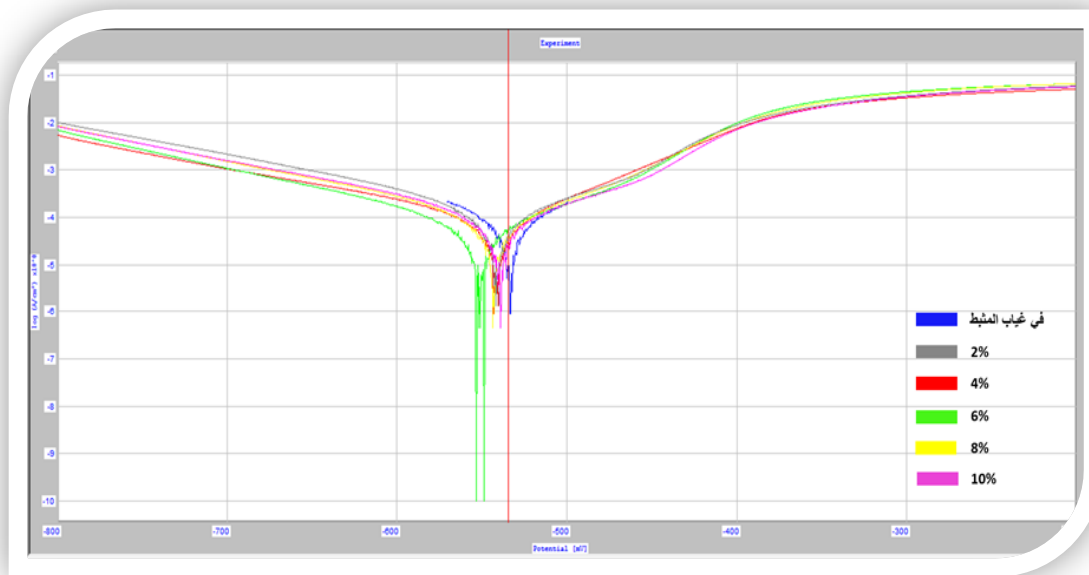
شكل رقم 45: منحنى تفال $\text{Log}(i) = f(E)$ للتركيز 10% في الوسط H_2SO_4



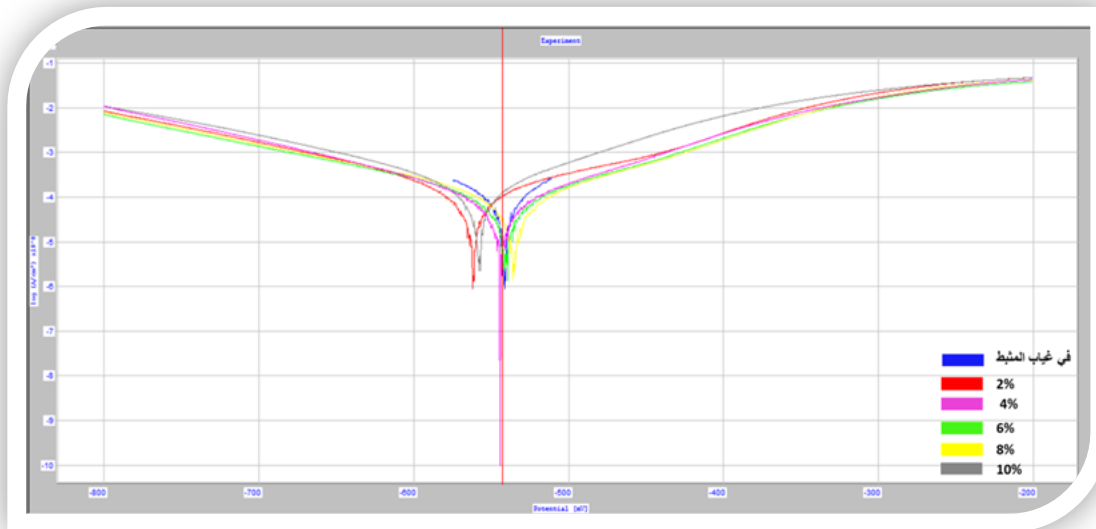
شكل رقم 46: منحنى الإستقطاب $i=f(E)$ للتركيز 10% في الوسط HCl



شكل رقم 47: منحنى تفال $\text{Log}(i) = f(E)$ للتركيز 10% في الوسط HCl



شكل رقم 48: منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكربوني XC70 لمختلف تراكيز المثبط في الوسط ($\text{H}_2\text{SO}_4, N 0.1$)



شكل رقم 49: منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكربوني XC70 لمختلف تراكيز المثبط في الوسط (HCl, 0.1N)

جدول 12: النتائج المميزة لمنحنيات تافال في الوسط H₂SO₄

سرعة التآكل ($\mu\text{m}/\text{y}$)	ميل تافال الكاثودي $B_c(\text{mv})$	ميل تافال الأنودي $B_a(\text{mv})$	تيار التآكل $i_{\text{corr}}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	مقاومة الإستقطابية $R_p(\text{ohm}\cdot\text{cm}^2)$	كمون الإتزان $E_{\text{corr}}(\text{mv})$	التركيز C %
771.4	-71.0	69.8	65.9604	180.65	-534.6	0
475.4	-61.2	49.6	40.6496	237.05	-542.3	2
327.2	-39.2	38.6	27.9764	222.04	-544.1	4
271.7	-44.1	45	23.2304	356.02	-552.5	6
105.1	-10.2	10.3	8.9872	175.11	-542.3	8
165.7	-19.5	18.2	14.1670	217.53	-540.5	10

جدول 13: نتائج الفعالية التثبيطية لطريقة منحنيات تافال في الوسط H_2SO_4

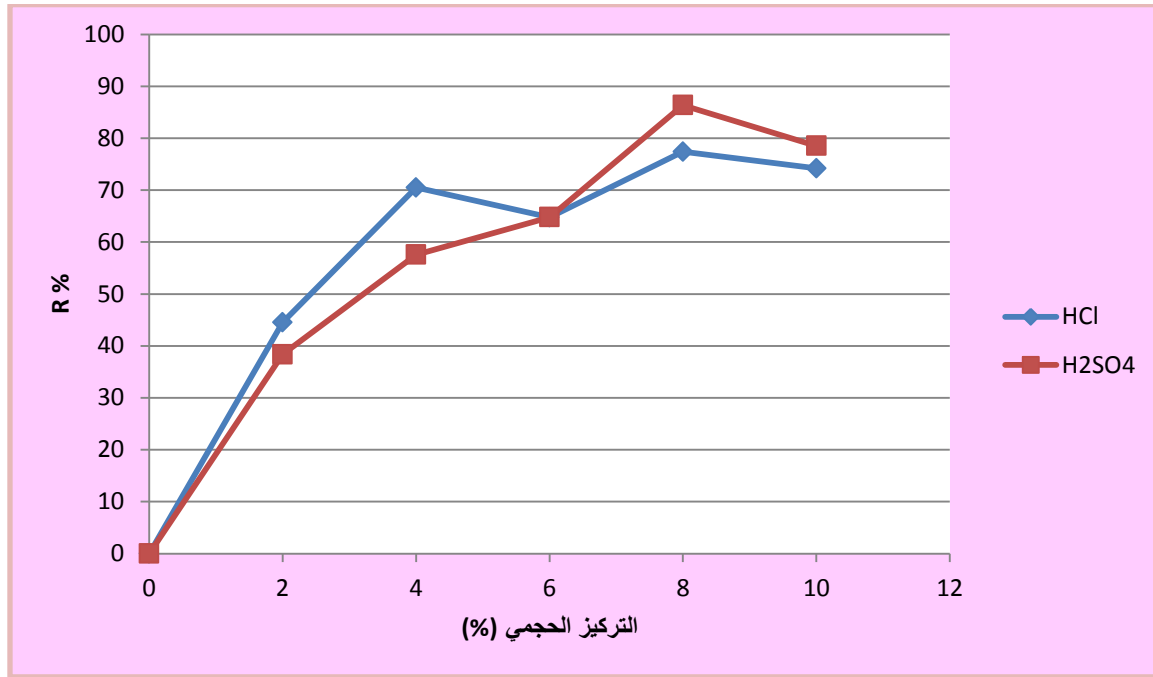
التركيز C %	سرعة التآكل ($\mu m/\gamma$)	مردود التثبيط R (%)	نسبة تغطية السطح θ
0	771.4	00	00
2	475.4	38.371	0.38371
4	327.2	57.583	0.57583
6	271.7	64.778	0.64778
8	105.1	86.375	0.86375
10	165.7	78.519	0.78519

جدول 14: النتائج المميزة لمنحنيات تافال في الوسط HCl

التركيز C %	كمون الإيزان $E_{corr}(mv)$	مقاومة الإستقطابية $R_p (ohm*cm^2)$	تيار التآكل $i_{corr}(\mu A/cm^2)$	ميل تافال الأنودي $B_a(mv)$	ميل تافال الكاثودي $B_c(mv)$	سرعة التآكل ($\mu m/\gamma$)
0	-542.7	137.61	70.5618	51.9	-60.7	825.3
2	-562.7	175.37	39.1450	44.3	-42.3	457.8
4	-544.7	265.11	20.8270	31.2	-32.2	243.5
6	-542.5	241.82	24.8766	39.1	-39.7	290.9
8	-536.8	256.93	15.9509	24.8	-23.5	186.5
10	-559.3	127.10	18.2163	14.5	-15.1	213.0

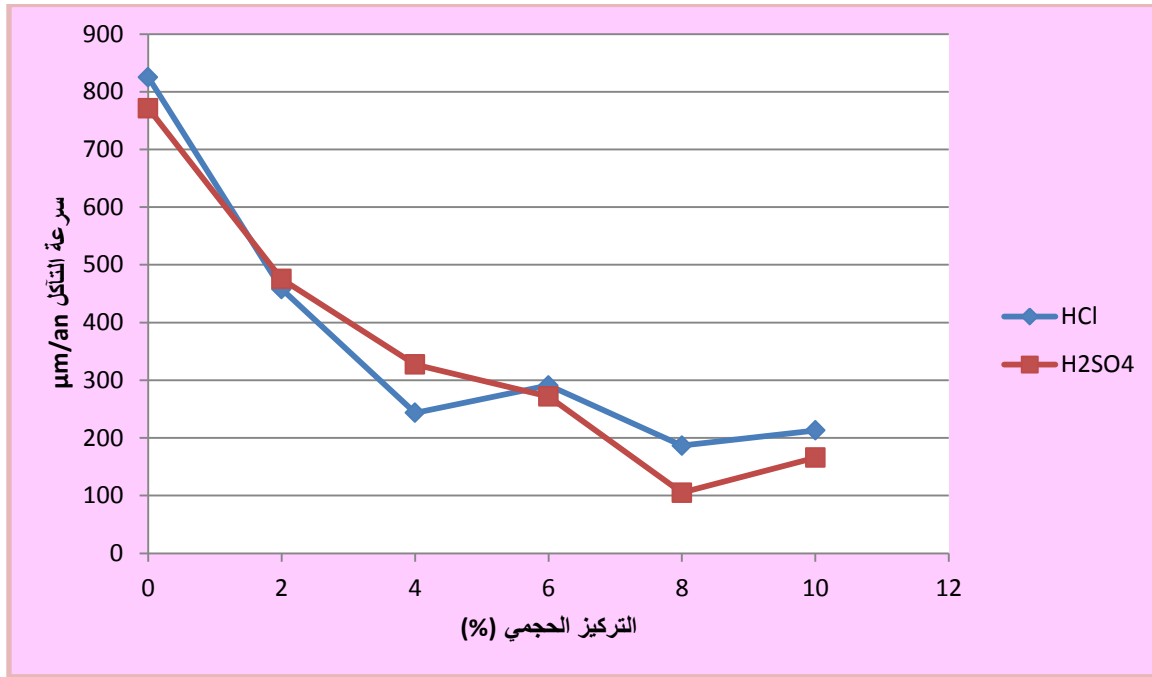
جدول 15: نتائج الفعالية التثبيطية لطريقة منحنيات تافل في الوسط HCl

التركيز C %	سرعة التآكل ($\mu\text{m}/\gamma$)	مردود التثبيط R (%)	نسبة تغطية السطح θ
0	825.3	00	00
2	457.8	44.529	0.44529
4	243.5	70.495	0.70495
6	290.9	64.752	0.64752
8	186.5	77.402	0.77402
10	213.0	74.191	0.74191

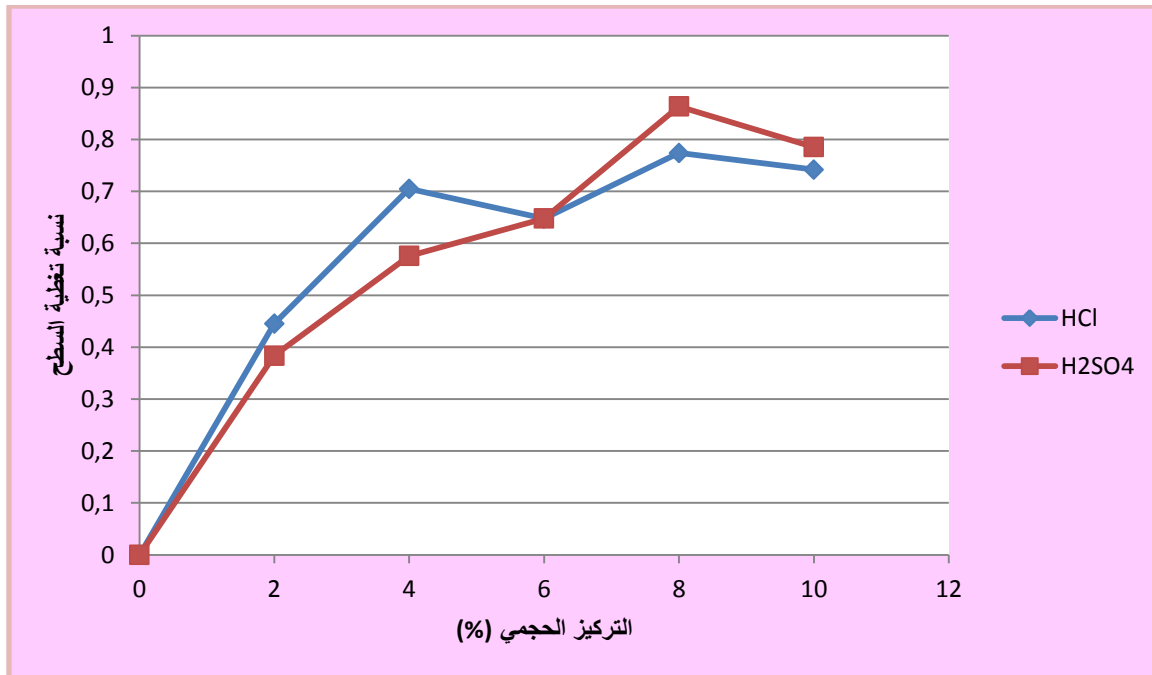


شكل رقم 50: منحنى تغيرات مردود تآكل الفولاذ XC 70 بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسطين الحمضيين

(H₂SO₄ ، N 0.1) و (HCl ، N0.1) بالطريقة الإلكترونية كيميائية.



شكل رقم 51: منحنى تغيرات سرعة تآكل الفولاذ XC70 بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسطين الحمضيين (HCl ، N0.1) و (H₂SO₄ ، N0.1) بالطريقة الإلكتروليتية.



شكل رقم 52: منحنى تغيرات نسبة تغطية سطح الفولاذ XC70 بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسطين الحمضيين (HCl ، N 0.1) و (H₂SO₄ ، N 0.1) بالطريقة الإلكتروليتية.

8- مناقشة وتفسير النتائج :

من خلال النتائج الموضحة في الجداول السابقة (12-13-14-15) والشكلين (48-49) ويتضح أن نسبة التثبيط تزداد بزيادة تركيز المستخلص في الوسط الحمضي بالنسبة للحمضين المستعملين لتصل أقصى قيمة لها عند تركيز 8% حيث بلغت (77.402%) في الوسط HCl بينما (86.375%) في الوسط H₂SO₄.

ونفس ذلك بالنسبة الكبيرة لتغطية السطح من طرف المثبط حيث يشكل طبقة واقية تعرقل عملية التآكل، وعند نفس التركيز بلغ تيار التآكل أدنى قيمة له في كل من الوسطين والشيء نفسه نلمسه في قيمة سرعة التآكل وذلك لوجود علاقة طردية بينها وبين التيار ($i = f.v$) أما كمون الاتزان فكان مساويا لـ (-542.7 mv) في وسط HCl و(-534.6 mv) في وسط H₂SO₄.

ومن القيم التجريبية المحصل عليها تبين أن المستخلص المدروس يعمل على إزاحة كمون التآكل نحو القيمة السالبة فهو يعمل كمثبط كاتودي في الوسط (H₂SO₄) بينما في الوسط (HCl) كان مثبط مختلط حيث عمل على إزاحة الكمون نحو القيمة السالبة والموجبة مع تغير طفيف للكمون.

9- المقارنة بين الوسطين:

المقارنة بين الوسطين ممثلة في الجدول التالي:

جدول 16: المقارنة بين الوسطين

سرعة التآكل H ₂ SO ₄ (μm/γ)	سرعة التآكل HCl (μm/γ)	مردود التثبيط R(%) للوسط H ₂ SO ₄	مردود التثبيط R(%) للوسط HCl	التركيز C %
771.4	825.3	00	00	0
475.4	457.8	38.371	44.529	2
327.2	243.5	57.583	70.495	4
271.7	290.9	64.778	64.752	6
105.1	186.5	86.375	77.402	8
165.7	213.0	78.519	74.191	10

من خلال هذا الجدول نجد أن سرعة التآكل في غياب المثبط في الوسط HCl بلغت قيمة (825.3µm/an) فهي الأعلى مقارنة بالوسط H₂SO₄ حيث بلغت (771.4 µm/an) كما نلاحظ أيضا نسبة تثبيط المستخلص عند التركيز 8 % في الوسط H₂SO₄ أفضل من نسبته في الوسط HCl كما نلمس الشيء ذاته عند جميع التراكيز. نستنتج من ذلك تغير سرعة التآكل ومردود التثبيط وسلوكه تختلف باختلاف الوسط الأكال وشدة وشكل تأثيره.

10- المقارنة بين طريقة الضياع في الكتلة والطريقة الإلكترود كيميائية :

جدول 17: المقارنة بين الطريقتين المستعملتين في الدراسة.

طريقة الضياع في الكتلة		طريقة الإلكترود كيميائية	
نسبة تثبيط المستخلص			
الوسط HCl	الوسط H ₂ SO ₄	الوسط HCl	الوسط H ₂ SO ₄
76.260%	81.302%	77.402%	86.375%

على ضوء النتائج المتحصل عليها وجد أن النتائج المستنبطة من عملية الاستقطاب تتفق مع تلك المحسوبة من قياسات الفقد في الوزن، أي أن كلا الطريقتين أعطتا نتائج متقاربة جدا كما أن نسبة التثبيط جيدة في الطريقتين.

خلاصة :

- ✓ تتغير سرعة تآكل الفولاذ الكربوني باختلاف وسط التآكل، وقد بينت النتائج أن سرعة التآكل في الوسط HCl الأعلى مقارنة بسرعة التآكل في الوسط H₂SO₄.
- ✓ تنخفض سرعة تآكل الفولاذ الكربوني مع زيادة زمن التعرض للتآكل أي كلما ازدادت المدة الزمنية للغمر ازدادت مقاومة الفولاذ الكربوني للتآكل والصدأ.
- ✓ تزداد نسبة التثبيط بازدياد تركيز المثبط.
- ✓ بالنسبة لسلوك المثبط كان كاتودي في الوسط H₂SO₄، ومختلط في الوسط HCl مع العلم أن الغالب سلوك الكاتود.
- ✓ نجاح طريقة الضياع في الكتلة في حساب سرعة التآكل عند مقارنتها بالطريقة الإلكترود كيميائية.

مراجع الجزء العملي :

المراجع الفرنسية :

- [1] P.Arora et al,E-Journal of Chemistry,2007,vol4,No 4,p450-456.
- [2] Shohami E., Gati I., Biet-Yannai E., Trombovler V., Kohen R.,Neuratrauma J,(1999)
- [3] Chevion S., Chevion M, Chock P.B., Beecher G.R, Jornale of Medicinal Food (1999).
- [4] Pandian Bothi Raja et al,Material Letter,2007.
- [6] T.Sehli Et F.Missoum Mémoire D'ingénieur d'Etat En Chimie Industrielle, Université d' Oran, 1996, p 10-15.
- [7] REBIAI A., LANEZ T, BELFAR M, 2014- Total polyphénols contents, radical scavenging and cyclic voltammetry of Algerian propolis. Academic science. 6:396-400.
- [8] BOUKRI N H, 2014 - Contribution à l'étude phytochimique des extraits bruts des épices contenus dans le mélange Ras-el-hanout. Thème Master Academique. Université Kasdi Merbah Ouargla, p 99.

المراجع العربية :

- [4] د. قحطان خلف محمد الخرزجي، عبد الجواد محمد أحمد الشريف، التآكل: أسبابه، أنواعه، طرق الحماية منه (1988)، مديرية دار الكتاب للطباعة النشر جامعة الموصل، 694.
- [9] سمية شحي، «دراسة الفعالية التثبيطية للمستخلص الفلافوني لنبات *Euphorbia Guyoniana* على تآكل الفولاذ في وسط حامضي»، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة 2009م.
- [10] ر.شاربي، «دراسة مقارنة للفعل التثبيطي لبعض المركبات ثنائي ثيول الحلقي وثلاثي مثل فيروسينيل أمينوم»، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة ص50.
- [11] ز.غيابة، «المساهمة في تحضير بعض مشتقات 4-أريل-2،1- ثنائي ثيول -3- ثيون و 4- أريل- 1،2- ثنائي ثيول -3- ون ودراسة فعالية تثبيطها لتآكل الفولاذ الكربوني XC52 في وسط حامضي وماء صناعي»، مذكرة ماجستير، جامعة ورقلة، 2000، ص60.



الخاتمة

الخاتمة

من خلال دراسة الفعالية التثبيطية للتآكل للمستخلص المائي لنبات الحلمة على عينة الفولاذ الكربوني XC70 وذلك في وسط حمضي أكال يتمثل في كل من حمض الكبريت N 0.1 وحمض كلور الماء N0.1 .

تم التحصل على هذا المستخلص المائي بعملية نقع للأجزاء الهوائية للنبات في الماء المقطر كررت هذه العملية 3 مرات وجمعت الرشاحات.

أثبتت الاختبارات الأولية مدى غنى هذا النبات بمعظم المواد الفعالة وهذا ما أنبأنا بفعالية جيدة له.

قمنا بدراسة الأثر التثبيطي لهذا المستخلص المائي باستعمال تراكيز حجمية له تراوحت بين 2 % و 10%، وذلك بالاستعانة بطريقة الضياع في الكتلة كطريقة أولى حيث تم قياس سرعة التآكل في غياب ووجود المثبط ومنه حساب مردود التثبيط، أما الطريقة الثانية اعتمدت على رسم منحنيات الاستقطابية ومنها رسم منحنيات تافيل، بعد ذلك تمت المقارنة بين النتائج المتحصل عليها بالطريقتين المستعملتين، والتي أوضحت التقارب بينهما .

أعطى المثبط المستعمل عند التركيز % 8 أقصى مردود له (77.402 %) بالنسبة للوسط HCl و(86.375%) في الوسط H_2SO_4 حيث أبدى سلوك الكاتود في الوسط H_2SO_4 وسلوك مختلط في الوسط HCl . كما اختلفت هجومية وقدرة الوسطين على تآكل المعدن XC70.

من خلال النتائج المحصل عليها يمكننا القول أنه بإمكاننا التوجه إلى الكيمياء النباتية كحل لمشكلة التآكل أو التقليل منها لغنى هذه الموارد الطبيعية بالمواد الفعالة التي لها قدرة الامتزاز على سطح المعدن وحمايته.

كما نتأمل مستقبلا في استعمال طريقة الممانعة الكهروكيميائية كطريقة ثالثة لحساب سرعة التآكل في هذه الدراسة فهي أكثر استعمالا في الأبحاث الحديثة والتي تتميز بدقة نتائجها إضافة إلى أنها تعطي تفصيلات أكثر حول آليات التفاعل التي تحدث بجوار إلكترود العمل .



الملاحق

الملحق 01



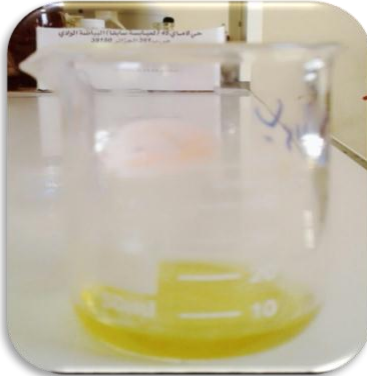
عملية النقع



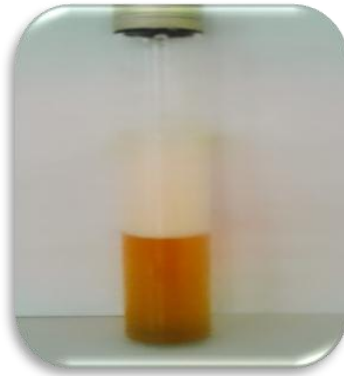
عملية الترشيح



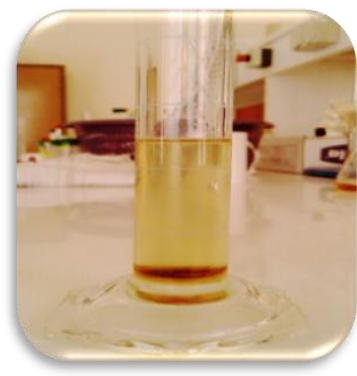
المستخلص المائي للنبذة



الكشف عن الفلافونيدات



الكشف عن الصابونيات



الكشف عن الستيرويدات
والتربينات الثلاثية



الكشف عن القلويدات



الكشف عن الفلافونيدات السكرية



الكشف عن الزيوت الطيارة



الفولاذ المتآكل في طريقة
الضياح في الكتلة

pH-méter

جهاز UV-visible



طريقة الغمس

أوراق كاشطة

عملية الصقل

الملخص:

يتلخص هذا العمل في دراسة الفعل التثبيطي للمستخلص المائي للنبات الصحراوي *Moltikia Ciliata* على تأكل الفولاذ الكربوني XC70 في وسطين حمضيين (HCl, N 0.1, H₂SO₄, N 0.1) وهذا في غياب ووجود المثبط ، من أجل حساب سرعة التآكل ثم إيجاد مردود التثبيط ، ولقد استعملنا في هذه الدراسة طريقتين تجريبتين: طريقة الضياع في الكتلة والطريقة الإلكترود كيميائية .
تم الحصول على المستخلص المائي بنقع الأجزاء الهوائية للنباتة في الماء المقطر واستعماله بتركيز حجمية تراوحت بين 2% و 10%.
مجموع النتائج المتحصل عليها أعطت تقارب بين الطريقتين المستعملتين، من حيث قيم مردود التثبيط فكانت أعلى نسبة تثبيط عند التركيز 8%، وعلى العموم أعطى هذا المستخلص المائي حماية جيدة ويمكن تصنيفه كمثبط كاتودي في الوسط الحمضي H₂SO₄ ومختلط في الوسط HCl.

الكلمات المفتاحية: التآكل، الفولاذ الكربوني XC70 ، التثبيط ، *Moltikia Ciliata*.

Abstract :

This work summarized the study of the corrosion inhibition of the water extract of the desert plant *Moltikia Ciliata* on carbon steel XC70, corrosion in acidic solution (H₂SO₄, N 0.1 , HCL, N 0.1) in the absence and the presence of inhibitor to calculate the speed of corrosion and then find the return of inhibition. Two methods are adopted: the weight loss by immersing and electrochemical method.

Water extract was obtained by soaking the air parts of the plant in the distilled water and using it in volume concentration ranging between 2% and 10%.

The total results obtained showed an approximation between the two methods used in terms of inhibition at the concentration 8%.

Generally, this extract provides a good protection and can be classified as a cathodic inhibition in Acidic medium H₂SO₄ and mixed in medium HCl.

Key Words: corrosion, carbon steel XC70, inhibition, *Moltikia Ciliata*