



حماية الفولاذ الكربوني والألمنيوم

والنحاس من التآكل باستخدام

مثبطات عضوية جديدة

رسالة مقدمة من قبل المهندس

احمد فاضل حمزة الجبوري

الى

مجلس كلية الهندسة / جامعة بابل وهي جزء من

متطلبات نيل درجة الماجستير علوم في هندسة المواد

إشراف

الدكتور

الأستاذ الدكتور

كاظم فنطيل السلطاني

عبد الواحد كاظم راجح البكري

شباط ٢٠٠٧

محرم ١٤٢٨



**Protect of Carbon Steel, Aluminum And Copper Against Corrosion
By Using New Organic inhibitors**

A Thesis

**Submitted to the Council of the College of Engineering / University
of Babylon in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master
Degree of Science in Materials Engineering**

By

Ahmed Fadhil Hamza Al-Gibouri

(.B.Sc)

Supervised by

Dr. K. F. AL-Sultani

Prof.Dr. A. K. AL-Bikri

(٢٠٠٧ February ,)

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿وَيَسْأَلُونَكَ عَنِ الرُّوحِ قُلِ الرُّوحُ مِنْ أَمْرِ رَبِّي وَمَا

أُوتِيتُمْ مِنَ الْعِلْمِ إِلَّا قَلِيلًا﴾

بِسْمِ اللَّهِ
الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(الإسراء: الآية ٨٥)

قَالَ رَسُولُ اللَّهِ صَلَّى اللَّهُ عَلَيْهِ وَسَلَّمَ

بِسْمِ الرَّبِّ الْعَلِيِّ وَالْمَلَكِ الْعَلِيِّ وَالْجِبْرِتِ الْعَلِيَّةِ

بِسْمِ الرَّبِّ الْعَلِيِّ وَالْمَلَكِ الْعَلِيِّ وَالْجِبْرِتِ الْعَلِيَّةِ

صَلَّى اللَّهُ عَلَيْهِ وَسَلَّمَ

الإهداء

الى ذمرة البيت الهاشمي وصورة النسل المحمدي وسيدة المجد العلوي ومعجزة الدم العربي ،
الى كوثر القرآن في الإيجاز وأية الرحمن في الإعجاز وبداعة الإنسان في الانجاز الى لؤلؤة
ارض الحجاز الى من رسمت الطهارة بشكل فريد وخطت الأصالة بقلب جديد
وأعطت الحضارة نموذجاً وحيداً الى من أخلصت لزوجها فكانت ملهمة أخلاقية
وعبدت مرثها فأصبحت أسطورة مروحية وربت ولديها فأصبحت قائدة قرآنية الى من
ذابت في هوى عاشقها الأبدي وهامت في ود حبيبها السرمدي وأنت نفسها في ملهمها
الصمدي الى حور عين النساء الى زمرقة كبد السماء الى أم أيها فاطمة الزهراء عليها أفضل
الصلاة والسلام .

أحمد

شكر وتقدير

إذا جاز لي الشكر فأشكر الله العلي العظيم أول الأولين وآخر الآخرين الذي وفقني لما أنا عليه فالحمد لله رب العالمين أولا واطرا وأفضل الصلاة وأتم التسليم على اشرف الخلق وسيد الأنبياء والمرسلين أبي القاسم محمد وعلى اله الطيبين الطاهرين اما بعد فيسعدني ان اكتب شيئا مما حفظت في نفسي من جزيل الشكر والامتنان لأساتذتي الفاضلين الأستاذ الدكتور عبد الواحد كاظم راجح والدكتور كاظم فنطيل السلطاني لعظيم نفسيهما وكرم علمهما معي ولما قدماه لي من اهتمام علمي وجهد قيم في انجاز هذا العمل فجزاهم الله عني خير جزاء المحسنين .

كما أتوجه بشكري الى قسم هندسة المواد في كلية الهندسة / جامعة بابل على منحي هذه الفرصة ، كذلك لا يفوتني ان اشكر منتسبي مختبر المعادن ومختبر المواد اللامعدنية والورش الهندسية لما قدموه من تسهيلات في انجاز هذا البحث .

وخيرا أتقدم بعظيم الشكر لكل من فاتني ذكره وقد ساهم في إظهار هذا البحث الى الوجود .

احمد

المحتويات

| الصفحة | الموضوع | التسلسل |
|------------------------------------|---------------------------------|---------|
| الفصل الاول (المقدمة) | | |
| ١ | المقدمة | ١-١ |
| ٤ | كلف التآكل | ١-٢ |
| ٥ | الهدف من البحث | ١-٣ |
| الفصل الثاني (الجزء النظري) | | |
| ٦ | المقدمة | ٢-١ |
| ٦ | التآكل | ٢-٢ |
| ٧ | أشكال التآكل | ٢-٣ |
| ٩ | العوامل المؤثرة في عملية التآكل | ٢-٤ |
| ٩ | نوع المعدن | ٢-٤-١ |
| ٩ | الحديد | ٢-٤-١-١ |
| ١٠ | النحاس وسبائكه | ٢-٤-١-٢ |
| ١٠ | الالمنيوم | ٢-٤-١-٣ |
| ١٠ | العوامل المتعلقة بالمحيط | ٢-٤-٢ |
| ١١ | تأثير الأوكسجين | ٢-٤-٢-١ |
| ١١ | تأثير سرعة الوسط | ٢-٤-٢-٢ |
| ١٢ | تأثير درجة الحرارة | ٢-٤-٢-٣ |
| ١٤ | تأثير الأس الهيدروجيني | ٢-٤-٢-٤ |

| | | |
|----|-----------------------------|---------|
| ١٥ | تأثير تركيز الوسط | ٢-٤-٢-٥ |
| ١٦ | قياس معدل التآكل | ٥-٢ |
| ١٦ | طريقة الفقدان بالوزن | ٥-٢-١ |
| ١٦ | طريقة استكمال منحنى تافل | ٢-٥-٢ |
| ١٨ | طريقة الاستقطاب الخطي | ٢-٥-٣ |
| ١٩ | طرق فيزيائية اخرى | ٢-٥-٤ |
| ١٩ | مثبطات التآكل | ٢-٦ |
| ٢٠ | تصنيف مثبطات التآكل | ٢-٦-١ |
| ٢٠ | المثبطات الانودية (السلبية) | ٢-٦-١-١ |
| ٢١ | المثبطات الكاثودية | ٢-٦-١-٢ |
| ٢١ | المثبطات العضوية | ٢-٦-١-٣ |
| ٢٢ | المثبطات المترسبة | ٣-٦-١-٤ |
| ٢٢ | مثبطات الطور البخاري | ٢-٦-١-٥ |
| ٢٢ | آلية تثبيط التآكل | ٢-٦-٢ |
| ٢٣ | امتزاز المثبط | ٢-٦-٣ |
| ٢٣ | العوامل المؤثرة في المثبطات | ٢-٦-٤ |
| ٢٣ | درجة الحرارة | ٢-٦-٤-١ |
| ٢٤ | تركيز المثبط | ٢-٦-٤-٢ |
| ٢٥ | حركة الوسط | ٢-٦-٤-٣ |
| ٢٥ | تأثير الأوكسجين | ٢-٦-٤-٤ |
| ٢٦ | علاقات الامتزاز | ٢-٦-٥ |

| | | |
|------------------------------------|---------------------------------------|---------|
| ٢٦ | علاقة لانكمير | ٢-٦-٥-١ |
| ٢٧ | علاقة فرويندلش | ٢-٦-٥-٢ |
| ٢٧ | علاقة تيمكن | ٢-٦-٥-٣ |
| ٢٧ | علاقة فريمكن | ٢-٦-٥-٤ |
| ٢٨ | سلوك المعادن تحت تأثير المثبط | ٢-٦-٦ |
| ٢٨ | الحديد | ٢-٦-٦-١ |
| ٢٩ | الالمنيوم | ٢-٦-٦-٢ |
| ٣٠ | النحاس | ٢-٦-٦-٣ |
| ٣٠ | اختيار نظام المثبط | ٢-٦-٧ |
| ٣١ | الدراسات والبحوث السابقة | ٢-٧ |
| الفصل الثالث (الجزء العملي) | | |
| ٣٧ | المقدمة | ٣-١ |
| ٣٧ | الكشف عن المجاميع الفعالة في المثبطات | ٣-٢ |
| ٣٩ | المواد المستخدمة | ٣-٣ |
| ٣٩ | تحضير العينات | ٣-٤ |
| ٣٩ | قطع العينات | ٣-٤-١ |
| ٤٠ | تحضير سطوح العينات | ٣-٤-٢ |
| ٤٠ | التنظيف بالمحلول الحامضي | ٣-٤-٣ |
| ٤٠ | المواد الكيميائية المستخدمة | ٣-٥ |
| ٤١ | اختبارات التآكل | ٣-٦ |
| ٤١ | طريقة فقدان الوزن | ٣-٦-١ |

| | | |
|---|----------------------|---------|
| ٤٢ | استكمال منحنى تافل | ٣-٦-٢ |
| ٤٣ | اختبار التآكل /تعرية | ٣-٦-٣ |
| ٤٤ | تأثير درجة الحرارة | ٣-٦-٤ |
| ٤٥ | الاختبارات الأخرى | ٣-٧ |
| ٤٥ | اختبار الخشونة | ٣-٧-١ |
| ٤٥ | اختبار الموصلية | ٣-٧-٢ |
| ٤٦ | اختبار الفحص المجهرى | ٣-٧-٣ |
| الفصل الرابع (النتائج والمناقشة) | | |
| ٤٧ | المقدمة | ٤-١ |
| ٤٧ | اختبار (FTIR) | ٤-٢ |
| ٥٠ | اختبارات التآكل | ٤-٣ |
| ٥٠ | طريقة فقدان الوزن | ٤-٣-١ |
| ٥٠ | الفولاذ | ٤-٣-١-١ |
| ٥٨ | الالمنيوم | ٤-٣-١-٢ |
| ٦٢ | النحاس | ٤-٣-١-٣ |
| ٦٤ | استكمال تافل | ٤-٣-٢ |
| ٦٥ | الفولاذ | ٤-٣-٢-١ |
| ٧٣ | الالمنيوم | ٤-٣-٢-٢ |
| ٧٧ | النحاس | ٤-٣-٢-٣ |
| ٧٩ | اختبار التآكل /تعرية | ٤-٣-٣ |
| ٨٠ | تأثير درجة الحرارة | ٤-٣-٤ |

| | | |
|----|----------------------------|-----|
| ٨٦ | اختبار الخشونة | ٤-٤ |
| ٨٨ | اختبار الموصلية الكهربائية | ٤-٥ |
| ٨٩ | اختبار الفحص المجهرى | ٤-٦ |
| ٩٣ | علاقة الامتزاز | ٤-٧ |
| ٩٧ | الاستنتاجات | |
| ٩٨ | التوصيات | |
| ٩٩ | المصادر | |

الرموز والمختصرات

| الرمز | المعنى | الوحدات |
|------------|--------------------------------|--|
| GNP | الإنتاج القومي للبلدان | — |
| ΔG | التغير بالطاقة الحرة | kJ/mole |
| Re | رقم رينولد | — |
| ρ | الكثافة | kg/m ³ |
| μ | اللزوجة | kg/m.sec |
| v | السرعة | m/sec |
| E_a | طاقة التنشيط | kcal/mol |
| R | سرعة التفاعل | mol.L ⁻¹ .sec ⁻¹ |
| A | ثابت سرعة التفاعل | L.mol ⁻¹ .sec ⁻¹ |
| T | درجة الحرارة | K |
| R | ثابت الغاز | J/mol.K |
| pH | الأس الهيدروجيني | — |
| R(mdd) | معدل التآكل | mg/dm ² .day |
| R(mpy) | معدل التآكل | mil/ year |
| IE | كفاءة التثبيت | % |
| W_i | الوزن المفقود بوجود المثبط | g |
| W_u | الوزن المفقود بعدم وجود المثبط | g |

| | | |
|------------------|------------------------------------|----------------|
| mA/cm^2 | كثافة تيار التآكل بوجود المثبط | $I_{c(in)}$ |
| mA/cm^2 | كثافة تيار التآكل بعدم وجود المثبط | $I_{c(un)}$ |
| % | درجة التغطية | θ |
| volt | جهد التآكل | E_{corr} |
| g | التغير بالوزن | ΔW |
| cm^2 | المساحة | A |
| — | ملي مولار لكل لتر | mM/L |
| — | دورة لكل دقيقة | Rpm |
| mol/L | تركيز المثبط | C |
| Kcal/mol | حرارة الامتزاز | Q |
| M^{-1} | ثابت الامتزاز | k |
| M | تركيز الايونات المثبطة | C_{inh} |
| M | تركيز الايونات المسببة للتآكل | C_{agg} |
| — | كميات ثابتة | n, A° |
| sec , min , hr | الزمن | t |
| — | حيود الأشعة السينية | XRD |
| — | المجهر الالكتروني الماسح | SEM |



Protect of Carbon Steel, Aluminum And Copper Against Corrosion By Using New Organic inhibitors

A Thesis

*Submitted to the Council of the College of Engineering /
University of Babylon in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Master Degree of Science in Materials
Engineering*

By

Ahmed Fadhil Hamza Al-Gibouri

(B.Sc.)

Supervised by

Dr. K. F. AL-Sultani

Prof. Dr. A. K. AL-Bikri

(February , ٢٠٠٧)

الخلاصة

البحث الحالي يمثل محاولة لإيجاد مثبطات جديدة سهلة التحضير والتطبيق ، غير سامة ، رخيصة الثمن ومتوافرة بكثرة ، ففي هذه الدراسة تم استخدام مستخلصات مائية (Aqueous Extract) لنباتات طبيعية في حماية عدد من السبائك و المعادن ذات الاهمية التكنولوجية شملت الفولاذ الكربوني و الالمنيوم والنحاس في اوساط مختلفة تضمنت ماء الحنفية الاعتيادي (Tap Water) ومحلول (3%) وزنا من كلوريد الصوديوم و محلول (1M) من حامض الهيدروكلوريك ومحلول (1M) من حامض النتريك .

المثبطات المستخدمة تعد من المثبطات العضوية (Organic Inhibitors) ولغرض تقييم الأداء التثبيطي لهذه المركبات فقد أجريت عدة اختبارات تضمنت قياس معدل التآكل بطريقة فقدان الوزن و استكمال منحنى تافل و اختبار التآكل/ تعرية ودراسة تأثير درجة الحرارة و اختبار الخشونة السطحية و اختبار الموصلية الكهربائية و اختبار الفحص المجهرى .

في طريقة فقدان الوزن اعطت المثبطات كفاءة عالية في حماية الفولاذ الكربوني من التآكل عند تركيز (3%) حجما اذ بلغت حوالي (80.96%) في الماء الاعتيادي و (83.34%) في المحلول الملحي في حين بلغت الكفاءة (93.1%) و(96.64%) في محلولي حامض الهيدروكلوريك و حامض النتريك على التوالي ، اما كفاءة تثبيط تآكل الالمنيوم وفي نفس الطريقة في المحلول الملحي كانت بحدود (95.46%) وفي محلول حامض الهيدروكلوريك حوالي (83.7%) في حين وصلت كفاءة تثبيط تآكل النحاس في محلول حامض النتريك (93.21%) .

في اختبار تافل اصبحت قيمة كثافة تيار التآكل بإضافة (3%) حجما من المثبطات (16.36%) من قيمتها في الماء الاعتيادي الخالي من المثبطات لعينات الفولاذ الكربوني و (14%) في المحلول الملحي في حين انخفضت قيمة كثافة التيار الى (10.48%) و (6.29%) من قيمتها في محلولي حامض الهيدروكلوريك و النتريك الخاليين من المثبطات على التوالي ، بينما انخفضت كثافة تيار تآكل الالمنيوم في المحلول الملحي الحاوي على المثبطات الى (7.5%) من قيمتها في المحلول الخالي من المثبطات وفي محلول حامض الهيدروكلوريك انخفضت كثافة التيار الى (15%) فقط من قيمتها بدون وجود المثبطات ، كذلك انخفضت قيمة كثافة تيار التآكل لعينات النحاس في محلول حامض النتريك الى (5.76%) من قيمتها بدون اضافة المثبطات .

الاختبارات التي أجريت لبيان تأثير درجة الحرارة أظهرت زيادة مستمرة في كفاءة التثبيت مع ارتفاع درجة الحرارة وتركيز المثبط كذلك زيادة معدل التآكل مع ارتفاع درجة الحرارة عند أي تركيز من المثبط فقد بلغت كفاءة التثبيت عند درجة حرارة (30°C) (51.81%) وارتفعت الى (81.98%) عند درجة حرارة (80°C) .

كذلك كان اداء المثبطات ممتازا في الاوساط المتحركة أي في اختبار (التآكل / تعرية) إذ بلغت كفاءة التثبيت في الماء الاعتيادي في هذا الاختبار بحدود (81.2%) عند تركيز (0.5%) حجما من المثبط في حين بلغت الكفاءة (85.53%) عند تركيز (1.5%) حجما من المثبط .

اختبار الخشونة السطحية اظهر انخفاضا واضحا في خشونة السطوح المعدنية المتعرضة للوسط الأكال مع زيادة تركيز المثبطات حيث تؤثر هذه النتيجة الى قابلية هذه المثبطات على حماية السطح المعدني من العيوب والتشققات الناتجة عن عملية التآكل في حين بين اختبار الموصلية الكهربائية انخفاض موصلية المحاليل الالكتروليتيية مع زيادة تركيز المثبطات المضافة لها .

اختبار الفحص المجهرى بين خلو السطوح المعدنية المتعرضة للوسط التآكلي الحاوي على المثبطات من مظاهر التآكل المتواجدة على السطوح المعدنية المتعرضة للوسط التآكلي الخالي من المثبطات ووضوح طبقة الحماية الممتزة على السطح .

بيانات معدلات التآكل بينت إن آلية عمل هذه المثبطات العضوية هي الامتزاز (Adsorbing) وان جزيئات المثبطات تمتز على سطح المعدن طبقا الى علاقة لانكمير للامتزاز (Langmuir Adsorption Isotherm) .

ABSTRACT

The present study is attempt to find new inhibitors that can to easily be prepared and applied ,as well as nontoxic, cheep and available . In this study many equeous extract taken from natural plants are used to protect many metals such as carbonic steel, aluminum and copper which have technical important and being found in different mediums like tap water, salt solution and acidic solution .

Since the useable inhibitors are considered organic inhibitors, and for the purpose of evaluating the inhibition performance of this compounds, many tests have been conducted which include measuring the corrosion rate through methods known weight loss, completeness of Tafel curve, corrosion-erosion test, the temperature effect study, roughness surface test, electrical conductivity test and microscopic examination test .

In lossing weight method the inhibitors give high efficiency in protecting the carbonic steel to be corroded at (3%) volume is (80.96%) in tap water and this reached about (83.34%)in salt solution while the efficiency is reached (93.1%) and (96.64%) throughout (HCl) and (HNO₃) acids respectively , on the other hand the efficiency of inhibition of aluminum corrosion within the same method and within the salt solution was about (90.46%) and in the hydrochloric acid about (83.7%) whereas the efficiency of inhibition copper corrosion reached (93.21%) in nitric acid .

In Tafel test ,current density of corrosion has been dropped because of the addition of (3%) of its volume from inhibitors to a ratio of (16.36%) of its value in the tap water that is completely empty from inhibitors for samples of carbonic steel and also to (14%) of salt solution while the current density value also being dropped to reach (10.48%) and (6.29%) from its value in hydrochloric and nitric acids respectively that can be seen to be empty from any of these inhibitors , from other hand , the density of aluminum corrosion current has been dropped in the salt solution which contains inhibitors (7.0%) of its value that it way measured in the solution which doesn't contain those inhibitors, but in the (HCl) solution the current density is lowered to be (10%) only of its

value without inhibitors , also the current density of corrosion for copper samples in the (HNO₃) solution is dropped to reach (0.76%) of its value without the presence of those inhibitors .

The tests that have been done to find the temperature effect show a continuous increasing in the efficiency hand in hand with the increasing of temperature, the concentration of inhibitors , and the increasment the corrosion rate with the temperature increasment at any concentration of inhibitors so, the inhibition efficiency at (30°C) reached (0.81%) and increased to reach (81.98%) at (80°C) .

The inhibitors performance also being perfect in the moveable mediums (corrosion-erosion) since the inhibition efficiency in the tap water within this test has reached (81.2%) at (0.0%) concentration from that inhibitors whereas the efficiency reached (80.03%) at concentration (1.0%) volume from that inhibitors .

The surface roughness test show obvious dropping in roughness of metals surface which are under the corrosion medium , coming with an increasment in the concentration of the inhibitors where the result points to the ability of those inhibitors to protect the metals surface from defects and cracking that can result from the corrosion process , whereas the electrical conductivity test shows a kind of dropping in the conductivity of solutions with an increasment in the concentration of the inhibitors .

Microscopic examination test shows the clearness of the metals surface which are under the corrosion medium and which contains inhibitors , from any kind of corrosion that can be found on those surface which are under mediums completely empty from inhibitors and also shows the clearness of that protect layer on the surface .

The data of corrosion rate show that the way of doing those organic inhibitors is adsorbing and the inhibitors mecluleus is adsorbed on the metal surface according to Langmuir adsorption isotherm .

الفصل الأول

المقدمة

Introduction

١-١ - المقدمة:- (Introduction)

التآكل (Corrosion) هو تفاعل بين المعدن والوسط المحيط وبالتالي فإن أي تغيير في طبيعة الوسط من شأنه أن يغير معدل التآكل واعتمادا على الظروف فإن زيادة تركيز الأوكسجين قد تزيد أو تقلل من معدل التآكل .^(١)

إن فهم عملية التآكل والسيطرة عليه اصبح ضرورة علمية واقتصادية حيث ان اضراره بليغة الى درجة يطلق عليه(صناعة معاكسة) نظرا للخسائر الكبيرة التي يسببها. وقد تأخذ هذه الخسائر صيغ مختلفة كتبديل الأجهزة المتآكلة واستعمال معادن وسبائك باهضة الثمن ذات مقاومة عالية للتآكل أو غلونة المعادن أو طلائها بمعدن مقاوم للتآكل أو إضافات كيميائية مضادة لحماية المعدن من الضرر.^(٢)

قد تكون الخسائر ذات أضرار يصعب تقييمها بشكل واضح ولموس فنتيجة التآكل تحدث خسائر في الإنتاج بسبب التوقفات لاصلاح المعدات المتآكلة او قد يكون فقدان في مراحل إنتاجية مختلفة بسبب التآكل هنا وهناك وان تلوث الأجهزة وترسب نواتج التآكل يؤدي إلى انخفاض كفاءة المبادلات الحرارية ومقاومة جريان السوائل.^(٣)

جميع دول العالم وخاصة الصناعية منها والمتقدمة تعاني من مشاكل التآكل ويبلغ مقدار ما يفقده العالم من اجمالي انتاج المعادن حوالي (١٠%) وتبلغ التكاليف الناتجة عن هذه الخسائر والمبذولة لغرض التخفيف او التخلص منها مليارات الدولارات سنويا .^(٤)

ومع التقدم السريع في التقنيات الصناعية الهندسية تظهر بشكل مستمر مشاكل جديدة بخصوص التآكل تستوجب إيجاد أساليب حماية أكثر فعالية من الاساليب المتوافرة ونظرا لاختلاف انواع التآكل الممكنة الحدوث وايضا لاختلاف الظروف التي تساعد على حدوث هذه الانواع المختلفة فلا غرابة في توفر انواع متعددة من اساليب الحماية من التآكل وتلعب الجدوى الاقتصادية دورا كبيرا في اختيار اسلوب معين دون غيره.

تستند اساليب الحماية المتوافرة على عدة مبادئ اساسية وهي:-^(٤,٥)

١- اختيار المادة, المعدن او السبيكة المناسبة للاستعمال في المكان المناسب.

٢- تحسين المقاومة ضد التآكل في هذه المادة.

٣- حماية المادة بتغطيتها (Coating) بطبقة حامية من التآكل.

٤- معالجة المحيط او الوسط المسبب للتآكل بشكل يؤدي الى اختزال فعاليته في عملية التآكل.

٥- التصميم (Design) الملائم للحماية من التآكل.

٦- حماية مادة معينة بواسطة مادة اخرى يتضمن بها حماية الاولى.

ان واحدة من اهم التقنيات المستعملة بشكل واسع لتقليل او منع تآكل المعادن هو استعمال المثبطات (Inhibitors) وهي مركبات كيميائية (Chemical Compounds) تعمل بشكل فاعل على اختزال معدل تآكل المعدن الذي يتعرض للمحيط المضافة له وتضاف بتركيز قليلة نسبيا الى النظام (System).^(٦,٧,٨) ففي صناعة تكرير النفط (Oil Refinery) والصناعات التحويلية (Processing Industries) وأنظمة السوائل المتبخرة (Vapour-Liquid System) يعتبر استعمال مثبطات التآكل الخط الاول في الطرق المستعملة لحماية المعدات من التآكل.^(٩,١٠,١١,١٢)

هناك عدد كبير من الدراسات العلمية التي تركز لدراسة مثبطات التآكل وان اغلب المثبطات المعروفة جاءت بصورة تجريبية عن طريق المحاولة والخطأ (Trial and Error) في كلا المجالين المختبري والحقلي. ان القواعد, المعادلات والنظريات التي تستخدم لتطوير المثبطات محدودة جدا ، كما ان كفاءة المثبطات او كفاءة التثبيط يمكن التعبير عنها بواسطة المعادلة التالية:-^(١٣,١٤)

$$\text{Inhibitor Efficiency} = (\text{CR}_{\text{uninhibited}} - \text{CR}_{\text{inhibited}} / \text{CR}_{\text{uninhibited}}) * 100\%$$

حيث:-

(CR_{uninhibited}) :- معدل التآكل بعدم وجود المثبط.

(CR_{inhibited}) :- معدل التآكل بوجود المثبط.

عموماً فإن كفاءة المثبط تزداد مع زيادة تركيز المثبط (Inhibitor Concentration) على سبيل المثال فإن المثبطات الجيدة تعطي كفاءة مقدارها (٩٠%)

عند تركيز مقداره (0.04%) من المثبط وكفاءة مقدارها (95%) عند تركيز مثبط مقداره (0.08%).^(١٤)

هنالك عدة اعتبارات يجب اخذها بنظر الاعتبار عند اختيار مادة معينة لاستخدامها كمثبط ومن هذه الاعتبارات الكلفة (Cost)، السمية (Toxicity)، التوفر (Availability) وعدم الإضرار بالبيئة (Environment Damage) وهي من اهم الاعتبارات.^(١٤)

ان المثبطات الشائعة التجارية (Commercial) متوافرة تحت أسماء وماركات مختلفة وهذه الاسماء لا تعطي معلومات عن التركيب الكيميائي لهذه المثبطات واحيانا يصعب التمييز بين منتجات من مصادر مختلفة لأنها تحتوي على نفس مضادات التآكل (Anticorrosion) الأساسية.^(١٤)

المثبطات مركبات كيميائية تتفاعل مع السطح المعدني او مع الوسط الذي يتعرض له السطح المعدني وتعطي سطحاً معدنياً محمياً من التآكل والآلية الأساسية لعمل المثبطات هي الية الامتزاز (Adsorption) على السطح المعدني نفسه وتعمل على حمايته بواسطة تكوين غشاء (film) على السطح المعدني وهي تعمل على تقليل عملية التآكل عن طريق الأمور الآتية :-

- زيادة سلوك الاستقطاب الكاثودي (Cathodic) او الاستقطاب الانودي (Anodic) او ما يعرف بميل تافل (Tafel slope)
 - اختزال حركة او انتشار الايونات (Ions) الى السطح المعدني.
 - زيادة المقاومة الكهربائية (Electrical Resistance) للسطح المعدني.^(١٥)
- واعتماداً على الآلية التي يؤثر بها المثبط في التآكل الكهروكيميائي فإنه يمكن تقسيم المثبطات تجريبياً الى مثبطات انودية ومثبطات كاثودية والنوع المختلط (Mixing) واستناداً الى تركيبها فإنه يمكن تصنيف المثبطات الى مثبطات عضوية (Organic Inhibitors) ومثبطات لاعضوية (Inorganic Inhibitors).^(١٦)

وبالرجوع الى ظروف التطبيق للمثبطات فإنه يمكن تقسيمها الى مثبطات محلولية (Solution) ومثبطات تكون عبارة عن مواد طيارة (Volatile) والنوع الاخير ينتج حماية فعالة من التآكل في الطور البخاري (Vapor-Phase)، كما يمكن تقسيم المثبطات الى مثبطات الأوساط الحامضية ومثبطات الأوساط القاعدية ومثبطات الأوساط المتعادلة.

ان الية تأثير المثبطات لا زالت تلقى اهتمام أعداد متزايدة من الباحثين لوضع مفاهيم محددة وواضحة المعالم لاسلوب عمل هذه المثبطات . توجد نظريتان تقومان بتفسير الية عمل المثبطات، النظرية الاولى هي نظرية الامتزاز (Adsorption Theory) وهي

تعمل على تفسير عمل المثبطات العضوية والية تكون الغشاء العضوي الممتاز الذي يوفر الحماية من التآكل، والنظرية الثانية هي نظرية الطاقة (Energy Theory) وهي تحاول اختزال فكرة او نظرية تأثير المثبط بواسطة الطبقات الممتازة بالتركيز على حركيات (Kinetics) التفاعلات الكهروكيميائية وكلا النظريتين السابقتين وضحت بشكل كامل من خلال تجميع البيانات التجريبية.^(١٧)

المثبطات الفعالة تحتاج الى عدد من المتطلبات الضرورية منها:-^(١٨)

١- منع نفاذ (uptake) الهيدروجين .

٢- نسبة (الكفاءة/التركيز) يجب ان تكون عالية إذ إن الحماية العالية والتركيز الواسع للمثبط ضروريان ليس فقط بسبب الجانب الاقتصادي ولكن ايضا للاحتفاظ بالتركيز المناسب للمثبط وتجنب حالة عدم كفاية المثبط.

٣- خواص ذوبانية جيدة .

٤- استقرارية حرارية وكيميائية جيدة.

٢ - ١ - كلف التآكل :- (The Costs of Corrosion)

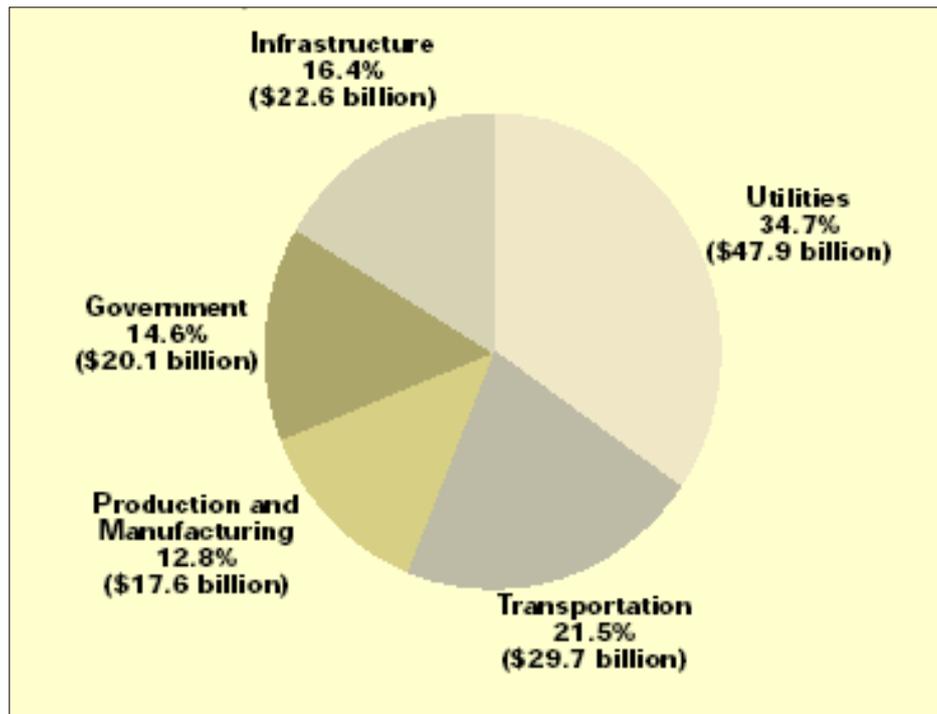
ان الكلف التي تعزى الى اضرار التآكل بكل أنواعه قدرت بحوالي (٣-٥)% من اجمالي الانتاج القومي للبلدان (Gross National Product) (GNP). في العام (١٩٤٩) نشر اول تقرير عن كلف التآكل من قبل (Uhlig) في الولايات المتحدة الامريكية وقد اشار التقرير الى ان التآكل قد كلف البلدان خسائر هائلة، وفي العام (١٩٧١) نشر تقرير من قبل (Hoar) في المملكة المتحدة (U.K) وقد اشار التقرير الى ان اغلب حالات التآكل وبالتالي كلف التآكل كان من الممكن تجنبها في ما لو تم التثقيف بشكل جيد فيما يخص طرق معالجة التآكل وتجنب التآكل في المنشآت الصناعية.

ان كلف تآكل المعادن في الاقتصاد الأمريكي بحدود (٣٠٠) بليون دولار في السنة بحسب اسعار عام (١٩٩٥) وان التطبيق الاوسع للمواد المقاومة للتآكل بامكانها اختزال الكلف تقريبا بمقدار الثلث من المبلغ المذكور اعلاه.^(١٤)

هناك تقرير اولي مبني على اكثر من (١٣٠) قطاع اقتصادي كشف عن ان كلف التآكل المعدني في الولايات المتحدة الامريكية بحدود (٨٢) بليون دولار عام (١٩٧٥) او مايعادل (٤.٩)% من (GNP) وقد اشار التقرير ايضا الى ان (٦٠)% من هذه الكلف لايمكن تجنبها والنسبة المتبقية أي (٤٠)% والتي هي (٣٣) بليون دولار كانت قابلة للتجنب (avoidable). كما ان هناك تقرير اخر نشر اشار الى ان (١٥)% من الكلف التي لايمكن تجنبها المذكورة سابقاً يمكن اعتبارها ضمن الكلف التي يمكن تجنبها كما اشار الى ان (٣٥)% من الكلف القابلة للتجنب يتم بواسطة استعمال تقنيات واساليب محسنة وحديثة.^(١٤)

في العام (٢٠٠٢) نشر تقرير من قبل (NACE) على اساس تقسيم الاقتصاد الامريكي الى خمسة اصناف رئيسية لغرض التحليل في دراسة كلف التآكل وقد وجد ان اقصى كلف تحصل بسبب التآكل في هذه الاصناف موجودة في (٢٦) قطاع قام بتحليلها والاصناف الخمسة هي صنف الابنية التحتية (infrastructure)، والمرافق (utilities)،

النقل (transportation)، التصنيع والانتاج (production & manufacturing) والصنف الحكومي (government) وقد وجد ان الكلفة الكلية للتآكل في هذه القطاعات هي (١٣٧.٩) بليون دولار والشكل (١-١) يبين هذه الأصناف الخمسة وكلف التآكل في كل منها وهو مستنبط من الاقتصاد الأمريكي السنوي لعام (٢٠٠٢) والبالغ (٨.٧٩) تريليون دولار. (٢٦)



شكل (١-١) يبين النسبة المئوية ومبالغ كلف التآكل في الاصناف الخمسة الرئيسية في الولايات المتحدة الأمريكية.^(٢٦)

٣-١ - الهدف من البحث :- (Aim of This Work)

يهدف البحث الحالي الى تحضير مستخلصات نباتية وإمكانية استخدامها في تثبيط تآكل عدد من المعادن ذات الاهمية الصناعية والتكنولوجية المستخدمة في التطبيقات الصناعية وخاصة انظمة التبريد والمبادلات الحرارية .

كما يهدف البحث الى دراسة بعض العوامل التي يعتقد انها ذات تأثير مباشر على عملية تثبيط التآكل مثل درجة الحرارة ، نوع الوسط التآكلي ، تركيز المثبط وحركة الوسط ودراسة تأثير هذه المتغيرات في كفاءة التثبيط .

الفصل الثاني

الجزء النظري

Theoretical Part

٢-١ - المقدمة :- (Introduction)

التآكل هو هجوم تدميري (Destructive Attack) على المعدن بواسطة التفاعلات الكيميائية (Chemical) او الكهروكيميائية (Electrochemical) مع الوسط المحيط (Environment) والعواقب الوخيمة من عملية التآكل اصبحت مشكلة ذات اهمية عالمية فضلا عن ذلك فان في كل يوم من ايام حياتنا نشاهد ان التآكل قد سبب انهيار محطات الطاقة، خسائر مالية، تلوث المنتجات، انخفاض في الكفاءة، صيانة مكلفة، التصميم المفرط (Overdesign) المكلف واعاقة التقدم التكنولوجي. ان زيادة التعقيد في موضوع السيطرة على التآكل تطلب فهم وبيان اليات التآكل (Corrosion Mechanism) وانواع التآكل (Corrosion Types) وذلك لاستعمال مواد مقاومة للتآكل التحكم بالتصميم واستعمال أنظمة حماية ملائمة. (١٩، ١٤)

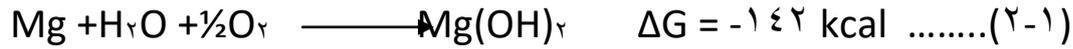
٢-٢ - التآكل :- (Corrosion)

التآكل موضوع واسع ومتشعب بسبب المتغيرات الكثيرة التي يتضمنها حيث يعد مشكلة العصر لما يسببه من خسائر تقدر بملايين بل ببلايين الدولارات ويعرف التآكل باكثر من صيغة منها انه انحلال (degradation) بواسطة التفاعل الكيميائي او الكهروكيميائي مع الوسط المحيط به والذي يكون في حالة تماس مباشرة معه سواء اكان هذا الوسط المحيط الجوي العادي ام محيطا كيميائيا اخر في اية درجة حرارة كانت. (٢٠، ٢١)

قد يأخذ التآكل أشكالا متعددة فيمكن ان يجعل السطح معتما (Tarnishing) كالألومنيوم او يكون طبقة صدأ (Rusting) على سطح المعدن تكون مسامية في اغلب الأحيان كالفولاذ ومنها ما يسبب تلفا منتظما للمادة او قد يكون تأثيره موضعيا في حالة التنقر (Pitting) أو التآكل الاجهادي (Stress Corrosion) وقد يعرف احيانا بانه العملية العكسية لاستخلاص المعادن من خاماتها. (٢١)

ان السبب الرئيسي للتآكل هو عدم ثبات واستقرار المعادن في حالاتها النقية نتيجة تأثير طاقة كبس (Gibbs Energy) حيث ان حالة الاستقرار هي اقل طاقة وان الاختلاف في طاقة كبس (ΔG) بين المعدن ونواتج التآكل يمثل ميل المعدن للتآكل لذلك فان المعادن تميل للعودة الى حالاتها الاصلية من خلال عملية التآكل. (٢٢,٢٣)

عندما تكون (ΔG) لتفاعل معين سالبة فان هذا التفاعل يمكن ان يحدث بصورة تلقائية، على سبيل المثال التفاعل التالي يحدث عند درجة حرارة (٢٥° C)



بينما عندما تكون قيمة (ΔG) موجبة فان التفاعل لا يحدث بصورة تلقائية مثال التفاعل الاتي :-



أي إن الذهب لا يتفاعل ولا يتآكل في الوسط المائي ولا يكون المركب ($\text{Au}(\text{OH})_3$) من جهة اخرى فان الميل للتآكل لا يعطي قياسا لمعدل التآكل (Corrosion Rate) أي انه عندما تكون (ΔG) اكثر سالبية فانه من المحتمل او غير المحتمل ان تكون ذات معدل تآكل عالي ولكن الشئ المؤكد هو انه عندما تكون (ΔG) موجبة فان التفاعل لا يحدث وبالتالي التآكل لا يمكن أن يحدث تحت أي ظرف من الظروف. (٣)

يصنف التآكل بطرق عديدة مختلفة منها ما يصنفه الى تآكل كيميائي مباشر وتآكل كهروكيميائي ومنها ما يقسمه الى تآكل بدرجات حرارة منخفضة وتآكل بدرجات حرارة عالية ولكن افضل التصنيفات هي ما يقسم التآكل إلى تآكل جاف (Dry Corrosion) وتآكل رطب (Wet Corrosion) فالناتج الجاف يحدث بوجود وسط غازي محيط بالمعدن وبترافق دائما مع درجات الحرارة العالية، اما التآكل الرطب فيكون الوسط المحيط محاليل مائية الكتروليتية وناتج التآكل في التآكل الرطب أكثر خطورة من ناتج التآكل في التآكل الجاف. (٢٤,٢٥)

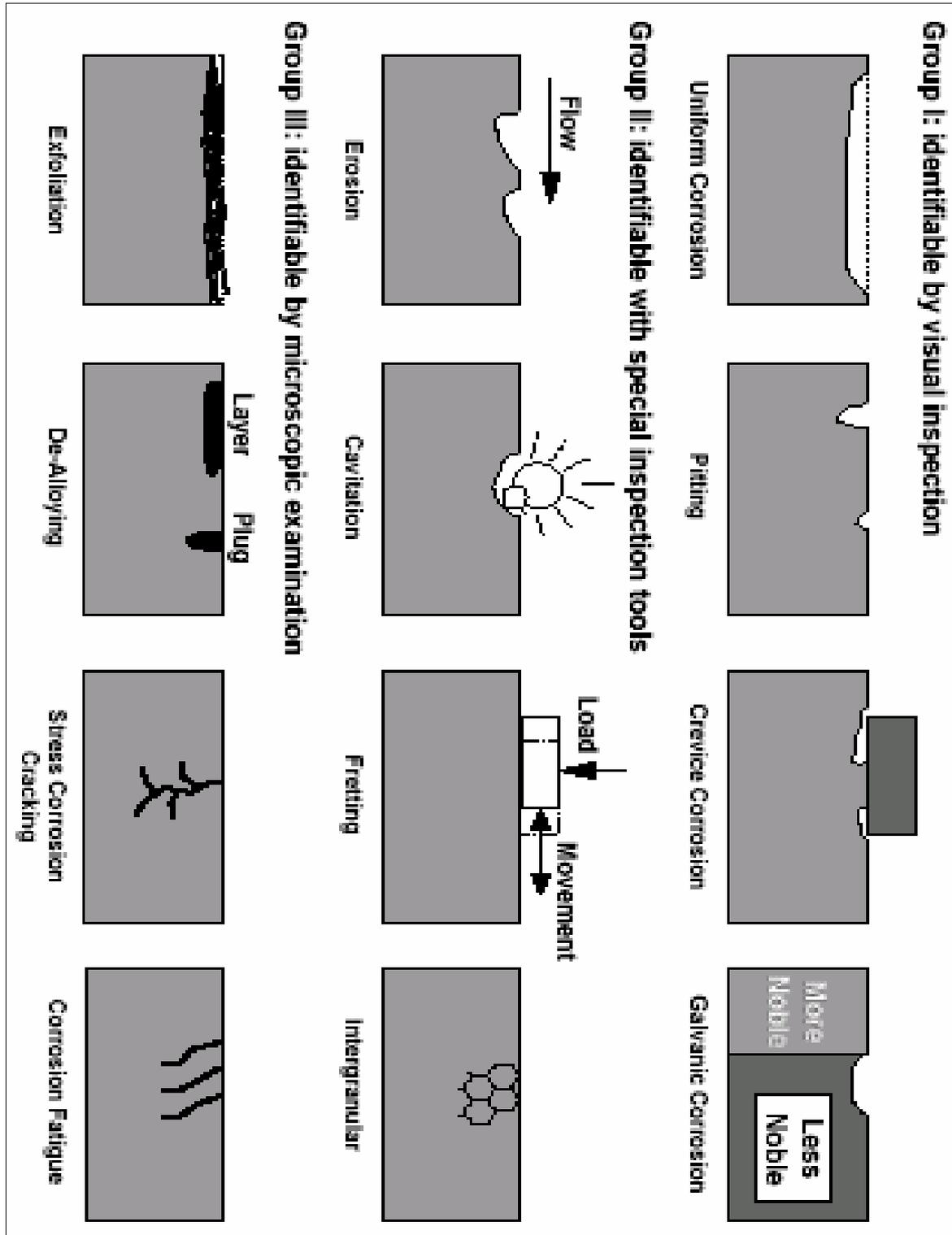
٢-٣ - أشكال التآكل :- (Forms of Corrosion)

إن الإشكال المختلفة للتآكل تصنف طبقا الى مظهر (Appearance) سطح المعدن وقد تم تقسيم اصناف التآكل إلى ثلاث مجموعات واعتمادا على سهولة وامكانية التعرف عليها والاصناف هي:- (٢٧)

*المجموعة الاولى هي التي يمكن تمييزها بسهولة بواسطة الفحص البصري العادي (Visual Examination).

*المجموعة الثانية وهي التي تتطلب وسائل اضافية (Supplementary Means) من الفحص.

*المجموعة الثالثة وهي تتطلب عادة استعمال المجهر البصري (Optical Microscopy) او المجهر الالكتروني (Electron Microscopy) الخ
 والشكل (٢-١) يبين الأشكال الرئيسية للتآكل. (١٤)



شكل (٢-١) يبين الأشكال الرئيسية للتآكل استنادا إلى سهولة التعرف عليها. (١٤)

٢-٤-٤ - العوامل المؤثرة في عملية التآكل:- (*Effected Factors on*) (*Corrosion Process*)

عملية التآكل الكهروكيميائي من اكثر العمليات شيوعا في الصناعة ذلك ان الانواع الاخرى من التآكل يمكن توقعها وتلافيها بسهولة اكثر، وعمليات التآكل الكهروكيميائي تتطلب توفر ثلاث شروط لحدوثها هي المعدن الذي يحصل عليه التآكل والوسط المسبب للتآكل ووسيلة أو وسط ناقل للتيار الكهربائي فالتآكل لا يحصل الا اذا تكاملت الظروف والشروط الثلاث مع بعض وان ايقاف او تعطيل احد هذه الظروف من شأنه ان يوقف التآكل أو يقلل سرعته. (٢٨)

يهتم العلماء والعاملين في حقل دراسات التآكل في فهم العلاقة بين هذه الشروط الثلاث لمعرفة الاسباب والعوامل التي يؤدي الى تحديد سرعة التآكل وبالتالي إلى إطالة عمر المعدن اطول فترة ممكنة. (٢٨)

١- ٢-٤-٤ - نوع المعدن :- (*Type of Metal*)

ان مقولة المعدن المناسب للوسط المناسب هي المقولة الذهبية للباحثين في مجال التآكل وهي صحيحة بشكل مطلق في الصناعة ومشابهة لمقولة الرجل المناسب في المكان المناسب الصحيحة في الحياة بشكل مطلق ولكن ماهو المعدن المناسب؟

لقد صنعت الآلاف من المعادن والسبائك ذات الصفات الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية خلال الزمن الطويل الذي تعامل به الانسان مع المعدن، قسم من هذه السبائك باهضة الثمن والبعض الاخر باسعار رخيصة والسعر ليس مقياس لمقاومة المعدن للوسط فليس من الضروري ان تكون المعادن الغالية اكثر مقاومة ومناسبة لوسط ما من المعادن الرخيصة بل ان ذلك مرتبط بنوعية ومكونات السبيكة (التركيب الكيميائي) ونسب الخلط لمعادن التسبيك. (٢٨)

سلوك المعادن المختلفة تجاه التآكل يختلف اختلافا جذريا استنادا الى المواد والاجواء المسببة للتآكل . إن مناقشة سلوك كافة المعادن والسبائك في اجواء واوساط

التآكل تتجاوز نطاق هذه الرسالة لذا فانه في الفقرات التالية سوف يتم التركيز على المعادن والسبائك المستخدمة في هذا البحث .

١-١-٤-٢ - الحديد :- (Iron)

يكون الحديد الذي يشكل المادة الهندسية الاكثر استعمالا حساسا جدا تجاه ظروف التآكل المختلفة وهو اكثر المعادن على الاطلاق تأثرا بالتآكل في المحيط الجوي الاعتيادي اضافة الى كون مظهر نواتج التآكل لهذا المعدن غير مرغوب فيها اطلاقا.

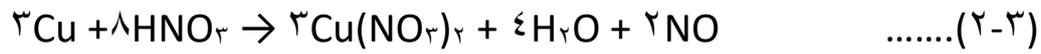
يعتبر الحديد من المعادن غير النبيلة لذلك فهو يتآكل بواسطة الأوكسجين والهيدروجين على حد سواء، يزداد تآكل الحديد عنفا بواسطة ايونات الهيدروجين كلما زادت قيمة حامضية المحلول الذي يتواجد فيه. يتآكل الحديد في الحوامض غير الاوكسيدية ويكون حامض الهيدروكلوريك (HCl) اكثر هذه الحوامض تأثيرا في تآكل الحديد مع تحرر غاز الهيدروجين. (٢٩)

يعاني الحديد من التآكل في الحوامض الاوكسيدية مثل حامض النتريك (HNO₃) بواسطة الاوكسجين و الهيدروجين معا، يعتمد تآكل الحديد في الماء والمحاليل الملحية المختلفة على كمية الاوكسجين المذابة في المحلول. (٢٢،٢٩)

١-٢-٤-٢ - النحاس وسبائكه :- (Copper and Copper Alloys)

يعد النحاس من المعادن النبيلة الا انه يتصرف كمعدن غير نبيل في بعض المحاليل حيث يتآكل النحاس في الحوامض غير الاوكسيدية فقط لدى توفر أو وجود مواد مؤكسدة مثل الاوكسجين.

يتآكل النحاس بشكل عفيف في الحوامض الاوكسيدية مثل حامض النتريك ويحدث التآكل استنادا إلى التفاعل التالي :-



يعتبر النحاس في المحيط الجوي الاعتيادي من بين المعادن المقاومة ضد التآكل والسبب يعود الى تكون قشرة والتي تظهر على هيئة غشاء هيدروكسيدي قاعدي اخضر اللون على سطح النحاس، سبائك النحاس ذات النسبة العالية من النحاس تتصرف مثل النحاس فيما يخص التآكل. (٢٢)

٣-١-٤-٢- الألمنيوم:- (Aluminum)

يعد الألمنيوم اقل المعادن الشائعة الاستعمال نبلا وبرغم ذلك فانه يحتل مكانة ضمن المعادن المقاومة للتآكل لأنه يكون طبقة اوكسيدية كثيفة ومتماسكة على سطحه. يتآكل الألمنيوم في المحاليل التي تذيب الطبقة الحامية على سطحه وهذه المحاليل بالدرجة الاساس حامض الهيدروكلوريك والمحاليل القاعدية التي يذوب فيها الألمنيوم بسرعة فائقة.

يعتبر الألمنيوم عمليا مقاوما ضد التآكل في الحوامض الاوكسيدية على سبيل المثال حامض النتريك، ايضا يظهر الألمنيوم الحساسية المعروفة ضد التآكل بالتنقر (pitting) والتي تحدث بصورة خاصة في المحاليل الحاوية على الكلوريدات.^(٢٩)

٢-٤-٢- العوامل المتعلقة بالمحيط:- (Factors Relative Environment)

الوسط التآكلي قد يكون سائل او بخار او غاز ونادرا مايكون صلبا، التآكل الكهروكيميائي يحصل في الاوساط السائلة اما التآكل بسبب الغاز فيكون متسببا عن محاليل هذه الغازات في السوائل او التآكل المتسبب من غاز الهيدروجين و نفاذية ذراته كما هو الحال في عيب او تلف هشاشة الهيدروجين (hydrogen blistering) وهناك عدة عوامل مرتبطة بالوسط الخارجي تزيد من سرعة التآكل أو تخفض منها ومن هذه العوامل :-^(٢٨)

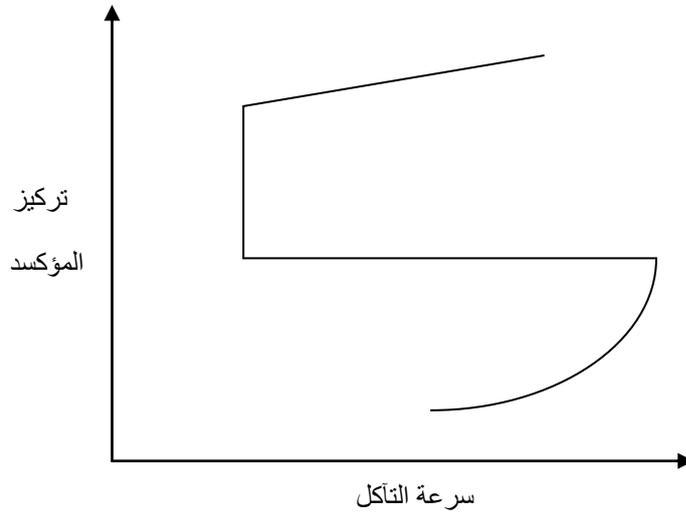
١-٢-٤-٢- تأثير الأوكسجين:- (Oxygen Effect)

ان لقابلية ذوبان المعدن او انتشار الأوكسجين في الوسط علاقة مهمة مع سرعة التآكل وان سرعة التآكل تزداد مع زيادة نسبة المواد المؤكسدة في الوسط، في المعادن التي تمتاز بظاهرة الخمول (Passive) نجد بان سرعة التآكل تزداد مع زيادة نسبة المواد المؤكسدة في الوسط وصولا الى الحالة التي يكون فيها سطح المعدن قد غطي تماما بطبقة الأوكسيد العازلة عن المحيط حيث يحصل انخفاض شديد في سرعة التآكل بزيادة تركيز المؤكسد وتبقى الحالة هكذا طوال الفترة التي يكون فيها المعدن في المرحلة الخاملة (السلبية) ثم تعود سرعة التآكل بالازدياد مرة اخرى في مرحلة ما بعد الخمول (Trans Passive) وذلك ربما بسبب تكون عدة طبقات من الأوكسيد والتي ستكون هشة او ربما بسبب حصول تغيرات في قيم جهد القطب للمعدن فتحصل تفاعلات تأكسدية من نوع اخر.

في جميع انواع التآكل يعد الأوكسجين هو العنصر الاساسي في حدوث عملية التآكل الكهروكيميائي، فيما عدا التآكل المتسبب من تأثير ايونات الهيدروجين فان كل انواع

التآكل يمكن تخفيفها او ايقافها في حالة عزل الاوكسجين في الوسط عن المعدن هذا من جهة ومن جهة اخرى فان طبقة الحماية لا يمكن تحقيقها الا بوجود الاوكسجين. (٢٨,٣١)

والشكل رقم(٢-٢) يبين العلاقة بين سرعة التآكل وتركيز المادة المؤكسدة .



شكل (٢-٢) يبين العلاقة بين سرعة التآكل وتركيز المؤكسد. (٢٨)

٢-٢-٤-٢-٢ - تأثير سرعة الوسط:- (Effect of Velocity)

ان علاقة سرعة الوسط المتحرك مع سرعة التآكل علاقة معقدة (complex) تشبه الى حد ما علاقة تركيز العامل المؤكسد مع سرعة التآكل حيث تؤثر حركة المحيط سلبا او ايجابا على سرعة التآكل فهناك انواع من التآكلات تحتاج لحصولها الى ظروف وسط ساكن (stagnant condition) مثل التآكل التنقري (pitting corrosion) والتآكل الفجوي (crevice corrosion) ففي هذه الانواع تكون الزيادة في سرعة الوسط السبب في انخفاض سرعة التآكل، بينما في انواع اخرى مثل التآكل المصحوب بالتعرية (corrosion erosion) فان زيادة سرعة الوسط المتحرك تسبب دائما ازالة لنواتج التآكل من على السطح وبالتالي الى زيادة سرعة التآكل. (٢٨,٣٢)

تقاس سرعة الوسط في الصناعة بمقياس رينولد او تقيم على اساس رقم رينولد (Reynold's No.) الذي يحسب من المعادلة التالية:-

$$Re = \frac{2rv\rho}{\mu} \dots\dots\dots(٢-٥)$$

حيث ان :-

r :- نصف قطر الأنبوب (m) .

v :- السرعة (سرعة الوسط المائع) (m/sec).

ρ :- الكثافة (كثافة الوسط) (kg/m^٣).

μ :- لزوجة الوسط (viscosity) (kg/m.s).

Re :- رقم رينولد.

ان علاقة سرعة الوسط مع سرعة التآكل تعتمد على نوعية المحيط ونوع الاستقطاب المسبب للتآكل فلا تؤثر سرعة الوسط على زيادة سرعة التآكل عندما يكون التآكل بسبب الاستقطاب التنشيطي (activation polarization) مثل التآكل الكلفاني او التآكل بسبب فرق الجهد العالي بين القطبين، اما اذا كانت عملية التآكل مسيطر عليها بعمليات الانتشار الكاثودي (cathodic diffusion control) (استقطاب تركيزي) عندها تتناسب سرعة التآكل طرديا مع سرعة الوسط حيث ستزداد سرعة وصول الاوكسجين او الايونات الموجبة الى الكاثود للاختزال بزيادة سرعة الوسط وتزداد سرعة التآكل.^(٢٨)

المعادن التي تتصف بحالة الخمول (passive state) فان سرعة التآكل تزداد في البداية مع زيادة سرعة الوسط ولحين تكون طبقة الحماية حيث ستزداد سرعة وصول الاوكسجين الى السطح المتآكل مع زيادة السرعة وبعد تكون طبقة حماية جيدة الالتصاق على السطح تنخفض بعدها سرعة التآكل بشكل ملحوظ وبعد تكون طبقة الحماية وانخفاض سرعة التآكل فانه لا يؤثر تغير سرعة الوسط على سرعة التآكل.^(٣٢)

٢-٣-٤-٢- تأثير درجة الحرارة :- (Effect of Temperature)

عموماً فإن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة معدل تفاعل أغلب التفاعلات الكيميائية والتآكل هو تفاعل كيميائي بين المعدن ومحيطه ومثله مثل كل التفاعلات الكيميائية فإنه يزداد معدل التآكل بزيادة درجة الحرارة والعلاقة بين سرعة التآكل ودرجة الحرارة موضحة بقانون أرينيس (Arrhenius) لقياس سرعة التفاعل الكيميائي العام:-

$$R = A \exp \frac{-E_a}{RT} \dots\dots\dots(٢-٦)$$

حيث :-

R :- سرعة التفاعل (سرعة التآكل) (mol.L⁻¹.sec⁻¹)

A :- ثابت سرعة التفاعل. (L.mol⁻¹. sec⁻¹)

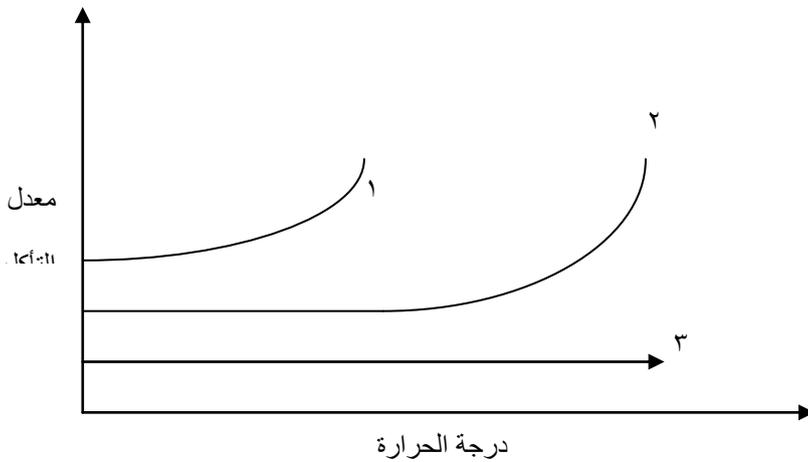
E_a :- طاقة التنشيط. (kcal/mol)

R :- ثابت الغاز. (J/mol .K)

T :- درجة الحرارة . (K)

يلاحظ من المعادلة أعلاه أن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة في سرعة التآكل ولكن هذا التناسب ليس تناسباً خطياً حيث أن الزيادة في سرعة التآكل تتطلب وصول السطح المتآكل إلى الطاقة اللازمة (طاقة التنشيط) للدخول في تفاعل التآكل. (٣٠،٣١)

والشكل رقم (٢-٣) يبين تأثير درجة الحرارة على معدل التآكل.



شكل (٢-٣) يبين تأثير درجة الحرارة في معدلات التآكل لحالات تأكلية مختلفة. (٢٨)

في الشكل اعلاه فإن المنحني (١) يحدث من تعرض الفولاذ المقاوم للصدأ (٨-١٨) لوسط من حامض الكبريتيك او معدن النيكل في حامض (HCl) او حديد مغمور في حامض (HF) اما المنحني (٢) فنجد عند تعرض الفولاذ المقاوم للصدأ (٨-١٨) لوسط (HNO₃) او نيكل مغمور في وسط (NaOH) ، اما في المنحني الاخير فنجد ان زيادة درجة الحرارة لا تؤثر في التفاعل .

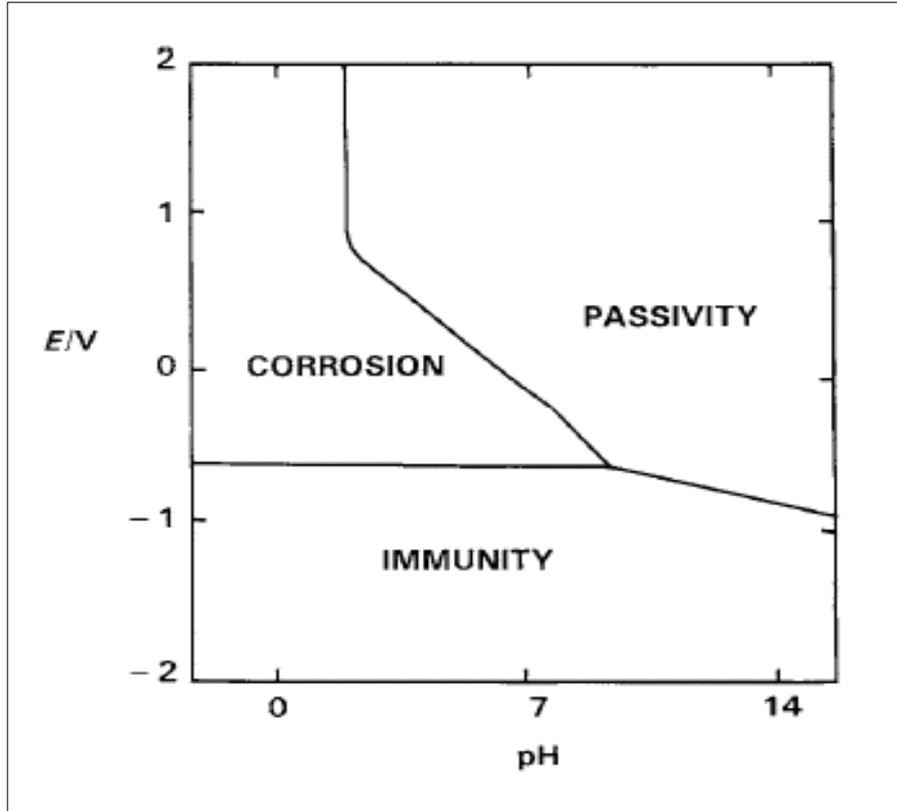
المنحنيين اعلاه (١،٢) في الشكل (٢-٣) يحصل بهما زيادة في سرعة التآكل مع زيادة درجة الحرارة ولكن المنحني (١) يمثل معادن تحتاج الى طاقة تنشيط قليلة جدا لذا فهي تدخل في التفاعل مباشرة وتتناسب سرعة التآكل طرديا مع ارتفاع درجة الحرارة وهي المعادن التي لا تكون في حالة سلبية في الوسط المغمور فيه اما الحالة في المنحني (٢) فإن قيمة طاقة التنشيط كبيرة نسبيا وتحتاج العلاقة بين سرعة التآكل ودرجة الحرارة الوصول الى درجة حرارة مناسبة حيث يلاحظ بان حامض النتريك يجب ان يسخن لدرجة حرارة مناسبة لكي يبدأ مفعوله كمؤكسد قوي .

٢-٤-٢-٤ - تأثير الأس الهيدروجيني:-(pH-Effect)

ان نوعية الاكاسيد المتكونة على سطح المعدن عند تأكله هي التي تحدد تأثير قيم (pH) على معدل التآكل فمن المفروض ان الخواص القاعدية و الحامضية للاكاسيد تتدرج من المجموعة الاولى الى المجموعة السابعة من الجدول الدوري، فأكاسيد المجموعة الاولى قاعدية قوية ثم تقل الصفات القاعدية وتزداد الصفات الحامضية كلما اتجهنا من اليمين الى اليسار في الجدول الدوري ونحصل على اكاسيد حامضية عند المجموعة السابعة ومقاومة المعادن للاحماض ومعظم المعادن التي نتعامل معها تقع ضمن العناصر الانتقالية من الجدول. (٣٣)

درس العالم بيريكس (Pourbaix) ومجموعة اخرى من العلماء العلاقة التي تربط بين تغير جهد السطح مع تغير قيم (pH) حيث قام بدراسة جميع احتمالات التفاعل الحاصلة للمعدن في وسط معين على اساس حساب مقدار التغير في طاقة كبس (ΔG) والجهد عند القطب (E) في قيم مختلفة من الاس الهيدروجيني (pH) وعلى اساس ذلك حدد نوعية

الأكاسيد المتكونة على السطح ثم تم رسم العلاقة بين جهد القطب وقيم (pH) فتوصل الى اشكال مشابهة للشكل (٢-٤)، وهناك عدة اشكال لمعظم المعادن والسبائك المختلفة.^(١٤)

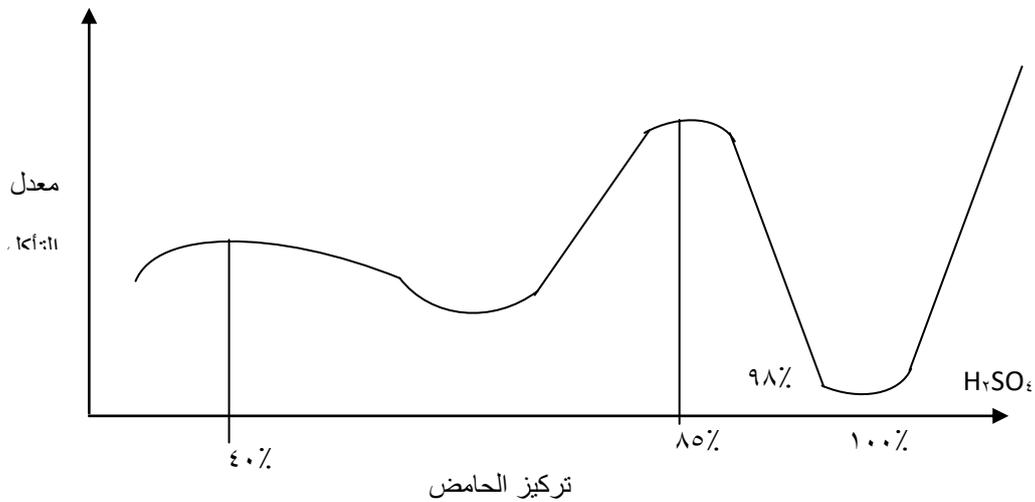


شكل (٢-٤) يبين العلاقة بين قيم (pH) وجهد القطب للحديد في الماء عند درجة حرارة (٢٥°C) حيث يلاحظ منطقة المناعة والتآكل والحمولية.^(٤٣)

٢-٤-٢-٥ - تأثير تركيز الوسط:- (Effect of corrosive Concentration)

ان زيادة تركيز الوسط (corrosive) تؤدي الى زيادة معدل التآكل و مبدئيا فان سبب هذه الحقيقة هو ان كمية ايونات الهيدروجين المؤثرة تزداد كما في زيادة تركيز الحوامض، على اية حال فان زيادة تركيز الحامض تؤدي الى زيادة معدل التآكل الى اقصى قيمة (maximum) ثم بعد ذلك يتناقص وهذا الأمر مما لا شك فيه بسبب حقيقة ان التركيز العالي جدا من الحوامض يعمل على تقليل معدل التآكل وعليه فان عدد من الحوامض الشائعة مثل حامض الكبريتيك وحامض الخليك (acetic acid) وحامض الهيدروفلوريك وغيرها من الحوامض التي تكون خاملة عندما تكون في حالة نقية (pure state) او ذات تركيز (١٠٠%) وعند درجة حرارة معتدلة (moderate temperature). (٣٢,٣٤)

هناك بعض الشواذ لبعض المحاليل مثل تآكل الحديد في حامض الكبريتيك والشكل (٢-٥) يبين تأثير تركيز حامض الكبريتيك على معدل التآكل حيث نلاحظ بان اقل سرعة للتآكل تحصل عند التراكيز (٩٨-١٠٠%) وأعظم سرعة للتآكل كانت عند التراكيز (٨٥%) و (٤٠%) وهي نفس المناطق التي تكون فيها التوصيلية الكهربائية لمحلول حامض الكبريتيك له اكبر قيمة ذلك لحدوث اشكال مختلفة من الترابط بين الماء والحامض وغاز (SO₂). وعند تركيز اعلى من (١٠٠%) حيث يصار الى عملية ضخ غاز (SO₂) داخل المحلول وينتج عن هذه العملية ما يعرف بالحامض المدخن الذي يكون تركيزه اعلى من (١٠٠%) حيث ترتفع سرعة التآكل مرة اخرى. (٢٨)



شكل (٢-٥) يبين تأثير تركيز حامض الكبريتيك في معدل التآكل للحديد.

٢-٥ - قياس معدل التآكل:- (Measurement of Corrosion Rate)

تقاس مقاومة المعدن للتآكل كميًا في وسط معين بمعدل التآكل ويمكن حسابه بطرق عدة منها ما يعتمد على قياس فقدان الوزن (weight loss) أو التغير في مقاومة الشد القصوى (ultimate tensile strength)، قياس عمق التآكل (micrometer depth)، الاختبار المجهرى لمقطع العينة (microscopic examination of cross section) (٣٥). ومنها ما يعتمد على طرق كهروكيميائية مثل طريقة استكمال تافل (Tafel extrapolation) والاستقطاب الخطي (linear polarization)، ولمعدل التآكل وحدات عديدة تعتمد على طريقة قياس معدل التآكل فتوجد وحدات (mdd) عندما يكون الوزن مقاس بالملغرام (mg) والزمن بالأيام (days) والمساحة السطحية (dm²)، كما يمكن قياسها بوحدات (mpy) والتي تحدد مقدار تغلغل التآكل حيث أن (m) يرمز إلى مقدار التغلغل وهو (٠.٠٠١) من الانج والحرف (p) يشير إلى كلمة (per) والحرف (y) يرمز إلى الزمن بالسنوات (year)، أما إذا قيست بالطرق الكهروكيميائية فيعبر عنها بوحدات (amp/cm²). (٣٥)

ومن معرفة معدل التآكل معبر عنه بوحدات (mdd) تؤدي إلى معرفته بوحدات (mpy) والعكس صحيح ويتطلب ذلك معرفة الكثافة النسبية للمادة أو الوزن النوعي وحسب العلاقة التالية:- (٣٦)

$$R(mpy) = \frac{1.44}{\rho} * R(mdd) \quad \dots\dots(٢-٧)$$

٢-٥-١ - طريقة فقدان الوزن:- (Weight Loss Method)

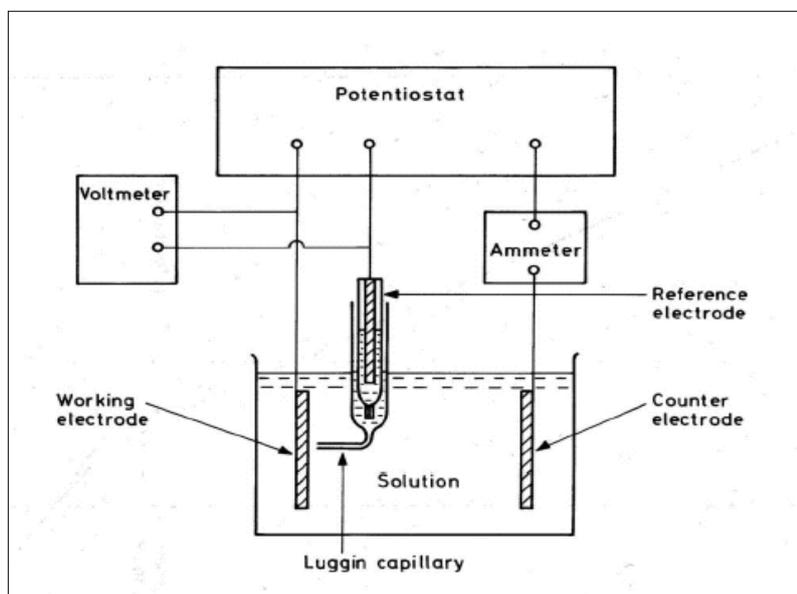
في هذه الطريقة يتم غمر عينة معلومة الوزن من المعدن في الوسط التآكلي لفترة زمنية محددة ثم تستخرج العينة من المحلول او الوسط التآكلي ويتم غسلها بالماء المقطر والكحول وتجفيفها بصورة تامة ثم وزنها مرة اخرى ويتم حساب الفرق في وزن المعدن بعد الغمر في الوسط التآكلي ممثلا الكمية المفقودة نتيجة لعملية التآكل. (٣٠،٣١)

٢-٥-٢ - طريقة استكمال منحنى تافل:- (Tafel Extrapolation Method)

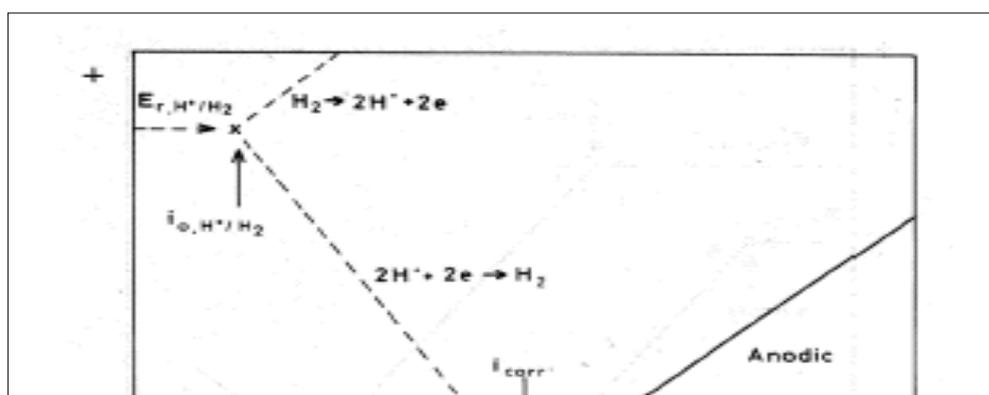
استخدمت طريقة استكمال تافل لقياس معدل التآكل من قبل (Wagner&Traud) لاثبات نظريتهما وهي نظرية الجهود المختلطة (mixed-potential)، هذه الطريقة تعتمد على القراءات التي يمكن الحصول عليها من كلا منحنيني الاستقطاب المصعدي (anodic) و المهبطي (cathodic) ولرسم منحنيات الاستقطاب عمليا يتطلب بناء دائرة كهربائية تتضمن استخدام اجهزة خاصة منها جهاز المجهاد الساكن (potentiosat) والقطب المساعد (auxiliary electrode) الذي يكون عادة من معدن نبيل مثل البلاتين والقطب المرجع (reference electrode) وهو من الكالوميل المشبع اضافة الى القطب العامل (working electrode) وهو النموذج المراد قياس معدل التآكل له في الوسط المعني و يتم امرار التيار المصعدي او المهبطي من خلال القطب المساعد اما جهد القطب العامل فيقاس بالنسبة الى القطب المرجع. (٣٦)

تكون طريقة رسم منحنى الاستقطاب المهبطي مثلا من الدائرة المبينة قي الشكل (٦-٢) بقراءة قيمة الجهد اولا بين القطب العامل والقطب المرجع عندما لا يكون هناك أي تيار في الدائرة الخارجية أي عندما تكون قراءة الاميتر تساوي صفر أي قبل تسليط التيار المهبطي أي عندما تكون الدائرة مفتوحة (open circuit) ويسمى هذا الجهد بجهد التآكل او جهد الحالة الحرة (free state) او جهد الدائرة المفتوحة ثم يبدأ بتسليط قيم واطئة من التيار المهبطي يمكن زيادتها ثم تقاس قيم جهد القطب العامل المقابلة لهذه القيم من التيار المسلط والتي تقاس بجهاز الاميتر. (٢٢)

من رسم العلاقة البيانية بين قيم جهد القطب العامل ولو غار يتم التيار الكاثودي في الدائرة الخارجية يؤدي عادة الى حصولنا على منحنى مشابه للجزء السفلي من المنحنى المبين في الشكل (٧-٢) الموصل بين النقاط المستحصلة عمليا، تكون هذه العلاقة علاقة لاخطية عندما تكون قيم التيار المسلط قليلة ولكنها تصبح خطية عندما تصبح قيم التيار المسلط عالية وتدعى هذه المنطقة الخطية بمنطقة تافل. (٢٢)



شكل (٢-٦) يمثل ربط الدائرة الكهربائية لرسم منحنى الاستقطاب. (٢٢)



شكل (٢-٧) يمثل منحنى الاستقطاب الكاثودي و الانودي لمعدن (M) متآكل في وسط حامضي.^(٢٧)

الطريقة العملية اعلاه تمكنا من رسم منحنى الاستقطاب المصعدي أي العلاقة البيانية بين جهد القطب العامل وكثافة التيار المصعدي أي العلاقة التي تمثل تحلل المعدن والفرق في هذه الحالة هو ان التيار المسلط يكون من نوع التيار المصعدي.

ان دقة قياس معدل التآكل بطريقة استكمال تافل تكون في الحالة المثالية في اغلب الاحيان مقارنة لطريقة فقدان الوزن التقليدية مع انها تفضل على الاخيرة من حيث انها تمكنا من قياس معدلات التآكل المنخفضة جدا، اما تحدييدات استخدام هذه الطريقة فهي انها لا تكون صحيحة الا عندما تتضمن عملية التآكل تفاعلا مهبطيا واحدا كذلك المدى الواسع من الجهد الذي يجب تسليطه للحصول على منطقة تافل.^(٢٢,٣٦)

٣-٥-٢ - طريقة الاستقطاب الخطي:- (Linear Polarization Method)

ان مساوى و تحدييدات طريقة استكمال منحنى تافل لقياس معدل التآكل يمكن التغلب عليها بدرجة كبيرة باستخدام طريقة الاستقطاب الخطي، تعتمد هذه الطريقة في قياس معدل التآكل على رسم العلاقة البيانية بين التيار (المصعدي والمهبطي) المسلط وجهد القطب العامل عند قيم تقع في مدى يتراوح بين (١٠ mv) اعلى من جهد التآكل و (١٠ mv) اقل من جهد التآكل والتي يمكن استحصالها بالطريقة العملية نفسها المبينة في الدائرة الكهربائية في الشكل (٢-٦).^(٢٣)

العلاقة بين التيار المسلط أي تيار الدائرة الخارجية وجهد القطب العامل في المدى المذكور اعلاه أي عند قيم اعلى و اقل بقليل فقط من جهد التآكل تكون عادة علاقة خطية في حين يمكن ملاحظة هذه العلاقة عندما تكون بين جهد القطب العامل في المدى نفسه و لو غار يتم التيار المسلط بانها علاقة لا خطية عند القيم الاعلى بقليل او الاقل بقليل من جهد التآكل.^(٢٣)

٤-٥-٢ - طرق فيزيائية اخرى:- (Other Physical Method)

هناك طرق فيزيائية عديدة يمكن استخدامها لقياس معدل التآكل مثل مقياس سمك المعدن بواسطة جهاز قياس السمك او طرق ميكروسكوبية واعتمادا على التغير في

الاشكال البلورية وحجم الحبيبات للمناطق المعرضة للتآكل وذلك باخذ عينات من المعدن المتآكل وفحصه بالمجهر. (٢٨)

٦-٢- مثبطات التآكل:- (Corrosion Inhibitors)

المثبط هو مادة كيميائية عندما تضاف بتركيز قليلة الى وسط معين فانها تعمل بفعالية عالية على تقليل او منع تفاعل المعدن مع ذلك الوسط (environment). (٣٧)

الاهمية الاساسية لمثبطات التآكل تكمن في حفظ المعدن ولكي يكون استعمال المثبطات مجدي ومؤثر يجب ان تكون ملائمة للوسط المعني و اقتصادية بالنسبة للعملية وتساهم باكبر قدر من التأثير المرغوب فيه. (٣٨)

مثبطات التآكل تناقش عادة من ثلاث نقاط هي:- (٣٨)

١- تأثير المثبط على عملية التآكل.

٢- التفاعل الحاصل الذي يغير قساوة (aggressive) الوسط.

٣- خواص المثبطات نفسها.

يجب ان نفهم بشكل واضح انه لا توجد مثبطات تآكل عالمية (universal) حيث انه كل المثبطات يجب ان تصنع بشكل يلائم مشكلة التآكل التي تحتاج الى حل بينما استعمال المثبطات لبعض انواع التآكل يمكن ان يشابه انواع اخرى وان هذا التشابه يجب ان يحمل على اساس الصدفة (coincidence) وحتى عند التعامل مع صنف واحد من التآكل ولكن هناك تغير في بعض العوامل المؤثرة على النظام مثل قيمة (pH) والنسبة المئوية لمحتوى الماء قد تحتاج الى مثبط جديد او الى طريقة جديدة لاستعمال المثبط القديم. (٣٩)

يمكن حساب النسبة المئوية لكفاءة المثبط (IE%) وكما يلي:- (٤٠)

١- عندما يقاس معدل التآكل بالاعتماد على طريقة الوزن المفقود فانه:-

$$IE\% = \frac{W_{un} - W_{in}}{W_{un}} * 100\% \quad \dots\dots\dots (٢-٨)$$

حيث:-

W_{un}, W_{in} :-الوزن المفقود بوجود وعدم وجود المثبط على التوالي.

٢- عندما يقاس معدل التآكل بالاعتماد على طريقة الاستقطاب فانه :-

$$IE\% = \frac{Ic(un) - Ic(in)}{Ic(un)} * 100\% \quad \dots\dots\dots(٢-٩)$$

حيث:-

$Ic(un), Ic(in)$:- كثافة تيار التآكل بوجود وعدم وجود المثبط على التوالي.

٣- عندما يقاس معدل التآكل بالاعتماد على طريقة تحرر غاز الهيدروجين فانه:-

$$IE\% = \frac{V^\circ - V}{V^\circ} * 100\% \quad \dots\dots\dots(٢-١٠)$$

حيث:-

V°, V :- هي حجم غاز الهيدروجين بوجود وعدم وجود المثبط على التوالي.

٢-٦-١ - تصنيف مثبطات التآكل:- (Classification of The Inhibitors)

توجد عدة تصنيفات للمثبطات وان استعمال هذه المثبطات يعتمد على طبيعة وسط التآكل ونوع التآكل والظروف المحيطة.^(٣٨)

على اية حال يمكن تصنيف مثبطات التآكل الى ما يلي:-

٢-٦-١-١ - المثبطات الانودية(السلبية):- (Anodic(Passivating) Inhibitors)

هذه الانواع من المثبطات تسبب انحرافا أنوديا (anodic shift) كبيرا في جهد التآكل يعمل على دفع السطح المعدني الى منطقة الخمولية (passivation) طبقا الى مخطط الاستقطاب ويوجد نوعان من هذه المثبطات: ايونات اوكسيديية مثل الكرومات(chromate)، نتريت(nitrite) والنترات(nitrate) وهذا النوع يمكن ان يجعل الفولاذ في منطقة الخمولية بغياب الاوكسجين والنوع الاخر ايونات غير اوكسيديية

مثل الفوسفات (phosphate) والتتكتستات (tungstate) والمولبدات (molybdate) وهي تتطلب وجود أوكسجين لكي تجعل الفولاذ يصل الى منطقة الخمولية.^(١٤)

اغلب هذه المثبطات تكون مؤثرة ومستخدمة بشكل واسع، المثبطات ذات اساس من الكرومات تكون اقل كلفة وتستخدم حديثا في تطبيقات واسعة مثل انظمة التبريد في محركات الاحتراق الداخلي، وحدات التجميد وابراج التبريد وغيرها من التطبيقات. عموما فان المثبطات السلبية يمكن ان تسبب تآكل تنقري او تعجل من التآكل عندما يكون تركيزها في الوسط اقل من الحد الادنى لها لهذا السبب فان تركيز المثبط يجب ان يقيم بشكل صحيح.^(٤١)

٢-٦-١-٢ - المثبطات الكاثودية:- (Cathodic Inhibitors)

هذه المثبطات تعمل على تقليل تفاعل الكاثود نفسه او تترسب بشكل اختياري على مساحة الكاثود وتعمل على زيادة ممانعة السطح وتحد من الانتشار على تلك المساحة. المثبطات الكاثودية يمكن ان توافر الحماية بثلاث اليات مختلفة هي:-

١- ابطاء تفاعل الكاثود (cathodic poisons)

٢- الترسب على الكاثود (cathodic precipitates)

٣- ازالة الاوكسجين (oxygen scavengers).

بعض المثبطات الكاثودية مثل مركبات الزرنيخ (arsenic) والانتيمون تعمل بجعل تحرر غاز الهيدروجين اكثر صعوبة. المثبطات الكاثودية الاخرى الايونية مثل الكالسيوم، الخارصين والمغنيسيوم ربما تترسب كأكاسيد وتشكل طبقة حامية للمعدن، قانصات الأوكسجين تعمل على اعاقه التآكل بواسطة منع عملية ازالة الاستقطاب الكاثودي (cathodic depolarization) التي يسببها الاوكسجين ومن الامثلة على هذا النوع من قانصات الأوكسجين هي كبريتيت الصوديوم (Na_2SO_3).^(٢٨,٢٩)

٢-٦-١-٣ - المثبطات العضوية:- (Organic Inhibitors)

في المثبطات العضوية فانه احيانا يمكن مشاهدة كلا التأثيرين (الكاثودي والانودي) ولكن عموما فان المثبطات العضوية تؤثر على سطح المعدن المعرض للتآكل عندما توجد بنسبة كافية.^(١٤) وبالاتتماد على جهد المعدن الناتج من التفاعل على السطح المعدني يمكن تصنيفها الى كاثودية و انودية من ملاحظة أي الجهودين سوف يتأثر نتيجة اضافة المثبطات.^(٣٨)

المتبذبات العضوية تستعمل بشكل واسع لحماية المعادن من التآكل في الاوساط الحامضية عن طريق تكوين طبقة ممتزة (adsorbed layer) على سطح المعدن وقد تكون هذه الطبقة أحادية (monolayer).^(٤٢)

المتبذبات العضوية تعتبر من مكونات الاغشية (film-former) حيث تعمل على حماية المعدن بواسطة تكوين غشاء كاره للماء (hydrophobic) على سطح المعدن وفعالية هذا الغشاء تعتمد على التركيب الكيميائي للمثبط و التركيب الجزئي والتوافق (affinity) مع السطح المعدني ،ولان تكوين هذا الغشاء عن طريق عملية الامتزاز (adsorption) فان درجة الحرارة والضغط تكون عوامل مهمة جدا في هذا النظام التآكلي.^(٤٣)

ان تأثير المثبط العضوي يعتمد على:-^(٤٤)

- ١- جهد المعدن.
- ٢- حجم الجزيء.
- ٣- التركيب الكيميائي لجزيئة المثبط.
- ٤- التركيب الكيميائي للمحلول.
- ٥- عدد الذرات او المجاميع في الجزيئة.

٤-١-٦-٢- المتبذبات المترسبة:- (Precipitation Inhibitors)

هذا النوع من المتبذبات هي عبارة عن مركبات تسبب ترسب طبقة على سطح المعدن وهذه الطبقة تعمل كغشاء حماية يحمي المعدن من الوسط الاكالي. الماء العسر (hard water) يحتوي نسبة عالية من ايون الكالسيوم وهو اقل تآكلية (corrosive) من الماء اليسر (soft water) بسبب ميل الاملاح الموجودة في الماء العسر الى الترسب على السطح المعدني وتكون غشاء حماية.

اكثر المتبذبات شيوعا من هذا الصنف هي السيلكات والفوسفات، على سبيل المثال فانه في انظمة المياه الحارة يستخدم سيلكات الصوديوم لحماية الفولاذ والنحاس والبراص.

على اية حال فان الحماية بهذا النوع من المتبذبات ليست دائما موثوقة وتعتمد بشدة على (pH) وتركيب الماء ودرجة الحرارة.^(٤٥)

٥-١-٦-٢- متبذبات الطور البخاري:- (Vapour Phase Inhibitors)

وهي مركبات تنتقل في الاوساط المغلقة (closed) بواسطة التطاير (volatilization) من مصدرها. على سبيل المثال في المراجل (boilers) فان مركبات ذات اساس متطاير مثل المورفولين (morpholine) او الهيدرازين (hydrazine) تنتقل مع البخار (steam) لتمنع التآكل الحاصل في انابيب التكثيف في فضاءات البخار المغلقة مثل حاويات الشحن حيث تستعمل مواد طيارة صلبة مثل املاح (dicyclohexylamine) واملاح (cyclohexylamine) واملاح (hexamethylene-amine).^(٤٣)

٢-٦-٢ - الية تثبيط التآكل:- (Corrosion Inhibition Mechanism)

لا توجد الية واحدة عامة يمكن ان تصف سلوك والية عمل المثبطات وذلك لان الية التثبيط تتغير مع عدة عوامل مثل تركيز المثبط، درجة (pH) المحلول، طبيعة ايونات المحلول، وجود ايونات او مواد دخيلة في المحلول، وامكانية حصول تفاعل لتكوين مثبط ثانوي وطبيعة المعدن.^(١٤)

عموما يوجد صنفان من المثبطات (ميزت على اساس حالة تثبيط التآكل)، الصنف الاول (الانودي) يعمل بواسطة اشتراك الالكترونات من جزيئات المثبط مع قطب الانود على سطح المعدن وبالتالي ينتهي التفاعل في هذه المنطقة، الصنف الثاني (الكاثودي) تعمل على تشكيل غشاء حماية بواسطة التحاق (attachment) الايونات الموجبة الشحنة من المثبط الى مساحة الكاثود من السطح المعدني عن طريق التجاذب الكهروستاتيكي (electrostatic attraction).^(٣٨)

المثبط ذات الشحنة الموجبة عندما يوضع في المحلول فإنه يمتز (adsorbed) على المساحة الكاثودية من المعدن ويشكل غشاء حماية ونجد ان جهد الكاثود يرتفع مع اضافة المثبط والتغير في جهد الانود يكون مهمل (negligible).^(٤٦)

٢-٦-٣ - امتزاز المثبط:- (The Inhibitor Adsorption)

ان الية منع تفاعل التآكل بواسطة الجزيئات العضوية تتضمن تكوين طبقة معقدة (complex layer) وهي عبارة عن طبقة معدنية/عضوية (organic-metallic)

فعلى سبيل المثال فان المثبط الذي يحتوي جزيئات عضوية عندما يذوب في حامض الهيدروكلوريك فانه يتداخل بشكل معقد مع سطح الفولاذ ويكون طبقة عبارة عن مزيج من المعدن مع المركب الكيميائي (chemical-metal layer) وهذه الطبقة توفر الحماية الفيزيائية والكيميائية للمعدن.^(٤٦)

خواص التثبيت لبعض المركبات الكيميائية تحدد بواسطة الكثافة الالكترونية (electronic density) على الذرات المتكونة في مركز التفاعل الرئيسي، مع زيادة كثافة الالكترونات في مركز التفاعل فان الترابط الكيميائي بين المثبط والمعدن يزداد قوة (strengthened).^(٣٧)

كفاءة المثبط تتناسب بشكل مباشر مع الكمية الممتازة وكذلك مع النسبة المئوية للمساحة المغطاة (coverage area).^(٤٦)

على أي حال فان اسلوب الامتزاز (mode of adsorption) يعتمد على عدة عوامل هي:-^(٤٧)

- ١- البنية الكيميائية (chemical structure) لجزيئات المثبط.
- ٢- التكوين الكيميائي (chemical composition) للمحلول.
- ٣- طبيعة سطح المعدن.
- ٤- الجهد الكهروكيميائي على السطح الفاصل (interface) بين المعدن والمحلول.

٤-٦-٢- العوامل المؤثرة في المثبطات:- (Effected Factors on Inhibitors)

كفاءة المثبطات تعتمد على عدة عوامل معتمدة على نوعية المثبطات وميكانيكية عملها. ان سطح المعدن، نعومته وخشونته، والتركييب الكيميائي للمعدن وشكل المعدن لها تأثير على كفاءة عمل المثبط فضلا عن العاملين الأساسيين نوعية المثبط والمحيط. ان السطوح الخشنة تتعرض للتآكل الموضعي على اختلاف انواعه بنسب اكبر من السطوح الملساء كما وتتعرض السطوح ذات الاجهادات غير المتساوية الى التآكل أسرع من السطوح متساوية الاجهادات لذلك فكفاءة المثبط في السطوح الخشنة غير الصقيلة تكون اقل.^(٤٨) وفيما يلي اهم العوامل المؤثرة في كفاءة عمل المثبطات :-

١-٤-٦-٢- درجة الحرارة:- (Temperature)

ان تاثير درجة الحرارة على الية التثبيط وبالتالي في كفاءة عمل المثبط هي غاية في التعقيد وعموما فان التغيرات التالية يمكن ان تحدث :- (٣٧)

- ١- معدل تآكل المعدن في الوسط الذي لا يحتوي مثبطا (uninhibited) يزداد بشكل متجانس مع زيادة درجة الحرارة.
- ٢- تغطية السطح المعدني بواسطة المثبط الممتز تتغير مع درجة الحرارة وعادة تتناقص مع زيادة درجة الحرارة .
- ٣- المساحة المتأثرة من السطح المعدني تتغير مع زيادة درجة الحرارة بسبب التحفير السريع (rapid etching).
- ٤- بعض جزيئات المثبط تعيد تكوين (reforming) او تعيد ترتيب (rearrange) نفسها.

معدل تغطية المثبط للسطح المعدني عند تركيز معين عادة يتناقص مع ارتفاع درجة الحرارة وتوجد نظرية لامتزاز المثبط تفترض بشكل اساسي ان كل ذوبان المعدن يحدث على جزء من السطح الخالي من التغطية او من الجزيئات الممتزة وهذه الحقيقة غير ضرورية لان قياس معدل التآكل الكلي يكون بشكل مناسب اكثر اذا تم جمع المعدلين وكما يلي:- (٤٩)

$$\frac{-dF}{dt} = K_1(1-\theta) + K_2\theta \quad \dots\dots\dots(٢-١١)$$

حيث :-

$\frac{-dF}{dt}$:- معدل تآكل الحديد مع مرور الزمن.

θ :- معامل تغطية السطح بواسطة المثبط او الممتز.

K_1 :- ثابت معدل التفاعل غير المثبط.

K_2 :- ثابت معدل التفاعل للسطح المغطى بشكل كامل.

في بعض الانظمة فان (K_2) تكون صغيرة جدا بحيث تجعل المقدار ($K_2\theta$) صغير جدا بحيث يمكن اهماله ولكنه لا يساوي صفر، يمكن بسهولة ملاحظة انه عندما تصبح (θ) كبيرة ($0.99 < \theta$) فان زيادة صغيرة جدا في قيمة (θ) تسبب تناقضا واضحا للمقدار ($1-\theta$) وعليه فان النسبة الكبيرة للمقدار (K_1/K_2) تجعل المقدار ($K_2\theta$) مهمل عند التغطيات العالية.

يمكن افتراض في بعض الانظمة المثبطة ان معدل التآكل عند التغطيات العالية لا يقل مع زيادة الامتزاز أي ان المقدار ($K_2\theta$) في بعض الحالات يجعل المقدار ($K_1(1-\theta)$) مهمل وصغير والية التآكل من الممكن ان تتضمن تفاعل مباشر للعينة، لكل هذه الاسباب يجب

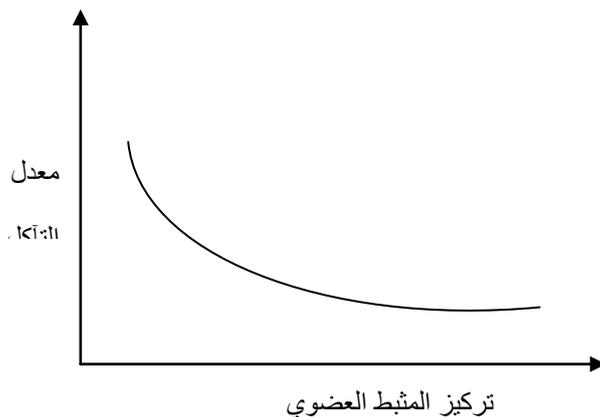
توقع ان طاقة التنشيط (activation energy) وبالاتماد على الثابت (K_2) أي ($K_2=A$)
 $\exp(-E_a/RT)$ تختلف بشكل كبير عن طاقة التنشيط المعتمدة على الثابت (K_1) وعليه فان
طاقة التنشيط للتفاعل بوجود المثبط عند تغطيات عالية قد تكون اصغر او اكبر من طاقة
التنشيط للتفاعل بعدم وجود المثبط.^(٤٦)

اذا اصبحت طاقة التنشيط للتفاعل بوجود المثبط اقل من طاقة التنشيط للتفاعل بعدم
وجود المثبط فان هذا النوع من سلوك المثبط يعني زيادة كفاءة وفعالية التثبيط مع زيادة
درجة الحرارة والسبب هو ارتفاع درجة الحرارة يسبب زيادة في المساحة السطحية
المعدنية المغطاة بواسطة جزيئات المثبط.^(٤٦)

٢-٤-٦-٢ - تركيز المثبط: - (Inhibitor Concentration)

لعل الباحث في موضوع تثبيط التآكل يجد ان هناك علاقة مميزة بين تركيز المثبط
والفقدان بالوزن الحاصل في العينة المعدنية حيث انه عندما يزداد تركيز المثبط فان فقدان
الوزن يتناقص ويميل الى ان يكون منخفض وذات قيمة تقريبا ثابتة واعتمادا على خواص
المثبط. وفي بعض الحالات النادرة نلاحظ ان معدل التآكل وحالة التآكل تصبح اكثر سرعة
من التآكل في نفس الوسط ولكن بدون وجود المثبط وبعبارة اخرى فان التركيز العالي لعدة
مواد عضوية يمكن ان يوصل التآكل الى اقل درجاته واحيانا اخرى يعمل على تسريع
عملية التآكل على سبيل المثال فان مادة (thiodiglycol) تكون فعالة جدا في حماية الفولاذ
في حامض (HCl) من التآكل وبتركيز اعلى من (٢٠ mM/L)، بينما في تركيز اعلى
من (١٥٠ mM/L) فان هذه المادة في الواقع تعجل من تآكل الفولاذ في هذا الوسط.^(٥٠)

والشكل (٢-٨) يبين العلاقة بين معدل التآكل وتركيز المثبط العضوي حيث يلاحظ
انخفاض معدل التآكل بزيادة كمية المثبط العضوي وصولا الى تركيز يغطي به كل السطح
عند ذلك يثبت معدل التآكل ولا ينخفض بزيادة تركيز المثبط.^(٢٨)



شكل (٢-٨) يبين العلاقة بين معدل التآكل وكمية المثبط العضوي. (٢٨)

٣-٤-٦-٢- حركة الوسط:- (Environmental Movement)

بصورة عامة يزداد معدل التآكل وتقل كفاءة المثبط مع زيادة حركة او سرعة الوسط المحيط الاكال وبالنسبة للمثبطات التي تعمل بالية الامتزاز قد وجد ان احسن كفاءة لعمل المثبطات تتحقق عندما تكون سرعة الدوران بحدود (٦٠٠ rpm) في مضخات الدفع لحمض الكبريتيك. (٢٨)

٤-٤-٦-٢- تأثير الاوكسجين:- (Effect of Oxygen)

الأوكسجين يعد فعالا جدا في ازالة الاستقطاب (depolarization) الكاثودي ولذلك فان زيادة تركيز الاوكسجين يؤدي الى زيادة معدل تآكل المعادن وخاصة الحديد وهذه الحالة يمكن ملاحظتها في اغلب حالات التآكل. على اية حال فان التراكيز العالية للاوكسجين يمكن ان تسبب الخمولية في التفاعل الانودي في عملية التآكل للمعادن التي يمكن ان تخمل وبضمنها الحديد وهذه الحالة يمكن ملاحظتها عندما لا توجد ايونات فعالة (مثل ايونات Cl^-) في المحلول لانها تمنع حالة الخمول (passive) للحديد. (٥١)

٥-٥-٦-٢- علاقات الامتزاز:- (Adsorption Isotherm)

الطريقة الاعتيادية لمعرفة الية الامتزاز هي من خلال علاقة الامتزاز، هناك عدة عوامل مهمة يجب اخذها بنظر الاعتبار عند دراسة علاقات الامتزاز وهي:- (٥٢،٥٣)

- ١- طبيعة التداخل (interaction) بين المادة الممتزة (adsorbate) وهي المثبط وبين السطح الماز (adsorbent) وهو سطح المعدن.
- ٢- معدل الامتزاز.
- ٣- شكل الامتزاز الحاصل على السطح.
- ٤- مدى الامتزاز (تكون طبقة واحدة او ثنائية او متعددة).
- ٥- تداخل جزيئات المثبط على السطح الفاصل.
- ٦- اتجاه (orientation) الجزيئات الممتزة على السطح الفاصل.
- ٧- تأثير العوامل المحيطة مثل درجة الحرارة وتركيب المحلول والحامضية (pH) ان تفسير الامتزاز الحاصل على السطح المعدني بواسطة المثبطات العضوية يمكن ان يتفق مع واحدة من علاقات الامتزاز التالية:-

١-٥-٦-٢ - علاقة لانكميز:- (The Langmuir Isotherm)

ان نموذج (model) لانكميز للامتزاز يضع او يفترض ان اماكن الامتزاز منتظمة (uniform) وعليه فان عدة حالات من الامتزاز القوي لا تتطابق مع هذا النموذج. (٥٤)

رياضيا يمكن التعبير عنه كالآتي:-

$$\frac{\theta}{1-\theta} = AC \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots(٢-١٢)$$

$$\text{or:-} \quad \text{Log}\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \text{Log}A + \text{Log}C + \frac{Q}{2.303RT} \quad \dots\dots\dots(٢-١٣)$$

حيث:-

C:- تركيز المثبط.

θ :- معامل تغطية السطح (درجة التثبيط او النسبة المئوية للحماية).

Q:- حرارة الامتزاز (Kcal/mole).

A:- ثابت خاص بكل نظام.

هذا النموذج او الموديل عادة يرسم بدلالة $\left(\text{Log}\frac{\theta}{1-\theta}\right)$ مقابل $(\text{Log}C)$. (٥٥)

إن الربط بين معامل التغطية (θ) وتركيز المثبط في الالكتروليت (C) يمكن الحصول عليه بواسطة نموذج لانكميز للامتزاز بواسطة التعبير الرياضي التالي:-

$$\theta = \frac{KC}{1+KC} \quad \dots\dots\dots(٢-١٤)$$

$$\text{or:-} \quad \frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad \dots\dots\dots(٢-١٥)$$

حيث:-

K:- ثابت الامتزاز ووحداته (M^{-1}) ويشير الى درجة الامتزاز حيث ان القيمة العالية للمقدار (K) تشير الى ان امتزاز المثبط على السطح المعدني يكون قوي ويشكل عالي. (°°)

٢-٦-٥-٢ - علاقة فرويندليش:- (The Freundlich Isotherm)

هذه العلاقة يعبر عنها كالاتي:-

$$\theta = KC^n \quad \text{.....(٢-١٦)}$$

حيث ان:-

K,n :- ثوابت لكل نظام معين ودرجة حرارة معينة

والمعادلة اعلاه يمكن كتابتها كما يلي:-

$$\text{Log}\theta = \text{Log}K + n\text{Log}C \quad \text{.....(٢-١٧)}$$

وهذه العلاقة عادة ترسم بدلالة ($\text{Log}\theta$) مقابل ($\text{Log}C$) . (°٦)

٢-٦-٥-٣ - علاقة تيمكين:- (The Temkin Isotherm)

وهذه العلاقة يعبر عنها رياضيا كالاتي :-

$$\theta = \frac{RT}{Q^\circ\alpha} \ln(A^\circ C) \quad \text{.....(٢-١٨)}$$

$$\text{Where} \quad Q^\circ = \frac{Q}{1-\theta} \quad \text{.....(٢-١٩)}$$

حيث:-

A°, α :- ثوابت تعتمد على نوع النظام ودرجة الحرارة.

Q:- حرارة الامتزاز (Kcal/mole).

وهذا الموديل عادة يرسم بدلالة (θ) مقابل التركيز (C). (°°)

٤-٥-٦-٢ - علاقة فريمينكن :- (The Frumkin Isotherm)

يمكن اعتبار هذه النظرية مرحلة انتقالية لحالة خاصة لعلاقة لانكمير و علاقة تيمكن ويمكن التعبير عنها رياضيا كما يلي:-

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(f\theta) = KC \quad \dots\dots\dots(٢-٢٠)$$

حيث:-

K :- ثابت التوازن لتفاعل الامتزاز.

f :- معامل الاتصال ويتغير مع الثابت (K).

يمكن اعتبار علاقة فريمينكن للامتزاز قاعدة عامة لكلا نظريتي تيمكن و لانكمير وفي حالات خاصة، مبدئيا اذا كان (f=٠) فان المعادلة (٢-٢٠) تصبح مشابهة لمعادلة لانكمير (٢-١٢) اما اذا كان (f > ٠) فان المحصلة هي معادلة تيمكن (٢-١٩) .
لو اخذنا المعادلة اعلاه بدلالة اللوغاريتم فانها تصبح:-

$$\text{Log} \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{f\theta}{2.303} = \text{Log}K + \text{Log}C \quad \dots\dots\dots(٢-٢١)$$

إذا كانت قيمة (٠.٨ < θ < ٠.٢) فان المقدار (Log $\frac{\theta}{1-\theta}$) يمكن إهماله، بالنسبة للتغطيات السطحية المعتدلة (intermediate) فان تغير (θ) مع (Log C) يكون بشكل خطي. (٥٧)
ان اعاقا التآكل بواسطة الامتزاز ربما يخضع لبعض علاقات الامتزاز ولكن الالية التامة لامتزاز جزيئات المثبط او الايونات غير واضحة بشكل كامل.

٦-٦-٢ - سلوك المعادن تحت تأثير المثبط :- (Behavior of Metals Under Inhibitor Action)

في الفقرات التالية سوف يتم مناقشة الية تأثير الايونات المثبطة على معادن الحديد، الالمنيوم، والنحاس كون هذه المعادن هي المستخدمة في البحث الحالي .

١-٦-٦-٢ - الحديد :- (Iron)

تآكل الحديد(او الفولاذ) يمكن ان يثبط بواسطة ايونات المواد المثبطة في اغلب الحوامض الضعيفة وتحت ظروف مناسبة والايونات الاخرى وبشكل خاص الحوامض القوية تميل الى منع تاثير التثبيط وتعمل على تحطيم غشاء الحماية الاوكسيدي (oxide film) وكمثال على النوع الاخير من الايونات مثل الهاليدات (halides)، الكبريتات (sulfate) والنترات (nitrate). ان الموازنة بين التثبيط والخواص التآكلية لايونات معينة يعتمد على العوامل الرئيسية التالية:-

*التركيز (Concentration):-

تثبيط تآكل الحديد في الماء المقطر يحدث فقط عندما يتجاوز تركيز الايونات لقيمة حرجة، عندما يكون تركيز الايونات أقل من القيمة الحرجة فانها تؤثر بشكل سلبي وتعمل على تحطيم الغشاء الاوكسيدي.

من الايونات التي تعمل على تقليل كفاءة المثبط ايونات النتريت، الكرومات، بنزوات، كاربونات، كلورات، نترات،.....الخ.^(٥٨)

*قيمة الاس الهيدروجيني (pH):-

ان ايونات التثبيط تكون مؤثرة في منع تآكل الحديد فقط عندما يكون قيمة (pH) اكثر قاعدية من القيمة الحرجة وهذه القيمة الحرجة تعتمد على نوع الايونات^(٥٨).

*تركيز الأوكسجين الذائب (Dissolved Oxygen Concentration):-

اعاقه تآكل الحديد بواسطة المثبطات يتطلب درجة قليلة حرجة من الاوكسجين في المحلول وهذه الكمية موجودة بشكل طبيعي في المحلول المشبع بالهواء (air-saturated)^(٥٩).

*تركيز الايونات المسببة للتآكل (Aggressive Anion Concentration):-

عند وجود الايونات المسببة للتآكل (aggressive) في المحلول فان التركيز الحرج لايونات التثبيط اللازمة لحماية الحديد يزداد، يوجد علاقة رياضية تحكم العلاقة بين اقصى تركيز للايونات المسببة للتآكل (C_{agg}) وتركيز الايونات المثبطة (C_{inh}) التي من الممكن ان توفر حماية كاملة والعلاقة هي :-^(٥٩)

$$\text{Log } C_{inh} = n \text{ Log } C_{agg} + K \quad \dots\dots(٢-٢٢)$$

حيث:-

K :- ثابت يعتمد على طبيعة الايونات المثبطة والايونات المسببة للتآكل .

n :- اس وهو تقريبا النسبة بين تكافؤ ايونات المثبط الى تكافؤ الايونات المسببة للتآكل.

*طبيعة سطح المعدن (Natural of The metal Surface):-

التركيز الحرج للايونات اللازمة لتثبيط تآكل الحديد يزداد مع زيادة خشونة(roughness) السطح.

*درجة الحرارة(Temperature):-

عموما فان التركيز الحرج للايونات اللازمة لتثبيط تآكل الفولاذ يزداد مع زيادة درجة الحرارة.^(٥٩)

٢-٦-٦-٢ - الالمنيوم:- (Aluminum)

عندما يغمر الالمنيوم في الماء فانه يتكون غشاء اوكسيدي من اوكسيد الالمنيوم الطور كاما(γ -alumina) بسمك اولي (بمعدل اسرع من الهواء)، الطبقة الخارجية تتكون من بلورات اوكسيد الالمنيوم المائي وأخيرا يتوقف التفاعل. في المحاليل المشبعة بالهواء المتعادلة تقريبا(near-neutral) فان تآكل الالمنيوم عموما يمكن ان يثبط بواسطة الايونات التي تثبط تآكل الحديد(مثل الكرومات، بنزوات، فوسفات واستات).^(٤٣)

التثبيط يحدث كذلك في المحاليل الحاوية ايونات كبريتات او نترات، الايونات التي تكون عدائية تجاه الحديد فهي كذلك بالنسبة للالمنيوم والتي تتضمن الهاليدات(I^- , Br^- , Cl^- , F^-) التي تسبب تآكلا تقريبا(pitting corrosion) والايونات تكون ذائبا(soluble) معقدا مع الالمنيوم مثل(citrate and tartrate) والتي تسبب تآكل عام.

في المحاليل المتعادلة تقريبا والمحاليل الخالية من الهواء(deaerated) فان الغشاء الاوكسيدي المتكون على سطح الالمنيوم يكون مستقرا(stable) وحاميا(protect) في الماء المقطر ومحاليل الكلوريدات فضلا عن محاليل التثبيط.^(٤٣)

اعاقة تآكل الالمنيوم بواسطة المثبطات يختلف عن اعاقة تآكل الحديد بوجود أوكسجين ذائب في المحلول فمن غير الضروري ان يكون الغشاء الاوكسيدي مستقر. في اعاقة التآكل بواسطة الكرومات فان التداخل مع الغشاء الاوكسيدي على الالمنيوم يكون في المحصلة طبقة خارجية للغشاء تكون اكثر حماية بسبب المقاومة الالكترونية العالية وانخفاض معدل الذوبان، كذلك فان ايونات الكرومات تمنع اختراق (penetration) ايونات الكلوريدات للغشاء الاوكسيدي للالمنيوم. (٤٣،٦٠)

٢-٦-٦-٣ - النحاس:- (Copper)

هنالك دراسات قليلة جدا اجريت لدراسة الية التثبيط بواسطة المثبطات لتآكل النحاس في المحاليل المتعادلة (neutral). التثبيط يحدث في المحاليل الحاوية على ايونات الكرومات او البنزوات او النترات. ايونات الكلوريد والكبريتيد تكون ايونات عدائية بالنسبة للنحاس، ايونات الكلور تساعد على تكوين اوكسيد النحاسيك (cuprous) كغشاء على سطح النحاس ونتيجة تكون هذا الاوكسيد فانه تتكون فجوات (vacancies) وهذه الفجوات تسمح بانتشار اسهل لايونات النحاسيك خلال الغشاء وهذا بدوره يساعد او يؤدي الى زيادة معدل التآكل. (١٤)

تآكل النحاس يمكن ان يثبط بشكل فعال في المحاليل المتعادلة بواسطة المركبات العضوية ذات الوزن الجزيئي الواطئ مثل البنزوترايزول (benzotriazole) و (-٢ mercaptobenzothiazole). ان وجود البنزوترايزول بشكل خاص يؤثر في منع وتعتيم (tarnishing) وذوبان النحاس في محلول الكلوريد وفي وجود البنزوترايزول فان ذوبان الانود، نمو الغشاء الاوكسيدي وتفاعل اختزال الاوكسجين الذائب جميعها تثبط وهذا يشير الى امتزاز قوي للمثبط على سطح اوكسيد النحاسيك. (١٤)

٢-٦-٧ - اختيار نظام المثبط:- (Selection of Inhibitor System)

الاختيار المناسب للمثبطات يجب ان يبنى على اساس التناسب بين الخواص الكيميائية للمثبط مع ظروف التآكل وبواسطة الخواص الفيزيائية المناسبة لظروف التطبيق. طريقة التطبيق وخواص النظام يجب ان تؤخذ بنظر الاعتبار عند اختيار الخواص الفيزيائية للمثبط. اختيار المثبط يبدأ من اختيار الخواص الفيزيائية:-

- هل يجب ان يكون المثبط سائل او صلب؟
 - هل درجة الانصهار و الانجماد مهمة؟
 - هل يتحلل (degradation) المثبط مع مرور الزمن ودرجة الحرارة؟
 - هل يتلائم مع الاضافات الاخرى الموجودة في النظام؟
 - ماهي خواص ذوبانية المثبط؟
- هذه الأسئلة شاملة لكنها مهمة للغاية وذلك بسبب معرفتها يمكن تحديد المجال الممكن استخدام المثبط فيه.^(٦١)

المتغيرات التي يجب ان تؤخذ بنظر الاعتبار عند تقييم مثبط معين هي درجة الحرارة، الضغط، والسرعة بالاضافة الى خواص المعدن والتآكلية الكيميائية للمحيط.

ان التطبيق العملي لتثبيط التآكل يتطلب ان يمتاز المثبط بسهولة الوصول الى سطح المعدن وعليه فان السطوح يجب ان تكون نظيفة وغير مغطاة بالزيوت او الشحوم او نواتج التآكل او القشرة الصلدة المتكونة بفعل الماء اضافة الى ذلك فان العناية بنظافة السطح تصل الى تجنب وجود الجسيمات الصلبة المترسبة، هذه الظروف يمكن ان تدرك ولكن بصعوبة بالغة كذلك من الضروري ان يصل المثبط الى كل اجزاء السطح ويغطيها مثل النهايات المسدودة (dead end) والجيوب (pockets) ومناطق الفجوات (crevice) التي يجب ان يصلها السائل الذي يحتوي المثبط لذلك فانه في بعض الانظمة يصار الى تحريك السائل في ذلك النظام لتسهيل وصوله الى المناطق المذكورة.

المثبطات يجب ان يتم اختيارها بعد ان تؤخذ بالاعتبارات حسابات طبيعة مجموعة او مزيج المعادن الموجودة والطبيعة التآكلية للوسط وظروف العملية التي تتضمن الجريان (flow) ودرجة الحرارة وانتقال الحرارة.^(٣٢)

كذلك فان خاصية السمية (toxicity) يجب ان تؤخذ بنظر الاعتبار عند اختيار مثبط معين حيث ان معظم المثبطات تكون سامة ولذلك لا يمكن استخدامها في الاوساط والأماكن التي تكون بتماس مباشر مع المواد الغذائية مثلا املاح الزرنيخ تعتبر مثبطات جيدة للاحماض القوية ولكنها لاتستعمل لسميتها.

من الاعتبارات الاخرى هي الكلفة والتوافر حيث ان الكلفة القليلة يمكن تحقيقها عند استعمال مثبطات منخفضة الثمن اما توفر المثبطات سوف يحدد امكانية استخدامها في الانظمة الصناعية حيث انه اذا كان المثبط غير متوافر محليا فهذا يعني انه سيكون غالي الثمن.^(٦١)

٢-٧ - الدراسات والبحوث السابقة:- (Literature Survey)

ظهرت في السنوات الاخيرة عدد من البحوث والدراسات في موضوع استخدام المركبات الكيميائية وخاصة العضوية الطبيعية منها وغير الطبيعية في عملية التثبيط وفيما يلي نبذة مختصرة عن بعض هذه البحوث والدراسات:-

في عام (١٩٨١) قام الباحثان (Kumkum Srivastava & Ponom) بدراسة تأثير اضافة خليط من بذور الكاستور (castor seed) مع الفلفل الاسود (black pepper) في تثبيط تآكل الفولاذ المطاوع في محلول حامض الكبريتيك وقد تم دراسة كفاءة التثبيط لهذه المركبات الطبيعية تحت تأثير ظروف مختلفة لهذه العملية مثل تركيز الحامض وفترة التعرض للمحلول ودرجة حرارة الاختبار، ان الخليط المذكور اعطى كفاءات مختلفة باختلاف الظروف المذكورة اعلاه.

لقد بينت الدراسة ان تأثير الخليط على المحلول الحامضي يخضع لمعادلة ارينيس (Arrhenius) وقد بينت النتائج ان خليط المثبطات المضاف هو ذات تاثير مزدوج في منحنيات الاستقطاب وكذلك اظهرت النتائج زيادة كفاءة المثبط بزيادة تركيزه.

في عام (١٩٨٣) عمد الباحث (Pillai K.Chandraskhara)^(٦٣) الى عملية تثبيط تآكل الحديد الحاوي على (C ٠.١٣%) في محلول (١M, ٣M) من حامض الهيدروكلوريك بواسطة مادة الثيوريا (thiourea) ومشتقاتها حيث وجد ان كفاءة التثبيط التي حسبت بواسطة طريقة الاستقطاب (polarization) تصل الى اقصى قيمة بالنسبة للثيوريا والاثلين ثيوريا (ethylene thiourea) والتترامثل ثيوريا (tetramethyl thiourea) بينما تزداد الكفاءة بشكل مستمر مع زيادة تركيز المثبط في محلول (١M) و(٣M) من حامض الهيدروكلوريك، التترامثل ثيوريا اعطت كفاءة اعلى من الثيوريا والاثلين ثيوريا عند اعلى تركيز.

وفي العام (١٩٨٤) الباحثون (R.M.Saleh, A.A.Ismail & A.A.El-) قاموا بدراسة تأثير اضافة مواد عضوية طبيعية مستخلصة من نباتات مختلفة وعلى شكل مستحلبات مائية على اعاقلة تآكل الفولاذ المطاوع، الالمنيوم، الخارصين والنحاس في محاليل حامض الهيدروكلوريك والكبريتيك وقد وجدوا ان

المستحلبات المائية المستعملة تعمل على تأخير واعاقة ذوبان المعدن في المحلول واعتمادا على نوع المعدن المستعمل، تركيز المادة المضافة، نوع المادة المضافة، تركيز الحامض ودرجة حرارة المحلول.

تم حساب كفاءة التثبيط بواسطة طريقة فقدان الوزن (weight loss) وقد تبين ان عملية اعاقة التآكل تتم بواسطة عملية امتزاز المادة المضافة على سطح المعدن وقد وجدوا ان كفاءة التثبيط لاغلب المواد بحدود (>70%) بالنسبة للفولاذ في محلول (5%) من الهيدروكلوريك عند درجة حرارة (250) وفي محلول (10%) من نفس الحامض عند درجة حرارة (400- 250)، وبالنسبة للأللمنيوم فان كفاءة المثبط كانت بحدود (80%) في محلول (5%) حامض الهيدروكلوريك بينما كانت كفاءة التثبيط اقل في حماية الخارصين والنحاس في محلول حامض الهيدروكلوريك، وبمقارنة النتائج في محلول (10%) من حامض الكبريتيك وعند درجة حرارة (600) مع حامض الهيدروكلوريك فان اغلب المضافات اعطت كفاءة اقل في محلول حامض الكبريتيك في حالة الفولاذ والألمنيوم فيما اعطت اغلب المضافات حماية اعلى للنحاس في حامض الكبريتيك ونتائج لايعول عليها بالنسبة للخارصين.

في عام (1987) قام الباحث (Nidhal Shaker)⁽⁴⁸⁾ بدراسة تأثير اضافة مادة الهيكسامثيلين تترامين (Hexamethylene tetra mine) كمثبط لتآكل الفولاذ الكربوني في محاليل حامض (HCl) حيث تصنف هذه المثبطات ضمن المثبطات التي تعمل بالامتزاز على سطح المعدن وذلك بحجب الاخير عن الوسط التآكلي وقد تم استخدام طرق فقدان الوزن والاستقطاب الكهربائي في البحث وتم ادخال عدد من المتغيرات في الدراسة مثل درجة الحرارة وتركيز المثبط وبيان تاثيرها على كفاءة التثبيط وقد بينت الدراسة ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى تسريع عملية التآكل وفي تركيز الحامض (1M, 2M) كما ان زيادة تركيز المثبط تعمل على زيادة كفاءة التثبيط ويعود ذلك الى زيادة تغطية المثبط لسطح المعدن، اما التراكيز القليلة منه فتعمل على زيادة معدل التآكل.

وفي عام (1992) عملا الباحثان (Alya, Abo-Khair and Al-Qasimi)⁽⁶⁰⁾ على حساب كفاءة مادة (2,3,5-triphenyl tetrazolium chloride) كمثبط لعملية التآكل في تآكل الفولاذ المنخفض الكربون في المحلول الحامضي وقد تم استخدام حامض الكبريتيك وبتركيز (5N) في دراسة تأثير مادة (T.T.C) وبدرجات حرارية مختلفة وبتراكيز مختلفة من المثبط وقد خلصت الدراسة الى ان مادة (T.T.C) ذات تأثير بالغ وكبير في عملية التثبيط وحماية المعدن وقد بلغت كفاءة الحماية الى اعلى من (97%). ان المثبط قد

عمل على ازالة جهد التآكل بالاتجاه الانودي واستقطاب كلا نصف التفاعل(الكاثود و الانود) وكذلك عمل المثبط على تغيير طاقة التنشيط(activation energy) لعملية التآكل.

في عام (٢٠٠٢) عمد الباحثون (Tune Tuken , Birgul Yazici & Mehmet Erbil)^(٦٦) عمدوا الى استخدام مادة(nicotinamide) كمثبط لتآكل الحديد حيث اجريت الاختبارات في محاليل مائية لكل من(NaCl) و(Na₂SO₄) ولقيم مختلفة من(pH) حيث تم استخدام قياس المقاومة الكهربائية ومنحنيات الاستقطاب لايجاد البيانات التجريبية، ان هذه المادة المضافة سلكت سلوك المثبطات الكاثودية في المحلول الحامضي (NaCl) و(pH=٣) ولها تأثير ضعيف في تثبيط التآكل في المحلول الحامضي (Na₂SO₄) و(pH=٣) كذلك تم قياس مقاومة انتقال الشحنات(R_t) وقد بينت التجارب ان مادة(ND) لها القابلية على الامتزاز على السطح في كلا التفاعلين الكاثودي والانودي .

في عام (٢٠٠٣) اجرى الباحث(Issam Kamil Salih)^(٨) بحثا تضمن دراسة تأثير البنزوتريازول (benzotriazole) على تآكل الفولاذ المطاوع في محلول حامض الكبريتيك ذو تركيز (١M) وقد تم اجراء تجارب الاستقطاب باستخدام محلول حامضي ساكن وخالي من الهواء في اربع درجات حرارية ما بين(٣٢٣K-٢٩٣K) بعدم وجود المثبط وتجارب اخرى باضافة(٠.٢, ١, ٢, ٤ mM) من المثبط. اظهرت النتائج ان البنزوتريازول فعال جدا كمثبط لتآكل الفولاذ المطاوع في محلول حامض الكبريتيك وكانت الكفاءة تزداد بزيادة تركيز المثبط وتقل بزيادة درجة الحرارة كما اظهرت النتائج تأثير المثبط على ازالة جهد التآكل بالاتجاه الموجب مما يدل على انه مثبط مزدوج التأثير وان غالب تأثيره يكون على التفاعل الانودي وقد خلصت النتائج الى ان الية تفاعل تحرر الهيدروجين لم تتاثر باضافة المثبط بينما ادت اضافته الى تغيير واضح في الية تفاعل تذويب الفولاذ، تم الحصول على علاقة خطية جلية لمخططات ارينيس (Arrhenius plots) بوجود وعدم وجود المثبط وظهر ان طاقة التنشيط تزداد تدريجيا بزيادة تركيز المثبط .

في عام (٢٠٠٣) قام الباحث(V.Venkatesha)^(١٣) بدراسة تأثير اضافة بعض المركبات العضوية على اعاققة التآكل لمعدن الخارصين في محلول حامض الهيدروكلوريك(HCl) حيث اجريت الدراسة باستخدام الطرق الكيميائية والكهروكيميائية وقد اعطت النتائج كفاءة تثبيط مقدارها (٩٥.٥٦%) عند تركيز من المثبط مقداره(٠.٠١ M) في محلول(٠.٠٥ M) من حامض الهيدروكلوريك وقد تم دراسة تأثير درجة الحرارة على تآكل الخارصين بواسطة طريقة فقدان الوزن وقد بينت النتائج زيادة كفاءة التثبيط بزيادة درجة الحرارة كما تم دراسة تأثير طاقة التنشيط بوجود وعدم وجود المثبط حيث

اظهرت النتائج انخفاض طاقة التنشيط بوجود المثبط مما يدل على الترابط القوي بين سطح المعدن والمثبط كما تم دراسة طوبوغرافية السطح باستخدام (Scanning Electron Microscopy) كما تم دراسة سلوك الامتزاز للمادة المثبطة على سطح المعدن وقد تبين ان سلوك المثبط يخضع لعلاقة تيمكن (Temkin isotherm) للامتزاز كما بينت التجارب ان المثبط يؤدي الى زيادة ميل تافل الكاثودي مما يعني انها تسيطر على التفاعلات الكاثودية.

في عام (٢٠٠٤) الباحث (Y.Yee)^(٦٧) قام بدراسة تأثير التثبيط لمركبات عضوية طبيعية هي العسل (honey) وعشب الروزمري (Rosmarinus) حيث اجريت التجارب والاختبارات على اربع معادن مختلفة وتم اجراء تجارب الاستقطاب في محلولين مختلفين هما كلوريد الصوديوم وكبريتات الصوديوم، المعادن التي تم استخدامها هي الالمنيوم، الحديد، النحاس والخاصين، تم اجراء مقارنة نتائج الاستقطاب لهذه المعادن مع نفس المحاليل المذكورة ولكن بدون مثبط. ان المركبات العضوية المذكورة قد اعطت فعالية جيدة في التثبيط ولكن ليس في كل المعادن المستخدمة في الدراسة حيث لم تعطي المركبات أي كفاءة تذكر بالنسبة للحديد في محلول كبريتات الصوديوم، العسل اظهر تثبيط كاثودي بالنسبة لاستقطاب الحديد في محلول كلوريد الصوديوم كما ان هذه المثبطات عند اضافتها فانها لم تعط تأثيرا يذكر على استقطاب الخاصين في محلول كلوريد الصوديوم في حين ان هذه المركبات اعطت تأثيرا مقبولا في استقطاب نفس المعدن في محلول كبريتات الصوديوم.

افضل تأثير تثبيطي وجد عند اضافة خليط من العسل وعشب الروزمري الى محلول كبريتات الصوديوم وكلوريد الصوديوم في استقطاب الخاصين، عموما فان عشب الروزمري قد ابدى تثبيط انودي اقل مقارنة مع العسل.

في عام (٢٠٠٤) قام الباحثان (Y.Harek and L.Larabi)^(٦٨) بدراسة تأثير مادة الاوكساليك (oxalic N-phenyl hydrazide) كمثبط في عملية تآكل الفولاذ المطاوع في محلول حامض الهيدروكلوريك وباستخدام طريقة فقدان الوزن، الاستقطاب ومقاومة الاستقطاب (polarization resistance) وقد وجد ان المادة المذكورة هي معيق جيد لتآكل الفولاذ المطاوع في (١ mol/dm^٣) من حامض (HCl) وان كفاءة التثبيط تزداد مع زيادة تركيز المادة المضافة لتصل تقريبا الى (٩٣%) عند تركيز (٥*١٠^{-٤} mol/dm^٣) من المثبط.

منحنيات الاستقطاب اشارت الى ان هذه المادة ذات تأثير مختلط في عملية التآكل (كاثودي وانودي) والمثبط يمتاز على سطح الفولاذ طبقا الى (Langmuir Isotherm)

حيث بينت النتائج ان معدل التآكل يزداد بزيادة درجة الحرارة في المدى (c ٢٥٥-٥٥٥) وفي كلا حالتي وجود وعدم وجود المثبط ، فمن جانب قد وجدوا ان تأثير المثبط في عملية التآكل تزداد بزيادة درجة حرارة الوسط الاكسال ومن جانب اخر فان وجود المثبط في المحلول يعمل على زيادة طاقة التنشيط لعملية التآكل كما تم دراسة تأثير اضافة ايونات اليود (iodide) في تثبيط التآكل في (١ mol/dm^٣) من حامض (HCl) وقد بينت النتائج ان وجود هذه الايونات في المحلول تعمل على استقرار الامتزاز لجزيئات المثبط على سطح المعدن وبالتالي تزيد من كفاءة المثبط.

في عام (٢٠٠٤) قام الباحثون (E.E.Ebenso, N.C.Oforka, Olusegun) بدراسة تأثير التثبيط للمركب الطبيعي عصير فاكهة ليمون الجنة (K.Abiola^(١٨)) على تآكل الفولاذ المطاوع في محلول حامض الهيدروكلوريك (HCl) وبدرجات حرارية مختلفة ما بين (c ٣٠٥-٥٠٥) وباستخدام طريقة فقدان الوزن وقد خلصت الدراسة الى ان العصير المستخدم قد اثار كمتثبط في المحلول الحامضي وان كفاءة التثبيط تزداد بزيادة تركيز المثبط بينما تقل مع زيادة درجة الحرارة وان تأثير التثبيط يعزى الى تأثير عملية امتزاز المثبط على سطح المعدن.

في عام (٢٠٠٥) الباحثان (O.K.Abiola and N.C.Oforka^(١١)) قاما بدراسة امكانية استخدام مادة (١-phenyl-٣-methylpyrozol-٥-one) كمادة مثبطة في تثبيط تآكل الفولاذ المطاوع في محلول حامض الهيدروكلوريك وقد تم استخدام الطريقة الكيميائية (weight loss) حيث تبين ان المادة المذكورة تعمل على التثبيط في المحلول الحامضي وتزداد كفاءة التثبيط مع زيادة تركيز المادة المضافة وانخفاض معدل التآكل للعينات الفولاذية ولكن تنخفض الكفاءة مع ارتفاع درجة الحرارة وقد خلصت التجارب الى ان المادة لها قابلية امتزاز شديدة على سطح الفولاذ المطاوع .

في عام (٢٠٠٦) درست الباحثة (نوال محمد^(٤٤)) إمكانية استخدام المستخلص المائي (aqueous extracts) لأحد أجزاء نبات طبيعي متوفر بكثرة في تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني في اوساط الكتروليتية مختلفة وهذا المثبط يعد من المثبطات العضوية، تم اجراء عدة اختبارات لتقييم اداء هذا المثبط منها اختبار الغمر البسيط وطريقة الاستقطاب والفحص بمطياف الامتصاص الذري (AAS) كما تم اجراء اختبار الفحص المجهرى (Microscopic Examination) وقد تم استخدام عدة تراكيز من المثبط .

أظهرت النتائج كفاءة عالية للمثبط في المحاليل المختلفة فقد بلغت كفاءة عملية التثبيط في الماء الاعتيادي إلى (٨٦.٦٦ %) وفي المحلول الملحي لكوريد الصوديوم بلغت

كفاءة التثبيط الى (% ٧٨.٩٤) وفي المحلول الحامضي لحامض الكبريتيك وصلت كفاءة عملية التثبيط الى (% ٩٨.٤٧) .

كما تم دراسة تأثير درجة الحرارة على كفاءة عمل المثبط حيث أبدى المثبط زيادة واضحة في الكفاءة بارتفاع درجة الحرارة وبشكل عام بلغت الكفاءة حوالي (% ٩٠) عند درجة حرارة (C ٦٠٥) مقارنة مع (% ٣٣) عند درجة حرارة (C ٤٠٥)

في عام (٢٠٠٦) قام الباحثان (E.M.Sherif and Su-Moon Park)^(٦٩) بدراسة اعاققة وتثبيط تآكل النحاس بواسطة المركب (NPPD) والذي هو مختصر للمادة (N-phenyl-١,٤-phenylenediamine) في محاليل مائية لكلوريد الصوديوم وبنسبة (٣%) وهذه المحاليل تكون مرة مغلقة وبدون تهوية (deaerated) ومرة مع وجود التهوية (aerated) واخرى بوجود الاوكسجين (oxygenated) وباستخدام طرق الاستقطاب، فقدان الوزن، الاشعة تحت الحمراء (infrared)، الماسح الالكتروني (SEM) وتقنية (UV-visible absorption) وتقنية (electrochemical impedance). نتائج الاستقطاب بينت ان وجود مادة (NPPD) تعمل على تقليل تيار الكاثود وتيار الانود وتيار التآكل في هذه المحاليل وان قياس الممانعة (impedance) اشارت الى ان مقاومة انتقال الشحنة (charge) تزداد مع زيادة تركيز المثبط المضاف .

كفاءة التثبيط ل (١ mM) من المادة المذكورة والمحسوبة بطريقة فقدان الوزن بحدود (٩٠%) وتزداد الى (٩٦%) بزيادة التركيز الى (٥mM) .

نتائج فحوصات (IR)، (SEM)، (UV-visible) قد بينت ان المادة المثبطة تمتز على سطح النحاس وتمنعه من التآكل عن طريق تكوين طبقة حامية (protective layer) تحمي السطح. كل هذه النتائج بينت ان تآكل النحاس يقل في المحاليل المذكورة حسب التسلسل التالي (oxygenated > aerated > deaerated) وان مادة (NPPD) تعمل كمثبط جيد ومن النوع المختلط (mixed) بالنسبة لتآكل النحاس.

الفصل الثالث

الجزء العملي

Experimental Part

٣-١ - المقدمة :- (Introduction)

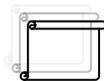
سيتم في هذا الفصل تناول الفقرات التالية:-

- التحليل الكيميائي لمسحوق مادة المثبطات وباستخدام تقنية (FTIR) للكشف عن المجاميع الفعالة الموجودة في المادة.
 - تحضير العينات (فولاذ منخفض الكربون، سبيكة المنيوم، نحاس نقي).
 - تهيئة سطوح العينات (تجليخ، تنقيب، صقل، الخ).
 - تهيئة المحاليل الالكتروليئية المستخدمة في الاختبارات.
 - اجراء عدة اختبارات لتقييم اداء المثبط.
 - الاجهزة المستخدمة في هذه الاختبارات.
- والشكل (٣-١) يبين المخطط العام للمراحل العملية المستخدمة في الدراسة قيد البحث.

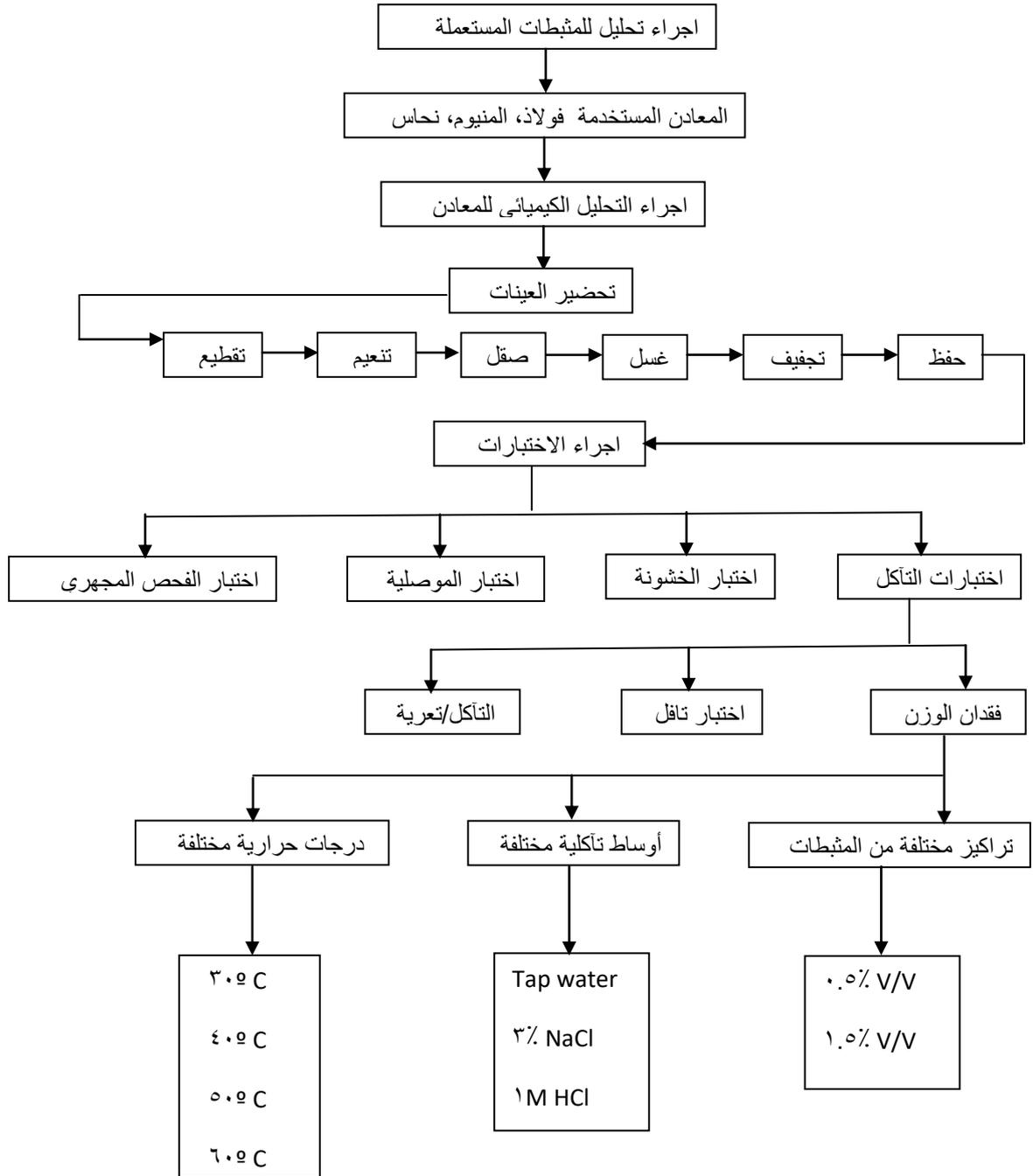
تم في هذا البحث استخدام مثبطين جديدين هما عبارة عن مستخلصات مائية (aqueous extract) نباتية، المثبط الاول والذي سيرمز له لاحقا بالرمز (A) استخدم لأول مرة في دراسة سابقة^(٤٤) في تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني في اوساط مختلفة وفي هذا البحث تم استخدامه في تثبيط تآكل الفولاذ المنخفض الكربون والمعادن اللاحديدية (نحاس، المنيوم) وباوساط مختلفة والمثبط الثاني والذي سيرمز له بالرمز (B) يستخدم لأول مرة في هذا البحث وقد تم استخدامه في تثبيط تآكل الفولاذ المنخفض الكربون والمعادن اللاحديدية أعلاه وفي اوساط تآكلية مختلفة.

٣-٢ - الكشف عن المجاميع الفعالة في

تم تحليل المسحوق النباتي (مسحوق المثبطات) باستخدام اختبار (FTIR spectroscopy measurement) لغرض معرفة المجاميع والمركبات الفعالة الموجودة



في المثبطات والتي يعزى اليها التأثير التثبيطي حيث استخدم جهاز (FTIR) لاجراء الاختبار وقد تم الاختبار في جامعة الكوفة/ كلية العلوم.



شكل (٣-١) المخطط العام للمراحل العملية المستخدمة في البحث .

٣-٣ - المواد المستخدمة:- (Materials)

العينات المستخدمة هي من الفولاذ منخفض الكربون وسبيكة المنيوم ونحاس نقي (٩٩%) والجدول (٣-١) يبين التركيب الكيميائي لها حيث تم اجراء التحليل في مختبرات شركة ابن سينا العامة وباستخدام تقنية (Atomic Absorption) .

الجدول (٣-١) يبين التركيب الكيميائي للعينات المستخدمة .

| Mg% | Zn% | Cu% | Fe% | Al% | Si% | Mn% | Cr% | C% | |
|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|---------|
| — | — | — | Rem | ٠.٠٨ | ٠.٢٩ | ٠.٤٥ | ٠.٠٧ | ٠.٠٥ | فولاذ |
| ٢.٨ | ٠.١ | ٠.١ | ٠.٤ | ٩٥.٩ | ٠.٢٥ | ٠.١ | ٠.٣٥ | — | المنيوم |

٣-٤ - تحضير العينات:- (Specimens Preparation)

ان تحضير العينات المعدنية لغرض استخدامها لاحقا يشتمل على عدة مراحل وهي :-

٣-٤-١ - قطع العينات:- (Specimens cutting)

تم تقطيع العينات ضمن مجموعتين :-

المجموعة الاولى :- العينات المستخدمة في اختبارات الغمر البسيط و التآكل بالتعريية وكما يلي:-

عينات الفولاذ والنحاس:- تم تقطيع العينات على هيئة اقراص بقطر (14 mm) وسمك (2 mm) ولامكانية تعليقها فقد تم ثقبها بثقب ذو قطر (2 mm) .

عينات الالمنيوم:- تم تقطيع العينات على هيئة قطع مستطيلة (10*20 mm) وبسمك (1.5 mm) ولامكانية تعليقها فقد تم ثقبها بثقب ذو قطر (2 mm).

المجموعة الثانية:- العينات المستخدمة في اختبار تافل وهي نفس ابعاد واشكال العينات السابقة مع الفروقات التالية:-

١- الثقب الذي تم احداثه في العينات غير نافذ للحصول على امكانية التوصيل الكهربائي للنماذج عن طريق ربط العينات من خلال هذا الثقب بسلك نحاسي (copper wire) وهذا السلك بدوره يتصل بالمأخذ الخاص بالقطب العامل في جهاز تافل.

٢- تم احاطة العينات من جميع الجهات (باستثناء وجه العينة) بمادة بوليمرية هي البولي استر غير المشعب المصلد لمنع تعرض العينة الى المحلول الالكتروليتي .

٢-٤-٣- تحضير سطوح العينات:- (Surfaces preparation)

تشتمل عمليات تحضير سطوح العينات على تنعيم (grinding) وصل (polishing) العينات، عمليات التنعيم تمت باستخدام التدريجات التالية من اوراق التجليخ (emery papers) :- (1000 , 800 , 600 , 400 , 180)

وبعد انتهاء كل مرحلة كانت العينات تغسل بالماء المقطر والكحول وتجفف، اما عمليات الصقل فقد تمت باستخدام محلول مادة الالومينا الخاص بعمليات الصقل.

عمليات التنعيم و الصقل تمت باستخدام جهاز الصقل والتجليخ العام نوع (Hergon-mp) (٢٠٠٧).

٣-٤-٣- التنظيف بالمحلول الحامضي:- (Pickling)

بالنسبة لنماذج الفولاذ وسبيكة الالمنيوم فقد تمت المعاملة بمحلول حامض الهيدروكلوريك وبتركيز (٣%) حجما وعند درجة حرارة (C ٢٥٥) ولفترة دقيقتين لازالة

الأكاسيد أعقبها غسل العينات بالماء المقطر والكحول ثم تجفيفها باستخدام مجفف كهربائي بعد ذلك تم وزن العينات بميزان كهربائي حساس نوع (Sartorius Analytic) وبدقة ± 0.1 mg وبعد تسجيل وزن العينات تم وضعها في حافظة (Desiccator) تحتوي على (silica gel) لحمايتها من الرطوبة المسببة للتآكل.

أما نماذج النحاس النقي فقد تمت معاملتها بمحلول حامض الكبريتيك بتركيز (50%) حجماً وعند درجة حرارة (200 C) ولمدة دقيقتين لإزالة الأوكسيد المتكون على سطح النحاس بعدها تغسل العينات وتجفف وتحفظ كما في نماذج الفولاذ وسبيكة الألمنيوم.

٣-٥ - المواد الكيميائية المستخدمة: - (Chemical Materials Used)

الجدول (٣-٢) يبين المواد الكيميائية المستخدمة في الدراسة الحالية:-

الجدول (٣-٢) المواد الكيميائية المستخدمة.

| المادة | التركيز |
|--------------------|---------|
| حامض الهيدروكلوريك | 36 % |
| حامض النتريك | 60 % |
| حامض الكبريتيك | 50 % |
| ماء مقطر | — |
| كحول الايثانول | 99.8 % |

٦-٣- اختبارات التآكل:- (Corrosion Tests)

تشتمل اختبارات التآكل على طريقة فقدان الوزن (weight loss) وطريقة استكمال منحنى تافل (Tafel extrapolation) والتقنية الدورانية لقياس معدل التآكل بطريقة التآكل/ تعرية (erosion corrosion).

١-٦-٣- طريقة فقدان الوزن:- (Weight Loss Method)

ان طريقة فقدان الوزن هي ابسط طرق قياس معدل التآكل او ما تسمى بطريقة الغمر البسيط حيث تم غمر العينات المحضرة مسبقا في المحاليل الالكتروليتية المعدة وبشكل كلي والأوساط التآكلية المستخدمة هي:-

١- ماء الحنفية الاعتيادي.

٢- محلول ملحي من كلوريد الصوديوم وبتركيز (٣ %) وزنا.

٣- محلول حامض الهيدروكلوريك وبتركيز (١ M).

٤- محلول حامض النتريك وبتركيز (١ M).

تم غمر العينات في المحاليل المذكورة واعتمادا على نوع معدن العينة حيث :-

*بالنسبة لعينات للفولاذ المنخفض الكربون تم غمرها في جميع الاوساط المذكورة اعلاه وذلك لان الفولاذ الكربوني يتأثر بجميع المحاليل الالكتروليتية ولكن بدرجات متفاوتة.

**بالنسبة لعينات الالمنيوم فقد تم غمرها في المحلول الملحي لكلوريد الصوديوم ومحلول حامض الهيدروكلوريك.

***بالنسبة لعينات النحاس تم غمرها في محلول حامض النتريك فقط.

ان اختيار المحاليل بالنسبة للمعادن مبني على الاساس النظري الذي تم التطرق اليه في الفصل الثاني من هذه الرسالة.

مدة غمر العينات في المحاليل تباينت ايضا واعتمادا على نوع معدن العينة ونوع المحلول الالكتروليتي ومن خلال التجربة العملية حيث:-

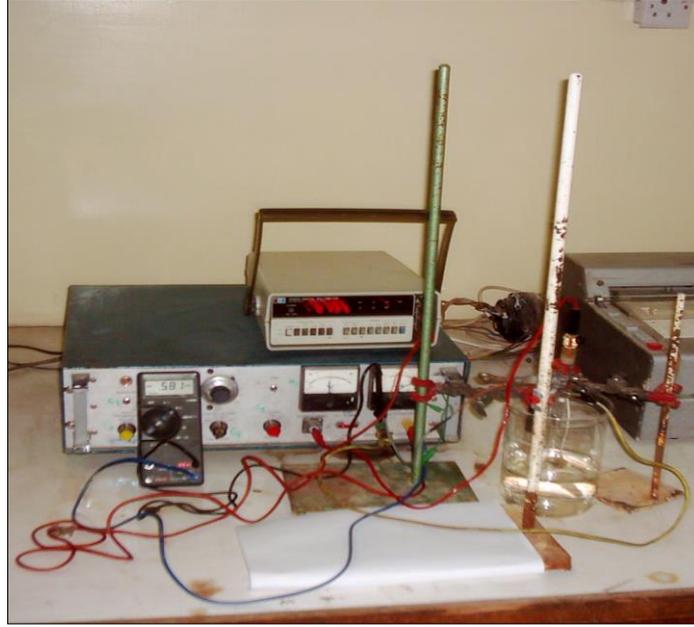
- بالنسبة للعينات الفولاذية في الماء الاعتيادي ومحلول كلوريد الصوديوم فقد وصلت مدة الغمر الى (٢٤) ساعة اما في محلولي حامض النتريك وحامض الهيدروكلوريك فقد بلغت اقصى مدة غمر اربع ساعات.
- بالنسبة لعينات الالمنيوم في المحلول الملحي بلغت مدة الغمر (١٤) يوم في حين بلغت مدة الغمر في محلول حامض الهيدروكلوريك السبع ساعات.
- بالنسبة لعينات النحاس في محلول حامض النتريك فقد بلغت مدة الغمر (٧) ساعات.

اختبار الغمر البسيط تم عند درجة حرارة الغرفة وبحالتين، حالة عدم وجود المثبطات (Blank) وحالة وجود المثبطات وبتراكيز مختلفة منها هي (٠.٥%, ١.٥%, ٣%) حجما من كلا المثبطين وكلا على حدة.

تم قياس اوزان العينات بواسطة الميزان الحساس وحساب المساحة السطحية لكل منها قبل غمرها في المحاليل وبعد أزمنة متباينة يتم إخراج العينات من المحاليل وتنظف بالماء المقطر والكحول وتجفف ويتم حساب التغير بالوزن لوحدة المساحة ($\frac{\Delta W}{A}$) حيث يتم اخذ عدة قراءات وصولا الى اقصى مدة زمنية ثم جرى رسم العلاقة بين التغير بالوزن لوحدة المساحة مقابل زمن الغمر.

٢-٦-٣ - استكمال منحنى تافل:- (Tafel Extrapolation)

يتكون الجهاز المستخدم في هذا الاختبار والمبين في الشكل (٢-٣) من خلية القياس واقطابها حيث تصنع الخلية من مادة غير قابلة للتآكل مثل الزجاج، سعة الخلية لتر واحد وتشتمل الخلية على ثلاث اقطاب هي القطب العامل (working electrode) وهو العينة المستخدمة والقطب المساعد (auxiliary electrode) وهو من البلاتين ولمعرفة جهد القطب العامل يتم ادخال قطب ثالث هو القطب المرجع (reference electrode) وهو من الكالوميل المشبع (saturated calomel) يوضع في جسر ملحي يحتوي على نفس المحلول الالكتروليتي المستخدم في الخلية ويتم ربط الدائرة الكهربائية كما موضح في الشكل (٢-٦) .



الشكل (٢-٣) المنظومة المستخدمة في قياس معدل التآكل باستخدام طريقة استكمال تافل.

تم اجراء الاختبار في المحاليل الالكتروليتية المذكورة ازاء كل معدن كما اسلفنا في اختبار الغمر البسيط وايضا بحالتين هما حالة عدم وجود المثبطات وحالة وجود

المثبطات ولكن بتركيز واحد هو (٣%) حجما من المثبطات وقد تمت الاختبارات عند درجة حرارة الغرفة .

يتم ملء الخلية بمحلول الاختبار ويوضع القطب المساعد والقطب المرجع في محلول الخلية وبعدها يهيا القطب العامل بغسله بالكحول ثم يوضع في خلية القياس ، في المنظومة المبينة في الشكل (٢-٣) يتم استخدام مجهز قدرة نوع (PRT) الذي يقوم بتجهيز تيار مستمر في المدى (٠-٥٠٠ mA) كذلك استخدم جهاز فولتميتر رقمي (digital voltmeter) لقياس فرق الجهد بين القطب العامل والقطب المرجع وقياس التيار المار بين القطب العامل والقطب المساعد استخدم جهاز ملي اميتر حيث يتم تغيير فرق الجهد بمعدل (١٠ mV/min) وقياس قيمة التيار المار المقابلة لكل قيمة من الجهد المسلط وفي المدى (±٢٥٠ mV) تقريبا عند نقطة جهد الدائرة المفتوح (open circuit potential) ،الاختبار اعلاه تم إجرائه في الجامعة التكنولوجية / قسم الإنتاج والمعادن.

٣-٦-٣- اختبار التآكل/تعرية:- (Erosion – Corrosion Test)

في هذا الاختبار يتم استخدام جهاز مصنع محليا ويتكون من حوض بلاستيكي ابعاده (٥٠*٣٥*٣٥ cm) ويحتوي بداخله حلقة فولاذية من الفولاذ المقاوم للصدأ (S.S) يتم بها تعليق العينة المراد اختبارها وهذه الحلقة مرتبطة بمحرك كهربائي قدرته (٥٥٠) واط وسرعته (١٠٠٠ rpm) حيث يوضع محلول الاختبار في الحوض وتعلق العينة في الحلقة الفولاذية ويدور المحرك الذي بدوره يدور الحلقة والعينة في داخل المحلول ويتم قياس وزن العينة ومساحتها السطحية قبل الاختبار ومن ثم توضع العينة في المحلول ويشغل الجهاز ثم تستخرج العينة من المحلول على مدى فترات زمنية متعاقبة ويتم قياس وزنها بعد غسلها بالماء المقطر والكحول وتجفيفها ويتم حساب التغير بالوزن لوحدة المساحة) $(\frac{\Delta W}{A})$ المقابل لكل زمن معين .

تم استخدام العينات الفولاذية المحضرة مسبقا في وسط تآكلي واحد هو الماء الاعتيادي لكون الماء الاعتيادي هو من اكثر السوائل المتحركة المستخدمة في الانظمة مثل انظمة التبريد وغيرها والفولاذ هو من اكثر المعادن تأثرا بالماء من حيث التآكل.

أيضا تم اجراء الاختبار عند درجة حرارة الغرفة وبحالتين حالة عدم وجود المثبطات وحالة وجود المثبطات وبتركيزين هما (١.٥% , ٠.٥%) حجما .

اقصى زمن تم الوصول اليه هو (١٠) ساعات.

٤-٦-٣- تأثير درجة الحرارة:- (Temperature Effect)

في هذا الاختبار تم دراسة تأثير درجة الحرارة على كفاءة عمل المثبطات قيد البحث وباستخدام الحمام المائي المبين في الشكل (٣-٣) وبواسطة طريقة الغمر البسيط.

استخدمت العينات الفولاذية في الماء الاعتيادي لدراسة هذا التأثير وذلك لان من ناحية التطبيق العملي فان المحاليل الالكتروليتيية التي تكون ذات درجة حرارة عالية هي غالبا في انظمة التبريد والمبادلات الحرارية وهذه الانظمة غالبا ما تستخدم الماء الاعتيادي اما اختيار الفولاذ فذلك لسببين الاول لكونه اشد المعادن تأثرا بالماء من حيث التآكل والسبب الثاني هو لكثرة استعمال الفولاذ في التطبيقات الهندسية وذلك لما يمتاز به من خواص ميكانيكية جيدة.

تم قياس اوزان العينات بواسطة الميزان الحساس وحساب المساحة السطحية للعينات قبل الغمر وأيضا تم الاختبار بحالتين هما حالة عدم وجود المثبط وحالة وجود المثبطات وبتراكيز مختلفة (٠.٥%, ١.٥%, ٣%) حجما وقد تم تثبيت فترة او زمن الغمر بثلاث ساعات أي تثبيت عامل الزمن والتركيز على عامل درجة الحرارة ، اما الدرجات الحرارية المستخدمة فهي (٣٠٥, ٤٠٥, ٥٠٥, ٦٠٥, ٧٠٥, ٨٠٥) مئوية اذ تغمر العينة في المحلول الالكتروليتي في الحمام المائي وبدرجة حرارة معينة ولمدة ثلاث ساعات وبعدها تستخرج العينة ويقاس وزنها ثم يحسب التغير بالوزن لوحد المساحة ($\frac{\Delta W}{A}$) المقابل لكل درجة حرارة بعدها تم الاستعانة بمخططات ارينيس (Arrhenius plots) لبيان تأثير درجة الحرارة على كفاءة المثبطات.



٣-٧- الاختبارات الأخرى :- (Others Tests)

تم اجراء اختبار الخشونة واختبار الموصلية واختبار الفحص المجهرى لبيان مدى تأثير المثبطات على العينات المختلفة وعلى الاوساط المختلفة ولبيان مدى امكانية استخدامها في التطبيقات الهندسية.

٣-٧-١- اختبار الخشونة :- (Roughness Test)

هذا الاختبار اجري باستخدام الجهاز (٤ TALYSURF) المجهز من شركة (TAYLOR HOBSON) الذي يستخدم لقياس خشونة السطوح حيث ان هذا الجهاز مزود بمجس (styles) من الماس الذي يمرر على سطح العينة وبالمقابل يوجد مؤشر يعطي قيمة خشونة السطح والجهاز مبين في الشكل (٤-٣) .

تم اجراء الاختبار لكل العينات المتآكلة في المحاليل الالكتروليتيية المثبطة وغير المثبطة لبيان مدى تأثير المحلول الالكتروليتي على خشونة سطح العينات المتآكلة في جميع المحاليل كما تم اجراء الاختبار لعينات غير متآكلة أي منعمة ومصقولة لغرض اجراء مقارنة مع باقي العينات.



شكل (٣-٤) جهاز فحص الخشونة.

٣-٧-٢- اختبار الموصلية الكهربائية:- (Electrical Conductivity Test)

اجري هذا الاختبار باستخدام جهاز (conductivity meter) نوع (alpha ٨٠٠) والمبين في الشكل (٣-٥) حيث اجري الاختبار للمحاليل الالكتروليتية في حالة وجود وعدم وجود المثبطات لبيان مدى تأثير هذه المثبطات على الموصلية الكهربائية للمحاليل حيث ان الموصلية تتناسب تناسباً طردياً مع معدل التآكل الى حد ما حيث كلما زادت موصلية المحلول كلما زاد معدل التآكل وبالعكس أي كلما قلت موصلية المحلول كلما قل معدل التآكل .



شكل (٣-٥) جهاز اختبار الموصلية.

٣-٧-٣- اختبار الفحص المجهرى :- (Microscopy Test)

تم فحص النماذج المتعرضة للتآكل في المحاليل الالكتروليتية المثبطة وغير المثبطة وباستخدام المجهر الضوئي نوع (union ME-٣١٥٤) وبقوة تكبير (٤٠٠X) والغرض من هذا الفحص هو لدراسة طبوغرافية سطح العينات المثبطة وغير المثبطة وبيان تأثير الامتزاز الحاصل في السطح.