

## حماية الحديد من التآكل باستخدام الحموض العضوية وحساب معاملات التآكل

د. باسل علي علي\*

(تاريخ الإيداع ١٢/٩/٢٠٢٥ - تاريخ النشر ٢٣/٢/٢٠٢٦)

### □ ملخص □

تم في هذا البحث دراسة دراسة حماية الحديد من التآكل في محلول حمض كلور الماء (0.5M) باستخدام حمض السالسليلك وحمض السكسنيك بالاعتماد على طريقة الفاقد الوزني . اختيرت محاليل الحموض العضوية كمانع تآكل من اجل تغطية العينات الحديدية وحمايتها كون هذه الحموض موجودة بوفرة ورخيصة الثمن ويمكن الحصول عليها ببسر وسهولة اضافة لتمتع هذه الحموض بخواص مضادات اكسدة جيدة ، تبين من قياسات الفاقد الوزني أن حمض السالسليلك أعلى تثبيطاً من حمض السكسنيك ، لذلك تم دراسة فعالية (كفاءة) تثبيطه عند درجات الحرارة 30C . تبين أن زيادة تركيز الحمض العضوي يقلل من تآكل الحديد ويزيد كفاءة التثبيط تم حساب المعاملات الحركية : طاقة التنشيط ، الانتالبية ، الانتروبية . حددت الشروط المثلى لمحاليل الحمض السابقة الذكر إذ كانت (T=30C، الزمن = 72 ساعة، التركيز = 0.01M). عولجت العينات الحديدية المدروسة بمحلول الحموض العضوية بنفس الشروط المحددة سابقا و تم دراسة تأثير نوع المثبط وتركيزه وتأثير درجة الحرارة ودرس تغير معدل سرعة التآكل لهذه العينات وحساب معاملات التآكل كطاقة التنشيط و الانتالبية و الانتروبية .

قورنت النتائج لمعدل سرعة التآكل لعينات معالجة بالحمض مع عينات غير معالجة وكانت قيم معدل سرعة التآكل قبل المعالجة وبعد كما يلي: كان معدل سرعة تآكل العينات الحديدية (قبل المعالجة بالحمض) خلال زمن غمر ٧٢ ساعة مساوية 0.325 mg/cm<sup>2</sup>.h . اما بعد المعالجة بحمض السالسليلك كانت 0.146 mg/cm<sup>2</sup>.h وبحمض السكسنيك كانت 0.284 mg/cm<sup>2</sup>.h بينما كفاءة التثبيط ٧٣% للسالسليلك و٥٧% للسكسنيك .

كلمات مفتاحية : تآكل ، حديد، حمض السالسليلك ،حمض السكسنيك ، مثبط ، طاقة تنشيط ، كفاءة تثبيط

\*حاصل دكتوراه كيمياء لعضوية ، كلية العلوم ، قسم الكيمياء، جامعة حمص ، سوريا

## Protecting iron from corrosion using organic acids and calculating corrosion coefficients

Dr. Bassel Ali Ali\*

(Received 9/12/2025.Accepted 23/2/2026)

### □ABSTRACT □

This research studied the protection of iron from corrosion in a hydrochloric acid solution (0.5M) using salicylic acid and succinic acid based on the weight loss method. Organic acid extracts were chosen as a corrosion inhibitor to coat and protect iron samples because these acids are abundant, inexpensive, and readily available, in addition to having good antioxidant properties. Weight loss measurements showed that salicylic acid exhibited higher inhibition than succinic acid; therefore, its inhibition efficiency was investigated at temperatures ranging from 303 to 340 K. Increasing the concentration of the organic acid was found to reduce iron corrosion and increase inhibition efficiency. The kinetic parameters ,activation energy, enthalpy, and entropy ,were calculated. The optimal conditions for the aforementioned extracts were determined as (T=30C, time 72=hours, concentration = 0.01M). The studied iron samples were treated with the organic acid extract under the same conditions previously determined. The effect of the inhibitor type and concentration, the effect of temperature, and the change in the rate of corrosion of these samples were studied, and corrosion coefficients such as activation energy, enthalpy, and entropy were calculated. The results for the corrosion rate of samples treated with the extract were compared with those of untreated samples. The corrosion rate values before and after treatment were as follows: The corrosion rate of the iron samples (before treatment with the extract) during a 72-hour immersion period was 0.325 mg/cm<sup>2</sup>·H. After treatment with salicylic acid, it was 0.146 mg/cm<sup>2</sup>·H, and after treatment with succinic acid, it was 0.284 mg/cm<sup>2</sup>·H. The inhibition efficiency was 73% for salicylic acid and 57% for succinic acid.

Keywords: corrosion, iron, salicylic acid, succinic acid, inhibitor, activation energy, inhibition efficiency

\*Holds a PhD in Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Department of Chemistry, University of Homs, Syria

## مقدمة :

يحدث تآكل بعض المعادن نتيجة التفاعلات الكيميائية أو الكهروكيميائية بين المعادن وبيئتها , ويمثل تآكل المواد المعدنية واحدة من أكبر المشاكل الكبيرة في الصناعة .وتؤدي إلى تلوث البيئة وتشكل خطراً على سلامة الإنسان [1]، ولهذا السبب كانت الحماية من التآكل أمر بالغ الأهمية للحد من الأثر الاقتصادي للتآكل ، وتقليل التلوث البيئي الناجم عن تآكل خطوط انابيب النفط أو انابيب الغاز وناقلات النفط . حيث يكون لها تأثير ضار جداً على البيئة من تلوث المياه والهواء [2].

أصبح ضرورياً تكريس المزيد من الانتباه لتآكل المعادن في الوقت الحاضر عما كان عليه سابقاً ، نظراً لزيادة استخدام المعادن في جميع مجالات التكنولوجيا, الأمر الذي أوجد بيئة أكثر تآكلاً للمعادن و زيادة تلوث الهواء والماء , كما إن استخدام التطبيقات الخاصة في مجال الطاقة الذرية من المعادن النادرة والمكلفة زاد معدل التآكل أكثر وأكثر . تتراوح تكاليف التآكل في معظم البلدان الصناعية بين ( 2- 4) % من الناتج القومي الاجمالي للبلدان الصناعية ، فكان لابد من اتخاذ تدابير مفيدة اقتصادياً لتقليل التآكل الى ادنى حد ممكن[3]. يعد الحديد اللين أكثر أشكال الحديد المستخدم على نطاق واسع في مختلف القطاعات الصناعية و كمادة إنشائية في العديد من الصناعات بسبب خصائصه الاقتصادية والتقنية والميكانيكية الممتازة وتكلفته المنخفضة كصناعة خطوط أنابيب البترول و اوعية التفاعل و صهاريج التخزين والبطاريات الكيميائية [4] .

تؤدي المحاليل الحمضية ولاسيما الحموض القوية مثل حمض كلور الماء التي تستخدم على نطاق واسع في الصناعات لأغراض كثيرة منها التنظيف الصناعي و ازالة الترسبات و تحميض ابار النفط ، تؤدي لتآكل المعادن فكان لابد من ايجاد حلول لحماية السطوح ضد اوساط التآكل وخاصة في البيئات الحمضية [5]، وهناك أربع طرق اساسية لمكافحة وتخفيض التآكل :

١- الحماية بالطلاء: تقنية التحكم في التآكل الاكثر استخداماً ، وهي عزل المعدن عن الوسط الآكل بطبقة رقيقة مقاومة للوسط بهدف حمايته من التآكل [6] . من خلال تغطيته بمعدن آخر مقاوم للتآكل أو التغطية بمادة لا عضوية أو عضوية .

٢- الحماية الكاثودية: تمثل ربط المعدن المراد حمايته بدارة كهربية خارجية إذ يصبح المعدن كاثود( قطب سالب) وفي الطرف الاخر من الدارة يوجد انود ( قطب موجب) [7] .

٣- الحماية الانودية: تقنية كهروكيميائية لمنع تآكل المعدن في بيئات أكالة مثل حمض كلور الماء وحمض الكبريت . وتعتمد على تعرض المعدن أو السبيكة لتيار أنودي يؤدي الى تكوين طبقة من الأكاسيد السلبية الواقية على سطحه تقلل من معدل التآكل [8].

٤- مثبطات التآكل وتقسّم لقسمين

A. المثبطات الصناعية : مواد كيميائية تضاف بنسب ضئيلة جداً الى وسط التفاعل تعمل على اعاقا التآكل وتحاول إيقافه وذلك بإزالة المواد المسببة للتآكل من الوسط أو تكوين طبقة عزل واقية بين المعدن والوسط ، تعمل المثبطات على تغيير سلوك المعدن في الوسط وبالتالي تأخير أو ازالة التفاعلات التآكلية ، فالسيطرة على تآكل المعادن له أهمية تقنية واقتصادية وبيئية وجمالية ، واستخدام المثبطات هي واحدة من أفضل الخيارات لحماية المعادن والسبائك ضد التآكل ، لكن الخواص السمية للبيئة التي تسببها مثبطات التآكل اللاعضوية والصناعية كأملح الفوسفات والكرومات والأمينات والنترات يحد من استخدام المثبطات [9].

B. مثبطات التآكل الخضراء: منتجات نباتية عضوية طبيعية قابلة للتحلل ولا تحتوي على معادن ثقيلة أو مركبات سامة أخرى ، صديقة للبيئة ومقبولة بيئياً، غير مكلفة ومتاحة بسهولة ومتجددة [10] .تقلل معدل تآكل المعدن من خلال امتزاز الأيونات/الجزيئات على السطح المعدني وتخفيض المقاومة الكهربائية للسطح المعدني و تقلل من معدل انتشار المتفاعلات على سطح المعدن [11] .

تؤثر المثبطات على حركية التفاعلات الكهروكيميائية التي تشكل عملية التآكل ،معظم المثبطات الفعالة المستخدمة تحتوي ذرات غير متجانسة مثل P ,S ,N , O ، والروابط الثلاثية والمضاعفة والحلقات الأروماتية والتي تؤدي الى امتزاز المركبات على سطح المعدن ، تتحكم مثبطات التآكل الخضراء عموماً في التآكل من خلال تشكيل أنواع مختلفة من الطبقات الرقيقة بطرق عدة: كالامتزاز ، تشكيل رواسب ، تشكيل طبقة سلبية (خمول) على سطح المعدن ، تؤخر التآكل عن طريق امتزازها على سطح المعدن مكونة طبقة رقيقة غير مرئية . فالمثبطات تمتز على السطح المعدني عن طريق هجرة جزيئات الماء على السطح وتشكيل حاجز حماية مدمج . وتوفر زوج من الكترولونات رابطة ( $\pi$ ) في جزيئات المثبطات تسهل نقل الإلكترون من المثبطات الى المعدن وتتكون رابطة تساندية من المثبطات الى السطح المعدني[12] .

تعمل الحموض العضوية (الكربوكسيلية) كمثبطات تآكل للعديد من المواد بالإضافة إلى كونها صديقة للبيئة ، حيث يتميز عملها بامتزاز مجموعة الكربوكسيل على سطح المعدن مما يسمح بتكوين طبقة كارهة للماء والتي توفر الحماية من التآكل كما تعتمد الخواص الكاره للماء للحموض العضوية (الكربوكسيلية) بشكل كبير على طول سلسلة الكربون الخاصة بها [13] . بحيث تصبح أكثر فعالية مع زيادة كرهها للماء حيث تمنع كل العمليات الكاثودية والأنودية بسبب قدرتها العالية على الامتزاز [14] .

قام مجموعة من الباحثين بدراسة كفاءة حمض البنزويك على الفولاذ المنخفض الكربون ، شكل هذا المثبط طبقة سطحية على سطح الفولاذ المذكور عن طريق الامتزاز الالكتروستاتيكي لأيونات البنزوات وأخرت هذه الطبقة تآكل المعدن بشكل كبير في محلول حمضي وأظهرت الدراسة أن كفاءة التثبيط تتناسب طردياً مع تركيز الحمض وزمن الغمر ودرجة الحموضة [15].

بين مجموعة من الباحثين تأثير مجموعة الحموض الكربوكسيلية كمثبطات تآكل للحديد اللين حيث تمت المقارنة بين حمض الفثاليك وحمض الأوكزاليك وحمض البنزويك وحمض الساليسيليك باستخدام المجهر الالكتروني لدراسة سطح الحدي بعد التعرض للمحلول أظهرت النتائج أن الحموض الكربوكسيلية لها تأثير مثبط وكان أفضلها حمض الفثاليك وحمض الأوكزاليك أقلها تثبيطاً [16].

أظهرت دراسة أن زيادة طول السلسلة الكربونية تبدي كفاء تثبيط أعلى حيث درست مجموعة حموض بدءاً من ٤ ذرات كربون وحتى ١٤ ذرة حيث كان الحموض الأكبر عدداً بذرات الكربون هو المثبط الأفضل [17].

### أهمية وهدف البحث :

تكمن أهمية البحث المقدم في كونه يقدم حلاً بديلاً عن المثبطات الصناعية السامة لها تأثير تثبيطي جيد لتآكل الحديد ومتوافر وغير مكلف وأقل تلوثاً للبيئة ويمكن الحصول عليه من الخلاصات النباتية . وبحثنا يهدف لاستخدام بعض الحموض الكربوكسيلية كمثبطات تآكل خضراء ودراسة تأثيرها التثبيطي عند تغير ( نوع الحمض(المثبط) و درجة الحرارة و تركيز المثبط )

## الجزء العملي :

### الطرائق والأدوات والتجهيزات

#### الأدوات المستخدمة:

١. ميزان حساس: استخدمنا في بحثنا ميزان حساس بدقة ٠.٠٠٠٠١g صيني المنشأ ماركة SUZHUE موديل OEM16
  ٢. سخان مع حساس لتثبيت درجة الحرارة: جهاز صيني المنشأ ماركة YELLOW طراز YUV25
  ٣. فرن كهربائي : صيني المصدر ماركة labsnova طراز TRB-5 يتميز بترموستات مسبق وضبط حرارة من ٥٠ إلى ٢٠٠ درجة. مثالي للحفاظ على حرارة القواطع.
  ٤. حوض زجاجي لغمر العينات : بأبعاد ( 30 × 20 × 40 ) cm تستخدم لوضع العينات الحديدية المدروسة بعد ملئها بالماء تحتوي حوامل معدنية تثبت عليها العينات الحديدية محلي الصنع .
  ٥. زجاجيات مخبرية : صينة المصدر ماركة renonlab din
- #### المواد الكيميائية المستخدمة :

١. اوراق صنفرة (برداخ): صينية المصدر ماركة sait بخشونات مختلفة : ٧٠ - ١٦٠ - ٢٢٠ - ٣٢٠
٢. قطع الحديد(0.1x2x4cm) نوع ST37 تركيب الحديد هو **0.04%P , 0.05%S , 0.25-0.4%Mn , 0.08%C , 99.43-99.75% Fe**
٣. ورق ترشيح ، قطن
٤. حمض الساليسيليك  $C_7H_6O_3$  بنقاوة 99% انتاج شركة (CHEM LAB)
٥. حمض السكسينيك  $C_4H_6O_4$  بنقاوة 99% انتاج شركة (CHEM LAB)
٦. اسيتون : صيغته الكيميائية  $C_3H_6O$  كتلته المولية 58.08g/mol نقاوته 99.9% درجة غليانه  $56.53^{\circ}C$  انتاج شركة Merck
٧. حمض كلور الماء: Hydrochloric Acid 36%, Solution\_1LitreSRL-INDIA
٨. كحول ايتيلي : سوري المصدر شركة سدر ٧٥%

#### طريقة العمل :

أخذت قطع الحديد نوع ST37 بأبعاد (0.1 x 2 x 4 cm) بمساحة (16 cm<sup>2</sup>) الموصوفة بالتركيب **99.43-99.75% Fe , 0.08%C , 0.25-0.4%Mn , 0.05%S , 0.04%P** ، وتمت صنفرتها من جديد بورق الصنفرة بدءاً من الورق الخشن وصولاً للورق الناعم ثم غسل القطع جيداً بالماء المقطر ثم بالكحول بالاسيتون وتجفيفها بالمجفف الكهربائي

#### تحضير الوسط الآكال:

تم تحضير محلول حمض كلور الماء (0.5 M) من حمض كلور الماء المركز (تركيزه ٣٦% ) ، ثم تغس عينات الحديد المعالجة والغير معالجة بالمشبط ضمن محلول الحمض لفترات زمنية مختلفة من ٠-٧٢ ساعة

### تحضير المثبط :

١. حمض الساليسيليك :حضر محاليل الحموض الكربوكسيلية المستخدمة (الساليسيليك) في عملية حماية الحديد بتركيز (0. 1M) ببالون معايرة سعة 100 ml حيث يضاف 10 ml كحول لتتام الذوبان ويكمل الحجم بالماء المقطر من ثم حضرت المحاليل الأتية (0.015 , 0.02 , 0.025 M) انطلاقا من المحلول الأصلي المحضر

٢. حمض السكسنيك : حضر محاليل حمض(السكسنيك) في عملية حماية الحديد بتركيز (0. 1M) ببالون معايرة سعة 100 ml حيث يضاف 10 ml كحول لتتام الذوبان ويكمل الحجم بالماء المقطر

### معالجة عينات الحديد بالمثبط:

عولجت عينات الحديد بالغمر بمحلول الحموض الكربوكسيلية ( الساليسيليك و السكسنيك ) بتركيز مختلفة كخطوة أولى ثم تمت الدراسة السابقة بعد تغيير في درجات الحرارة واخيرا تم الدراسة بترك العينات في الوسط الأكال لفترات زمنية مختلفة ، وبعد الغسيل والتجفيف والوزن الدقيق غمرت بمحلول حمض كلور الماء (0.5 M) لأزمنة مختلفة (٦-٧٢) ساعة موضحة في الجداول التالية وفي نهاية الاختبارات تم إخراج العينات وغسلها بعناية بالكحول والاسيتون وتجفيفها ووزنها من جديد .

بينما عينات الحديد الشاهدة التي لم تعالج بالمثبط توزن وتغمر في محلول حمض كلور الماء ( 0.5 M) لمدة (٦-٧٢) ساعة بغياب الحموض الكربوكسيلية ( المثبط ) .

تم حساب الفاقد الوزني(mg) ومعدل سرعة التآكل CR ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) [18] . ثم حساب كفاءة التثبيط IE% وحساب درجة التغطية لتركيز مختلفة من المثبط [19] ، من خلال العلاقات الآتية :

$$CR = \frac{W_0 - W}{A.t}$$

حيث  $w, w_0$  : وزن قطع الحديد قبل وبعد الغمر

$$IE\% = \frac{CR_0 - CR}{CR_0} * 100$$

(mg)

A: المساحة السطحية لقطعة الحديد ( $\text{CM}^{-2}$ )

t: زمن الغمر (h)

CR, CR<sub>0</sub> : معدل سرعة التآكل

بوجود وغياب المثبط ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ )

وحيث  $\theta$  درجة التغطية السطحية

$$\theta = \frac{W_0 - W}{W_0}$$

الجدول (١) الفاقد الوزني ومعدل التآكل في غياب المثبط

Time (h)	w <sub>0</sub> (mg)	w (mg)	Δw (mg)	CR ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{H}^{-1}$ )	LnCR
٠	١٢٣٥٤	--	--	-----	-----
٦	١٢٥٦٤	١٢٥٢٧	٣٦.٤٨	٠.٧٦٠	-٠.٢٧٤
١٢	١٢١٢٥	١٢٠٦٥	٦٠	٠.٦٢٥	-٠.٤٧٠
٢٤	١٢٤٨٧	١٢٣٨٨	٩٨.١١	٠.٥١١	-٠.٦٧١

٣٦	١٢٣٦٥	١٢٢٣٧	١٢٧.٢٩	٠.٤٤٢	-٠.٨١٦
٤٨	١٢٨٧٩	١٢٧٤٣	١٣٥.١٦	٠.٣٥٢	-١.٠٤٤
٦٠	١٢١٥٩	١١٩٩٥	١٦٣.٦	٠.٣٤١	-١.٠٧٥
٧٢	١٢٤٣٢	١٢٢٤٤	١٨٧	٠.٣٢٥	-١.١٢٣

## النتائج والمناقشة :

### ١. دراسة تأثير نوع المثبط :

تم دراسة تأثير الزمن على سلوك التآكل للحديد بوجود وغياب المثبط (حمض الساليسيليك ، حمض السكسينيك) عند ثبات باقي الشروط (تركيز المثبط 0.01M ، زمن الغمر 72 h ، درجة الحرارة 30°C) وتمت المقارنة من خلال قياس الفاقد الوزني

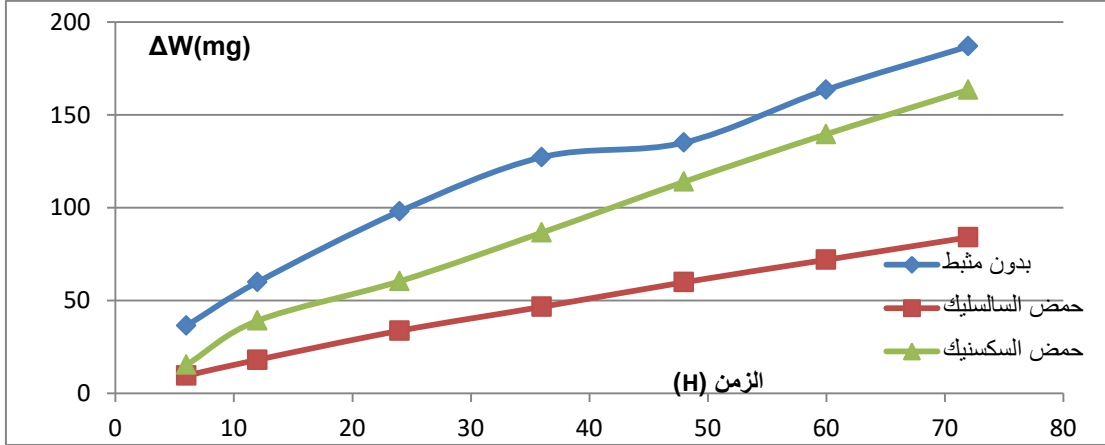
الجدول (٢) الفاقد الوزني ومعدل التآكل وكفاءة التثبيط بوجود حمض الساليسيليك (0.01M) ودرجة الحرارة 30°C

Time(h)	$\Delta W$ (mg)	CR ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{H}^{-1}$ )	lnCR	IE%	$\Theta\%$
٠	---	---	---	----	---
٦	٩.٦	٠.٢٠٠	-١.٦٠٩	٧٣.٦٨	٧٣.٦٨
١٢	١٨.١٤	٠.١٨٩	-١.٦٦٦	٦٩.٧٦	٦٩.٧
٢٤	٣٣.٧٩	٠.١٧٦	-١.٧٣٧	٦٥.٥٥	٦٥.٥٥
٣٦	٤٦.٦٥	٠.١٦٢	-١.٨٢٠	٦٣.٣٤	٦٣.٢
٤٨	٥٩.٩٠	٠.١٥٦	-١.٨٥٧	٥٥.٦٨	٥٥.١
٦٠	٧٢	٠.١٥٠	-١.٨٩٧	٥٦.٠١	٥٥.٨
٧٢	٨٤.٠٩	٠.١٤٦	-١.٩٢٤	٥٥.٠٧	٥٥.٢

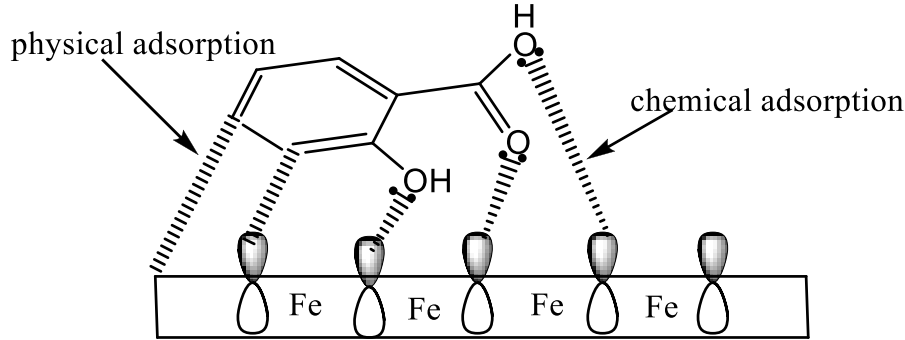
الجدول (٣) الفاقد الوزني ومعدل التآكل وكفاءة التثبيط بوجود حمض السكسينيك (0.01M) ودرجة الحرارة 30°C

Time(h)	$\Delta W$ (mg)	CR ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{H}^{-1}$ )	lnCR	IE%	$\Theta\%$
٠	---	---	---	----	---
٦	١٥.٤٠	٠.٣٢١	-٠.٢٧٤	٥٧.٧٦	٥٧.٧
١٢	٣٩.٢٠	٠.٣١٨	-٠.٤٧٠	٤٩.١٢	٣٤.٦
٢٤	٦٠.٤٨	٠.٣١٥	-٠.٦٧١	٣٨.٣٥	٣٨.٤
٣٦	٨٦.٦٨	٠.٣٠١	-٠.٨١٦	٣١.٩٠	٣١.٩
٤٨	١١٤.٠٤	٠.٢٩٧	-١.٠٤٤	١٥.٦٢	١٦.٥
٦٠	١٣٩.٦٨	٠.٢٩١	-١.٠٧٥	١٤.٦٦	١٤.٦
٧٢	١٦٣.٥٨	٠.٢٨٤	-١.١٢٣	١٢.٦١	١٢.٦

يمكن تلخيص تغيرات الفاقد الوزني ( $\Delta W$  (mg) لعينات الحديد المدروسة السابقة بغياب المثبط وبعد المعالجة بالمثبط (النتائج السابقة) بالشكل رقم (١)



الشكل (١) يبين تغيرات الفاقد الوزني  $\Delta W(\text{mg})$  عند غياب المثبط وبوجود حمض الساليسليك وحمض السكسينيك يلاحظ من الشكل (١) زيادة الفاقد الوزني في غياب أي من المثبتين المستخدمين في هذه الدراسة ، أي ارتفاع معدل سرعة التآكل ، ويلاحظ من مقارنة دور كل من المثبتين المستخدمين (حمض الساليسليك ، وحمض السكسينيك ) في تثبيط تآكل الحديد : أن الفاقد الوزني لعينات الحديد المعالجة بحمض الساليسليك كان أقل من الفاقد الوزني للعينات المعالجة بحمض السكسينيك وعليه يعتبر حمض الساليسليك المثبت الأفضل في تجربتنا. لذا سيتم دراسته بالتفصيل عند درجات حرارة مختلفة وتركيز مختلفة يمكن تفسير الدور الجيد الذي يتميز به حمض الساليسليك كمثبط بالمقارنة مع حمض السكسينيك ينتج عن البنية المستوية الناتجة عن الحلقة العطرية عند حمض الساليسليك والتي تسمح بإمكانية التمدد على سطح الحديد ونشوء الروابط الكيميائية بين الأزواج الإلكترونية الحرة عند الأكسجين في الزمرتين الكربوكسيلية والهيدروكسيلية والمدارات الفارغة عند الحديد بالإضافة إلى الروابط الفيزيائية بين الإلكترونات  $\pi$  في الحلقة العطرية مع مدارات الحديد [20] .

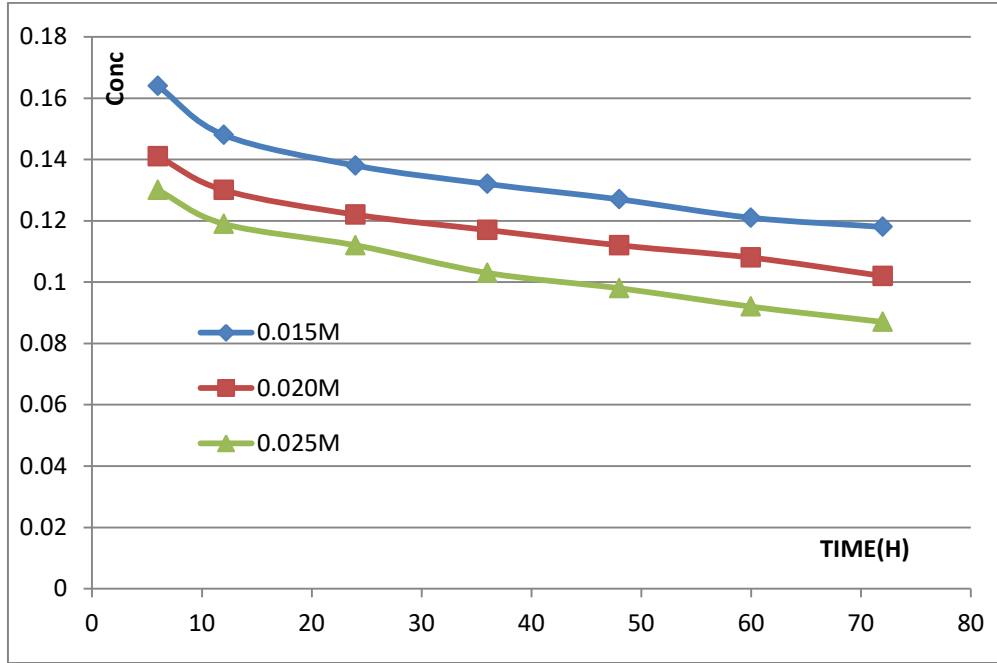


## ٢. دراسة تأثير تركيز المثبط :

من النتائج السابقة تبين التأثير المثبط الجيد لحمض الساليسليك لذا سندرس تأثير تغير التركيز على كفاءة التثبيط حيث حضرنا التركيزات التالية (0.015 , 0.02 , 0.025 M). ورتبت النتائج التي حصلنا عليها في الجدول رقم (٤) ويلاحظ تناقص واضح في معدل التآكل بزيادة تركيز المثبط المستخدم (حمض الساليسليك) يقابله زيادة في كفاءة التثبيط وتغطية أفضل للسطح .

الجدول (٤) الفاقد الوزني ومعدل التآكل وكفاءة التثبيط بوجود حمض الساليسيليك بتركيز مختلفة ودرجة الحرارة 30°C

Conc	Time (h)	$\Delta W$ (mg)	CR ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	LnCR	IE%	$\Theta\%$
٠.٠١٥	٦	٧.٧٨	٠.١٦٤	-١.٨٠٧	٧٨.٤٢	٧٨.٦٧
	١٢	١٤.٢٠	٠.١٤٨	-١.٩١٠	٧٦.٣٢	٧٦.٣٣
	٢٤	٢٦.٤٩	٠.١٣٨	-١.٩٨٠	٧٢.٩٩	٧٢.٩٩
	٣٦	٣٨.٠١	٠.١٣٢	-٢.٠٢٤	٧٠.١٢٣	٧٠.٢
	٤٨	٤٨.٧٦	٠.١٢٧	-٢.٠٦٣	٦٣.٩٢	٦٣.٢٢
	٦٠	٥٨.٠٨	٠.١٢١	-٢.١١١	٦٤.٥١	٦٤.٨
	٧٢	٦٧.٩٦	٠.١١٨	-٢.١٣٧	٦٣.٦٩	٦٤.١
٠.٠٢	٦	٦.٧٦	٠.١٤١	-١.٩٥٨	٨١.٤٤	٨٠.٢٥
	١٢	١٢.٤٨	٠.١٣٠	-٢.٠٤٠	٧٩.٢	٧٩.٦
	٢٤	٢٣.٤٢	٠.١٢٢	-٢.١٠٣	٧٦.١٢	٧٧.١
	٣٦	٣٣.٦٩	٠.١١٧	-٢.١٤٥	٧٣.٥٢	٧٣.٩
	٤٨	٤٣.٠٠	٠.١١٢	-٢.١٨٩	٦٨.١٨	٦٩.٢١
	٦٠	٥١.٨٤	٠.١٠٨	-٢.٢٢٥	٦٨.٣٢	٦٨.٣٣
	٧٢	٥٨.٧٥	٠.١٠٢	-٢.٢٨٢	٦٨.٦١	٦٨.٢
٠.٠٢٥	٦	٦.٢٤	٠.١٣٠	-٢.٠٤	٨٢.٨٩	٨٢.٠٨
	١٢	٨.٩٢	٠.١١٩	-٢.١٢٨	٨٠.٩٦	٨١.٩٥
	٢٤	٢١.٥٠	٠.١١٢	-٢.١٨٩	٧٨.٠٨	٧٩.٣
	٣٦	٢٩.٦٦	٠.١٠٣	-٢.٢٧٣	٧٦.٦٩	٧٧.٤
	٤٨	٣٧.٦٣	٠.٠٩٨	-٢.٣٢٢	٧٢.١٥	٧٤.٦
	٦٠	٤٤.١٦	٠.٠٩٢	-٢.٣٨٥	٧٣.٠٢	٧٢.١٥
	٧٢	٥٠.١١	٠.٠٨٧	-٢.٤٤١	٧٣.٢٣	٧٢.٠٥



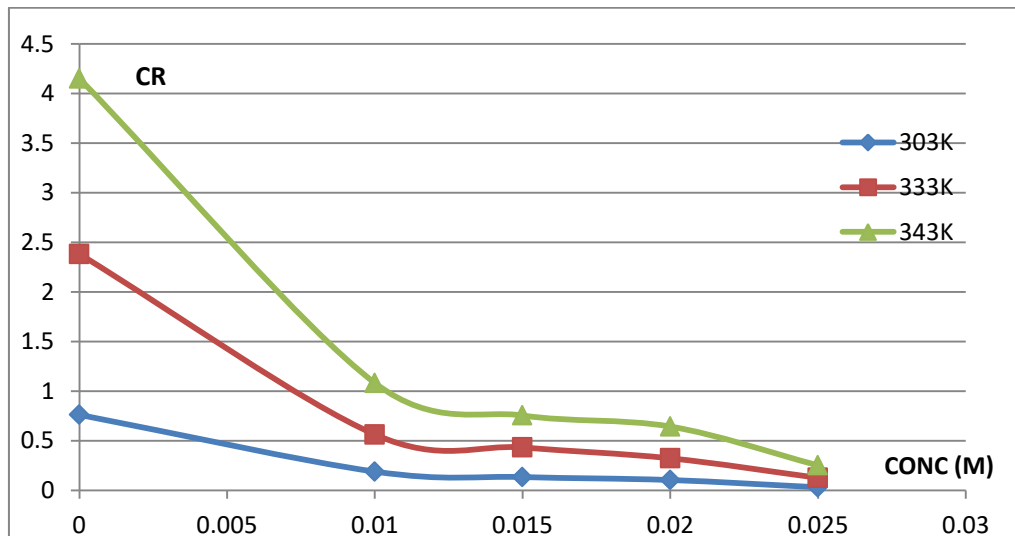
الشكل (٢) تغير معدل سرعة التآكل عند تراكيز مختلفة من المثبط (حمض الساليسيليك) خلال فواصل زمنية

٣. دراسة تأثير درجة الحرارة : قمنا بدراسة كفاءة التثبيط لحمض الساليسيليك عند درجات الحرارة (30-

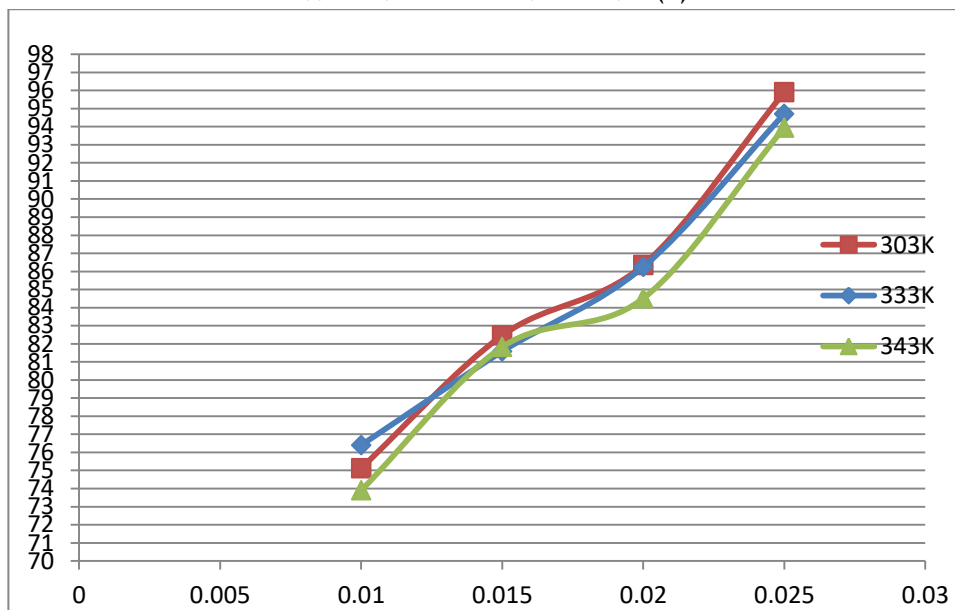
60-70°C) وكان زمن الغمر ٦ ساعات حصلنا على النتائج المرتبة في الجدول (٥)

الجدول (٥) الفاقد الوزني ومعدل التآكل وكفاءة التثبيط بوجود حمض الساليسيليك بدرجات الحرارة (30-60-70°C)

تركيز حمض الساليسيليك (M)	30 °C		60 °C		70 °C	
	CR (mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	IE%	CR (mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	IE%	CR (mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	IE%
٠	٠.٧٦٠	٠	٢.٣٨١	٠	٤.١٥٠	٠
٠.٠١	٠.١٨٨	٧٥.١٣	٠.٥٦٢	٧٦.٤	١.٠٨١	٧٣.٩
٠.٠١٥	٠.١٣٣	٨٢.٤٦	٠.٤٣١	٨١.٨٨	٠.٧٥٤	٨١.٨٢
٠.٠٢	٠.١٠٣	٨٦.٣٥	٠.٣٢٢	٨٦.٢٥	٠.٦٤٢	٨٤.٥١
٠.٠٢٥	٠.٠٣	٩٥.٩	٠.١٢٥	٩٤.٧١	٠.٢٥١	٩٣.٩٤



الشكل (٣) تغير معدل سرعة التآكل عند درجات حرارة مختلفة



الشكل (٤) تغير كفاءة التنشيط عند درجات حرارة مختلفة

٤. حساب معاملات التآكل :

تم حساب بعض الخواص الترموديناميكية المصاحبة لدراسات التآكل، من خلال دراسة التغير الحاصل في الطاقة الحرة المصاحبة لتفاعل التآكل ، لمعرفة تلقائية عملية التآكل من عدمها ، وبالتالي عندما يكون التغير في طاقة جيبس الحرة له قيم سالبة تكون عملية التآكل تلقائية ومفضلة ترموديناميكياً ، يحدد الترموديناميك التوازن كدالة للعناصر والمركبات الحالية والظروف البيئية مثل الضغط و درجة الحرارة ، والتركييب الكيميائي و قانون الطبيعة يفترض ان الحالة الاكثر استقراراً لمجموعة من التفاعلات هي الحالة التي لديها أدنى طاقة حرة ، وبالتالي فان الاسطح المعدنية التي تكون في حالة اتصال مع المحلول تميل نحو ادنى حالة طاقة حرة ممكنة عندما يصل النظام في هذه المرحلة ، لا يوجد اي تغير آخر [21] .

تم حساب معاملات التنشيط لعملية التآكل من علاقة أرينوس :

$$CR = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right), \quad \ln(CR) = \ln A - \frac{Ea}{RT}$$

حيث Ea : طاقة التنشيط

R: ثابت الغازات العام ( $8.31434 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

A : معامل التردد (العامل ما قبل الأسّي)

كما يمكن استخدام علاقة أرينوس بالشكل التالي :

$$CR = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_a}{RT}\right) \quad (*)$$

$$\ln \frac{CR}{T} = \ln \frac{R}{Nh} + \frac{\Delta S_a}{R} - \frac{\Delta H_a}{RT}$$

حيث CR :معدل التآكل .

N: عدد أفوغادرو ( $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}$ )

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

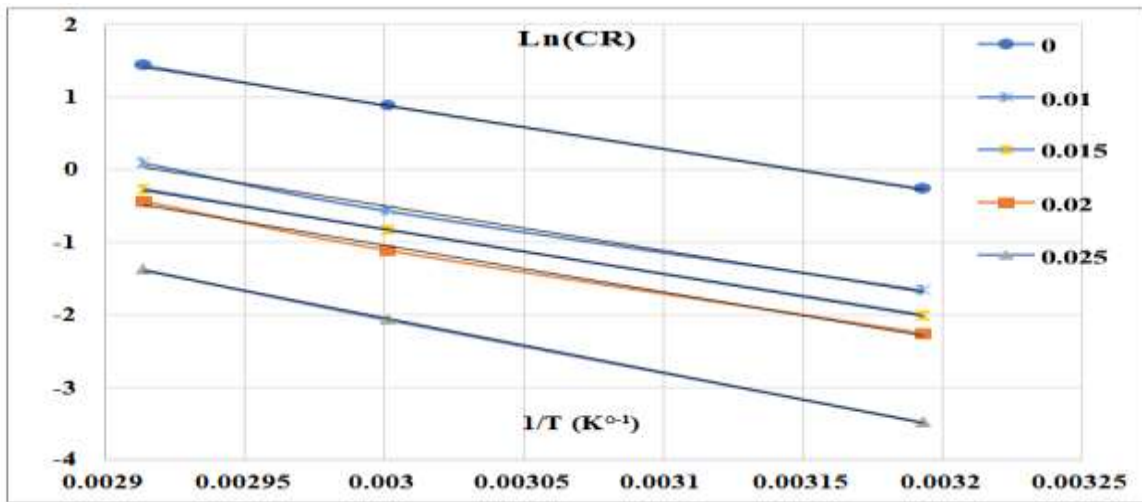
R: ثابت الغازات العام

T: درجة الحرارة المطلقة (K)

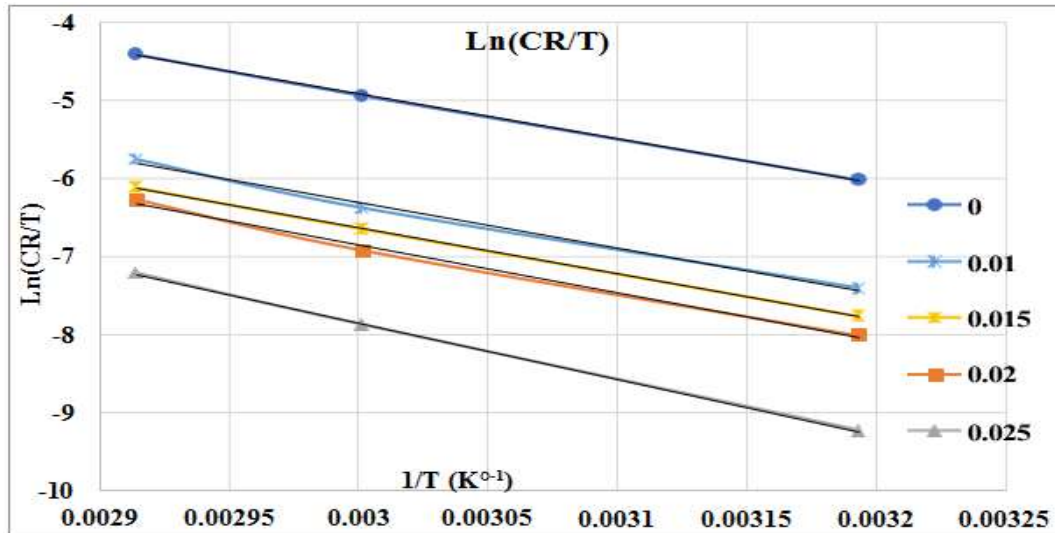
$\Delta H_a$ : انتالبية التنشيط ،  $\Delta S_a$ : انتروبية التنشيط

تم الحصول على قيم انتالبية التنشيط وانتروبية التنشيط من المعادلة (\*)

عند رسم  $\ln CR/T$  بدلالة  $1/T$  لتآكل الحديد في HCl (0.5M) بغياب ووجود تراكيز مختلفة من حمض الساليسيليك . فإننا نحصل على خط بياني ميله  $(-\frac{\Delta H_a}{R})$  ونقطة التقاطع  $(\ln \frac{R}{N.h} + \frac{\Delta S}{R})$  فنتمكن من حساب المقادير  $\Delta H_a$  ,  $\Delta S$  [22] .



الشكل (5) مخططات آرينيوس عند تراكيز مختلفة من حمض الساليسيليك



الشكل (6) مخططات الحالة الانتقالية لمعدلات لتآكل الحديد/ت InCR/t بدلالة 1/t في حمض كلور الماء عند تراكيز مختلفة من حمض الساليسيليك

الجدول (6) معاملات التنشيط لتآكل الحديد في HCl (0.1 M) عند تراكيز مختلفة من حمض الساليسيليك

Conc.S.A (M)	Ea (kJ/mol)	$\Delta H_a$ (kJ/mol)	$\Delta S_a$ (J/mol K)	$E_a - \Delta H_a$ (J/mol K)
0	-50.38	-47.66	-92.44	-2.72
0.01	-51.2	-48.47	-104.56	-2.71
0.015	-51.51	-48.75	-106.8	-2.71
0.02	-53.5	-50.84	-102.6	-2.713
0.025	-61.53	-58.36	-72.3	-2.715

تشير القيم أن وجود حمض الساليسيليك يزيد من طاقة التنشيط لتفاعل التآكل. من المفترض أن يحدث تفاعل امتزاز المثبط في مواقع الطاقة الأعلى ، ويجب أن يرتبط وجود المثبط الذي يؤدي إلى حجب المواقع النشطة بزيادة طاقة التنشيط لتفاعل التآكل في الحالة المثبطة . تفسر القيمة الأعلى لـ  $E_a$  بوجود حمض الساليسيليك مقارنة بتلك الموجودة في غيابه وانخفاض طاقة التنشيط  $E_a$  مع ارتفاع درجة الحرارة مؤشر لحدوث انتزاز فيزيائي ونتيجة لذلك فإن ازدياد تركيز حمض الساليسيليك يؤدي إلى زيادة قيمة  $E_a$  مما يشير لحدوث امتزاز قوي لجزيئات المثبط على سطح المعدن .

يلاحظ من الجدول حدوث انخفاض في قيمة الانتروبية بزيادة تركيز المثبط حتى تزداد عمليات الامتزاز على سطح الحديد حتى نصل إلى التركيز (0.015M) وبعدها تبدأ الانتروبية بالازدياد مما يدل على أن عدد كبير من الجزيئات لم يمتز على سطح الحديد وذلك نتيجة التغطية الكبيرة للسطح وللتأكد من دقة التجربة يمكن حساب الفارق الطنقي بين طاقة التنشيط وانتالبية التنشيط [23] حيث يبقى هذا الفرق ثالثاً ويتوافق مع العلاقة :

$$E_a - \Delta H_a = RT$$

#### 5. الاستنتاجات والتوصيات:

- أظهر حمض الساليسيليك أداء جيد في تثبيط تآكل الحديد في 0.5M HCl
- تزداد كفاءة التثبيط مع ازدياد تركيز حمض الساليسيليك ولكنها تقل مع زيادة درجة الحرارة ( نتيجة تخريب الربط الفيزيائي )
- القيم التي تم الحصول عليها تدعم آلية الامتزاز الفيزيائي
- نوصي بالعمل على دراسة تأثير حمض الساليسيليك على مختلف أنواع الحديد الأخرى
- نوصي بالعمل على دراسة تأثير حمض الساليسيليك على الأنواع الأخرى من المعادن كالححاس والألمنيوم

## المراجع:

- YOOS, H. Kim, Y. Chung K, 2013, *Corrosion Inhibition Properties of Triazine Derivatives Containing Carboxylic Acid and Amine Groups in 1.0 M HCl Solution*. *Ind Eng Chem*. 52, Res.india ,10880–10889.
- ALHAIDAR, B. REESHAN, F. JAMMOAL, Y. 2024, *The Possibility of Using Barley Grains Extract as an Acidic Corrosion Inhibitor for Carbon Steel*. 21, *Baghdad Sci J*: 1306.
- AMIN, MA. ABD EL-REHIM, S. EL-SHERBINI, F. 2007. *The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid*. *Electrochim Acta*; 52:USA. 3588–3600.
- GABA, A. 2014, *Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications*. In: *Developments in Corrosion Protection*. 10, *InTech*. Epub ahead of print 20 February. INDIA, 5772/57255.
- AL-AMIERY, A. ISAHAK, W. AL-AZZAWI, WK. 2023, *Corrosion Inhibitors*, 11, *Natural and Synthetic Organic Inhibitors*. *Lubricants*, 174.
- LOTO, RT. 2018, *Surface coverage and corrosion inhibition effect of Rosmarinus officinalis and zinc oxide on the electrochemical performance of low carbon steel in dilute acid solutions*. 8, *Results Phys*, 172–179.
- HAMADI, L. MANSOURI, S. OULMI, K. 2018, *The use of amino acids as corrosion inhibitors for metals*, 27, *A review J Pet. Egypt*, 1157–1165.
- BOISIER, G. LAMURE, A. PÉBÈRE, N. 2009, *Corrosion protection of AA2024 sealed anodic layers using the hydrophobic properties of carboxylic acids*. 203, *Surf Coatings Technol*, 3420–3426.
- KUZNETSOV, I. IBATULLIN, KA. 2002, *On the Inhibition of the Carbon Dioxide Corrosion of Steel by Carboxylic Acids*. 38, *Prot Met*, 439–444.
- RAJENDRAN, S. PALANISWAMY, N. 2000, *Corrosion inhibition by phosphonic acid –Zn 2+ systems for mild steel in chloride medium*. 47, *Anti-Corrosion Methods Mater*, 359–365.
- ALMOBARAK, NA. EL-NAGGAR, M. AL-MUFRAJ, S. 2014. *Carboxylic Acids: Pitting Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Alkaline Medium and in the Presence of Chlorides*. 50, *Chem Technol Fuels Oils*. 170–178.
- ZARROK, H. ZARROUK, A. SALGHI, R. 2013. *Corrosion Inhibition of C38 Steel in Acidic Medium Using N-1 Naphthylethylenediamine Dihydrochloride Monomethanolate*. 8, *Int J Electrochem Sci*, 6014–6032.
- SCHMITT, G. 1984, *Application of Inhibitors for Acid Media: Report prepared for the European Federation of Corrosion Working Party on Inhibitors*. 19, *Br Corros J*, 165–176.
- DURNIE, W. JEFFERSON, A. 1999. *Development of a Structure-Activity Relationship for Oil Field Corrosion Inhibitors*. 146, *J Electrochem Soc*. 1751–1756.
- OGUZIE, E. OKOLUE, N. EBENSO, E. 2004. *Evaluation of the inhibitory effect of methylene blue dye on the corrosion of aluminium in hydrochloric acid*. 87, *Mater Chem Phys*, 394–401.
- LI, X. TANG, L. 2005. *Synergistic inhibition between OP and NaCl on the corrosion of cold-rolled steel in phosphoric acid*. 90, *Mater Chem Phys*, 286–297.
- LI, X. MU, G. 2005, *Tween-40 as corrosion inhibitor for cold rolled steel in sulphuric acid: Weight loss study, electrochemical characterization, and AFM*. 252, *Appl Surf*

- Sci , 1254–1265.
- SCHORR, M, YAHALOM ,J.1972. *The significance of the energy of activation for the dissolution reaction of metal in acids.* 12, *Corros Sci*,867–868.
  - TAO, Z. ZHANG, S. LI,W.2009. *Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by some oxo-triazole derivatives.* 51.*Corros Sci* , 2588–2595.
  - UMOREN,SA.OBOT,IB.EBENSO,E.2008,*CorrosionInhibitionof Aluminium Using Exudate Gum from Pachylobus edulis in the Presence of Halide Ions in HCl.*5. *E-Journal Chem.* 355–364.
  - UMOREN, SA. EBENSO,E.2007. *The synergistic effect of polyacrylamide and iodide ions on the corrosion inhibition of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.*106. *Mater Chem Phys.* 387–393.
  - ZARROUK,A.HAMMOUTI,B.ZARROK,H.2012. *Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in copper/N-1-naphthylethylenediamine dihydrochloride monomethanolate/nitric acid system*38 part 2. *Res Chem Intermed* . 1655–1668.