مجلة الدراسات التربوية والعلمية - كلية التربية - الجامعة العراقية
العدد الثالث والعشرون - المجلد الخامس - علوم الكيمياء - آيار 2024 م
doi.org/10.52866/esj.2023.05.23.02

دراسة كفاءة تآكل معدن الالمنيوم باستخدام زيت الجرجير في الوسط الحامضي

سوزان عماد كاظم , أ.د. أحمد سعيد عثمان
قسم الكيمياء ,كلية التربية للعلوم الصرفة, جامعة تكريت

مستخلص

هذه الدراسة تضمنت دراسة مدى كفاءة تثبيط زيت الجرجير لتآكل الألمنيوم في الوسط الحامضي HCl بتراكيز (M 0.5,1,1.5,2) على معدل التآكل في وجود وعدم وجود المثبط عن طريق إضافة زيت الجرجير بتركيز مختلفة (1000, 2000, 3000, 4000 ppm). ولغرض دراسة تأثير تغيير درجة الحرارة (303, 313, 323, 333 k) على معدل التآكل في غياب ووجود المثبط، تم اختيار تراكيز مختلفة للمثبط بالإضافة إلى تركيز الحامض (1M). وأجريت التجارب بطريقة فقدان الوزن لحساب معدل التآكل. كانت درجة حرارة الامتزاز المتوقعة (-35.403KJ/mol) وتشير الاشارة السالبة إلى أن العملية باعثة للحرارة . وتراوحت قيمة الطاقة الحرة للامتزاز (16.190_11.689 K/mol). وأشارت النتائج إلى أن امتزاز فريندلش هو الأفضل ؛ لفحص سطح العينة، استخدم المجهر الماسح الالكتروني. ووفقًا لنتائج الدراسة اتضح ان الثبط المستخدم يقلل من التآكل في الوسط الحامضي. كما تتحسن فعاليته في منع التآكل مع زيادة تركيز المثبط ومع انخفاض درجة الحرارة.

الكلمات المفتاحية: التآكل، المثبطات النباتية، فقدان الوزن، زيت الجرجير، الالمنيوم، حامض الهيدروكلوريك.

Study of aluminum corrosion inhibition using watercress oil in acidic medium

Suzan Imad Kazem , Prof. Dr. Ahmed Saeed Othman
Department of Chemistry, College of Education for Pure Sciences, Tikrit University

Abstract:

This study included examining the efficiency of watercress oil inhibiting aluminum corrosion in acidic medium HCl at concentrations (0.5, 1, 1.5, 2 M) on the rate of corrosion in the presence and absence of the inhibitor by adding watercress oil at different concentrations (1000, 2000, 3000, 4000ppm). . For the purpose of studying the effect of changing the temperature (303, 313, 323, 333 K) on the corrosion rate in the absence and presence of the inhibitor, different concentrations of the inhibitor were chosen in addition to the acid concentration (1M). Experiments were conducted using the weight loss method to calculate the corrosion rate. The temperature was The expected adsorption is (-35.403 KJ/mol) and the negative sign indicates that the process is heat-emitting. The value of the free energy of adsorption ranged (16.190_11.689 K/mol). The results indicated that Freundlich adsorption is the best. To examine the surface of the sample, a scanning electron microscope was used. According to the results of the study, it became clear that the inhibitor used reduces corrosion in acidic media, and its effectiveness in preventing corrosion improves with increasing concentration of the inhibitor and with decreasing temperature.

1- المقدمة Introduction

يوصف التآكل بأنه تلف جزئي أو كامل للسبيكة أو المعدن نتيجة ملامسة السبيكة أو المعدن لوسط ما سواء كان سائلا أو غازيا ولفهم سبب عملية التآكل من الضروري أن نفهم أن معظم المعادن لا توجد بمفردها في الطبيعة (يتم دمجها مع العناصر) الألومنيوم على سبيل المثال يمكن العثور عليه في شكل خامات مثل الفلسبار K ($ALSi_3O_8$) وأكاسيد مثل البوكسيت $AL_2O_3.nH_2O$[1] ولأن قدراً معيناً من الطاقة يتم إنفاقه في استخلاص المعادن من صورتها المجمعة من أجل استرجاعها منفردة فإن المعدن يكون في حالة غير مستقرة عند مقارنته بحالته الطبيعية عندما يتحد مع عناصر أخرى وتوصف الحالة المعدنية الجديدة بأنها الحالة المعدنية والحالة النشطة التي تؤهل المعدن للتفاعل مع البيئة والوسط للتغلب على الحالة غير المستقرة وميله للعودة إلى حالته الأصلية الأقل طاقة والأكثر استقراراً من خلال (عملية التآكل)، وبعبارة أخرى التآكل هو تفاعل كهروكيميائي يحدث عندما تتضرر المعادن بسبب البيئة حيث يتأثر معدل وطبيعة عملية التآكل بالمادة، ونوعية المادة، والبيئة، والتركيب الكيميائي، والمكونات، ودرجة الحرارة[2]

قام (**Fayomi et al...2019**)[3]باستخدام طرق الاستقطاب الديناميكي وحسابات فقدان الوزن والتحليلات الحسابية والتوصيف الهيكلي في محلول 0.5 M (HNO_3) كان النشاط المثبط لأدوية سيفادروكسيل (C) وديكلوكساسيلين (D) على الألومنيوم التحقيق بشكل شامل تم تطبيق تقنيات (SEM/EDS ، (OPM)، XRD) لتمييز الخصائص الهيكلية. تم الكشف عن الحماية من التآكل وقدرة الامتزاز للأدوية (C) و (D) على الألومنيوم بواسطة اختبار الاستقطاب الديناميكي الجهدي (Al). وأكدت مخطط تافل أن أدوية سيفادروكسيل وديكلوكساسيللين لها خصائص مثبطة مختلطة. كان من الممكن تحقيق كفاءة تثبيط بنسبة ٪58.9. ودرس(**Hamza واخرون، 2020**)[4] سلوك التثبيط والامتزاز لدواء فينيل فرين لتآكل سبائك الألومنيوم 2024 في محلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز M1 عند درجة حرارة 303-293(K) باستخدام عملية إنقاص الوزن حيث أظهرت النتائج أن فينيل فرين يمنع تآكل سبيكة الالمنيوم في محلول حمض الهيدروكلوريك وتتحسن فعالية التثبيط مع ارتفاع تركيز الفينيل فرين ودرجة الحرارة مما يشير إلى عملية الامتزاز الكيميائي ويتبع امتزاز الفينيل فرين على سطح سبيكة الالمنيوم نموذج متساوي الحرارة لامتصاص Langmuir. في وجود فينيل فرين في محلول حامضي. وقام (**Akande واخرون، 2020**)[5] باستخدام جهاز ثلاثي الأقطاب الكهربائية حيث تم فحص الجهد المثبط لعقار Suptrim على سبائك الألومنيوم 6063 في وجود محلول (H_2SO_4) بتركيز (0.5M) تركيز الدواء المثبط يسبب خفض معدل التآكل (Cr) وكثافة تيار التآكل (jcorr) ويظهر الانخفاض في قيم (Cr) و(jcorr) أن جزيئات الدواء المثبطة قد ألصقت نفسها على سطح المعدن حيث كان لدواء Suptrim المثبط (ISD) فعالية تثبيط بنسبة(52.55 ٪) عند متوسط تركيز حجم الاختبار البالغ 20 مل. يسلك ISD كمثبط من النوع المختلط ، كما يتضح من قيم Ecorr المماثلة والوجود المتداخل لمنحنيات الاستقطاب. ودرس(Bashir **واخرون، 2020**)[6] تأثير تثبيط تآكل الألمنيوم في وسط حامضي باستخدام للنيكوتيناميد. بطريقة إنقاص الوزن والقياسات الكهروكيميائية والحسابات الكيميائية الكمية ومحاكاة مونت كارلو والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء و (SEM) من بين التقنيات المستخدمة وتم دراسة تأثير العديد من المتغيرات على كفاءة تثبيط التآكل ولوحظ أن زيادة تركيز المثبطات ودرجة الحرارة

تحسن كفاءة التثبيط. ودرست **(2020,Hiba)**[7] تأثير مستخلصات أوراق الميكسا الودية (CML) كمثبط مفيد على تآكل الألومنيوم في حامض (H_3PO_4) بتركيز (M1) في غياب ووجود مستخلصات أوراق الميكسا الودية (CML). درجة الحرارة المانع (تأثير فقدان الوزن على التركيز) تم فحصها وأظهرت النتائج أن مستخلصات أوراق الميكسا الودية (CML) تعمل كمثبط للألمنيوم في (H_3PO_4) وتقلل من معدل التآكل. لوحظ أن فعالية التثبيط تتحسن مع زيادة تركيز المثبط وكانت أعلى كفاءة تثبيط (90.95٪) واتبع امتزاز مستخلصات أوراق الميكسا الودي نموذج امتزاز لانكماير.

2 . الجانب العملي :

2-1 اختيار المعدن (Metal Selection)

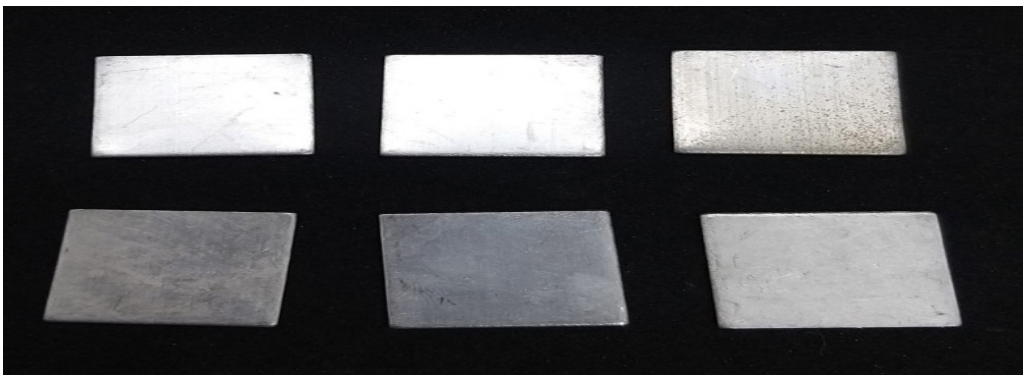
تم تحديد مكونات الالمنيوم بواسطة جهاز -PMI MASTER PRO الموجود في مصفى بيجي – صلاح الدين كما موضح في الجدول ادناه.

الجدول (1) : التركيب الكيميائي للمعدن

Sample	Mg	Al	Si	Ti	Fe	Cu
Rate	0.383	99.07	0.401	0.033	0.219	0.067

2-2 تحضير العينة Sample Preparation

من العوامل المهمة لسطح السبيكة هو مقاومة التآكل، لذلك يجب تحضير سطح موحد اذ استخدم أداة قطع حادة لتقطيع العينة إلى مربعات بأحجام مختلفة بقطر 0.2 ملم ثم تنظيفها وتلميعها بدرجات مختلفة من ورق الصنفرة (400، 800، 1200)، تطحن العينة وتغسل بالماء المقطر وتجفف بالأسيتون وتخزن في مجفف ثم تخزن في مكان جاف بعيداً عن الرطوبة.



الشكل(1) سبيكة الالمنيوم

2-3 . طريقة فقدان الوزن Weight Loss Method

حضرت تراكيز مختلفة من حامض الهيدروكلوريك (0.5, 1, 1.5, 2M) واستخدام كوسط للتآكل عن طريق غمر عينات المعدن في وسط التآكل لمدة 3 ساعات ورفعها من المحلول وغسلها بالماء العادي ثم تم غسلها بالأسيتون وتجفيفها بالمجفف ووزنها .تم استخدام زيت الزعتر بتراكيز مختلفة (1000.2000.3000.4000PPM) بمزجه بوسط التآكل. ولتقييم فقدان الوزن ΔW للمعدن والتي تمثل وزن المعدن قبل وبعد الغمر حسب المعادلة .

$$\Delta W = W_i - W_f \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

$W_i - W_f$ يمثل وزن العينة قبل وبعد الغمر

تم قياس معدل التآكل من خلال طريقة فقدان الوزن باستخدام العلاقة (2) [8] حيث يعد فرق الوزن طريقة غير كهروكيميائية لتحديد معدل التآكل وكفاءة التثبيط التي تعطي نتائج يمكن الاعتماد عليها اكثر من الطرق الكهروكيميائية نظراً لان الظروف التجريبية يتم تناولها بشكل اكثر واقعية [9].

$$CR\left(\frac{MM}{Y}\right) = \frac{87.6*\Delta W}{DAt} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

حيث يمثل ΔW (mg) فرق الوزن

A (cm^2) المساحة السطحية

D (g/cm^3) كثافة المعدن

t (hour) وقت الغمر

تم حساب كفاءة التثبيط IE باستخدام المعادلة (3) [10]

$$IE = \frac{CRu-CRi}{CRu} * 100 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

اذ أن CRu ,CRi (mm/y) معدل التآكل في غياب ووجود المثبط.

تم حساب تغطية السطح من المعادلة التالية (4) [11]

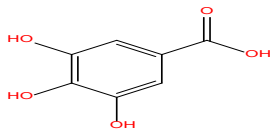
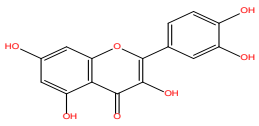
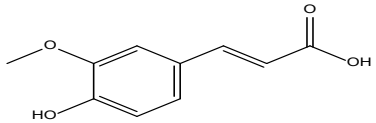
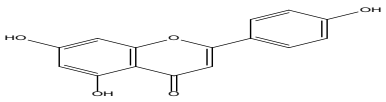
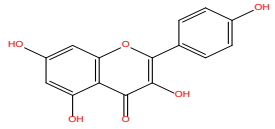
$$\theta = \frac{IE}{100} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(4)$$

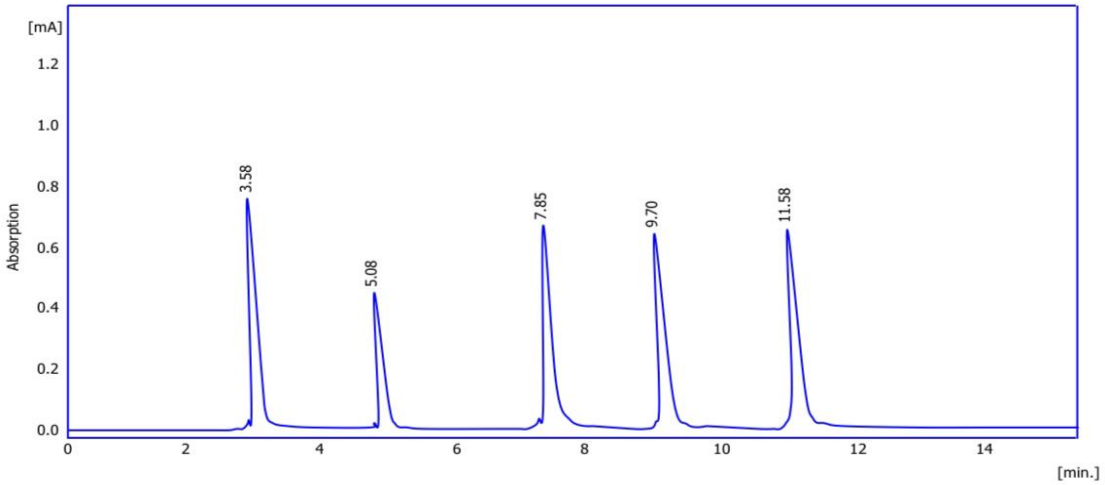
تمثل θ تغطية السطح ، و IE كفاءة التثبيط .

2-4 كروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC)
High performance liquid chromatography

أظهرت نتائج HPLC أن زيت الزعتر يحتوي على العديد من المركبات الفعالة ويوضح الجدول التالي (2) المركبات الفينولية والفلافونويد الموجودة في زيت الجرجير .

يوضح الجدول (2) المركبات الفينولية والفلافونويد الموجودة في زيت الجرجير

No	Reten time(min)	Name	Conc (ppm)	chemical composition
1	3.58	Gallic acid	30.25	
2	5.08	Qurcetine	22.89	
3	7.85	Ferulic acid	44.08	
4	9.70	Apigenin	20.44	
5	11.58	Kaempferol	10.44	



شكل (2): الرسم البياني للكروماتوغرافيا (HPLC) لزيت الجرجير

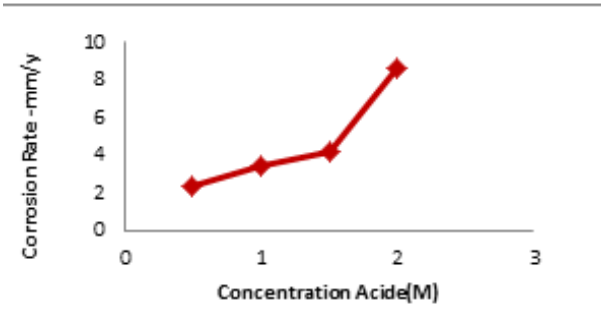
3- النتائج والمناقشة

Results and discussion

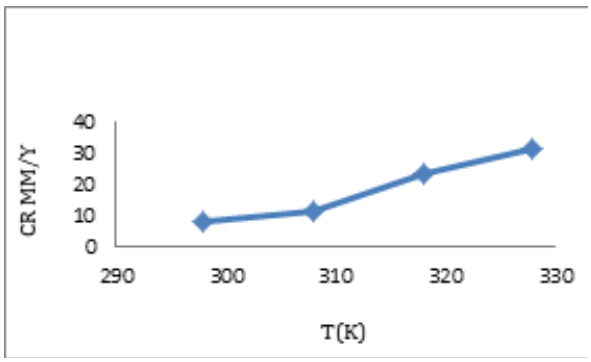
3-1 . معدلات التآكل بغياب المثبط

Corrosion Rates in the Absence of Inhibitor .

تم استخدام قياسات فقدان الوزن لحساب معدلات التآكل في المحاليل الحامضية بتراكيز مختلفة (0.5,1,1.5,2M) من حامض HCl بعد وقت التعرض (3h) في درجة حرارة ثابته (303k) وجد ان معدل التآكل يزداد بزيادة تركيز الحامض من (0.5M) الى (2M). كما تم حساب معدل التآكل في درجات حرارة مختلفة (303,313,323,333K) وجد ان معدل تآكل المعدن المغمور في (1M) من حامض HCl يزداد بزيادة درجة الحرارة من (303-313k). الشكل (3) العلاقة بين تركيز الحامض ومعدل التآكل .والشكل (4) يوضح العلاقة بين درجة الحرارة كمتغير ومعدل التآكل.



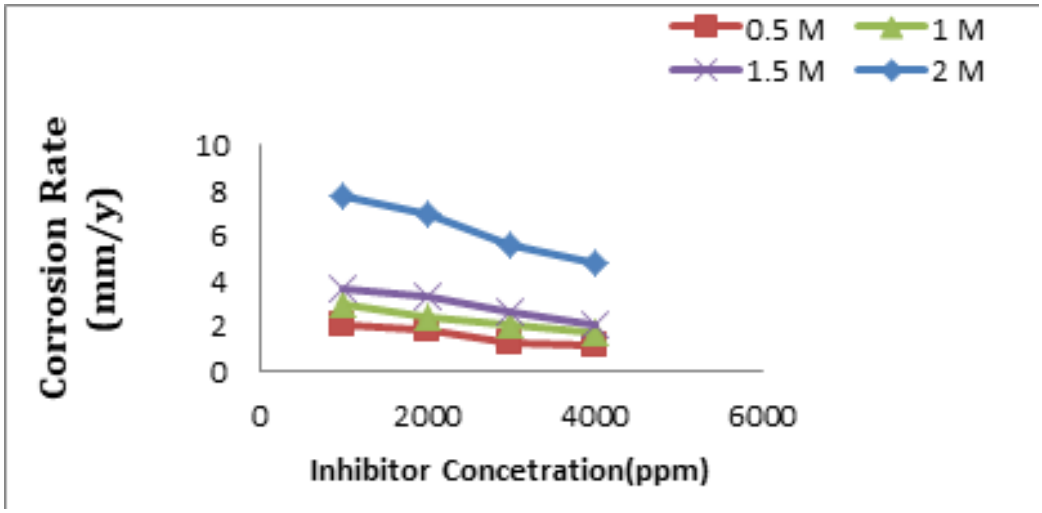
الشكل (3) يمثل تأثير تركيز الحامض على معدل تآكل المعدن في درجة حرارة ثابتة (303k) وزمن (3h)



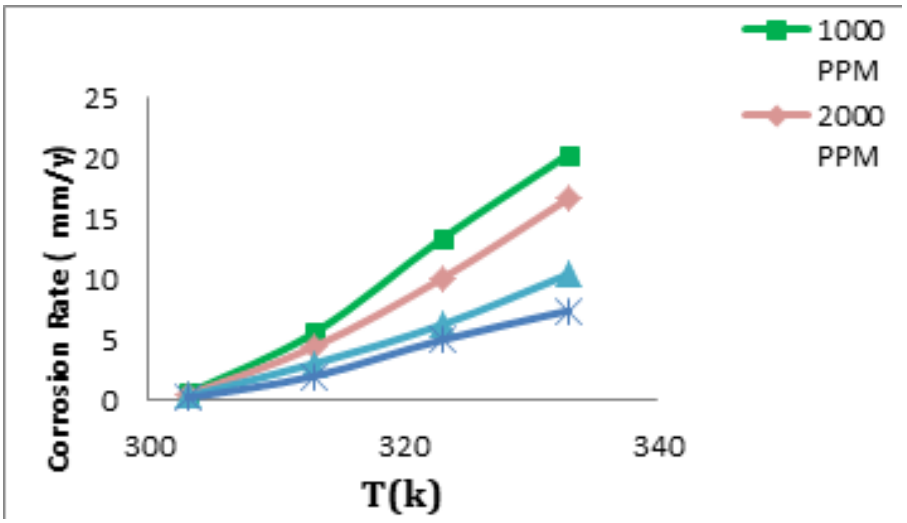
الشكل(4) يمثل تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل المعدن المغمور في على معدل تآكل المعدن المغمور في (1M) من حامض الهيدروكلوريك

3-2 . تأثير المثبط على معدلات التآكل The effect of the inhibitor on corrosion rates

بشكل عام ان اضافة المثبط يقلل معدل التآكل بشكل ملحوظ عند الغمر في محلول تراكيز الحامض المختلفة (0.5, 1, 1.5, 2 M)، يظهر الشكل(5) تتناقص معدل التآكل مع زيادة تركيز المثبط في تراكيز مختلفة من الحامض ودرجة حرارة ثابتة (303K). ان اضافة المثبط بتراكيز (1000,2000,3000,4000 PPM) ادى الى انخفاض معدل التآكل وبشكل واضح على مدى درجات الحرارة المختلفة كما في الشكل (6) وتظهر هذه النتائج ان معدل التآكل يزداد بزيادة درجة الحرارة عند تركيز معين للمثبط .ويمكن الاعتقاد بان التآكل الذي تثبطه الزيوت يرجع الى المركبات الكيميائية النباتية[12] .



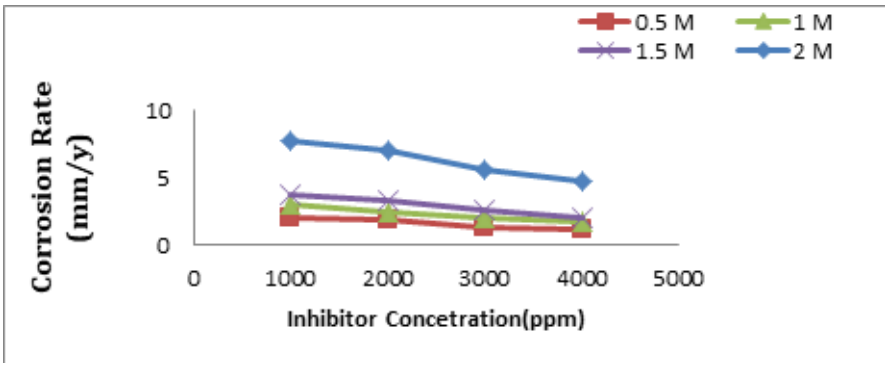
الشكل (5) يوضح تأثير تغير التركيز لزيت الجرجير على معدل تآكل المعدن المغمور بتراكيز مختلفة من حامض الهيدروكلوريك ودرجة حرارة (303 k)



الشكل (6) يوضح تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل المعدن المغمور في (M1) من حامض الهيدروكلوريك بوجود تراكيز مختلفة من زيت الجرجير

3-2. تأثير تركيز المثبط على كفاءة التثبيط
Effect of Concentration on Inhibition Efficiency

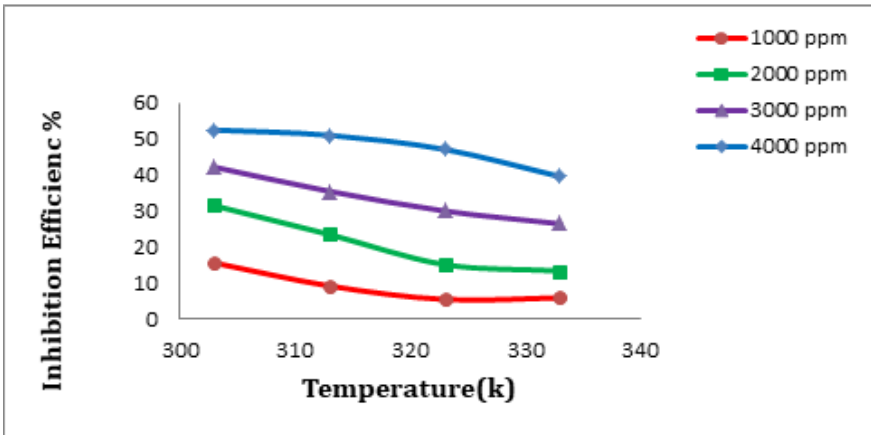
يظهر الشكل(7) تباين كفاءة التثبيط مع تراكيز المثبط (1000.2000.3000.4000) عند كل تراكيز للحامض (M 1.5,2 , 1, 0.5) في درجة حرارة ثابتة (303k). حيث كانت اعلى كفاءة تثبيط (92.31 ٪) للمثبط عند تركيز 4000PPM وتركيز الحامض (0.5M)، يمكن تفسير الزيادة في كفاءة الى زيادة تركيز المثبط من خلال زيادة عدد جزيئات المثبط التي تمتز على سطح المعدن، مما يمنع المواقع النشطة من الهجمات وحماية المعدن من التآكل[13]، وتظهر الاشكال (7) العلاقة بين كفاءة التثبيط مع تركيز المثبط عند تراكيز مختلفة للحامض ودرجة حرارة ثابتة.



الشكل (7) يوضح تأثير تغيير التركيز لزيت الجرجير على معدل تآكل المعدن المغمور في تراكيز مختلفة من حامض الهيدروكلوريك بدرجة حرارة (303 K)

3-3. تأثير درجة الحرارة على كفاءة التثبيط
Effect of temperature on Inhibition Efficiency

يظهر الشكل (8) علاقة كفاءة التثبيط مع درجة الحرار ة لتراكيز مختلفة من المثبط عند تركيز الحامض (1M). كفاءة تثبيط المثبط للمحلول الذي يحوي على تركيز معين من المثبطات تقل مع زيادة درجة الحرارة عند تركيز معين من المثبط وتركيز الحامض (1M)، فكانت اقل كفاءة التثبيط عند اعلى درجة حرارة (333K) لتركيز (1000PPM) (16.368) .



الشكل (8) يوضح تأثير درجة الحرارة على كفاءة التثبيط لتآكل المعدن المغمور في (M1) من حامض الكبريتيك بوجود زيت الجرجير

3-4. اداء المثبط وتفسير الامتزاز Inhibitor Performance and Adsorption Interpretation

تعتمد كفاءة الجزيئات العضوية كمثبطات جيدة للتآكل على قابلية امتزازها على سطح المعدن . يمكن توفير المعلومات عن التفاعل بين المثبط والمعدن عن طريق ايزوثرم الامتزاز .كما يمكن ملاحظة ان اضافة المثبطات يقلل من معدل التآكل والمساحة السطحية المغطاة بجزيئات المثبط θ. ومن خلال دراسة العلاقة ما بين التغطية السطحية θ التي تم حسابها من المعادلة (4)وتركيز المثبط (Ci) ومدى ملائمتها لاي نوع من ايزوثيرمات الامتزاز، يمكن تحليل الية امتزاز ايزوثرم لانكماير (Lingmuir isotherm) يتم حسابها من خلال المعادلة (5) [14].

$$\frac{Cinh}{\theta} = \frac{1}{Kads} + Cinh \quad \text{.....(5)}$$

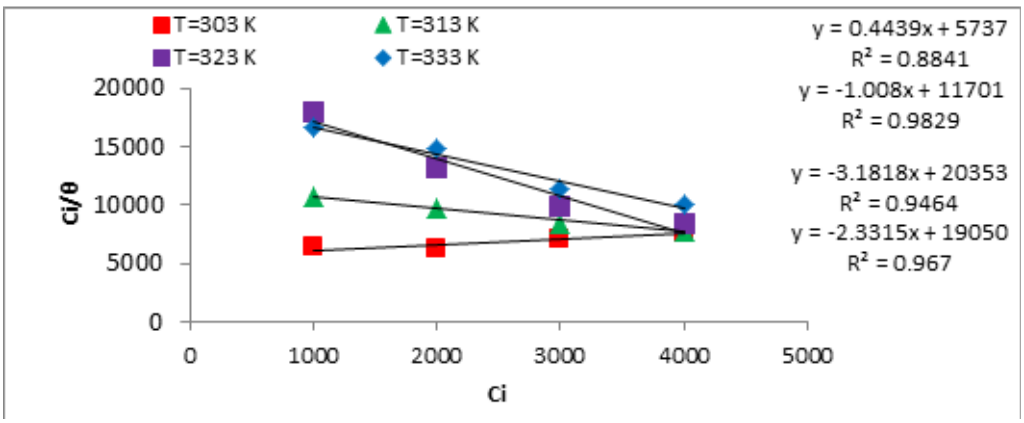
من رسم قيم $\frac{Ci}{\theta}$ مقابل Ci تم الحصول على خط مستقيم تقاطعه $1/K_{ads}$ ، يمثل K_{ads} ثابت الامتزاز للانكماير، يمثل الشكل (9) العلاقة بين $\frac{Ci}{\theta}$ مقابل Ci والجدول (3) تشير الى قيم K_{ads} لعملية الامتزاز في (1M) من حامض HCl عند درجات حرارة (303 ,313, 323, 333 K) . تشير البيانات التي اعطيت الى امتزاز المثبط على سطح المعدن يتوافق بصورة كبيرة مع نموذج امتزاز فريندلش. ان زيادة تركيز المثبط يؤدي الى زيادة كفاءة التثبيط التي تمتز على سطح المعدن وتحجب المواقع النشطة من الهجمات الحامضية وكذلك حماية المعدن من التآكل[8] وعند تركيز ثابت للمثبط نلاحظ ان ثابت الاتزان K_{ads} يقل مع زيادة درجة الحرارة لذا ان عملية الامتزاز المتوقعة على السطح هي امتزاز فيزيائي وهذا ما يتفق مع ما وجد بان كفاءة التثبيط تقل مع زيادة درجة الحرارة[15] .

يمكن استخدام قيم معدل سرعة التآكل لتحليل آلية الامتزاز حسب معادلة فريندلش (Freundlich) تم حسابها باستخدام معادلة (7) [16] .

$$\theta = KfCin \quad \text{.....(6)}$$

$$ln\theta = lnkf + nlmCi \quad \text{.....(7)}$$

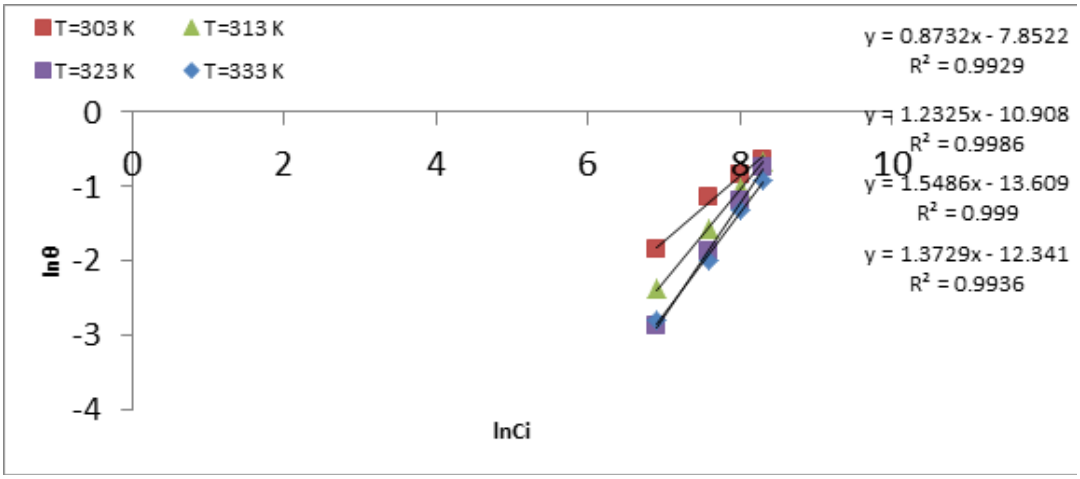
يتم رسم قيم ln θ مقابل ln Ci يمثل الميل قيم n و القطع يمثل ln K_{ads} [10]. يمثل الشكل (10) العلاقة بين ln θ مع ln Ci . من قيم معامل الارتباط R^2 المبينة في الجدول (4) توضح ان ايزوثرم فريندلش ينطبق بشكل جيد مع هذا النظام، ولكن ايزوثرم لانكماير لا ينطبق على امتزاز النظام لان معامل ارتباطه ذات قيم اقل .لذلك فان امتزاز فريندلش هو الافضل .



الشكل (9) ايزوثرم امتزاز لانكماير لزيت الجرجير على المعدن المغمور في (1 M) من حامض الهيدروكلرويك ICH

جدول (3) يمثل قيم كل من ثابت الأمتزاز للانكماير KL (PPM) ومعامل الأرتباط R^2 لأيزوثيرم أمتزاز لانكماير لزيت الجرجير في 1 M من حامض HCl ودرجات حرارة مختلفة

T (K)	KL(PPM)	R^2
303	0.000174	0.8841
313	0.000085	0.9829
323	0.000049	0.9464
333	0.000052	0.9670



الشكل (10) ايزوثرم امتزاز فريندلش لزيت الجرجير على المعدن المغمور في (1 M) من حامض الهيدروكلوريك HCl

جدول (4) يوضح قيم كل من ثابت الأمتزاز لفرندلش k_f (ppm) والميل n " ومعامل الأرتباط R^2 لأيزوثيرم أمتزاز فرندلش لزيت الجرجير في 1M من حامض HCl ودرجات حرارة مختلفة

T (K)	K_f(PPM)	n"	R^2
303	0.000388	0.8732	0.9929
313	0.000018	1.2325	0.9986
323	0.000012	1.5486	0.9990
333	0.000043	1.3729	0.9936

3-5 ثرموديناميكية الامتزاز
Thermodynamic adsorption

تعد الدراسة الثرموديناميكية مهمة في تفسير حدوث الامتزاز والتعرف على طبيعة النظام وتعطي وصفاً عن طبيعة انتظام الجزيئات [17].

ومن قيم ثابت الامتزاز للانكماير K_{ads} المدرجة في

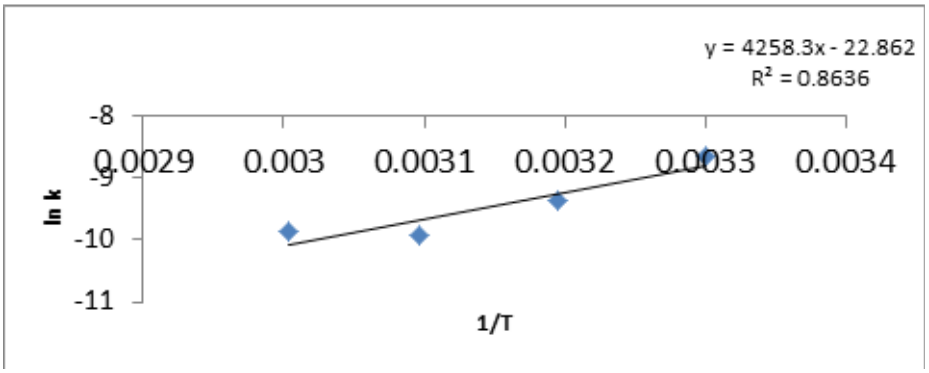
الجدول (3)، تم حساب الطاقة الحرة ΔG^O, باستعمال المعادلة (8)

$$\Delta G^O = -R\ T\ Ln(55.5K_{ads}) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8)$$

اذ ان T درجة الحرارة المطلقة, R ثابت العام للغازات تم رسم العلاقة بين بين $\ln K_{ads}$ مقابل T/1 , وعند تطبيق معادلة فانت هوف تم الحصول على قيمة الميل والذي يمثل $-H^o/R\Delta$, وتم حساب قيمة الانتروبي ΔS^o اعتماداً الى معادلة جبس (9).

$$\Delta G^o = \Delta H - T\ \Delta S^o \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9)$$

ادرجت النتائج المحسوبة من هذه الدراسة في الجدول(5) والشكل (11) يوضح العلاقة التي تم الحصول عليها من رسم العلاقة بين ln K مقابل T/1 .



الشكل (11)يمثل العلاقة بين KnL مع T/1 لحساب قيمة الأنثالبي لامتزاز زيت الجرجير في (M1) من حامض الهيدروكلوريك عند درجات حرارة مختلفة

جدول (5) يمثل قيم الدوال الثرموديناميكية عند الاتزان لامتزاز زيت الجرجير على سطح المعدن المغمور في (M 1) من حامض الهيدروكلوريك بدرجات حرارة مختلفة

T(K)	ΔG^O(KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)	ΔS^O (KJ/mol.K)
303	11.689	-35.403	-0.155
313	13.939		-0.157
323	15.863		-0.158
333	16.190		-0.154

القيم التي تم الحصول عليها (ΔH, ΔG^O, ΔS^O) للمثبطات عند اربع درجات حرارية والمدرجة في الجدول (5) يمكن ان تناقش وفق النقاط التالية:

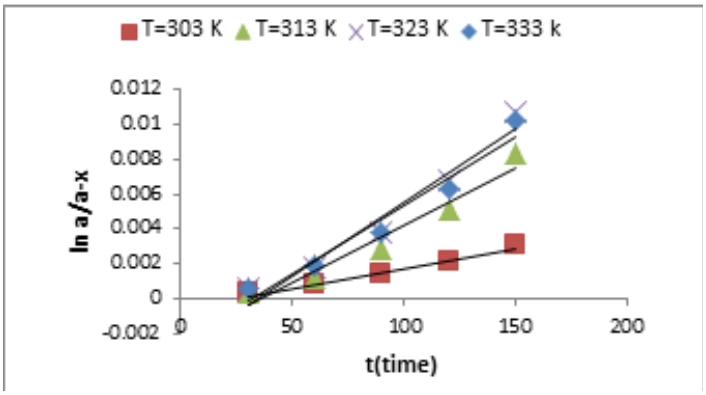
1- يستدل من الاشارة السالبة للانثالبية (ΔH^o) والتي حُسبت عند درجات حرارة (303, 313, 323, 333 K) وعند تراكيز مختلفة الى ان عملية الامتزاز للمثبط عملية باعثة للحرارة .

2- لمتابعة التغير في الانتروبي ΔS^O تكون قيمتها سالبة عند درجات الحرارة والتراكيز المختلفة ولجميع المثبطات. وهذا يشير الى زيادة حالة انتظام النظام في عملية الامتزاز الناتجة من ارتباط المثبطات على سطح المعدن .

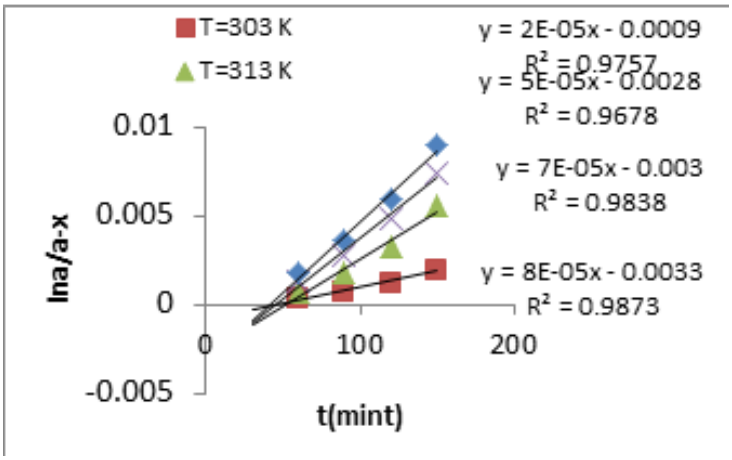
3- تشير قيمة ΔG^O التي تم الحصول عليها من معادلة (8) القوى المسؤولة عن عملية الامتزاز ذات طبيعة فيزيائية.

3-6. حركية التآكل Kinetics of Corrosion

بعد تتبع حركية التفاعل خلال فترة (150 Minute) عند تركيز للحامض (1M)وتركيز المثبط (1000PPM) ودرجات حرارة مختلفة (298-308-318-328K) وذلك عند الرسم بين lna/a-x مقابل (t) عند درجات حرارة مختلفة يعطي خط يبدأ من نقطة الصفر ذو ميل يمثل قيمة K وجد ان تفاعل التآكل يتبع الرتبة الاولى الكاذبة. ويمثل الشكل (13)(12)العلاقة بين lna/a-x مقابل (t) للمعدن المغمور في حامض HCl بوجود وعدم وجود المثبط على التوالي :



يمثل الشكل (12) الميل K , ومعامل الارتباط 2R للحامض lCH عند درجات حرارة مختلفة وزمن متغير



يمثل الشكل (13) الميل K , ومعامل الارتباط 2R لزيت الجرجير عند درجات حرارة مختلفة وزمن متغير

الجدول(6)يوضح قيم K ثابت الأتزان ومعامل الارتباط R2 لحامض الكبريتيك بتركيز (1M) عند درجات حرارة مختلفة .

T(K)	K min-1	R^2
303	$2x10^{-5}$	0.9791
313	$7x10^{-5}$	0.9451
323	$8x10^{-5}$	0.958
333	$8x10^{-5}$	0.9576

جدول (7) يوضح قيم k ثابت السرعة ومعامل الارتباط R2 لزيت الجرجير عند درجات حرارة مختلفة وتركيز المثبط (1000ppm) وتركيز الحامض الهيدروكلوريك 1M

T(K)	$k(min^{-1})$	R^2
303	$2x10^{-5}$	0.9757
313	$5x10^{-5}$	0.9678
323	$7x10^{-5}$	0.9838
333	$8x10^{-5}$	0.9873

تمت التحكم في حركية التآكل بواسطة معادلة أرينيوس(10)، وتكون العلاقة خطية بين Ln K مع T/1 في مدى درجات حرارة (328-298K)[19] ويمثل الشكل (14)(15) علاقة ارينيوس لكل من الحامض والمثبط على التوالي .

$$R=A\ e^{-Ea/RT} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10)$$

ويمكن كتابة المعادلة بالشكل الآتي:

$$Ln\ K = Ln\ A - Ea/RT \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (11)$$

اذ تمثل Ea طاقة التنشيط ، و A هو معامل ارينيوس يمكن اشتقاق قيم Ea و A من ميل المنحني وتقاطع Ln K مقابل T/1 على التوالي .

تم حساب انتروبي التنشيط $\Delta^{\#}S$ من قيمة Ln A باستخدام العلاقة :

$$\Delta S^{\#} = R\left[\ln A - \ln\frac{KT}{h} - 1\right] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (12)$$

حيث

K : ثابت بولتزمان (10^{-23}J/K*1.38)

H : ثابت بلانك (J.s 10^{-34}*6.62)

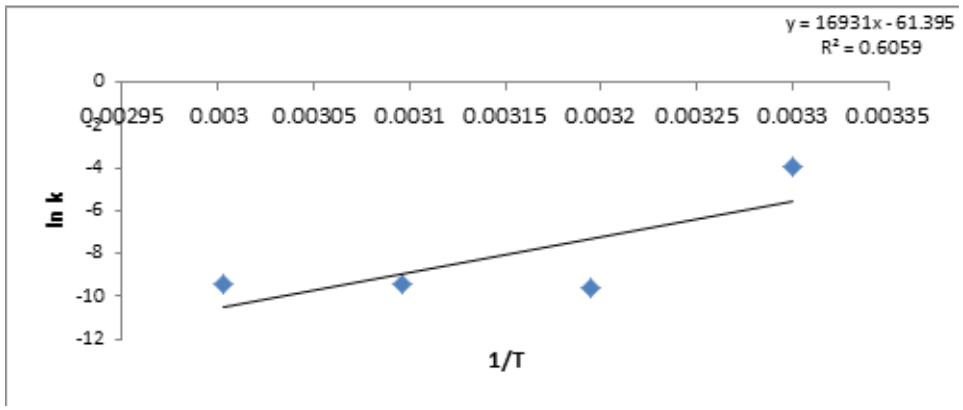
R : ثابت العام للغازات (J.K^{-1} 8.314 .mol^{-1})

تم حساب انثالبي التنشيط $\Delta^{\#}H$ من العلاقة [20]

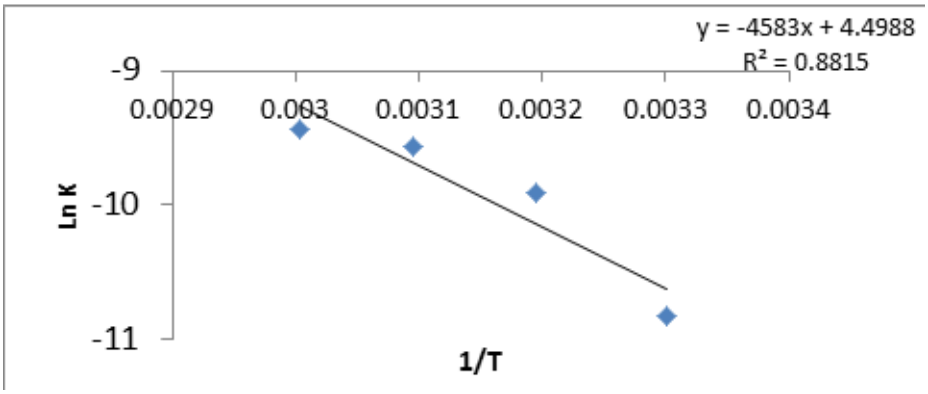
$$\Delta H^{\#} = Ea - nRT \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (13)$$

اما الطاقة الحرة للتنشيط $\Delta^{\#}G$ فتحسب من خلال علاقة كبس [18]

$$\Delta G^{\#} = \Delta H^{\#} - T\Delta S^{\#} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (14)$$



الشكل (14) يمثل علاقة ارينيوس بين Lnk مع T/1 المعدن المغمور في (1M) من حامض الهيدروكلوريك HCl وبدرجات حرارة مختلفة



الشكل (15) يمثل علاقة ارينيوس بين Lnk مع T/1 للمعدن المغمور في (1M) من حامض الهيدروكلوريك HCl مع تركيز (1000PPM) من زيت الجرجير وبدرجات حرارة مختلفة

يمكن توضيح تباين طاقة التنشيط (Ea) في وجود المثبط انه تم الحصول على قيم اعلى (Ea) في وجود مثبط من تلك التي لا تحتوي على مثبط، بسبب امتزاز جزيئات المثبط على سطح المعدن والذي يؤدي الى حجز اغلب المواقع الفعالة مما يؤدي الى خفض معدل سرعة التفاعل الكهروكيميائي، على سطح المعدن ورفع طاقة التنشيط.ومن قيم الانثالبي الموجبة تشير الى ان عملية تآكل المعدن ذات طبيعة ماصة للحرارة، و قيم $\Delta^{\#}s$ تشير الى زيادة انتظام في الحالة الانتقالية عما هو علية في الحالة الابتدائية ,$\Delta^{\#}G$ تشير الى ارتفاع حاجز الطاقة بوجود مستخلص عما هو عليه بغيابه ويبين الجدول (8)(9) قيم الدوال الحركية لكل من الحامض والمثبط على التوالي :

الجدول (8) يوضح قيم الدوال الحركية للمعدن المغمور في حامض الهيدروكلوريك HCl بتركيز (1M) عند درجات حرارة مختلفة

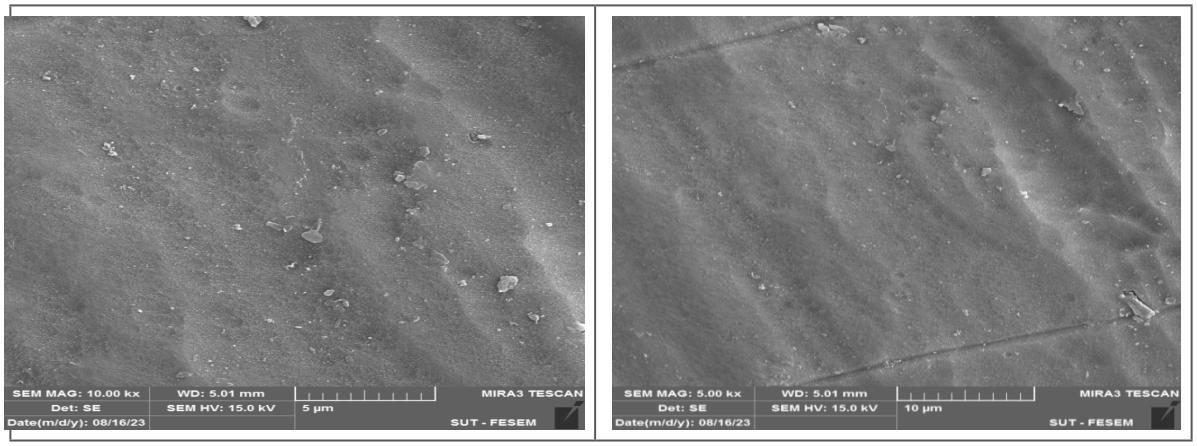
T(K)	$\Delta H^{\#}$(KJ/mol.)	$\Delta S^{\#}$(KJ/mol.k)	$G^{\#}$(KJ/mol)Δ	Ea(KJ/mol)
303	27.558	-0.220	96.94	30.077
313	27.474	-0.2303	99.577	
323	27.391	-0.2305	101.842	
333	27.308	-0.2305	104.131	

الجدول (9) يوضح قيم الدوال الحركية للمعدن المغمور في حامض الكبريتيك بتركيز (1M) بوجود زيت الجرجير بتركيز (1000PPM) عند درجات حرارة مختلفة

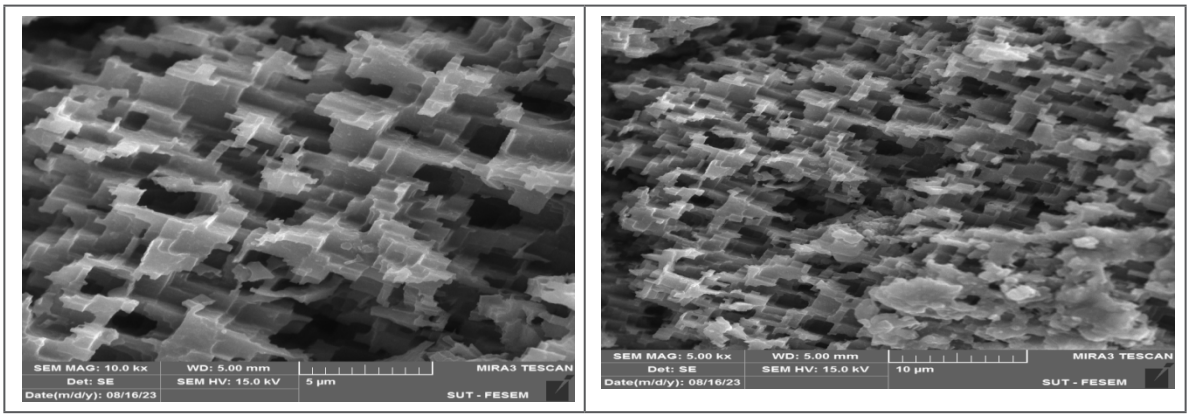
T(K)	$\Delta H^{\#}$(KJ/mol)	$\Delta S^{\#}$(KJ/mol.k)	$\Delta G^{\#}$(KJ/mol)	Ea(KJ/mol)
303	35.583	-0.207	98.304	38.103
313	35.500	-0.2077	100.51	
323	35.417	-0.2080	102.601	
333	35.334	-0.2082	104.663	

3-7. المجهر الالكتروني الماسح
Scanning Electronic Microscope

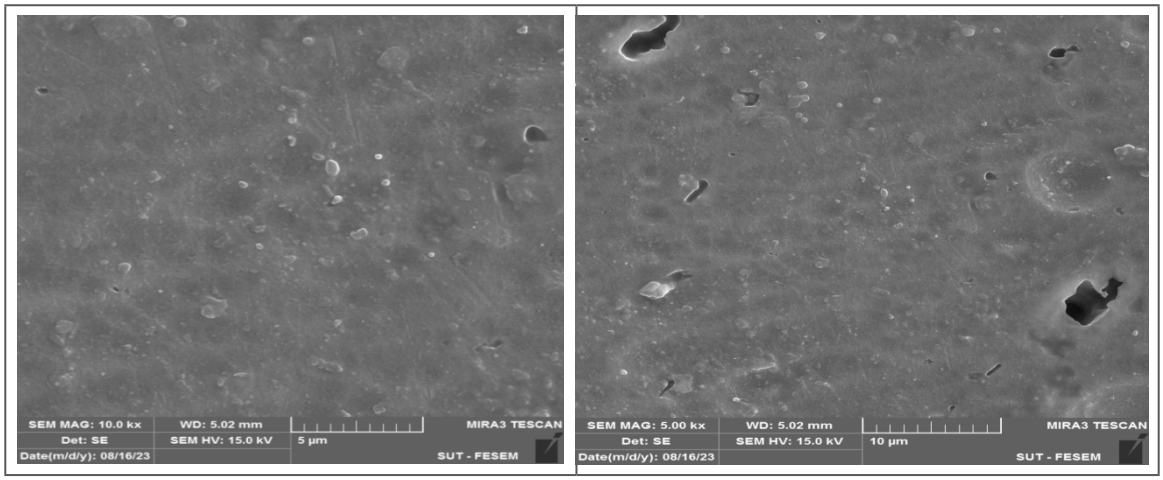
من اجل تقييم ظروف سطح الصلب في اتصال مع المحلول الحامضي HCl (1M) تم اجراء تحليل سطحي لها كانت صور SEM تدل على التغيرات التي تصاحب كل من تآكل وحماية سطح الالمنيوم يظهر في الشكل (16) سطح المعدن المصقول قبل تعرضه لمحلول التآكل والذي يرتبط مع خدوش التلميع اما الشكل (17) يعرض شكل سطح الالمنيوم مغمور في (1M) HCl لمدة (3) ساعة في غياب المستخلصات الزيوت النباتية وتظهر انه تلف بشدة في غياب المثبطات بسبب انحلال المعدن في محلول التآكل بينما وجود مستخلصات الزيوت النباتية (زيت الريحان، زيت النعناع، زيت الجرجير) كانت حالة السطح افضل نسبياً كما في الاشكال (3 – 48) على التوالي وهذا يعتمد على تركيز محلول المثبط وان معدل انحلال المعدن انخفض الى حد كبير واظهر سطح املس عن طريق تشكيل طبقة واقية جيدة من امتزاز جزيئات المثبطات على سطح المعدن والتي تكون مسؤولة عن تثبيط التآكل [21].



شكل(16): يمثل صورة مجهرية لسطح المعدن المصقول قبل تعرضه لمحلول التآكل



شكل(17): يمثل صورة مجهرية لسطح المعدن المغمور في محلول التآكل



شكل(18):يمثل صورة مجهرية لسطح المعدن المغمور في زيت الجرجير بتركيز 4000 ppm

leaves extract and (TiO2,Fe2O3) Nano-oxides. University of Diyala College of Science Department of Chemistry. 2020)).

8. Yaro, A. S., Majeed, B. A. A., & Atiyah, E. Q. (2016). Synergistic Effect of Potassium Iodide on Inhibitive Performance of Propyl Alcohol during Corrosion of Mild Steel in 1.0 M HCl. Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering, 17(1), 61-70.
9. Mayasa I.Ali, Sana A. Habeeb (Study the Efficiency of Poly Nicotine Amide as Anticorrosion Coating on Stainless Steel and Study Its Biological Activity), Ibn Al-Haitham Journal For Pure and Applied Sciences, 2022, Volume 35, Issue 4, Pages 161-169
10. Nathiya, R. S., Perumal, S., Murugesan, V., & Raj, V. (2018). Expired drugs: environmentally safe inhibitors for aluminium corrosion in 1 MH 2 SO 4. Journal of Bio-and Tribo-Corrosion, 4, 1-13.
11. Kareem, R., & Shihab, M. S. (2021). Synthesis New Pyridinium Salts as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1 M H2SO4. Al-Nahrain Journal of Science, 24(2), 14-20.
12. Pukcothanung, Y. (2017). Adsorption study of pesticides from aqueous solution using unmodified and modified zeolite y (Doctoral dissertation, School of Chemistry Institute of Science Suranaree University of Technology).
13. Alasadi, A. A., Al-Sawaad, H. Z., & Al-Waaly, A. A. (2022). Synthesis, Characterization and evaluation of two organic compounds as corrosion inhibitors for carbon steel alloy (C1010) in acidic

References المصادر

1. Bilgiç, S. Plant extracts as corrosion inhibitors for aluminium in acidic environments-Review I. Communications Faculty of Sciences University of Ankara Series B Chemistry and Chemical Engineering, 64(1), 20-79.2022)).
2. GWO, S. C. U. G. W. O., & Learning, B. R..internation journal-2021. Communications, 136.2021))
3. Fayomi, O. S. I., Akande, I. G., Popoola, A. P. I., & Molifi, H. Potentiodynamic polarization studies of Cefadroxil and Dicloxacillin drugs on the corrosion susceptibility of aluminium AA6063 in 0.5 M nitric acid. Journal of Materials Research and Technology, 8(3), 3088-3096. (2019).
4. Hamza, R. A., Samawi, K. A., & Salman, T. Inhibition Studies of Aluminium alloy (2024) Corrosion in Acid Hydrochloride Solution Using an Expired Phenylphrine Drug. Egyptian Journal of Chemistry, 63(8), 5-7. (2020).
5. Akande, I. G., Fayomi, O. S. I., & Oluwole, O. O. Anticorrosion Potential of Inhibitive Suphtrim Drug on Aluminium Alloys in 0.5 MH 2 SO 4. Journal of Bio-and Tribo-Corrosion, 6(4), 1-8. (2020).
6. Bashir, S., Sharma, V., Kumar, S., Ghelichkhah, Z., Obot, I. B., & Kumar, A. Inhibition performances of nicotinamide against aluminum corrosion in an acidic medium. Portugaliae Electrochimica Acta, 38(2), 107-123. (2020).
7. Hiba, D. Corrosion prevention of industrially used aluminum and aluminum alloy (AA6063-T5) using cordial myxa

Journal of Science, 1347-1365.

20. Avery, H. E. (1974). Basic Reaction Kinetics and Mechanisms. In Angewandte Chemie International Edition, 6(11), 951–952. Macmillan Education UK. https://doi.org/10.1007/978-1-349-15520-0
21. Hadi Z Al-Sawaad and Alaa S.Al-Mubarak (Phosphorous acid Functionalized Graphene oxide By Microwave and Evaluation as Anti-Corrosion inhibitor for carbon steel alloy Type C1025 in HCl Solution Phosphorous acid Functionalized Graphene oxide By Microwave and Evaluation as Anti-Corrosion inhibitor for carbon steel alloy Type C1025 in HCl Solution), JOURNAL OF KUFA FOR CHEMICAL SCIENCES, Volume 2, Issue 6, Pages 145-165, 2020

medium of 0.1 M HCl. JOURNAL OF KUFA FOR CHEMICAL SCIENCES, 2(9).

14. Nandiyanto, A. B. D., Hofifah, S. N., Inayah, H. T., Putri, S. R., Apriliani, S. S., Anggraeni, S., ... & Rahmat, A. (2021). Adsorption isotherm of carbon microparticles prepared from pumpkin (Cucurbita maxima) seeds for dye removal. Iraqi Journal of Science, 1404-1414.
15. Vorobyova, V. I., Skiba, M. I., Shakun, A. S., & Nahirniak, S. V. (2019). Relationship between the inhibition and antioxidant properties of the plant and biomass wastes extracts-A Review. International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 8(2), 150-178.
16. Kareem, R., & Shihab, M. S. (2021). Synthesis New Pyridinium Salts as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1 M H2SO4. Al-Nahrain Journal of Science, 24(2), 14-20.
17. Pukcothanung, Y. (2017). Adsorption study of pesticides from aqueous solution using unmodified and modified zeolite y (Doctoral dissertation, School of Chemistry Institute of Science Suranaree University of Technology).
18. Obi-Egbedi, N. O., & Obot, I. B. (2011). Inhibitive properties, thermodynamic and quantum chemical studies of alloxazine on mild steel corrosion in H2SO4. Corrosion science, 53(1), 263-275.
19. Ahmed, A. H., Kuba, R. M., & Al-Majidi, S. M. (2018). Synthesis, identification, theoretical and experimental studies of carbon steel corrosion inhibition in sea water by some new diazine derivatives linked to 5-nitro isatin moiety. Iraqi