

دراسة تأثير بعض الحموض الكربوكسيلية على حماية الحديد من التآكل

بشرى أحمد ابازيد* ، أ.د. ديب باكير** ، أ.د. محمد علي الشيخ**

ملخص البحث

تم دراسة تثبيط تآكل الحديد في محلول حمض كلور الماء (M 0.1) باستخدام حمضي السالسليك والبنزويك وذلك بالاعتماد على طريقة قياس فقدان الوزن، تبين من قياسات فقدان الوزن أن حمض السالسليك ذو كفاءة تثبيط أفضل من حمض البنزويك، لذلك تم دراسة كفاءة تثبيطه في مجال درجات الحرارة (K 313-343) وقد وجد أن كفاءة التثبيط تزداد مع زيادة تركيز المثبط ولكنها تقل مع زيادة درجة الحرارة.

لقد تبين أن امتزاز المثبط المدروس على الحديد يتوافق مع ايزوتيرم الامتزاز (Isotherms) عند جميع درجات الحرارة المدروسة.

تم حساب ومناقشة كل من المعاملات الحركية (طاقة التنشيط، انتالبية التنشيط، انتروبية التنشيط)، كما تم حساب الخصائص الحرارية للامتزاز (انتالبية الامتزاز، انتروبية الامتزاز، طاقة جيبس الحرة)

الكلمات المفتاحية: مثبطات التآكل، حماية الفولاذ الكربوني، حمض السالسليك، حمض البنزويك، الامتزاز.

(*) طالبة ماجستير كيمياء فيزيائية في قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة البعث-حمص-سوريا.

(**) أستاذ الكيمياء الفيزيائية في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

Studying the effect of some carboxylic acids on protecting iron from corrosion

Boshra abazid*, Deeb baker**, mohammed ali alshekh**

Abstract

The inhibition of iron corrosion was studied in a solution of hydrochloric acid (0.1M) using salicylic and benzoic acids, based on the method of measuring weight loss. It was revealed from the weight loss measurements that salicylic acid has a better inhibition efficiency than benzoic acid, so its inhibition efficiency was studied in the thermal range. (313-343 K) It was found that the inhibition efficiency increases with increasing inhibitor concentration but decreases with increasing temperature.

It has been shown that the adsorption of the studied inhibitor on iron agrees with the Langmuir adsorption isotherms at all temperatures studied.

The kinetic parameters (activation energy, activation enthalpy, activation entropy) were calculated and discussed, and the thermal properties of adsorption (adsorption enthalpy, adsorption entropy, Gibbs free energy) were calculated.

Keywords: corrosion inhibitor, carbon steel corrosion, salicylic acid, Benzoic acid, Adsorption.

*) Master student, Department of chemistry-Faculty of science-Al-baath university Homs-Syria.

***) professor of physical chemistry, Department of chemistry-Faculty of science- Al-baath university Homs-Syria.

1- مقدمة:

استُخدم الفولاذ على نطاق واسع كمواد أساسية في مختلف مجالات الصناعة بسبب خصائصه الميكانيكية الممتازة وتكلفته المنخفضة نسبياً [1]. إن تآكل المعادن الذي يؤدي إلى التدمير التدريجي للهياكل والمعدات المعدنية، يحدث بسبب التفاعلات الكيميائية والكهروكيميائية لسطح المعدن مع العوامل المسببة للتآكل في الوسط المحيط وذلك لتشكيل مواد أكثر استقراراً. يسبب التآكل أضراراً مختلفة وخسائر اقتصادية كبيرة، إذ يتسبب في تدمير ما يقارب ربع الإنتاج السنوي من الفولاذ، والذي يقدر بنحو 150 مليون طن سنوياً، أي 5 أطنان في الثانية، وتمثل الخسائر الاقتصادية ما بين (3-4%) من حجم الإنتاج القومي الإجمالي في الدول الصناعية، إن التآكل أمر لا مفر منه ولكن يمكن الحد منه بشكل كبير باتخاذ تدابير الحماية والوقاية المناسبة [2]. في الوقت الحاضر أصبحت دراسة ظاهرة تآكل الحديد موضوعاً صناعياً وأكاديمياً هاماً وخاصة في الأوساط الحمضية، وأهم مجالات التطبيق هي: ، التنظيف الصناعي، إزالة الترسبات الحمضية، وحمض آبار النفط في استخراج النفط والعمليات البتروكيميائية، وتعتبر المحاليل المائية للأحماض من بين أكثر الوسائط تآكلاً، لذلك فإن معدل التآكل الذي يتم به تدمير المعادن في الوسط الحمضي مرتفع جداً، أي أن دراسة واستكشاف مثبط التآكل لتآكل الفولاذ في المحاليل الحمضية يعد أمراً مهماً ليس فقط لمعناه الأكاديمي ولكن أيضاً

لتطبيقاته العملية [3]. وتُعرف المثبطات بأنها مواد أو مخاليط ذات تراكيز منخفضة، وفي بيئة مسببة للتآكل تعمل على منع أو تقليل معدل التآكل [4].

ولمثبطات التآكل نوعان: طبيعية وصناعية،

المثبطات الطبيعية المشتقة من النباتات والمعادن مثل (الخلاصات النباتية والزيوت والشحوم...)، صديقة للبيئة، وقابلة للتحلل البيولوجي، ومنخفضة السمية، ومع ذلك قد تكون فعاليتها محدودة وقد تكون غير مناسبة لبيئات التآكل الشديدة، علاوة على ذلك يمكن أن تكون تكاليفها أعلى مقارنة بالمثبطات الاصطناعية وعلى الرغم من هذه القيود تكتسب المثبطات الطبيعية شعبية كبديل مستدامة وصديقة للبيئة، حيث أن المثبطات الطبيعية قابلة للتجديد، وقابلة للتحلل الحيوي، وآمنة للتعرض البشري، مما يجعلها مناسبة للصناعات مثل الأغذية والأدوية.

في المقابل، يتم تصنيع المثبطات الاصطناعية كيميائيًا لتوفير فعالية عالية في مجموعة من البيئات المسببة للتآكل، تعتبر أملاح الأمينات والفوسفات والنترت أمثلة على المثبطات الاصطناعية، حيث أن المثبطات الاصطناعية أكثر فعالية ولها نطاق أوسع في التطبيقات و موثوقة ولها مدة صلاحية أطول من المثبطات الطبيعية، كما تشكل طبقة واقية على الأسطح المعدنية وتتفاعل مع المواد المسببة للتآكل لمنع التآكل، وهي فعالة بشكل خاص في البيئات القاسية والمسببة للتآكل مع مستويات عالية من الشوائب والملح والملوثات الأخرى [5].

شهد استخدام مثبتات التآكل الاصطناعية تطبيقاً متزايداً في (أنظمة التبريد، مصافي النفط، خطوط الأنابيب، مصانع المعالجة الكيميائية، الغلايات، معالجة المياه، الدهانات، الأصباغ ومواد التشحيم...إلخ) من بين طرق أخرى مختلفة لمنع التآكل نظراً لتكلفتها المنخفضة نسبياً وسهولة الاستخدام، ولكن الآثار السلبية وسمية بعض مثبتات التآكل وخاصة تلك ذات الأصل غير العضوي مثل: الكرومات، النترات، الفوسفات، وغيرها على البيئة وصحة الإنسان، على الرغم من أن بعض المركبات غير العضوية مثل: الموليبيدات، التنغستات، فسفوموليبيدات الزنك ومركبات اللانثانيدات وما إلى ذلك، أظهرت سمات جيدة وصديقة للبيئة ولكنها باهظة الثمن، لذلك تعد دراسة الجزيئات ذات الأصل الطبيعي أو العضوي التي تُظهر امتصاصاً قوياً أو طبقة واقية فوق الأسطح المعدنية في الوسائط المسببة للتآكل واحدة من أكثر مجالات البحث الواعدة نحو تطوير المركبات المثبطة، إن استخدام المركبات العضوية ذات المجموعات المتعددة الوظائف ضمن بيئتها الجزيئية المكونة من ذرات مغايرة أو روابط ثلاثية أو حلقات عطرية يعزز عملية الامتزاز، إذ تعد هذه الخاصية مقترنة بالقدرة على تكوين طبقة ملتصقة قوية بشكل فعال والتي تُعيق الانتشار والنقل الكهربائي للأنواع المسببة للتآكل على المعدن [6].

إن أكثر مثبتات التآكل كفاءة هي المركبات العضوية التي تحتوي على ذرات غير متجانسة مثل:

(N, O, P, S) وروابط متعددة بالإضافة إلى بعض المجموعات الوظيفية، ويذكر أيضاً أن المركبات العضوية التي تحوي على المجموعات ($-NH_2$, $-OH$, $-COOH$) وغيرها تعتبر مثبطات ممتازة للتآكل خاصة في الوسائط الحمضية، وتعتمد كفاءة المثبط على قدرته على احتلال المواقع الشاغرة المعنية لتكوين طبقة مثبطة ممتصة كيميائياً ويعتمد أيضاً على تركيبة المعدن والتآكل والبيئة المثبطة والتركيز ودرجة الحرارة [7].

وتُعرف الأحماض الكربوكسيلية ولاسيما أحادية الكربوكسيل بأنها تعمل كمثبطات للتآكل 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 الكارهة للماء للأحماض الكربوكسيلية بشكل كبير على طول سلسلة الكربون الخاصة بها [8]. بحيث تصبح أكثر فعالية مع زيادة كراهيتها للماء حيث تمنع كل من العمليات الكاثودية والأنودية بسبب قدرتها العالية على الامتزاز [9].

قام مجموعة من الباحثين بدراسة كفاءة تثبيط حمض السكسينيك على الفولاذ المنخفض الكربون LCS، شكّل هذا المثبط طبقة سطحية على LCS عن طريق الامتزاز الإلكترونياتيكلي لأنيونات السكسينات، وأخرت هذه الطبقة تآكل المعدن بشكل كبير في محلول HCl، أي أن حمض السكسينيك تصرف بشكل رئيسي كمثبط، كما أظهرت النتائج أن كفاءة التثبيط زادت مع ازدياد تركيز الحمض ووقت الغمر ودرجة الحموضة [2].

وُدُرِسَ أيضاً كفاءة تثبيط 2_كربوكسي ايثيل فوسفونيك Zn^{+2} _(2CEPA) وحمض ايثيل فوسفونيك Zn^{+2} _(EPA)، في تآكل الفولاذ الطري في بيئة مائية تحوي على 60 ppm من Cl^{-1} ، وتمت المقارنة بينهما و أظهرت النتائج أن Zn^{+2} _(2CEPA) أعطى كفاءة تثبيط أفضل من Zn^{+2} _(EPA)، إن الحجم الجزيئي لمعقد فوسفونات الحديد يلعب دور رئيسي في تأخير تآكل الفولاذ الطري في Cl^{-} أكبر من التأثير الالكتروني، وتتناقص كفاءة التثبيط لهذه الأنظمة مع زيادة فترة الغمر بسبب ذوبان الأغشية الواقية، ونظراً للأهمية الكبيرة لهذه الحموض تم العمل على دراسة تأثير حمض السالسيك كمثبط لتآكل الفولاذ من نوع ST37 في أوساط مختلفة (الماء المقطر، تراكيز مختلفة من HCl، ودرجات حرارة مختلفة) [10].

كما درس مجموعة من الباحثين تأثير مجموعة من الأحماض الكربوكسيلية كمثبطات تآكل للفولاذ الكربوني في محلول (0.01 M) NaOH، حيث تمت المقارنة بين كل من حمض الفثاليك وحمض الأوكزاليك وحمض أورثو-أمينو بنزويك وحمض السالسيك باستخدام تقنية المجهر الالكتروني SEM لدراسة سطح الفولاذ بعد التعرض للمحلول، أظهرت النتائج أن الأحماض الكربوكسيلية تحوّل احتمالية تثبيط التآكل نحو قيم أكثر إيجابية، مما يشير إلى أن لها تأثير مثبط، فهي عبارة عن مثبطات تآكل مختلطة، ومن بين الأحماض الكربوكسيلية المدروسة كان لحمض الفثاليك أعلى كفاءة تثبيط وحمض

الأوكزاليك أقل كفاءة تثبيط، حيث تمّ ترتيب الأحماض تبعاً للحمض الذي أعطى أعلى كفاءة تثبيط وفق التالي [11]:

phthalic acid > salicylic acid > o-aminobenzoic acid > oxalic acid.

وُدُرِسَ أيضاً تأثير طول السلسلة الكربونية في الحموض الكربوكسيلية في عمليات التثبيط في محلول من حمض الكبريت حيث تم العمل على أربع حموض كربوكسيلية متفاوتة بطول السلسلة الكربونية

($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$) حيث ($n = 4, 8, 12$ and 16) واستخدمت هذه الحموض في الحالة النقية المنصهرة للسماح بتكوين طبقة ذات خصائص كارهة للماء، وكان لحمض الستريك

($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$) أفضل كفاءة تثبيط نظراً للسلسلة الكربونية الأطول [5].

2- أهمية وهدف البحث:

دراسة تأثير بعض الحموض الكربوكسيلية على حماية الحديد من التآكل، بالإضافة إلى دراسة تأثير العوامل المختلفة (درجة الحرارة، تركيز المثبط) على معدل التآكل. تعود الأهمية كون حماية الحديد تعود بشكل إيجابي كبير على الاقتصاد العالمي وتخفض من عمليات التعدين (استخراجه من باطن الأرض) وبالتالي خفض العمليات الصناعية

الضارة بالبيئة، فإن معظم أرباح المصانع والمعامل تذهب سدى بسبب التآكل وفي كثير من الأحيان يسبب التآكل خسائر فادحة تسبب إيقاف مفاجئ لهذه المعامل.

3- الجزء العملي:

3-1- التجهيزات المستخدمة:

- ميزان الكتروني بدقة 0.0001 g من شركة memmert الألمانية.
- أوراق صنفرة بدرجات خشونة مختلفة (SiC 80, 180, 400, 600, 1200).
- جهاز تقطير من إنتاج شركة milipore الفرنسية، يقوم بإنتاج ماء ثنائي التقطير منزوع الأيونات، ذو ناقلية لا تزيد عن 0.066، وبطاقة إنتاجية (10L/h).
- سخان مع حساس لتثبيت درجة الحرارة من شركة yellow.
- فرن تجفيف كهربائي.
- مجموعة من الأدوات الزجاجية المخبرية المختلفة.

3-2- المواد الكيميائية المستخدمة:

- حديد من النوع ST37 بتركيبية كيميائية:

Fe %	C %	Mn %	S %	P %
99.43-99.75	0.08	0.25-0.4	0.05	0.04

- حمض كلور الماء HCl بنقاوة (37%) من إنتاج شركة (BDH).

- حمض السالسيك $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ بنقاوة 99% من إنتاج شركة (chemLab).
- حمض الكبريت H_2SO_4 بنقاوة 98% من إنتاج شركة (BDH).
- إيتانول $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ بنقاوة 96% من إنتاج شركة (BDH).

3-3- طريقة العمل:

تمت معالجة قطع الحديد مسبقاً قبل التجارب عن طريق معالجة السطح باستخدام أوراق الصنفرة ومن ثم إخراج القطع وغسلها جيداً بالماء المقطر، ومن ثم النقع لمدة (30 min) في محلول لحمض الكبريت المركز، ومن ثم إخراج القطع وغسلها وتجفيفها بالمجفف الكهربائي.

تم تحضير محلول حمضي من حمض كلور الماء بتركيز (0.1M) HCl عن طريق تخفيف درجة الكاشف التحليلي (37%) حمض كلور الماء بإضافة الماء المقطر المزوج، كما حُضرت المحاليل المستخدمة في عملية الحماية وهي حمض السالسيك بتركيز (0.01M) بدورق سعة 100 ml، حيث تم إضافة 10 ml من الإيتانول لتمام الذوبان، وحمض البنزوثييك بتركيز (0.01M) بدورق سعة 100 ml.

3-4- قياسات فقدان الوزن:

بعد كشط الصفائح الفولاذية بأبعاد (0.1x2x4 cm) بدرجات مختلفة من أوراق الصنفرة، وغسلها جيداً بالماء المقطر، وإزالة الشحوم منها بالأسيتون، وتجفيفها وحفظها في مجفف. وبعد وزن الصفائح بدقة بواسطة ميزان رقمي ذو حساسية عالية، تم غمر العينات في محلول يحتوي على (0.1 M HCl) مع أو بدون تراكيز مختلفة من المثبط الذي تم فحصه، وفي نهاية الاختبارات تم إخراج العينات وغسلها بعناية في الإيثانول ثم تجفيفها ووزنها بدقة. وقت الغمر لفقدان الوزن هو (6h).

سمح فقدان الوزن بحساب متوسط معدل التآكل بـ ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$).

تم حساب معدل التآكل CR وكفاءة التثبيط IE% بالمعادلات التالية:

$$CR = \frac{W_0 - W}{A \cdot t} \quad (1)$$

$$IE\% = \frac{CR_0 - CR}{CR_0} * 100 \quad (2)$$

ويتم حساب درجة التغطية لتراكيز مختلفة من المثبط باستخدام:

$$\theta = \frac{CR_0 - CR}{CR_0} = \frac{IE\%}{100} \quad (3)$$

- حيث W_0 و W : هي أوزان صفائح الحديد قبل وبعد التجارب (mg).
 A : المساحة السطحية الإجمالية للعينة (cm^2).
 t : هو وقت الغمر (h).
 CR_0 و CR : قيم معدل التآكل بغياب ووجود المثبط ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$).
4 - النتائج والمناقشة:

4-1 - دراسة تأثير نوع المثبط:

تم دراسة تأثير الزمن على سلوك التآكل للحديد بوجود وغياب المثبطات (حمض البنزويك، حمض الساليسيك) عند ثبات باقي الشروط (تركيز المثبط 0.01 M، زمن الغمر 72 h، درجة حرارة (40°C)) وتمت المقارنة من خلال قياس فقدان الوزن.

الجدول (1) الفقدان في الوزن ومعدل التآكل في حال عدم وجود أي مثبط

Time (h)	W (mg)	CR ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	lnCR
0	13542.1		
6	13460	0.760	-0.274
12	13408.7	0.617	-0.482
24	13302.8	0.554	-0.591
36	13242.8	0.462	-0.772
48	13225.7	0.366	-1.004
60	13167.7	0.347	-1.059
72	13119.3	0.326	-1.120

الجدول (2) الفقدان في الوزن ومعدل التآكل وكفاءة التثبيط في حال حمض البنزويك بتركيز (0.01

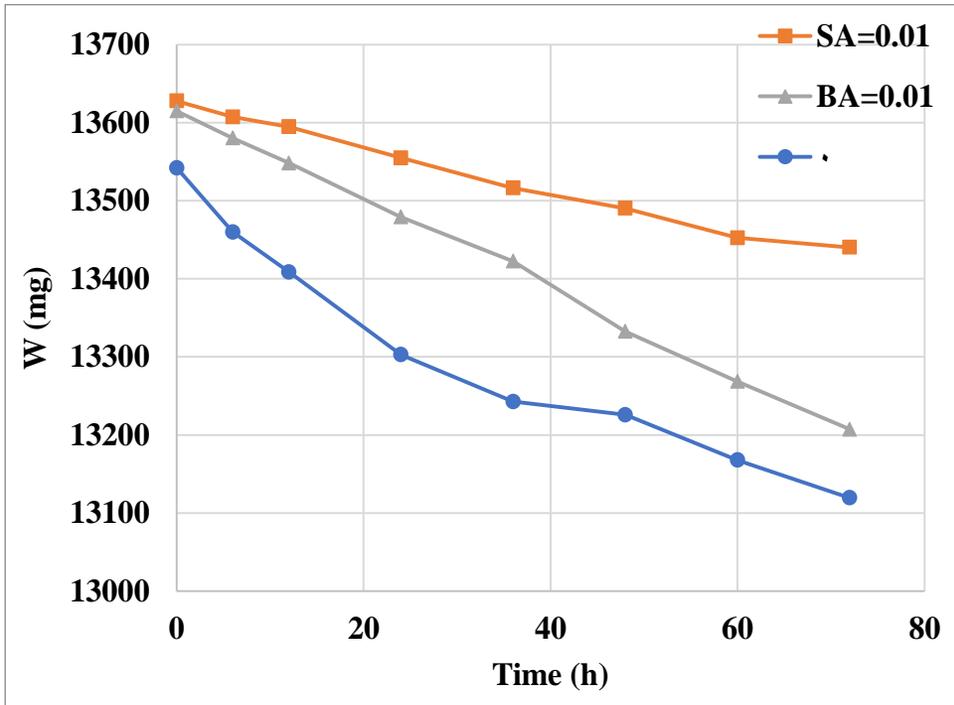
M) وعند درجة الحرارة (40°C):

Time (h)	W (mg)	CR (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	lnCR	Θ	IE%
0	13615.00				
6	13580.36	0.321	-1.137	57.804	0.578
12	13548.33	0.309	-1.175	50.002	0.500
24	13479.07	0.315	-1.156	43.184	0.432
36	13422.51	0.297	-1.214	35.692	0.357
48	13332.49	0.327	-1.118	10.717	0.107
60	13268.57	0.321	-1.137	7.472	0.075
72	13207.2	0.315	-1.156	3.539	0.035

الجدول (3) الفقدان في الوزن ومعدل التآكل وكفاءة التثبيط في حال وجود حمض الساليسيليك بتركيز

(0.01 M) وعند درجة الحرارة (40°C):

Time (h)	W (mg)	CR (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	lnCR	Θ	IE%
0	13627.9				
6	13607.5	0.189	-1.667	75.152	0.752
12	13594.78	0.153	-1.875	75.163	0.752
24	13554.98	0.169	-1.779	69.523	0.695
36	13516.4	0.172	-1.760	62.750	0.628
48	13490.23	0.159	-1.837	56.493	0.565
60	13452.48	0.162	-1.818	53.146	0.531
72	13440.3	0.145	-1.933	55.626	0.556



الشكل (1) يبين تغيرات الوزن خلال الزمن في الحالات الثلاث (غياب المثبط، وجود حمض البنزويك، وجود حمض الساليسليك)

يلاحظ من الشكل (1) الانخفاض الكبير في قيمة الوزن في حال عدم وجود المثبط وهو ما دل عليه أيضاً قيمة معدل التآكل الكبيرة.

وبالمقارنة بين حمض الساليسليك وحمض البنزويك يتبين أن حمض الساليسليك قد ساهم بشكل أكبر في حماية الحديد من التآكل كما هو واضح من انخفاض الوزن الطفيف مقارنة بانخفاض الوزن الكبير في حالة حمض البنزويك.

كذلك عند مقارنة معدل التآكل تبين أنه أكبر في حالة حمض البنزويك. وبذلك نصل لنتيجة مفادها أن حمض السالسليك يعمل كمثبط أفضل من حمض البنزويك. لذا سيتم دراسته بالتفصيل عند درجات حرارة مختلفة وتركيز مختلفة.

4-2- دراسة تأثير تركيز المثبط:

من النتائج السابقة تبين أن لحمض السالسليك تأثير تثبيط جيد لذلك تم العمل على دراسة تراكيز مختلفة للوصول إلى أفضل كفاءة تثبيط حيث قمنا بدراسة التراكيز (0.015, 0.02, 0.025 M)

والنتائج التي تم التوصل إليها رتبنا في الجدول (4)، حيث يلاحظ تناقص واضح في معدل التآكل بزيادة تركيز المثبط المستخدم (حمض السالسليك) يقابله ازدياد في كفاءة التثبيط ونسبة تغطية السطح.

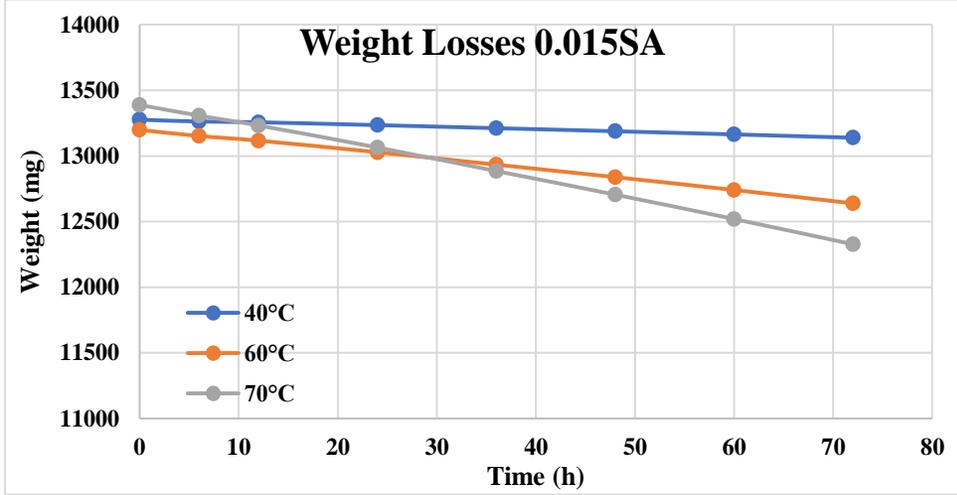
بلغت أعلى كفاءة للتثبيط (95.98 %) عند التركيز (0.025 M) من المثبط ويقابلها نسبة تغطية (0.9598) أي أن سطح المعدن مغطى تقريباً بالكامل بالمثبط، مما يمنع تآكل المعدن وتفاعله مع حمض كلور الماء.

الجدول (4) الفقدان في الوزن ومعدل التآكل وكفاءة التثبيط في حالة حمض السالسليك بتركيز (0.015, 0.02, 0.025 M) وعند درجة الحرارة (40 °C)

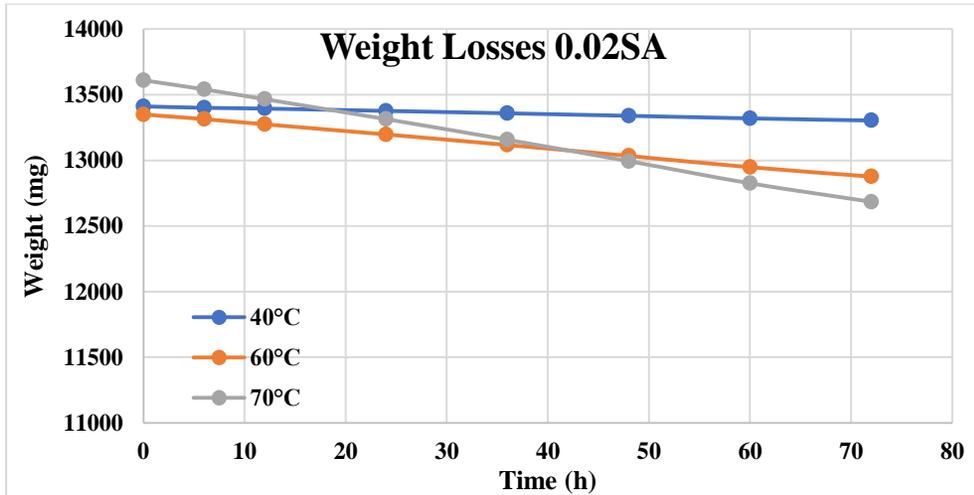
Conc.	Time (h)	W (mg)	CR (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	lnCR	Θ	IE%
0.015	0	13276.4				
	6	13262	0.133	-2.015	0.824	82.460
	12	13256.37	0.092	-2.377	0.849	84.976
	24	13234.76	0.096	-2.339	0.825	82.596
	36	13211.5	0.100	-2.301	0.783	78.316

	48	13188.19	0.102	-2.281	0.721	72.121
	60	13163.99	0.104	-2.262	0.699	69.977
	72	13138.9	0.106	-2.243	0.674	67.475
0.02	0	13411.2				
	6	13400	0.103	-2.266	0.863	86.358
	12	13394.23	0.078	-2.543	0.872	87.273
	24	13376.6	0.080	-2.524	0.855	85.538
	36	13358.29	0.081	-2.505	0.823	82.324
	48	13339.29	0.0832	-2.486	0.772	77.274
	60	13319.57	0.0848	-2.466	0.755	75.526
	72	13303.34	0.0832	-2.486	0.744	74.486
0.025	0	13641.3				
	6	13638	0.030	-3.488	0.959	95.980
	12	13635.84	0.025	-3.678	0.959	95.906
	24	13630.17	0.025	-3.658	0.953	95.348
	36	13624.28	0.026	-3.639	0.943	94.314
	48	13618.17	0.026	-3.620	0.926	92.689
	60	13611.83	0.027	-3.601	0.921	92.127
	72	13605.25	0.027	-3.582	0.914	91.471

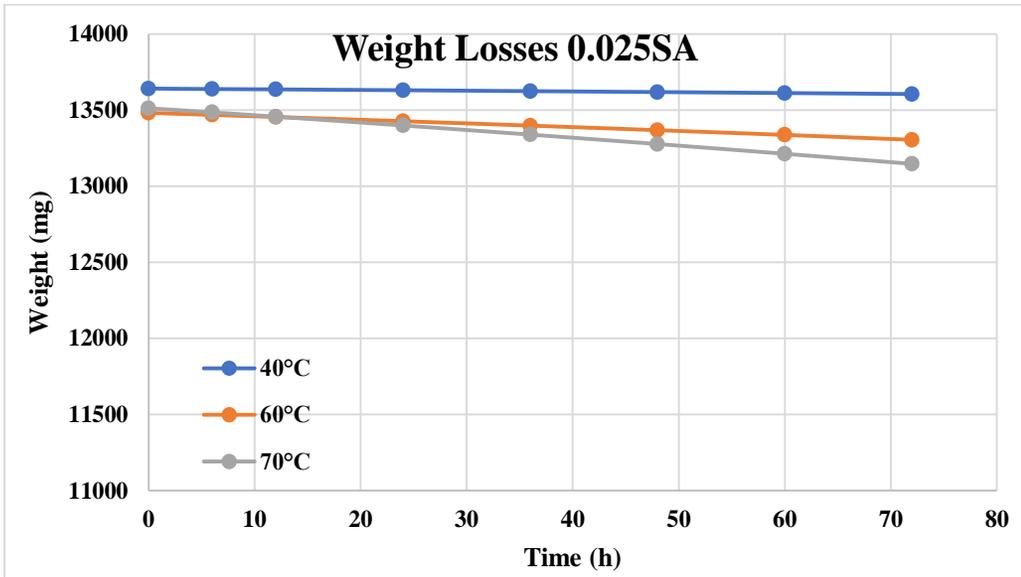
وفيما يلي المخططات البيانية للجداول السابقة.



الشكل (2) يبين تغيرات الوزن عند التركيز 0.015 M من حمض السالسلبيك بازدياد الزمن عند درجات حرارة (40, 60, 70 C⁰)



الشكل (3) يبين تغيرات الوزن عند التركيز 0.02 M من حمض السالسلبيك بازدياد الزمن عند درجات حرارة (40, 60, 70 C⁰)



الشكل (4) يبين تغيرات الوزن عند التركيز 0.025 M من حمض السالسليك بازدياد الزمن عند درجات حرارة (40, 60, 70 C⁰)

4-3- دراسة تأثير درجة الحرارة:

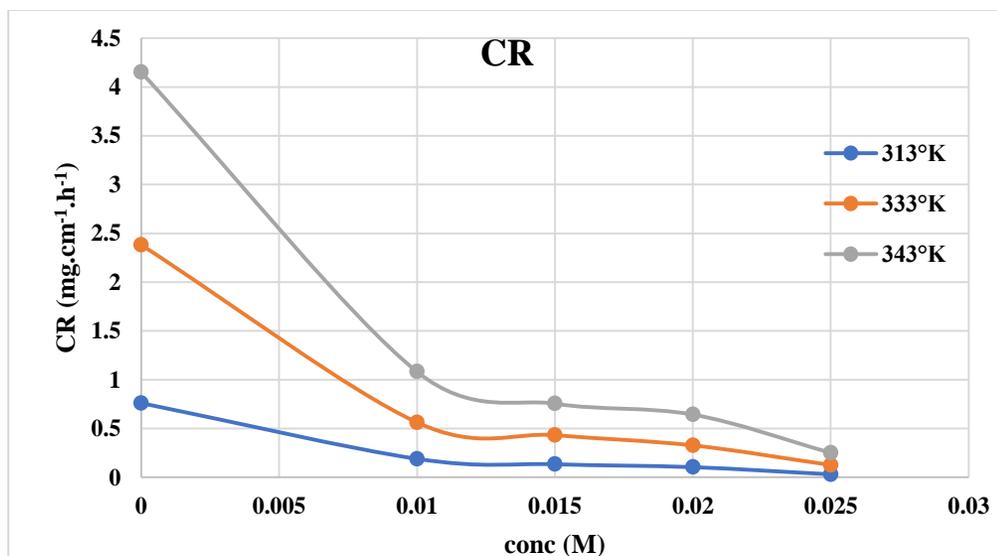
قمنا بدراسة كفاءة التثبيط لحمض السالسليك عند درجات حرارة (40-60-70 °C) وكان زمن الغمر

(6 hour)، رتبت النتائج في الجدول (5).

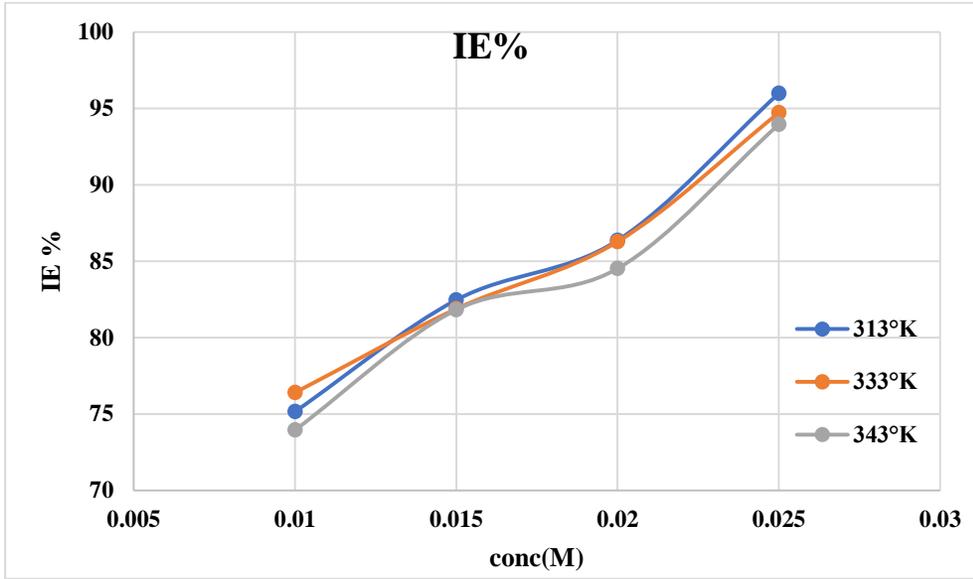
الجدول (5) معدل التآكل وكفاءة التثبيط في حالة حمض السالسيك بتركيز (0.025 M) عند درجات

الحرارة (40-60-70 °C)

SA(M)	40 °C		60 °C		70 °C	
	CR (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE%	CR (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE%	CR (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE%
0	0.760	0	2.381	0	4.150	0
0.01	0.188	75.152	0.562	76.399	1.081	73.946
0.015	0.133	82.460	0.431	81.881	0.754	81.820
0.02	0.103	86.358	0.322	86.275	0.642	84.515
0.025	0.030	95.980	0.125	94.712	0.251	93.946



الشكل (5) معدل التآكل بدلالة التركيز عند درجات حرارة (40,60,70 °C).



الشكل (6) كفاءة التنشيط بدلالة التركيز عند درجات الحرارة (40,60,70 °C).

4-4- الحسابات الترموديناميكية:

تم حساب معاملات التنشيط لعملية التآكل من معادلة آرينيوس [12]:

$$CR = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right), \quad \ln(CR) = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (4)$$

حيث Ea: طاقة التنشيط.

R: ثابت الغازات (8.31434 J.mol⁻¹.k⁻¹).

A: هو عامل التردد (العامل ما قبل الأسّي).

كما يتم استخدام شكل بديل لمعادلة آرينيوس لحساب المحتوى الحراري وانتروبية التنشيط (وهي مشتقة من المعادلة الأساسية لآرينوس) [12]:

$$CR = \frac{RT}{Nh} \text{Exp} \left(\frac{\Delta S_a}{R} \right) \text{Exp} \left(\frac{-\Delta H_a}{RT} \right) \quad (5)$$

$$\ln \frac{CR}{T} = \ln \frac{R}{Nh} + \frac{\Delta S_a}{R} - \frac{\Delta H_a}{RT} \quad (6)$$

حيث CR: معدل التآكل.

N: عدد أفوكادرو ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

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

R: ثابت الغازات العام.

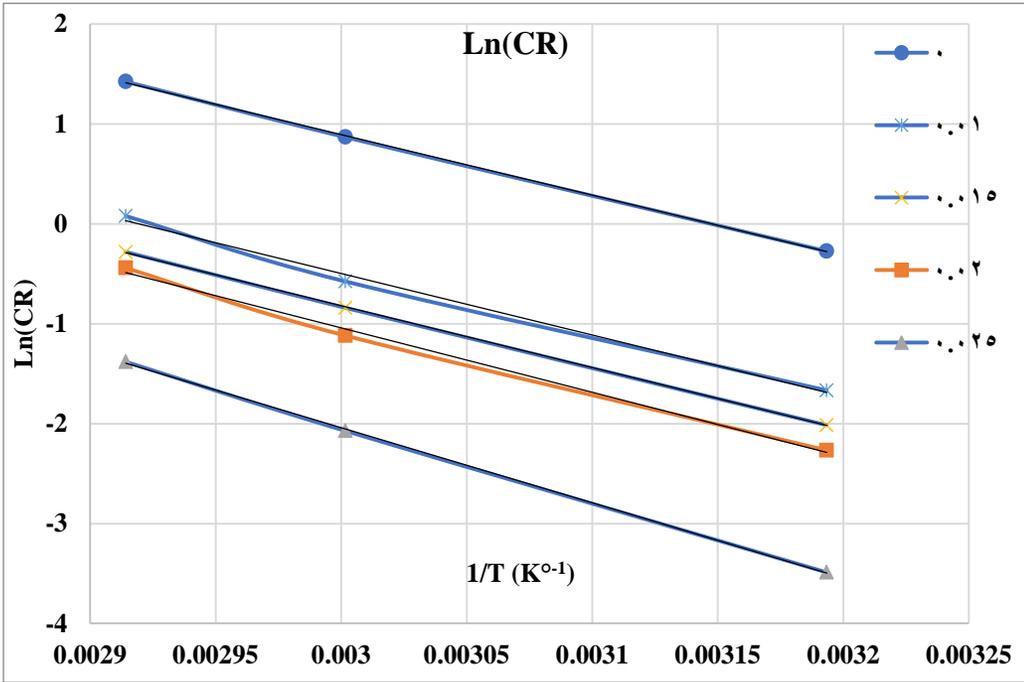
T: درجة الحرارة المطلقة.

ΔH_a : انتالبية التنشيط، ΔS_a : انتروبية التنشيط.

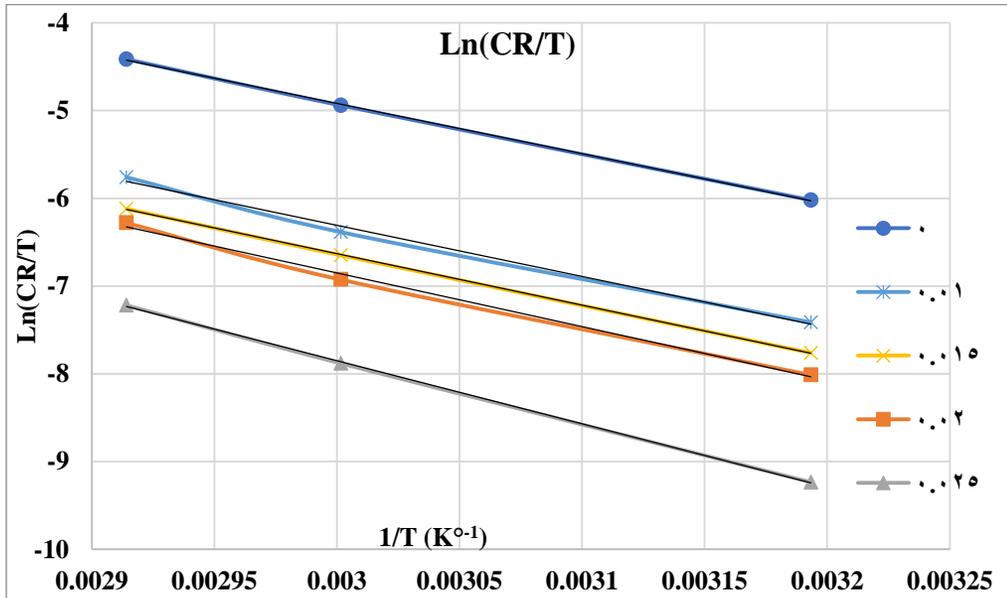
حيث تم الحصول على قيم انتالبية التنشيط وانتروبية التنشيط من معادلة الحالة الانتقالية (5).

تم رسم المخطط البياني لـ $\ln CR/T$ بدلالة $1/T$ لتآكل الفولاذ الكربوني في (0.01 M) HCl بغياب وجود تراكيز مختلفة من حمض السالسيك.

يتم الحصول من الخطوط المستقيمة على الميل ($-\frac{\Delta H_a}{R}$) ونقطة التقاطع ($\ln \frac{R}{N.h} + \frac{\Delta S_a}{R}$) والتي يتم من خلالها حساب قيم ΔH_a , ΔS_a (الجدول 6).



الشكل (7) مخططات آرينيوس عند تراكيز مختلفة من حمض الساليسليك



الشكل (8) مخططات الحالة الانتقالية لمعدلات تآكل الحديد ($\ln \frac{CR}{T}$) مقابل $\frac{1}{T}$ في HCl (0.1 M) عند تراكيز مختلفة من حمض الساليسليك.

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

الساليك

Conc. (M)	E_a (kJ/mol)	ΔH_a (kJ/mol)	ΔS_a (J/mol K)	$E_a - \Delta H_a$ (kJ/mol)
0	-50.38	-47.6658	-95.42	-2.718
0.01	-51.20	-48.48	-104.53	-2.718
0.015	-51.51	-48.79	-106.29	-2.719
0.02	-53.58	-50.87	-101.90	-2.718
0.025	-62.53	-59.81	-63.43	-2.718

تشير هذه القيم إلى أن وجود حمض الساليك يزيد من طاقة التنشيط لتفاعل تآكل المعدن. من المفترض أن يحدث امتزاز المثبط في مواقع الطاقة الأعلى ويجب أن يرتبط وجود المثبط الذي يؤدي إلى حجب المواقع النشطة بزيادة طاقة التنشيط لتآكل الحديد في الحالة المثبطة [13]. يتم تفسير القيمة الأعلى لـ % E_a بوجود حمض الساليك مقارنة بتلك الموجودة في غيابه وانخفاض طاقة التنشيط % E_a مع ارتفاع درجة الحرارة على أنها مؤشر للامتزاز الفيزيائي [13,14].

ونتيجة لذلك فإن ازدياد تركيز حمض السالسلوك يؤدي إلى زيادة قيمة % Ea مما يشير إلى امتزاز قوي لجزيئات المثبط على سطح المعدن.

يلاحظ من الجدول حدوث انخفاض في قيمة الانتروبية بزيادة تركيز المثبط حيث تزداد عمليات الامتزاز على سطح الفولاذ، حتى نصل إلى التركيز (0.015 M) وبعدها تبدأ الانتروبية بالازدياد مما يدل على أن عدد كبير من الجزيئات لم يمتز على سطح الفولاذ وذلك نتيجة التغطية الكبيرة للسطح.

يمكن التأكد من دقة التجربة من خلال حساب الفارق الطاقي بين طاقة التنشيط وانتالبية التنشيط، حيث أن هذا الفارق الطاقي يجب أن يبقى ثابتاً ومنتاسباً مع درجة الحرارة بما يتوافق مع العلاقة التالية:

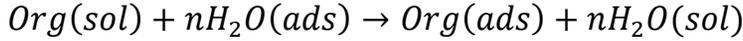
$$Ea - \Delta Ha = RT \quad (6)$$

5- ايزوترم الامتزاز:

يوفر ايزوترم الامتزاز معلومات حول تفاعل الجزيئات الممتزة مع سطح المعدن. يمكن التعبير عن امتزاز المركبات العضوية من خلال نوعين رئيسيين من التفاعلات: الامتزاز الفيزيائي والامتزاز الكيميائي.

هناك بعض العوامل التي تؤثر على عملية الامتزاز بما في ذلك طبيعة المعدن وشحنته، والمواد الكيميائية المثبطة، ووسط التآكل [15].

يمكن التعبير عن امتزاز المادة العضوية الممتزة عند السطح البيئي محلول معدن كعملية امتزاز بديلة بين الجزيئات العضوية في المحلول المائي $Org(sol)$ وجزيئات الماء على السطح المعدني $H_2O(ads)$ [16]:



حيث $Org(sol), Org(ads)$ هما المادة العضوية المذابة في المحلول المائي والممتزة على السطح المعدني على التوالي.

$H_2O(ads)$: يعبر عن جزيئات الماء الممتزة على السطح المعدني.

ووفقاً لهذا الايزوترم فإن التغطية السطحية θ ترتبط بتركيز المثبط بالعلاقة [17,18]:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (7)$$

حيث K_{ads} : ثابت الامتزاز التوازني، C_{inh} : تركيز المثبط، θ : التغطية السطحية التي يتم حسابها من المعادلة (3).

يعطي تقاطع $\frac{C_{inh}}{\theta}$ مقابل C_{inh} خطاً مستقيماً كما هو موضح بالشكل (9). كما أن معاملات الانحدار الخطي (R^2) تساوي تقريباً (1) مما يشير إلى أن امتزاز حمض الساليسليك في 0.01 M حمض كلور الماء يتبع امتزاز لانغمير Langmuir ويظهر خاصية الامتزاز أحادي الطبقة.

تم حساب ثابت الامتزاز التوازني K_{ads} لامتزاز المركب عند درجات حرارة مختلفة من ميل الخطوط المستقيمة والمدرجة في الجدول (7).

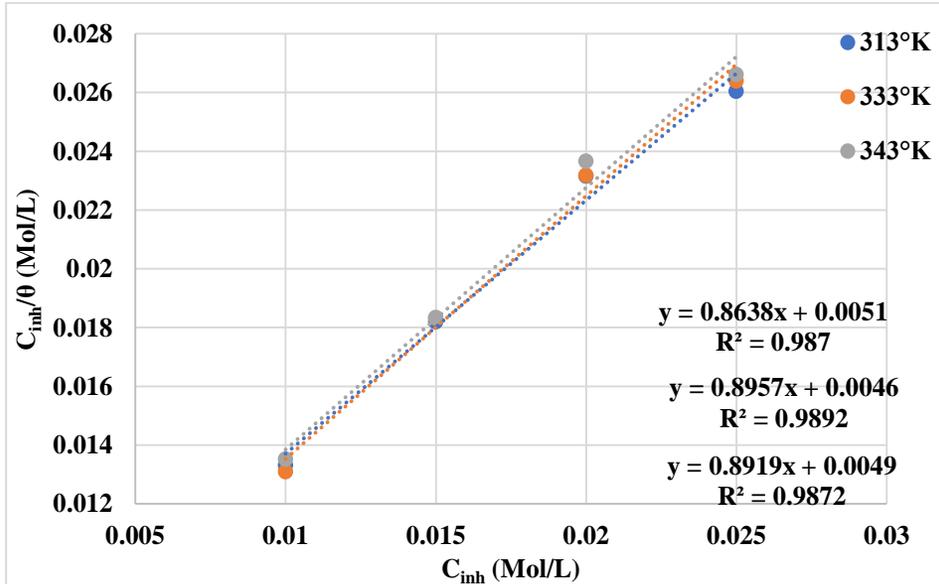
ويتبين من الشكل (9) أن معاملات الارتباط جيدة جداً وأن قيم K_{ads} تتناقص مع ازدياد درجة الحرارة. تعني القيم الكبيرة لـ K_{ads} كفاءة تثبيط أفضل للمنبط، أي تفاعل كهربائي قوي بين الطبقة المزدوجة الموجودة عند حدود الطور وجزيئات المنبسط الممتزة [19].

يرتبط K_{ads} بالطاقة الحرة للامتزاز ΔG_{ads}^0 بالمعادلة:

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \text{Exp} \left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT} \right) \quad (8)$$

حيث 55.5 هي تركيز الماء المعبر عنه (mol/l).

يرد في الجدول (7) قيم (ΔG_{ads}^0) المحسوبة في جميع درجات الحرارة المدروسة.



الشكل (9) نموذج امتزاز لانجموير متساوي الحرارة لحمض السالسليك على سطح الحديد في 0.1 M

HCl عند درجات حرارة مختلفة.

الجدول (7) الثوابت الترموديناميكية لامتماز حمض السالسليلك على الحديد

T (°K)	K _{ads} (L/mol)	ΔG_{ads}° (KJ/mol)	ΔH_{ads}° (kJ/mol)	ΔS_{ads}° (J/mol)
313	196.0784	-24.1995	-1.727	82.9204
333	217.3913	-26.0309		
343	204.0816	-26.632		

تتراوح قيم الطاقة الحرة القياسية المحسوبة لقيم الامتماز في مجال درجة الحرارة المدروسة بين

(-27, -24 kJ.mol⁻¹) وبالتالي يمكن أن نستنتج أن الامتماز هو فيزيائي - [20]

.22]

نلاحظ تناقص قيمة ΔS_{ads}^0 بمقدار (1.8 kJ/mol) عند ارتفاع درجة الحرارة بمقدار 20 درجة من الدرجة (313 K) الى (333K). ورافق ذلك ارتفاع قيمة ثابت الامتماز.

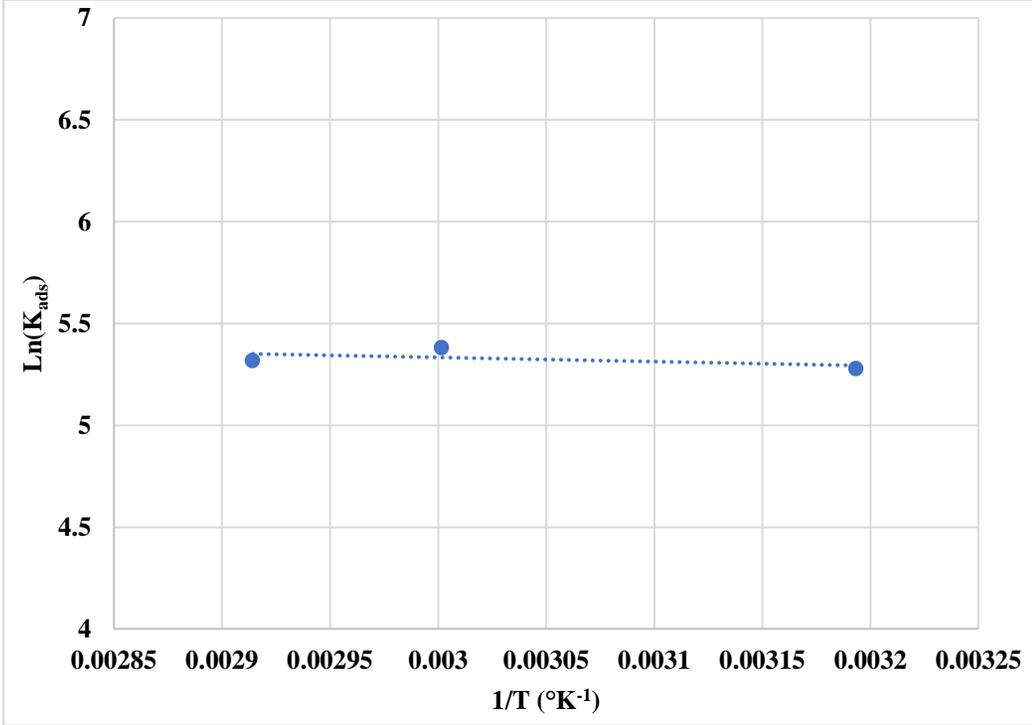
أما الارتفاع الثاني الموافق لارتفاع درجة الحرارة بمقدار 10 درجات من الدرجة (333K) حتى الدرجة (343 K) لم تتغير قيمة طاقة جيبس كثيراً (0.6 kJ/mol) وبالتالي تنخفض معه قيمة ثابت الامتماز.

انتالبية وانثروبية الامتماز ΔS_{ads}^0 , ΔH_{ads}^0 يتم حسابها باستخدام المعادلات التالية

. [23]

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T\Delta S_{ads}^0 \quad (9)$$

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}^0}{R} - \ln(55.5) \quad (10)$$



الشكل (10) تقاطع $\ln(k_{ads})$ مقابل $1/T$ لامتماز حمض السالسليك.

تمثل المنحنيات التي تم الحصول عليها ميل $(-\Delta H_{ads}^0/R)$ وتقاطع

$$(-\ln(55.5) + \Delta S_{ads}^0/R)$$

القيم المحسوبة لـ ΔS_{ads}^0 ، ΔH_{ads}^0 هي $(-1.727 , 82.9204 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$

على التوالي.

عملية الامتزاز الماصة للحرارة ($\Delta H_{ads}^0 > 0$) ناتجة عن الامتزاز الكيميائي في حين أن عملية الامتزاز الناشئة للحرارة ($\Delta H_{ads}^0 < 0$) ناتجة عن الامتزاز الكيميائي أو الامتزاز الفيزيائي أو خليط من الاثنين معاً.

عندما تكون عملية الامتزاز ناشئة للحرارة، يمكن تمييز الامتزاز الفيزيائي عن الامتزاز الكيميائي حسب القيمة المطلقة لـ ΔH_{ads}^0 .

بالنسبة لعملية الامتزاز الفيزيائي تكون عادة أقل من (-40 kJ.mol^{-1}) بينما تبلغ قيمته

حوالي

(-100 kJ.mol^{-1}) للامتزاز الكيميائي.

وبناءً على نتائج العمل الحالي المحسوبة للمثبطات ΔG_{ads}^0 و ΔH_{ads}^0 تظهر أن آلية الامتزاز فيزيائية تماماً وأن هناك امتزاز فيزيائي بين المثبط والسطح المعدني.

6- الخلاصة والتوصيات:

- أظهر حمض السالسليك أداءً جيداً في تثبيط التآكل للحديد في 0.1 M HCl.
- تزداد كفاءة التثبيط مع ازدياد تركيز حمض السالسليك ولكنها تقل مع زيادة درجة الحرارة.

- تم تقييم ومناقشة المعاملات الحركية. امتزاز حمض السالسليك على سطح الحديد في 0.1 M HCl يتبع نموذج الإيزوثرم لامتزاز Langmuir عند جميع درجات الحرارة المدروسة.
- قيم ΔG^0_{ads} سلبية مما يوحي بأن جزيئات هذا المثبط تم امتزازها بقوة على سطح الفولاذ الكربوني.
- القيم التي تم الحصول عليها تدعم آلية الامتزاز الفيزيائي.
- نوصي بالعمل على دراسة تأثير حمض السالسليك على أنواع أخرى من الحديد بنسب مختلفة من الكربون، بالإضافة إلى دراسة تأثيره على أنواع أخرى من المعادن مثل النحاس والألمنيوم....

-7 المراجع:

- [1] Yoo S-H, Kim Y-W, Chung K, et al. Corrosion Inhibition Properties of Triazine Derivatives Containing Carboxylic Acid and Amine Groups in 1.0 M HCl Solution. *Ind Eng Chem Res* 2013; 52: 10880–10889.
- [2] Alhaidar B, Reeshah F, Jammoal Y. The Possibility of Using Barley Grains Extract as an Acidic Corrosion Inhibitor for Carbon Steel. *Baghdad Sci J* 2024; 21: 1306.
- [3] Amin MA, Abd El-Rehim SS, El-Sherbini EEF, et al. The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid. *Electrochim Acta* 2007; 52: 3588–3600.
- [4] G. C, F. A. Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications. In: *Developments in Corrosion Protection*. InTech. Epub ahead of print 20 February 2014. DOI: 10.5772/57255.
- [5] Al-Amiery AA, Isahak WNRW, Al-Azzawi WK. Corrosion Inhibitors: Natural and Synthetic Organic Inhibitors. *Lubricants* 2023; 11: 174.
- [6] Loto RT. Surface coverage and corrosion inhibition effect of Rosmarinus officinalis and zinc oxide on the electrochemical performance of low carbon steel in dilute acid solutions. *Results Phys* 2018; 8: 172–179.
- [7] Hamadi L, Mansouri S, Oulmi K, et al. The use of amino acids as corrosion inhibitors for metals: A review. *Egypt J Pet* 2018; 27: 1157–1165.
- [8] Boisier G, Lamure A, Pébère N, et al. Corrosion protection of AA2024 sealed anodic layers using the hydrophobic properties of carboxylic acids. *Surf Coatings Technol* 2009; 203: 3420–3426.
- [9] Kuznetsov YI, Ibatullin KA. On the Inhibition of the Carbon Dioxide Corrosion of Steel by Carboxylic Acids. *Prot Met* 2002; 38: 439–444.
- [10] Rajendran S, Apparao BV, Palaniswamy N. Corrosion inhibition by

- phosphonic acid –Zn 2+ systems for mild steel in chloride medium. *Anti-Corrosion Methods Mater* 2000; 47: 359–365.
- [11] Almobarak NA, El-Naggar MM, Al-Mufraj RS, et al. Carboxylic Acids: Pitting Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Alkaline Medium and in the Presence of Chlorides. *Chem Technol Fuels Oils* 2014; 50: 170–178.
- [12] Zarrok H, Zarrouk A, Salghi R, et al. Corrosion Inhibition of C38 Steel in Acidic Medium Using N-1 Naphthylethylenediamine Dihydrochloride Monomethanolate. *Int J Electrochem Sci* 2013; 8: 6014–6032.
- [13] Schmitt G. Application of Inhibitors for Acid Media: Report prepared for the European Federation of Corrosion Working Party on Inhibitors. *Br Corros J* 1984; 19: 165–176.
- [14] Durnie W, De Marco R, Jefferson A, et al. Development of a Structure- Activity Relationship for Oil Field Corrosion Inhibitors. *J Electrochem Soc* 1999; 146: 1751–1756.
- [15] Oguzie EE, Okolue BN, Ebenso EE, et al. Evaluation of the inhibitory effect of methylene blue dye on the corrosion of aluminium in hydrochloric acid. *Mater Chem Phys* 2004; 87: 394–401.
- [16] Li X, Tang L. Synergistic inhibition between OP and NaCl on the corrosion of cold-rolled steel in phosphoric acid. *Mater Chem Phys* 2005; 90: 286–297.
- [17] Li X, Mu G. Tween-40 as corrosion inhibitor for cold rolled steel in sulphuric acid: Weight loss study, electrochemical characterization, and AFM. *Appl Surf Sci* 2005; 252: 1254–1265.
- [18] Schorr M, Yahalom J. The significance of the energy of activation for the dissolution reaction of metal in acids. *Corros Sci* 1972; 12: 867–868.
- [19] Tao Z, Zhang S, Li W, et al. Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by some oxo-triazole derivatives. *Corros Sci* 2009; 51: 2588–2595.

- [20] Fouda AS, El-Aal AA, Kandil AB. The effect of some phthalimide derivatives on corrosion behavior of copper in nitric acid. *Desalination* 2006; 201: 216–223.
- [21] Umoren SA, Obot IB, Ebenso EE. Corrosion Inhibition of Aluminium Using Exudate Gum from *Pachylobus edulis* in the Presence of Halide Ions in HCl. *E-Journal Chem* 2008; 5: 355–364.
- [22] Umoren SA, Ebenso EE. The synergistic effect of polyacrylamide and iodide ions on the corrosion inhibition of mild steel in H₂SO₄. *Mater Chem Phys* 2007; 106: 387–393.
- [23] Zarrouk A, Hammouti B, Zarrok H, et al. Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in copper/N-1-naphthylethylenediamine dihydrochloride monomethanolate/nitric acid system: part 2. *Res Chem Intermed* 2012; 38: 1655–1668.