# حساب طاقة تنشيط تفاعل حماية الحديد من التآكل باستخدام سالسيلات الصوديوم

د.باسل علي علي*

**ملخص البحث:**

تم في هذا البحث دراسة حماية الحديد من التآكل في محلول حمض كلور الماء (0.5M) باستخدام سالسيلات الصوديوم بالاعتماد على طريقة الفاقد الوزني . اختير ملح سالسيلات الصوديوم كمثبط تآكل من اجل تغطية العينات الحديدية وحمايتها لاحتواء هذه الأملاح على ذرات مانحة للإلكترونات وامتلاكها مجموعات فعالة للامتزاز و موجودة بوفرة ورخيصة الثمن ويمكن الحصول عليها بيسر وسهوله اضافة لتمتعها بخواص مضادات اكسدة جيدة، تبين من قياسات الفاقد الوزني أن سالسيلات الصوديوم أبدت فعالية جيدة، لذلك تم دراسة فعالية (كفاءة) تثبيطه عند درجات الحرارة **30°C** . تبين أن زيادة تركيز المثبط يقلل من تآكل الحديد ويزيد كفاءة التثبيط تم حساب المعاملات الحركية: طاقة التنشيط، الانتالبية، الانتروبية. حددت الشروط المثلى لمحاليل الملح السابق إذ كانت (**T=30°C** ، الزمن 72 =ساعة، التركيز = 0.01M ).

عولجت العينات الحديدية المدروسة بمحلول المثبط بنفس الشروط المحددة سابقا وتم دراسة تأثير التركيز ودرجة الحرارة ودرس تغير معدل سرعة التآكل لهذه العينات وحساب معاملات التآكل كطاقة التنشيط والانتالبية والانتروبية.

قورنت النتائج لمعدل سرعة التآكل لعينات معالجة بالمثبط مع عينات غير معالجة وكانت قيم معدل سرعة التآكل قبل المعالجة وبعد كما يلي: كان معدل سرعة تآكل العينات الحديدية (قبل المعالجة بالمثبط) خلال زمن غمر 72 ساعة مساوية $0.325\ g/cm^2.h$ . اما بعد المعالجة بالمثبط كانت $0.146\ mg/cm^2.h$ بينما كفاءة التثبيط 73%.

كلمات مفتاحية: تآكل، حديد، سالسيلات الصوديوم، مثبط، طاقة تنشيط، كفاءة تثبيط

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

# Calculation of activation energy of the corrosion protection reaction of iron using sodium salicylate

Dr:Bassel Ali Ali*


## ABSTRACT

This research investigated the protection of iron from corrosion in 0.5M hydrochloric acid solution using sodium salicylate based on the weight loss method. Sodium salicylate was chosen as a corrosion inhibitor to coat and protect iron samples because it is abundant, inexpensive, readily available, and possesses good antioxidant properties. Weight loss measurements showed that sodium salicylate exhibited good effectiveness. Therefore, its inhibition efficiency was investigated at 30°C. Increasing the inhibitor concentration was found to reduce iron corrosion and increase the inhibition efficiency. The kinetic parameters (activation energy, enthalpy, and entropy) were calculated. The optimal conditions for the salt solutions were determined to be T = 30°C, time = 72 hours, and concentration = 0.01M. The studied iron samples were treated with the inhibitor solution under the same conditions previously defined. The effect of concentration and temperature was investigated, and the change in the corrosion rate of these samples was studied. Corrosion coefficients such as activation energy, enthalpy, and entropy were calculated.

The results for the corrosion rate of the inhibitor-treated samples 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 inhibitor treatment) during a 72-hour immersion period was 0.325 mg/cm²/h, while after inhibitor treatment it was 0.146 mg/cm²/h, with an inhibition efficiency of 73%.


Keywords: Corrosion, iron, sodium salicylate, inhibitor, activation energy, inhibition efficiency

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

**مقدمة:**

يعرف التآكل أنه انحلال المعدن بسبب تفاعله مع الوسط الذي يتعرض له ويعرف أحيانا بأنه العملية العكسية لاستخلاص المعدن من خاماته [1].

يحدث تآكل بعض المعادن بنتيجة التفاعلات الكيميائية أو الكهروكيميائية بين المعادن وبيئتها، يمثل تآكل المواد المعدنية واحدة من أكبر المشاكل الكبيرة في الصناعة. وتؤدي إلى تلوث البيئة وتشكل خطراً على سلامة الإنسان [2]، 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[3].

تآكل الحديد واحد من أهم المشاكل التي تواجه دول العالم كما في جسور المناطق الساحلية والمنشآت المعدنية المعرضة للمياه الحاوية على الكلوريدات التي تسبب تشكل أكاسيد الحديد والتي ينتج عنها عدة اضرار ذات مردود اقتصادي سيء ففي الولايات المتحدة الأمريكية مثلا حصرت تكلفة الصدأ السنوية في العقد السابق بحوالي 150 مليون دولار نتيجة لمشاكل الصدأ في المباني والجسور والتي تحدث في أمريكا وأوربا نتيجة إذابة الجليد باستخدام الملح[4]. وفي المملكة المتحدة أيضاً تقدر تكلفة إصلاح الجسور نتيجة للصدأ في حديد التسليح بحوالي 616 مليون جنيه إسترليني وهذا بإنكلترا وويلز فقط وهذا يشكل 10% فقط من إجمالي الجسور في المملكة المتحدة.

ينجم عن عملية التآكل هذه اضرار عدة نذكر منها:

- تغيير الأبعاد وفقدان الخواص الميكانيكية
- المظهر: يتأثر مظهر المعدن بدرجة كبيرة عند إصابته بالتآكل وفي الغالب لا يسر مظهر التآكل عين الناظر.
- الأضرار الاقتصادية بسبب الإجراءات الوقائية.
- تلوث المنتجات: نواتج التآكل تؤدي إلى تغيير الطبيعة الكيميائية للوسط الذي تلوثه.
- فقدان السلامة: يؤدي التآكل إلى حصول كوارث إذا لم تتخذ الإجراءات الوقائية الكفيلة بإيقافها والحد منها[5].

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 تآكلًا للمعادن وزيادة 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 أدنى حد ممكن[6]. يعد الحديد اللين أكثر أشكال الحديد المستخدم على نطاق واسع في مختلف

القطاعات الصناعية وكمادة إنشائية في العديد من الصناعات بسبب خصائصه الاقتصادية والتقنية والميكانيكية الممتازة وتكلفته المنخفضة كصناعة خطوط أنابيب البترول واوعية التفاعل وصهاريج التخزين والبطاريات الكيميائية [7].

### 1-1 مثبطات التآكل Corrosion Inhibitors

تؤدي المحاليل الحمضية ولاسيما الحموض القوية مثل حمض كلور الماء التي تستخدم على نطاق واسع في الصناعات لأغراض كثيرة منها التنظيف الصناعي وازالة الترسبات وتحميض ابار النفط، تؤدي لتآكل المعادن فكان لابد من ايجاد حلول لحماية السطوح ضد اوساط التآكل وخاصة في البيئات الحمضية [8]، وهناك أربع طرق اساسية لمكافحة وتخفيض التآكل:

1- الحماية بالطلاء: تقنية التحكم في التآكل الاكثر استخداماً، وهي عزل المعدن عن الوسط الآكل بطبقة رقيقة مقاومة للوسط بهدف حمايته من التآكل[9]. من خلال تغطيته بمعدن آخر مقاوم للتآكل أو التغطية بمادة لا عضوية أو عضوية.
2- الحماية الكاثودية: تمثل ربط المعدن المراد حمايته بدارة كهربائية خارجية إذ يصبح المعدن كاثود( قطب سالب) وفي الطرف الاخر من الدارة انود (قطب موجب)[10].
3- 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 [11].
4- مثبطات التآكل: مواد كيمياوية تضاف بنسب ضئيلة جداً الى وسط التفاعل تعمل على اعاقة التآكل وتحاول ايقافه 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 وتقسم لقسمين

**مثبطات عضوية:** مركبات كيميائية يكون الكربون أساسها، تعمل على حماية المعادن من التآكل عن طريق الامتزاز على السطح وتكوين طبقة رقيقة كارهة للماء تُستخدم بكثرة في الصناعات النفطية، معالجة المياه، والطلاءات لحماية الصلب والنحاس، وتتميز بفعاليتها العالية في الأوساط الحمضية، وتقسم الى:

- الأمينات :خاصة الأمينات الدهنية.
- مركبات النيتروجين غير المتجانسة :مثل الإيميدازولين والتريازول.

- مركبات الكبريت :مثل الثيوريا، الكحول الثيولي، والثيول.
- الحموض الكربوكسيلية العضوية ومركباتها :كالكربوكسيلات والسالسيلات والبنزوات[12].

**مثبطات لاعضوية:** هي مركبات تُضاف بتراكيز منخفضة إلى الأوساط الأكالة لحماية المعادن . تعمل بشكل رئيسي عن طريق تكوين طبقة رقيقة ومستقرة (فيلم تخميل) على سطح المعدن، مما يعزز مقاومته للتآكل الكهروكيميائي ويقلل من سرعته. نذكر منها

نتريت الصوديوم :مثبط شائع للحديد والفولاذ.

- الفوسفات والبولي فوسفات :تُستخدم بكثرة في معالجة مياه التبريد.
- أكسيد الألومنيوم والتيتانيوم :تُستخدم لتشكيل طبقات حماية.
- المولیبدات، الكرومات، الزنك، هيبوفوسفات الكالسيوم ونترات الكالسيوم

في الأونة الأخيرة تم استبدال العديد من مثبطات التآكل اللاعضوية التقليدية (مثل الكرومات) بمثبطات عضوية أقل سمية وأكثر أماناً وبيئياً[13] .

هنالك ثلاث امور اساسية تُعتَمد في استخدام مثبطات التآكل هي:

اولاً: الثباتية طويلة الأمد والأداء الجيد للمثبط.

ثانياً: تأثير المثبطات على منع تفشي التآكل بعد حدوثه.

ثالثاً: تأثير ايجابي للمثبطات على الخواص الفيزيائية للمعدن.

تؤثر المثبطات على حركية التفاعلات الكهروكيميائية التي تشكل عملية التآكل، معظم المثبطات الفعالة المستخدمة تحتوي ذرات غير متجانسة مثل N،O ، P،S ، والروابط الثلاثية والمضاعفة والحلقات الآروماتية والتي تؤدي الى امتزاز المركبات على سطح المعدن، تتحكم مثبطات التآكل عموماً في عملية 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. وجود زوج من الكترونات الرابطة ($\pi$) في جزيئات المثبطات تسهل من عملية نقل الالكترون من المثبطات الى المعدن وتتكون رابطة تساندية متجهة من المثبطات الى السطح المعدني[14] .

تعمل الحموض العضوية (الكربوكسيلية) وأملاحها 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 [15]. بحيث تصبح أكثر فعالية مع زيادة كرهها للماء حيث تمنع كل العمليات الكاثودية والأنودية بسبب قدرتها العالية على الامتزاز [16].

قام مجموعة من الباحثين بدراسة كفاءة حمض البنزوئيك على الفولاذ المنخفض الكربون، شكل هذا المثبط طبقة سطحية على سطح الفولاذ المذكور عن طريق الامتزاز الالكتروستاتيكي لأنيونات البنزوات وأخّرت هذه الطبقة تآكل المعدن بشكل كبير في محلول حمضي وأظهرت الدراسة أن كفاءة التثبيط تتناسب طردا مع تركيز الحمض وزمن الغمر ودرجة الحموضة [17].

بين مجموعة من الباحثين تأثير مجموعة الحموض الكربوكسيلية كمثبطات تآكل للحديد اللين حيث تمت المقارنة بين حمض الفتاليك وحمض الأوكزاليك وحمض البنزوئيك وحمض الساليسيليك باستخدام المجهر الالكتروني لدراسة سطح الحديد بعد التعرض للمحلول أظهرت النتائج أن الحموض الكربوكسلية لها تأثير مثبط وكان أفضلها حمض الفتاليك وحمض الأوكزاليك أقلها تثبيطاً [18].

أظهرت دراسة أن زيادة طول السلسلة الكربونية تبدي كفاءة تثبيط أعلى حيث درست مجموعة حموض بدءا من 4 ذرات كربون وحتى 14 ذرة حيث كان الحموض الاكبر عددا بذرات الكربون هو المثبط الأفضل[19] .

**أهمية وهدف البحث:**

تكمن أهمية البحث المقدم في كونه يقدم حلا بديلا عن المثبطات الصنعية السامة لها تأثير تثبيطي جيد لتآكل الحديد ومتوافر وغير مكلف وأقل تلوثا للبيئة ويمكن الحصول عليه بسهولة ويسر. وبحثنا يهدف لاستخدام بعض أملاح الحموض الكربوكسيلية كمثبطات تآكل ودراسة تأثيرها التثبيطي عند تغير تركيز المثبط ودرجة الحرارة

**الجزء العملي:**

**الطرائق والأدوات والتجهيزات**

**الادوات المستخدمة:**

1. ميزان حساس: استخدمنا في بحثنا ميزان حساس بدقةg 0.0001 صيني المنشأ ماركة SUZHUE موديل OEM16

2. سخان مع حساس لتثبيت درجة الحرارة: جهاز صيني المنشأ ماركة YELLOW طراز YUV25
3. فرن كهربائي: صيني المصدر ماركة labs nova طراز TRB-5 يتميز بترموستات مسبق وضبط حرارة من (**c**˚ 200-50) مثالي للحفاظ على حرارة القواطع.
4. حوض زجاجي لغمر العينات: بأبعاد cm (40 × 20 × 30) تستخدم لوضع العينات الحديدية المدروسة بعد ملئها بالماء تحتوي حوامل معدنية تثبت عليها العينات الحديدية محلي الصنع.
5. زجاجيات مخبرية: صينة المصدر ماركة renonlab din

**المواد الكيميائية المستخدمة:**

1. اوراق صنفرة (برداخ): صينية المصدر ماركة sait بخشونات مختلفة: 70 – 160 – 220 -320
2. 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
3. ورق ترشيح، قطن
4. ساليسيلات الصوديوم $C_7\ H_5O_3\ Na$ بنقاوة 99% انتاج شركة (CHEM LAB)
5. اسيتون: صيغته الكيميائية $C_3H_6O$ كتلته المولية 58.08g/mol نقاوته 99.9% درجة غليانه 56.53 °C انتاج شركة Merck
6. حمض كلور الماء:Hydrochloric Acid 36%, Solution_1LitreSRL-INDIA
7. كحول ايتيلي: سوري المصدر شركة سدر 75%

**طريقة العمل:**

أخذت قطع الحديد نوع ST37 بأبعاد (0.1 x 2 x 4 cm) بمساحة ($16\ cm^2$) الموصوفة بالتركيب:

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

وتمت صنفرتها من جديد بورق الصنفرة بدءا من الورق الخشن وصولا للورق الناعم ثم غسل القطع جيدا بالماء المقطر ثم بالكحول بالأسيتون وتجفيفها بالمجفف الكهربائي

**تحضير الوسط الآكل:**

تم تحضير محلول حمض كلور الماء (0.5 M) من حمض كلور الماء المركز (تركيزه 36% ) ، ثم تغطس عينات الحديد المعالجة والغير معالجة بالمثبط ضمن محلول الحمض لفترات زمنية مختلفة من 0–72 ساعة.

**تحضير المثبط:**

1- سالسيلات الصوديوم: حضرت محاليل سالسيلات الصوديوم المستخدمة في عملية حماية الحديد بتركيز

(0.1M) ببالون معايرة سعة 100 ml لتمام الذوبان ويكمل الحجم بالماء المقطر من ثم حضرت المحاليل الأتية 0.015،0.02، 0.025 M ) انطلاقا من المحلول الأصلي المحضر

**معالجة عينات الحديد بالمثبط:**

عولجت عينات الحديد بالغمر بمحلول سالسيلات الصوديوم بتراكيز مختلفة كخطوة أولى ثم تمت الدراسة السابقة بعد تغيير في درجات الحرارة واخيرا تم الدراسة بترك العينات في الوسط الآكل لفترات زمنية مختلفة، وبعد الغسيل والتجفيف والوزن الدقيق غمرت بمحلول حمض كلور الماء (0.5 M) لأزمنة مختلفة (6–72) 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 (0.5M) لمدة (6–72) ساعة بغياب سالسيلات الصوديوم (المثبط).

تم حساب الفاقد الوزني(mg) ومعدل سرعة التآكل CR ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$).[20] ثم حساب كفاءة التثبيط IE% وحساب درجة التغطية لتراكيز مختلفة من المثبط [21] ، من خلال العلاقات الآتية:

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

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

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

t: زمن الغمر (h)

$CR, CR_0$: معدل سرعة التآكل

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

وحيث **Θ** درجة التغطية السطحية

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

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

**النتائج والمناقشة:**

**1- دراسة تأثير نوع المثبط:**

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

الجدول (1) الفاقد الوزني ومعدل التآكل في غياب المثبط

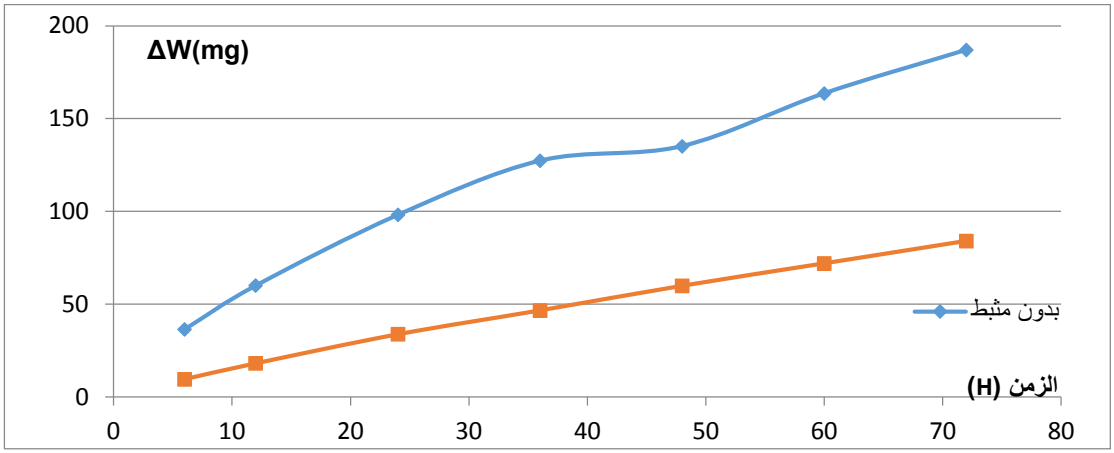
| Time (h) | $w_0$ (mg) | w (mg) | Δw (mg) | $(mg.cm^{-2}.H^{-1})$ CR | LnCR |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 12354 | -- | -- | ----- | ----- |
| 6 | 12564 | 12527 | 36.48 | 0.760 | −0.274 |
| 12 | 12125 | 12065 | 60 | 0.625 | −0.470 |
| 24 | 12487 | 12388 | 98.11 | 0.511 | −0.671 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 36 | 12365 | 12237 | 127.29 | 0.442 | −0.816 |
| 48 | 12879 | 12743 | 135.16 | 0.352 | −1.044 |
| 60 | 12159 | 11995 | 163.6 | 0.341 | −1.075 |
| 72 | 12432 | 12244 | 187 | 0.325 | −1.123 |

الجدول (2) الفاقد الوزني ومعدل التآكل وكفاءة التثبيط بوجود سالسيلات الصوديوم (0.01M) ودرجة الحرارة30°C

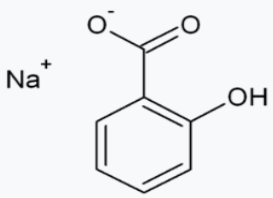
| Time(h) | ΔW(mg) | CR mg.cm$^{-}$) ($^{2}$.H$^{-1}$ | lnCR | IE% | Θ% |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | --- | --- | --- | ---- | --- |
| 6 | 9.6 | 0.200 | −1.609 | 73.68 | 73.68 |
| 12 | 18.14 | 0.189 | −1.666 | 69.76 | 69.7 |
| 24 | 33.79 | 0.176 | −1.737 | 65.55 | 65.55 |
| 36 | 46.65 | 0.162 | −1.820 | 63.34 | 63.2 |
| 48 | 59.90 | 0.156 | −1.857 | 55.68 | 55.1 |
| 60 | 72 | 0.150 | −1.897 | 56.01 | 55.8 |
| 72 | 84.09 | 0.146 | −1.924 | 55.07 | 55.2 |

يمكن تلخيص تغيرات الفاقد الوزني (mg) ΔW لعينات الحديد المدروسة السابقة بغياب المثبط وبعد المعالجة بالمثبط (النتائج السابقة) بالشكل رقم (1)



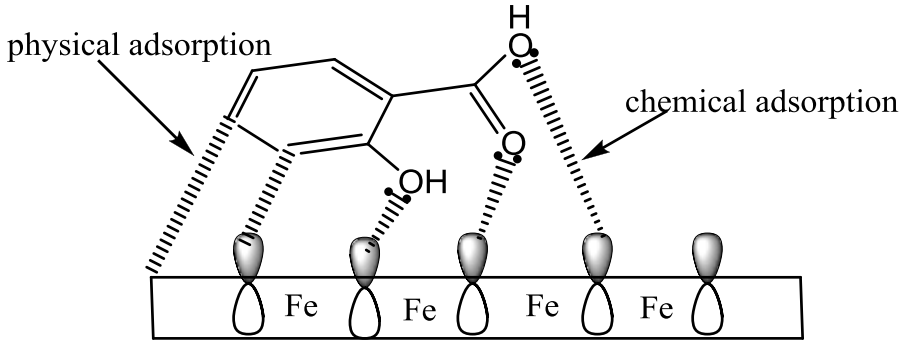

الشكل (1) تغيرات الفاقد الوزني ΔW (mg) عند غياب المثبط وبوجود سالسيلات الصوديوم

سالسيلات الصوديوم




يلاحظ من الشكل (1) زيادة الفاقد الوزني في غياب المثبط المستخدم في هذه الدراسة، أي ارتفاع معدل سرعة التآكل، ويلاحظ دور المثبط في تثبيط تآكل الحديد.

يمكن تفسير الدور الجيد الذي يتميز به المثبط ناتج عن البنية المستوية الناتجة عن الحلقة العطرية عند السالسيلات 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 الإلكتروناتπ في الحلقة العطرية مع مدارات الحديد [20].




**2- دراسة تأثير تركيز المثبط:**

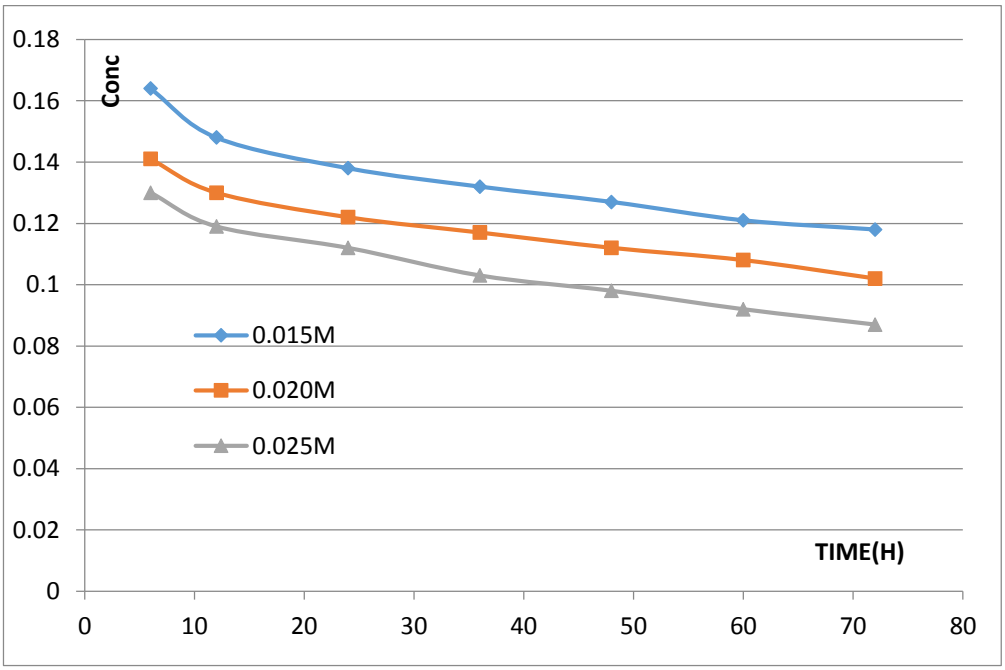
من النتائج السابقة تبين التأثير المثبط الجيد لملح السالسيلات لذا سندرس تأثير تغير التركيز على كفاءة التثبيط حيث حضرنا التراكيز التالية (0.015،0.02، 0.025 M ).

ورتبت النتائج التي حصلنا عليها في الجدول رقم (4) ويلاحظ تناقص واضح في معدل التآكل بزيادة تركيز المثبط المستخدم (سالسيلات الصوديوم) يقابله زيادة في كفاءة التثبيط وتغطية أفضل للسطح .

الجدول (4) الفاقد الوزني ومعدل التآكل وكفاءة التثبيط بوجود سالسيلات الصوديوم بتراكيز مختلفة ودرجة الحرارة30°C

| Conc | Time (h) | ΔW (mg) | CR (mg.cm-2.h-1) | LnCR | IE% | Θ% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.015 | 6 | 7.78 | 0.164 | −1.807 | 78.42 | 78.67 |
| | 12 | 14.20 | 0.148 | −1.910 | 76.32 | 76.33 |
| | 24 | 26.49 | 0.138 | −1.980 | 72.99 | 72.99 |
| | 36 | 38.01 | 0.132 | −2.024 | 70.123 | 70.2 |
| | 48 | 48.76 | 0.127 | −2.063 | 63.92 | 63.22 |
| | 60 | 58.08 | 0.121 | −2.111 | 64.51 | 64.8 |
| | 72 | 67.96 | 0.118 | −2.137 | 63.69 | 64.1 |
| 0.02 | 6 | 6.76 | 0.141 | −1.958 | 81.44 | 80.25 |
| | 12 | 12.48 | 0.130 | −2.040 | 79.2 | 79.6 |
| | 24 | 23.42 | 0.122 | −2.103 | 76.12 | 77.1 |
| | 36 | 33.69 | 0.117 | −2.145 | 73.52 | 73.9 |
| | 48 | 43.00 | 0.112 | −2.189 | 68.18 | 69.21 |
| | 60 | 51.84 | 0.108 | −2.225 | 68.32 | 68.33 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 72 | 58.75 | 0.102 | −2.282 | 68.61 | 68.2 |
| 0.025 | 6 | 6.24 | 0.130 | −2.04 | 82.89 | 82.08 |
| | 12 | 8.92 | 0.119 | −2.128 | 80.96 | 81.95 |
| | 24 | 21.50 | 0.112 | −2.189 | 78.08 | 79.3 |
| | 36 | 29.66 | 0.103 | −2.273 | 76.69 | 77.4 |
| | 48 | 37.63 | 0.098 | −2.322 | 72.15 | 74.6 |
| | 60 | 44.16 | 0.092 | −2.385 | 73.02 | 72.15 |
| | 72 | 50.11 | 0.087 | −2.441 | 73.23 | 72.05 |




الشكل (2) تغير معدل سرعة التآكل عند تراكيز مختلفة من المثبط (سالسيلات الصوديوم) خلال

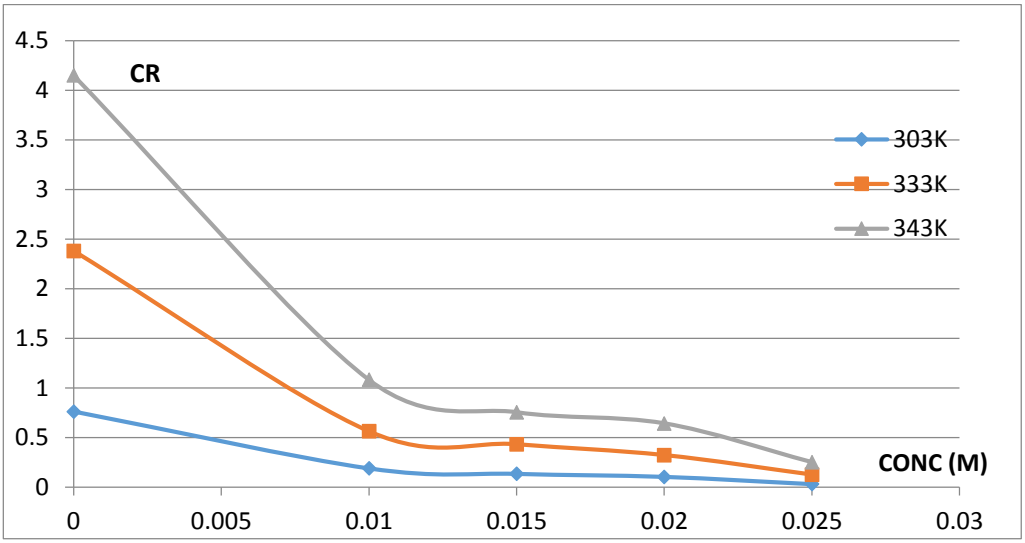
فواصل زمنية

تبين النتائج أن زيادة تركيز سالسيلات الصوديوم تؤدي إلى انخفاض معدل سرعة التآكل وارتفاع كفاءة التثبيط ويعزى ذلك إلى زيادة عدد جزيئات المثبط الممتزة على سطح الحديد مع زيادة التركيز مما يؤدي إلى تشكل طبقة حماية أكثر تجانساً وكثافة على السطح المعدني. كما تؤدي زيادة التغطية السطحية إلى تقليل عدد المواقع الفعالة المتاحة للتفاعل مع الوسط الحمضي وبالتالي انخفاض معدل انحلال الحديد. وتشير هذه النتائج إلى أن عملية التثبيط تعتمد بشكل رئيسي على امتزاز جزيئات المثبط على سطح المعدن.

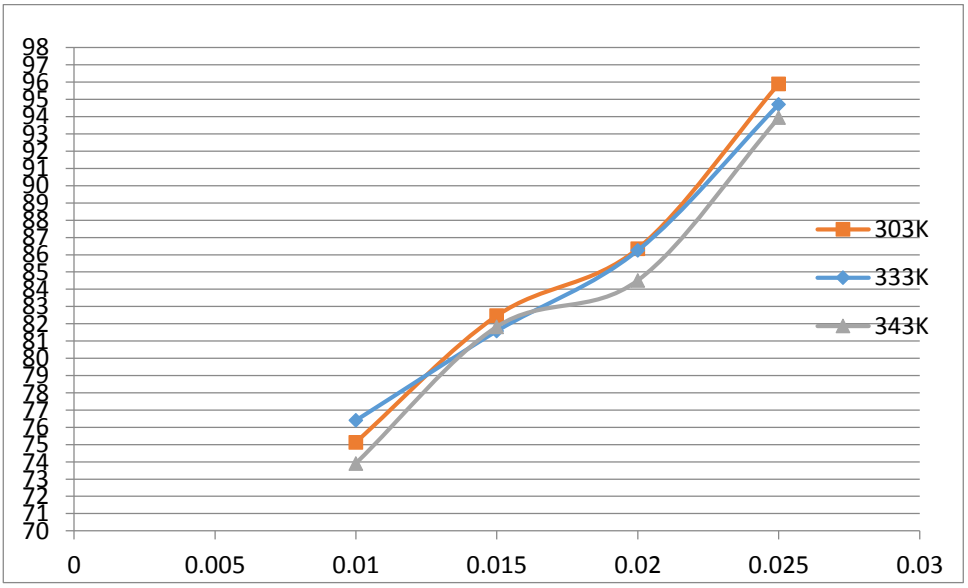
3- **دراسة تأثير درجة الحرارة :** قمنا بدراسة كفاءة التثبيط لسالسيلات الصوديوم عند درجات الحرارة ( 30-60-70°C) وكان زمن الغمر 6 ساعات حصلنا على النتائج المرتبة في الجدول (5)

الجدول (5) الفاقد الوزني ومعدل التآكل وكفاءة التثبيط بوجود سالسيلات الصوديوم بدرجات الحرارة (30-60-70°C )

| تركيز سالسيلات الصوديوم ( M ) | 30 °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 | 75.13 | 0.562 | 76.4 | 1.081 | 73.9 |
| 0.015 | 0.133 | 82.46 | 0.431 | 81.88 | 0.754 | 81.82 |
| 0.02 | 0.103 | 86.35 | 0.322 | 86.25 | 0.642 | 84.51 |
| 0.025 | 0.03 | 95.9 | 0.125 | 94.71 | 0.251 | 93.94 |




الشكل (3) تغير معدل سرعة التآكل عند درجات حرارة مختلفة




الشكل (4) تغير كفاءة التثبيط عند درجات حرارة مختلفة

يلاحظ من النتائج أن معدل سرعة التآكل يزداد بارتفاع درجة الحرارة في جميع المحاليل المدروسة ويُعزى ذلك إلى زيادة الطاقة الحركية للجزيئات وتسارع التفاعلات الكهروكيميائية المسؤولة عن التآكل.

كما تبين أن كفاءة التثبيط لسالسيلات الصوديوم تنخفض بشكل طفيف مع ارتفاع درجة الحرارة مما يشير إلى حدوث ضعف جزئي في امتزاز جزيئات المثبط على سطح الحديد عند درجات الحرارة المرتفعة نتيجة زيادة عمليات إزالة عمليات الامتزاز.

وعلى الرغم من هذا الانخفاض بقيت كفاءة التثبيط مرتفعة نسبياً عند التراكيز العالية مما يدل على استمرار تشكل طبقة حماية فعالة على سطح المعدن حتى عند درجات حرارة مرتفعة.

## 4- 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 جبس الحرة له قيم سالبة تكون عملية التآكل تلقائية ومفضلة ترموديناميكياً. يحدد الترموديناميك التوازن كدالة للعناصر والمركبات الحالية والظروف البيئية (الضغط ودرجة الحرارة، والتركيب الكيميائي). يفترض قانون الطبيعة ان الحالة الاكثر استقراراً لمجموعة من التفاعلات هي الحالة الأدنى طاقة حرة، وبالتالي فان الاسطح المعدنية التي تكون في حالة اتصال مع المحلول تميل نحو أدني حالة طاقة حرة ممكنة [22].

تم حساب معاملات التنشيط لعملية التآكل من علاقة أرينوس:

$$CR = AExp\left(\frac{-Ea}{RT}\right), \quad Ln(CR) = LnA - \frac{Ea}{RT}$$

حيث Ea: طاقة التنشيط

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

A: معامل التردد (العامل ما قبل الأسي)

كما يمكن استخدام علاقة أرينوس بالشكل التالي:

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

$$Ln\frac{CR}{T} = Ln\frac{R}{Nh} + \frac{\Delta S_a}{R} - \frac{\Delta H_a}{RT} \qquad (*)$$

حيث $C_R$ :معدل التآكل .

N: عدد أفوغادرو ( $6.022.10^{23}mol$)

h: ثابت بلانك ($6.626.10^{-34}$ j.s)

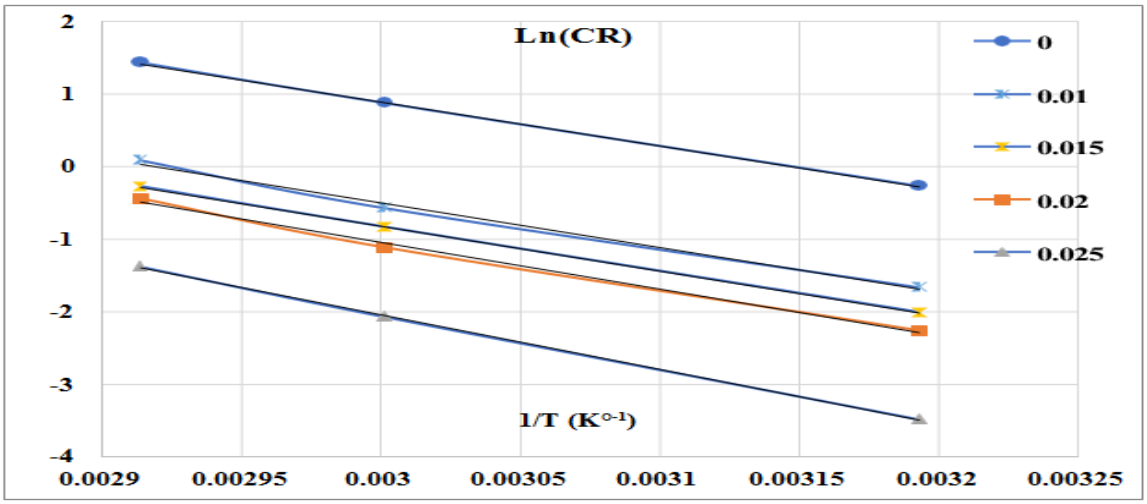
R: ثابت الغازات العام

T : درجة الحرارة المطلقة (K)

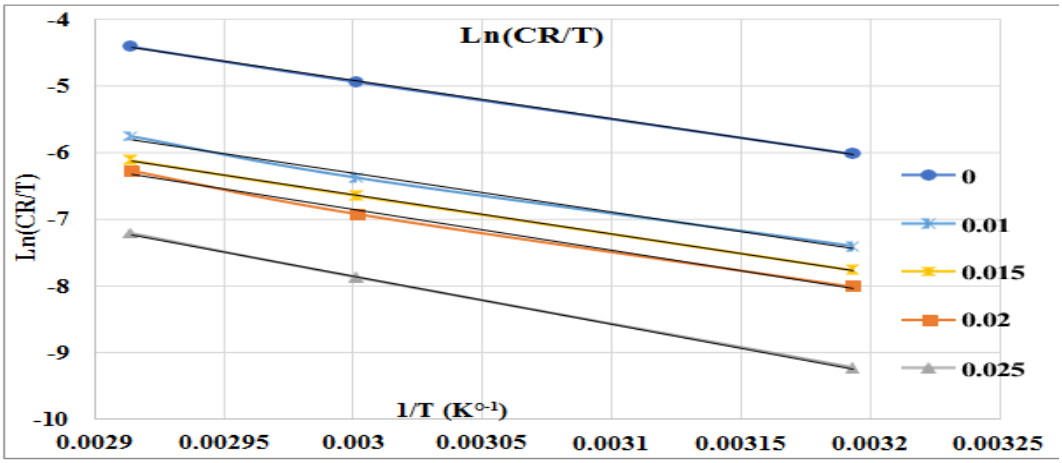
$\Delta H_a$ : انتالبية النشيط ،: $\Delta S_a$ انتروبية التنشيط

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

عند رسم lnCR/T بدلالة 1/T لتآكل الحديد في HCl (0.5M) بغياب ووجود تراكيز مختلفة من سالسيلات الصوديوم. فإننا نحصل على خط بياني ميله ($-\frac{\Delta Ha}{R}$) ونقطة التقاطع ( $\ln\frac{R}{N.h} + \frac{\Delta S}{R}$ ) فنتمكن من حساب المقادير $\Delta Ha$ , $\Delta S$ [23] .




الشكل (5) مخططات أرينوس عند تراكيز مختلفة من سالسيلات الصوديوم




الشكل (6) مخططات الحالة الانتقالية لمعدلات لتآكل الحديدlncr/t بدلالة 1/t في(0.5m) حمض كلور الماء عند تراكيز مختلفة من سالسيلات الصوديوم

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

| Conc.S.Na (M) | Ea (kJ/mol) | ΔHa (kJ/mol) | ΔSa (J/mol K) | Ea – ΔHa (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 سالسيلات الصوديوم يزيد من طاقة التنشيط لتفاعل التآكل. من المفترض أن يحث تفاعل امتزاز المثبط في مواقع الطاقة الأعلى، ويجب أن يرتبط وجود المثبط الذي يؤدي الى حجب المواقع النشطة بزيادة طاقة التنشيط لتفاعل التآكل في الحالة المثبطة. تفسر القيمة الأعلى لـ Ea% بوجود سالسيلات الصوديوم مقارنة بتلك الموجودة في غيابه وانخفاض طاقة التنشيط Ea%

مع ارتفاع درجة الحارة مؤشر لحدوث انتزاز فيزيائي ونتيجة لذلك فإن ازدياد تركيز سالسيلات الصوديوم يؤدي الى زيادة قيمة Ea% 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 الى 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 الطاقي بين طاقة التنشيط وانتالبية التنشيط [24]. حيث يبقى هذا الفرق ثالثا ويتوافق مع العلاقة:

$$Ea - \Delta Ha = RT$$

**5- الاستنتاجات والتوصيات:**

1. أظهر ملح سالسيلات الصوديوم أداء جيد في تثبيط تآكل الحديد في 0.5M HCl
2. تزداد كفاءة التثبيط مع ازدياد تركيز المثبط ولكنها تقل مع زيادة درجة الحرارة ( نتيجة تخريب الربط الفيزيائي )
3. القيم التي تم الحصول عليها تدعم آلية الامتزاز الفيزيائي
4. نوصي بالعمل على دراسة تأثير سالسيلات الصوديوم على مختلف أنواع الحديد الأخرى
5. نوصي بالعمل على دراسة تأثير سالسيلات الصوديوم على الأنواع الأخرى من المعادن كالنحاس والألمنيوم

**المراجع:**


1. 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.
2. ALHAIDAR, B. REESHAH,F, JAMMOAL, Y. 2024,*The Possibility of Using Barley Grains Extract as an Acidic Corrosion Inhibitor for Carbon Steel*. .21,*Baghdad Sci J*: 1306.
3. 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.
4. 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.
5. AL-AMIERY, A. ISAHAK ,W. AL-AZZAWI ,WK. 2023,*Corrosion Inhibitors*,11, *Natural and Synthetic Organic Inhibitors*. *Lubricants*,174.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. KUZNETSOV,I. IBATULLIN, KA. 2002, *On the Inhibition of the Carbon Dioxide Corrosion of Steel by Carboxylic Acids*. 38,*Prot Met*,439–444.
10. RAJENDRAN,S.PALANISWAMY,N.2000,*Corrosioninhibition byphosphonic acid –Zn 2+ systems for mild steel in chloride medium*. 47,*Anti-Corrosion Methods Mater*, 359–365.
11. 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.
12. 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.

13. 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.
14. DURNIE,W.Jefferson, *A.1999. Developmentof a Structure - Activity Relationship for Oil Field Corrosion Inhibitors.146. J Electrochem Soc . 1751–1756.*
15. 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.
16. 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.
17. ALI. B.2019. *Study the protection of iron from corrosion by using extract of green husk Juglans regia as plant inhibitor.*,41.homs university. 56–77.
18. ABAZID.B,. TANG, L.2024. *Studying the effect of some carboxylic acids on protecting iron from corrosion.* 46.homs university. 11–44
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. UMOREN, SA. EBENSO,E.2007. *The synergistic effect of polyacrylamide and iodide ions on the corrosion inhibition of mild steel in $H_2SO_4$*.106. *Mater Chem Phys*. 387–393.
24. 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.