

دراسة تأثير إضافة مستخلص التبغ إلى الطلاء المستخدم في حماية الفولاذ من التآكل في ماء البحر

ديمه محمد منصور*

علي محمد محمود**

(تاريخ الإيداع ٢٨ / ٨ / ٢٠١٩ . قبل للنشر ٢٠ / ١٠ / ٢٠١٩)

ملخص

يتضمن البحث دراسة تجريبية على مستخلص التبغ لاستخدامه كمثبط تآكل طبيعي، من خلال إضافته إلى طلاء آيبوكسي مستخدم لحماية الفولاذ من نوع (ST-37) مغمور في محلول ملحي من كلوريد الصوديوم (3.5% NACL)، وذلك عن طريق استخدام تراكيز مختلفة من مستخلص التبغ (1,5,10,15,20%) خلال مدة زمنية (30 يوماً).

أظهرت النتائج أن القيم الأعلى لفعالية التثبيط كانت عند إضافة مستخلص التبغ إلى الطلاء مقارنة بعينات الفولاذ المحمية بالطلاء فقط؛ والتي سجلت (٩٦,٢١ ، ٩٦,٩١ ، ٩٧,٤٣ %) لكل من تراكيز مستخلص التبغ (1، 5، 10%) على الترتيب في نهاية مدة الغمر، بينما بلغت فعالية التثبيط للطلاء فقط (٩٥,٢١%) خلال مدة الغمر نفسها، كما بينت النتائج أيضاً زيادة فعالية التثبيط مع ازدياد تركيز مستخلص التبغ؛ فقد سجلت القيم الآتية (97.65، 97.98%) لكل من تراكيز مستخلص التبغ (15، 20%) على الترتيب، عند نهاية مدة الغمر.

الكلمات المفتاحية: الفولاذ، الطلاء، مستخلص التبغ، مثبطات التآكل.

* ماجستير في هندسة المواد التطبيقية_ كلية الهندسة التقنية_ جامعة طرطوس.

** أستاذ مساعد في قسم العلوم الأساسية -كلية الهندسة التقنية- جامعة طرطوس.

Studying effect of adding tobacco extract to the paint used in steel protecting from corrosion in sea water

*Dima Mansour

**Dr. Ali Mahmoud

(Received 28 / 8 / 2019 . Accepted 20 / 10 / 2019)

Abstract

The research includes an experimental study on tobacco extract to be used as a natural corrosion inhibitor by adding it to an epoxy coating used to protect steels (ST-37) immersed in a saline solution of sodium chloride (3.5% NaCl), by using different concentrations of tobacco extracts (1,5,10,15,20%) during (30days).

The results showed that the highest inhibition efficacy values were when the extract of tobacco extract was added to the coating compared to the paint-only steel samples recorded (96.21, 96.91, 97.43%) for each of the tobacco extract concentrations (1, 5, 10%) respectively at the end of the immersion period, While the inhibition of the coating was only (95.21%) during the same immersion period, the results also showed the increase of the inhibition effectiveness with increasing concentration of tobacco extract. The following values were recorded (97.65 and 97.98%) for each of the tobacco extract concentrations (15 and 20%) respectively. At the end of the immersion period.

Key words: steel, coating, tobacco extract, corrosion inhibitors.

* . Degree of Master of Applied Materials Engineering, Faculty of Technology Engineering, Tartous university.

** Professor assistant at Department of Basic Sciences, Faculty of Technology Engineering, Tartous university.

مقدمة

يُعد الفولاذ من المعادن الواسعة الاستخدام في التطبيقات الهندسية وبنسبة 85% ، ويحتاج إلى طرق حماية من التآكل لمقاومته المحدودة له [1]. يستخدم الفولاذ في صناعة أجزاء من وسائط النقل البحرية ومعظم أجزاء وسائط النقل البرية وكذلك في أنابيب نقل النفط وهياكل البنايات والجسور، ونظراً لأهمية الفولاذ في التطبيقات الهندسية ومقاومته الضعيفة للتآكل في معظم الأوساط فقد اهتم العديد من الأبحاث بدراسة مقاومته للتآكل وحساب كلفة الحماية منه.

يُعرف التآكل بأنه تلف سطحي للمعادن أو تغير خواصها نتيجة تفاعلها مع الوسط الخارجي أو التلف الناتج عن تفاعل بين مادتين أو أكثر (المعدن والأكسجين) أو مكوناتهما، بوجود وسط مساعد مثل الحرارة والرطوبة أو الأملاح [2]. تعددت أشكال التآكل وزادت أنواعه مع التقدم التكنولوجي والنمو السريع في أشكال المعدات والمكانن ووضعها في تماس مع مواد كيميائية وتحت ظروف تشغيلية مختلفة، إضافة إلى زيادة تلوث البيئة والوسط الخارجي، حيث تتأثر جميعها سلباً بحدوث التآكل في أجزائها مما يؤدي إلى قصر عمرها والإقلال من مدة صلاحيتها وكفاءتها التشغيلية؛ وهذا يزيد من تكلفة صيانتها وتشغيلها [3]. نشأت الدراسات والأبحاث الخاصة بتطبيق أساليب حماية المعادن من التآكل انطلاقاً من المشاكل المتعلقة بتلك العملية والأخطار الناجمة عنها، إن نظام الحماية الأبسط والأكثر استخداماً للمعادن ضد التآكل هو الطلاء، وتتوفر مجموعة واسعة جداً من الدهانات الواقية للمعادن، كانت الدهانات الواقية شائعة الاستخدام لسنوات عديدة تعتمد على الألكيد والفينيل والأيبيوكسي والبولي يوريثين والمطاط الكلور ومختلف الراتنجات الأخرى المشتتة في المذيبات العضوية، ويشار إلى هذه الأنظمة باسم الدهانات الزيتية، ولكي يوفر الطلاء الحماية من التآكل يجب أن تتضمن أصبغاً مانعة للتآكل، كانت الأصباغ المثبطة التي استخدمت في الجزء الأكبر من القرن العشرين والتي سبقتها تشتمل على الرصاص المعدني والرصاص الأحمر وأملاح الرصاص الأخرى المختلفة والزنك المعدني ومجموعة متنوعة من الكرومات.

في السنوات الأخيرة، أدت الاعتبارات البيئية والسمية إلى تغييرات في تكنولوجيا الطلاء، وعلى وجه الخصوص، أصبح هناك استخدام أكبر للدهانات ذات المستويات المنخفضة من المواد العضوية المتطايرة، والدهانات عالية الصلابة وكذلك الدهانات القائمة على الماء (اللاتكس)، والابتعاد عن الأصباغ التقليدية القائمة على الرصاص والكرومات، وفي الواقع، يُحظر دمج الرصاص في الدهانات في معظم البلدان، وسيتم استخدام الكرومات الاتجاه نفسه [4]، لذلك هناك حاجة حقيقية لصبغ منخفض التكلفة وعالي الفعالية، وآمن من الناحية البيئية وغير سامة يمكن دمجه بسهولة في مجموعة واسعة من أنظمة الطلاء، انطلاقاً من هذه الحاجة أُجريت دراسة فعالية إضافة مستخلص من نبات التبغ إلى الطلاء [5].

أهمية البحث وأهدافه

تأتي أهمية البحث انطلاقاً من اعتبار مثبطات التآكل الصناعية سامة للإنسان والبيئة؛ لاحتوائها مركبات الرصاص والكرومات، والبحث عن تقنيات مختلفة تعتمد على استخدام مستخلصات طبيعية منخفضة التكلفة وعالية الفعالية وآمنة بيئياً وغير سامة يمكن دمجها بسهولة في مجموعة واسعة من أنظمة الطلاء لمعالجة التآكل في الفولاذ ، لذلك كان الهدف من هذا البحث:

✓ استخلاص مثبطات تآكل طبيعية (كالتبغ).

✓ دراسة فعالية إضافة مستخلص التبغ إلى طلاء آبيوكسي مستخدم في حماية الفولاذ من التآكل في

محلول ملحي (ماء البحر).

مواد البحث وطرقه:

الأجهزة والمواد المستخدمة:

✓ قطع من الفولاذ غير المغلفن بأبعاد (5*3.5*5 cm).

✓ أوراق تبغ سوري.

✓ ميزان حساس ذو حساسية عالية بدقة (10^{-4} g).

✓ حوض زجاجي لوضع عينات الفولاذ المدروسة ضمنها.

✓ ورق صنفرة بحبيبات ذات أحجام (متوسطة، ناعمة).

✓ مسطرة لقياس الأبعاد (القدم القنوية أو البياكوليس).

✓ جهاز لقياس السماكة (الميكرومتر).

✓ فرن تجفيف.

✓ أدوات مخبرية وزجاجيات مختلفة.

✓ حمض كلور الماء المخفف (10%).

✓ كحول، قطن، ماء مقطر.

✓ طلاء آبيوكسي خاص للمعادن.

✓ محلول ملحي بتركيز (3.5%).

تحضير عينات الفولاذ:

استُخدم فولاذ غير مغلفن في هذا البحث (ST37-2)، وقد جرى تحليله لمعرفة تركيبه الكيميائي باستخدام

جهاز التحليل الطيفي للمعادن، جدول رقم (1).

جدول رقم(1). التحليل الكيميائي لعينات الفولاذ المدروسة

النسبة %	العنصر
0.223	C
0.531	Mn
0.0068	P
0.0204	S
0.0732	Cr
0.0050	Mo
0.102	Ni
0.208	Cu
0.0250	Pb
98.5	Fe

أُخذت عينات من الفولاذ غير المغلفن على شكل قطع مستطيلة بأبعاد (5*3.5*5cm). شكل رقم(1)، وجرى تنظيف كل قطعة فولاذ بورق مصنف (Sic paper) وإزالة الغبار والمواد العالقة بغسلها بالكحول ومن ثم بالماء المقطر ومسحها بقطعة من القطن الجاف لتتشفها.



شكل رقم(1). عينة فولاذ غير معالجة

تحضير المستخلص:

حُضِرَت مستخلصات التبغ بتركيزات (1، 5، 10، 15، 20%)، وذلك بوزن محدد من أوراق التبغ الجافة بعد تجفيفها على درجة حرارة (105°C) لمدة ساعتين ضمن فرن التجفيف ثم طحنها وتنعيمها بدرجة متوسطة النعومة لضمان سهولة وسرعة الاستخلاص، ثم غُمِرَت بالإيثانول لمدة خمسة أيام، وجرت تصفيتها من خلال ورق الترشيح،

بعد ذلك عُرض المستخلص لحرارة (79C°) لتبخير الإيثانول منه [6]. تم أخذ (10ml) من كل تركيز من التراكيز المحضرة سابقاً لمستخلص التبغ تمهيداً لإضافته إلى طلاء الأيبوكسي المستخدم [4]، تم تحليل التركيب الكيميائي للمستخلص باستخدام الكروماتوغرافيا (السانلة عالية الأداء HPLC) كما هو موضح في الجدول (2) .

جدول (2). التركيب الكيميائي لمستخلص أوراق التبغ

المادة	النسبة (مكروغرام/100غرام)
الأمونيا	105
نيكوتين	32
NO ₂	31
N ₂ O	19
فينيل كلوريد	11(نانوغرام)
الزرنخ	77
كيتونات	12
ألدهيدات	21

تحضير طلاء الأيبوكسي:

حُضِر طلاء الأيبوكسي المستخدم في هذا البحث، والمكون من مركبين (A,B) وهما على الترتيب آيبوكسي معادن رمادي ومجفف الأيبوكسي، يتم تحريك المركبين (A,B) جيداً قبل مزجهما معاً ومن ثم يخلط المزيج حتى يصبح متجانساً ليتم استخدامه خلال مدة ثلاث ساعات بحرارة 20 درجة مئوية، يتم تخفيف المزيج بنسبة 35% باستعمال مذيب عالي الجودة لطبقة الأساس وبنسبة 10% للطبقات التالية (تبعاً لتعليمات الاستعمال الواردة من الشركة المصنعة)، استخدم الطلاء هنا كطبقة أساس، جرى تحضير الطلاء والمستخلص معاً بنسبة 15% مستخلص و 85% طلاء، تم تطبيق الطلاء على عينات الفولاذ باستخدام فرشاة ناعمة لعمل طبقة طلاء بسماكة 5 ± 80 ميكرون ومن ثم تركها لنحصل على الجفاف النهائي بعد 7 أيام.

أجري الاختبار ضمن حوض زجاجي يحتوي محلولاً ملحيّاً (3.5% NaCl)، وهو عبارة عن 35% من كلوريد الصوديوم في 1 لتر من الماء المقطر، تم قياس حموضة المحلول باستخدام (pH meter) وبلغت قيمتها 6.8.

تم غسل العينات التي سحبت من الحوض خلال فترات زمنية (٤، ٧، ١٠، ١٤، ٢١، ٣٠) يوماً بالماء المقطر إضافة إلى وضع هذه العينات في محلول من حمض كلور الماء الممدد (10%HCl) وتحريكها باستمرار لضمان إزالة آثار الصدأ عن سطحها، ثم تغسل بالماء المقطر بشكل جيد لإزالة آثار الحمض وتترك لتجف في الهواء؛ ثم يتم أخذ الأوزان النهائية بدقة.

النتائج والمناقشة:

أظهر التركيب الكيميائي لمستخلص التبغ المستخدم في الدراسة فعاليته كمثبطات للتآكل، فقد سجل محتوى المستخلص من الالدهيدات (٢١ ميكروغرام) والكيتونات (١٢مكروغرام) والنيكوتين (٣٢ ميكروغرام)، والمركبات العطرية كالفينيل (١١ نانوغرام) على اعتبارها وفقاً للدراسات المرجعية المركبات الفعالة في التثبيط [7_10].

تعمل هذه المثبطات من خلال إما الامتزاز الفيزيائي الناتج عن قوى تجاذب كهربائية ساكنة بين شوارد أو ذرات أو ثنائي أقطاب المانع وبين سطح المعدن، وإما يحدث الامتزاز الكيميائي عندما توجد حلقات عطرية أو ذرات غير متجانسة (مثل الفوسفور P، الكبريت S، الأزوت N، الأوكسجين O) تحتوي زوجاً وحيداً من الإلكترونات فيحصل تفاعل بين الأزواج الحرة مع المعدن لتشكل رابطة تساندية أو من خلال دمج الطريقتين معاً. تعتمد آلية عمل هذه المثبطات على امتزازها على السطح المعدني مكونة طبقة عازلة وتصبح المواد المثبطة فعالة نتيجة توافر كثافة إلكترونية على الجزيئة أو على إحدى ذراتها) بمعنى أن تكون الكثافة الإلكترونية لها أعلى من الكثافة الإلكترونية على ذرة الأوكسجين في الماء)، حيث إنها تمتز على السطح المعدني من خلال طرد جزيئات الماء على السطح وتشكيل الطبقة العازلة [11,12].

دُرِست نتائج غمر عينات الفولاذ المدروسة (بعد معاملتها بالطلاء مع مستخلص التبغ، طلاء فقط، بدون حماية) من خلال: دراسة تأثير إضافة تراكيز مختلفة من مستخلص التبغ إلى الطلاء.

عُرِضت تلك النتائج لكلٍ من العينات المدروسة (طلاء فقط، طلاء مع مستخلص) كما هو موضح في الشكل (٢)، جرى حساب معدل سرعة التآكل (CR) (Corrosion Rate) مقاساً بالمليمتر بالسنة وقد اعتمدت طريقة الوزن المفقود في الحساب [13]ووفق العلاقة(١).

$$CR (mm/y) = (K * \Delta W) / (D * A * T) \quad (1)$$

حيث: K ثابت تحويل الوحدات 87.6.

ΔW الوزن المفقود وتقاس ب mg.

D كثافة مادة المعدن وتقاس ب (g/cm³).

A مساحة السطح المعرض لوسط التآكل وتقاس ب (cm²).

T زمن الاختبار وتقاس ب الساعة (Hours).

وقد جرى حساب فعالية التثبيط (Inhibitor Efficiency) للمثبط المستخدم في الدراسة (مستخلص التبغ) باستخدام العلاقة الآتية [14]:

$$IE = [(W_0 - W) / W_0] * 100$$

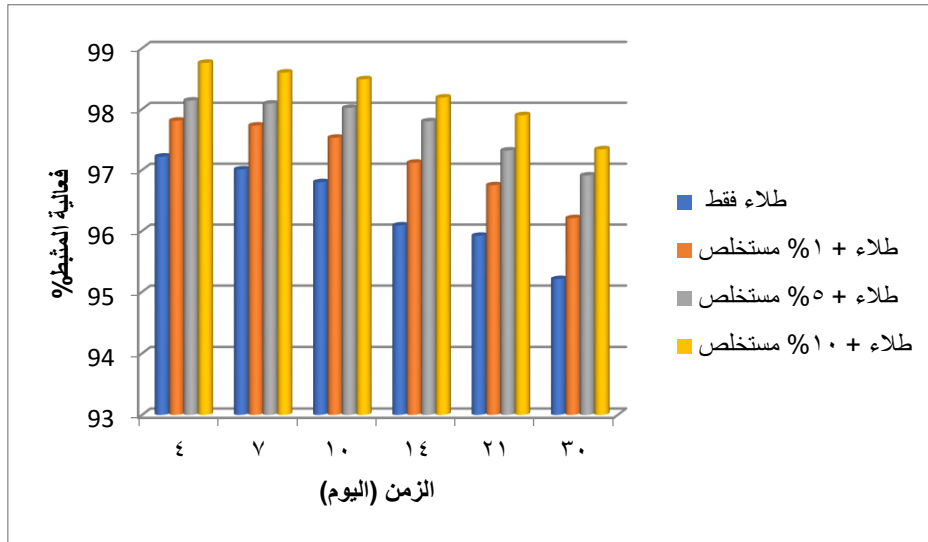
(2) %

حيث: W_0 معدل سرعة التآكل لعينة فولاذ معالجة بالطلاء فقط في فترة زمنية مدروسة.

W معدل سرعة التآكل لعينة فولاذ معالجة بالطلاء مع تراكيز مختلفة من مستخلص التبغ خلال الفترة

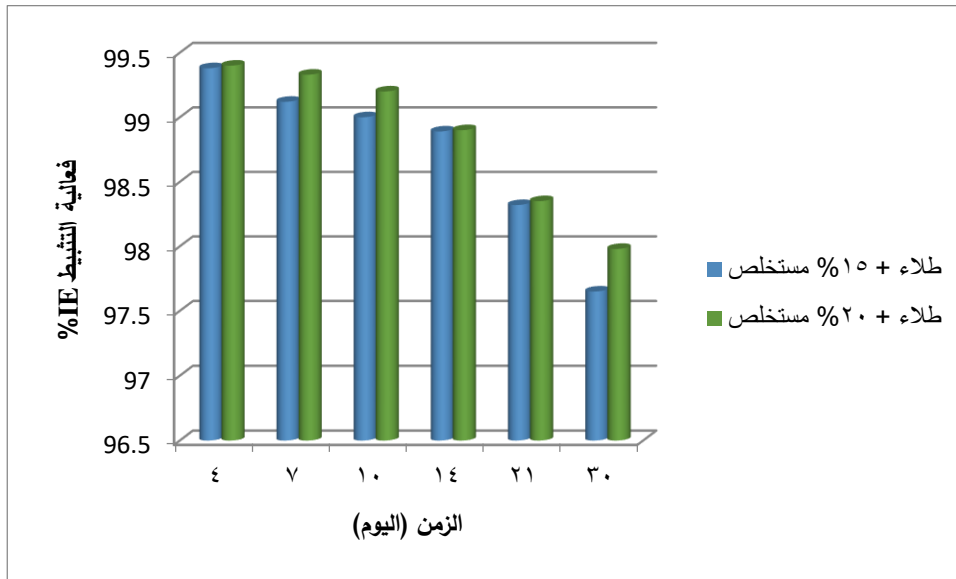
الزمنية المدروسة نفسها.

أظهر الشكل (٢) فعالية جيدة لمستخلص التبغ عند إضافته إلى الطلاء المستخدم في هذا البحث بتراكيز (1، 5، 10%) حيث سجلت (97.81، 98.14، 98.76%) على الترتيب، بينما سجلت فعالية الطلاء فقط (97.22%) في اليوم الرابع من فترة الغمر، أيضاً بلغت فعالية تثبيط مستخلص التبغ المضاف إلى الطلاء (96، 91، 96، 97%) لنفس التراكيز السابقة مقارنة بقيمة فعالية الطلاء فقط (95، 90%) في نهاية مدة الغمر.



شكل (٢). فعالية تثبيط (طلاء فقط ، طلاء + مستخلص التبغ بتراكيز 10، 5، 1%) بدلالة الزمن

وفقاً للشكل (٣) ازدادت فعالية تثبيط (طلاء + مستخلص التبغ) مع ازدياد تركيز المستخلص فقد سجلت الفعالية (99، 38، 99، 4%) لكل من التراكيز (15، 20%) على الترتيب في اليوم الرابع من مدة الغمر، بينما سجلت (97، 65، 97، 98%) لكلا التركيزين في نهاية مدة الغمر (30 يوماً).



شكل (٣). فعالية تشبيط(طلاء + مستخلص التبغ بتركيز ١٥ ، ٢٠%) بدلالة الزمن

لوحظ بصفة عامة، تغير طفيف في المظهر الخارجي للعينات المعالجة بـ (طلاء فقط، طلاء مع مستخلص التبغ) خلال مدّة الغمر الأولى ومع التقدم في الزمن ظهر النشاط التآكلي في مناطق عيوب الطلاء (سماكة قليلة)، وبرغم هذا النشاط فقد كانت قيمة معدل تآكل العينات المعالجة بالطلاء مع مستخلص التبغ أقل من قيمة معدل تآكل العينات المعالجة بالطلاء فقط وقد يعزى ذلك الاختلاف إلى حدوث امتزاز لمركبات مستخلص التبغ من الألدهيدات والكي-tonات والنيكوتين والمركبات العطرية كالفينيل باعتبارها المركبات الفعالة في التشبيط .

كانت إحدى تفسيرات البيانات الكهروكيميائية هي تكوين طبقة منتج واقية من التآكل عند قاعدة المسام (عيوب الطلاء)، وفي هذه الحالة قد تتشكل أغشية كثيفة أو أكثر لعينات الطلاء مع المستخلص. مما يؤدي إلى بيئة مسام أقل عدوانية. وتشير البيانات خلال مدّة الدراسة إلى أن مستخلص التبغ لم يقلل من وظائف الطلاء وقد يقلل بالفعل من معدلات التآكل في المسام (عيوب طلاء).

الاستنتاجات:

✓ أظهر التركيب الكيميائي لمستخلص التبغ المستخدم في الدراسة فعاليته كمثبط للتآكل.
 ✓ زيادة تركيز مستخلص التبغ المضاف إلى الطلاء أدى إلى معدلات تآكل منخفضة (فعالية تثبيط أعلى).

المقترحات والتوصيات:

✓ اقتراح إضافة مستخلص التبغ إلى أنواع أخرى من الطلاء المستخدم لحماية المعادن من التآكل.
 ✓ متابعة الدراسة لتشمل أنواعا أخرى من المعادن، بالتزامن مع أنواع أخرى من المستخلصات النباتية المثبطة للتآكل.
 ✓ اقتراح دمج مستخلص التبغ مع مواد أخرى غير عضوية مثل (النيتريت، الفوسفات والسيليكات)، ومع مواد عضوية مثل (البنزوات، الأمينات)؛ وذلك لدراسة الاستفادة من التأثيرات التآزرية عندما يتم الجمع بين الأصباغ المثبطة للتآكل ضمن تركيب الطلاء المستخدم للحماية.
 ✓ زيادة مدة الغمر للحصول على بيانات أوضح لتغير قيم فعالية التثبيط مع الزمن.

المراجع:

1. Alstom Bosch, (2000), "Corrosion of Carbon Steel", keyto Metals steel.
2. H. U. Herpert (2014), "The Corrosion Handbook", John Wiley and Sons, Inc.
3. عوده محمد الأغا (2006)، التآكل في المنشآت وآثاره السلبية، جامعة الأقصى.
4. Fraunhofer Joseph A Von (2008), "Coatings including tobacco products as corrosion inhibitors", WO 2008151028 A2.
5. Guy D. Davis, J. Anthony von Fraunhofer, Lorrie A. Krebs, and Chester M. Dacres (2001). "The Use of Tobacco Extracts as Corrosion Inhibitors", Corrosion Paper 1558.
6. C. A. Loto, R. T. Loto and A. P. I. Popoola (2011) p(3689-3696). "Corrosion and plants extracts inhibition of mild steel in HCl" , International Journal of the Solution, Int. J. Electrochem. Sci., Vol.12.
7. Özcan, M., Solmaz, R., Kardaş, G., and Dehri, İ. (2008). Adsorption properties of barbiturates as green corrosion inhibitors on mild steel in phosphoric acid. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 325: 57-63.
8. Solomon, M.M., Umoren, S.A., Udoso, I.I., and Udoh, A.P. (2010). Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution. Corros. Sci., 52: 1317-1325.
9. Mounim, L., Michel, T., Michel, L., Bouchaib, M., and Fouad, B. (2008). Inhibitive properties, adsorption and a theoretical study of 3,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-

1,2,4-triazoles as corrosion inhibitors for mild steel in perchloric acid. Corros. Sci. 50: 473-479.

10. Chitra, S., Sivaranjani, K. (2002). *A comparative phytochemical analysis of tobacco and its natural extractan eccentric approach.* Int J Pharm Pharm Sci. 4: 1-2.

11. Blustein, G., and Zinola, C.F. (2004) p (393-403). *Inhibition of steel corrosion by calcium benzoate adsorption in nitrate solutions: theoretical and experimental approaches.* Journal of Colloid and Interface Science, 278.

12. Qianku, H., Qinghua, W., Guang, S., Xiaoguang, L., Zhongyuan, L., Bo, X., Julong, H., and Yongjun, T. (2008) p (37-45). First-principles study of atomic oxygen adsorption on boron-substituted graphite. Surface Science, 602.

13. Fontana, M. G. (1987), "*Corrosion Engineering, Third Edition,*" Mc Graw-HILL, Book Company, New York, U.S.A.

14. Yong Guo, Meidan Gao, Hefang Wang, Zhi Yong Liu, (2017), "Tobacco Rob Extract as Green Corrosion Inhibitor for N80 steel in HCL Solution," Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 12, p(1403).