

مطالعه اثر هم‌افزایی عصاره پوست کیوی و کاتیون روی در بازدارندگی خوردگی فولاد ساده کربنی در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم

علی دهقانی^۱، قاسم بهلکه^{۲*}، بهرام رمضانزاده^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی (علی‌آباد کتول)، دانشگاه گلستان، علی‌آباد کتول، ایران

^۲ استادیار مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی (علی‌آباد کتول)، دانشگاه گلستان، علی‌آباد کتول، ایران

^۳ دانشیار مهندسی پلیمر-رنگ، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: gh.bahlakeh@gu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۹/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۲۵

چکیده

وجود گروه‌های فعال در عصاره آبی پوست کیوی این ماده را به‌عنوان یک بازدارنده سبز مؤثر در کنترل خوردگی سطح فولاد تبدیل کرده است. در این پژوهش اثر هم‌افزایی بازدارندگی ترکیب عصاره پوست کیوی و نیترات روی بر رفتار خوردگی فولاد کربنی در محلول نمکی حاوی ۳/۵ درصد وزنی نمک کلرید سدیم با استفاده از آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مطالعه گردید. با استفاده از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورفولوژی و شیمی سطح فولاد مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، از تحلیل طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در عصاره پوست کیوی و ترکیب آن با نیترات روی استفاده شد. نتایج آزمون EIS نشان داد که پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری نمونه فولادی در محیط نمکی کلرید سدیم حاوی ۲۰۰ ppm عصاره پوست کیوی و ۶۰۰ ppm نیترات روی راندمان بازدارندگی خوردگی به بیشینه مقدار خود یعنی ۸۵ درصد رسید. آزمون پلاریزاسیون نشان داد که سازوکار غالب بازدارندگی خوردگی از طریق محدود نمودن نیم‌واکنش‌های آندی می‌باشد. به نظر می‌رسد مولکول‌های عصاره پوست کیوی با تشکیل کمپلکس با یون‌های آهن آزاد شده در مناطق آندی و کاتیون‌های روی با جذب در مناطق کاتدی از طریق تشکیل رسوبات اکسیدی/هیدروکسیدی توانسته‌اند سطح فلز را در برابر خوردگی محافظت نمایند. همچنین تصاویر SEM نشان داد که با افزودن ۶۰۰ ppm نیترات روی به محیط خورنده پوششی یکنواخت‌تر و با تخلخل کمتر بر روی سطح تشکیل شد. نتایج ایزوترم جذب نشان داد که جذب مولکول‌ها از ایزوترم لانگمویر پیروی کرده و انرژی آزاد گیبس بین ۲۵- و ۴۳- کیلوژول بر مول تغییر می‌کند.

کلمات کلیدی: هم‌افزایی، فولاد کربنی، خوردگی، بازدارنده سبز، پلاریزاسیون، FT-IR، SEM، EIS.

Studying the Synergistic Corrosion Inhibition Effect of Kiwi Fruit Shell Extract and Zinc Cation for Carbon Steel in 3.5 wt.% NaCl Solution

A. Dehghani¹, Gh. Bahlakeh^{2*}, B. Ramezanzadeh³

¹ M.Sc. Student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Golestan University, Aliabad Katoul, Iran

² Assistant Professor of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Golestan University, Aliabad Katoul, Iran

³ Associate Professor of Polymer Engineering, Department of Surface Coatings and Corrosion, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran

* Corresponding Author: gh.bahlakeh@gu.ac.ir

Submission: 2018, 12, 06 Acceptance: 2019, 03, 16

Abstract

The presence of organic molecules containing active groups in the aqueous extract of Kiwi fruit shell converted it as a low cost and rich source of green inhibitors in corrosion control of carbon steel. In the present study, the synergistic inhibition effect of Kiwi fruit shell extract and zinc nitrate on the corrosion behavior of carbon steel in 3.5 wt.% NaCl solution was studied using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests. By means of scanning electron microscopy (SEM) the morphology and chemistry of surface were investigated. In addition, the Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy was applied to recognize the functional groups of Kiwi fruit shell extract and its mixture with zinc nitrate. The EIS results indicated that after 24 h immersion of steel sample in NaCl solution containing 200 ppm Kiwi fruit shell extract and 600 ppm zinc nitrate the maximum inhibition efficiency of 85% was achieved. The potentiodynamic polarization analysis demonstrated that the corrosion inhibition dominantly occurred through anodic half-reactions. The interactions and complex formation of organic molecules of Kiwi fruit shell extract with iron cations and also the zinc cations adsorption on the cathodic sites resulted in the deposition of effective corrosion resistant film on the mild steel surface. Moreover, the images obtained from SEM analysis proved that the increase in the concentration of zinc nitrate resulted in the steel surface corrosion resistance increment so that with addition of 600 ppm zinc nitrate to the solution a uniform layer with less porosity was formed over the surface. These observations confirm the successful adsorption of inhibitor molecules on mild steel surface.

Keywords: Synergistic Effect, Carbon Steel, Corrosion, Green Inhibitor, Polarization, EIS, FT-IR, SEM;

۱ - مقدمه

خواص ویژه فولاد از قبیل وزن پایین، استحکام مکانیکی بالا و دسترسی آسان باعث کاربرد گسترده آن در صنایع مختلفی همچون نفت و گاز شده است [۱]. با این حال، در بسیاری از موارد خوردگی این فلز ارزشمند منجر به تخریب و به حداقل رساندن طول عمر آن می‌شود. یک روش مناسب برای به حداقل رساندن میزان آسیب دیدگی فولاد در شرایط خوردنده، افزودن بازدارنده‌ها به محیط خوردنده می‌باشد [۲]. یکی از انواع خوردگی‌های شایع فولاد در محیط‌های نمکی نظیر محیط‌های نزدیک دریا می‌باشد. حضور آنیون‌های کلر منجر به خوردگی از نوع حفره‌ای در سطح فولاد می‌گردد. برای کاهش میزان خوردگی فولاد، انواع مختلف بازدارنده‌ها در مقادیر بسیار کم مورد استفاده قرار می‌گیرند. سازوکار بازدارندگی و کارایی بازدارنده‌ها بستگی به پارامترهای مختلفی نظیر طبیعت محیط خوردنده، pH، دما، نوع و غلظت یون‌های خوردنده، ساختار شیمیایی و عملکرد بازدارنده‌ها، تعامل بین سطح فلز و مولکول بازدارنده و تعداد نقاط جذب شده در سطح فلز دارد. اکثر ترکیبات آلی حاوی اتم‌هایی مانند اکسیژن و نیتروژن هستند که می‌توانند به عنوان بازدارنده مؤثر برای فلزات عمل کنند و باعث کاهش میزان خوردگی از طریق واکنش با اتم‌های سطح فلز و ایجاد مانع در برابر انتشار مواد خوردنده شوند [۳ و ۴]. بیشتر بازدارنده‌های غیر آلی یعنی کرومات‌ها و بازدارنده‌های سنتز شده آلی سمی و گران هستند [۲]. آن‌ها می‌توانند مشکلات جدی برای سلامت انسان و محیط زیست ایجاد کنند. اگرچه این گونه بازدارنده‌ها مناسب خوردگی هستند، اما با توجه به نگرانی‌های محیطی و ایمنی استفاده از آن‌ها به شدت توسط سازمان‌های مختلف مانند وزارت حمل و نقل ایالات متحده (DOT)، آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده (EPA) و ایمنی OC و اداره بهداشت (OSHA) محدود شده است. اخیراً توجه محققان به سمت استفاده از مهارکننده‌های خوردگی سازگار با محیط زیست به دست آمده از منابع طبیعی و تجدیدپذیر جلب شده است. فرج^۱ و خان^۲ گزارش‌هایی مبنی بر استفاده از عصاره‌های طبیعی محصول به عنوان بازدارنده‌های سبز برای فلزات ارائه کرده‌اند. آن‌ها همچنین ارتباط بین ساختار بازدارنده‌ها و سمیت آن‌ها را مورد بررسی قرار دادند [۵]. بازدارنده‌های سبز از منابع تجدیدپذیری چون عصاره‌های گیاهی مشتق شده‌اند که حاوی ترکیبات غیر سمی، زیست تخریب پذیر، ارزان و مؤثر هستند [۶ و ۷]. با این حال، بیشتر بازدارنده‌های استخراج شده از محصولات طبیعی مناسب برای کنترل خوردگی فلزات در محلول‌های اسیدی هستند و کارایی بازدارندگی در محلول‌های نمکی خنثی را فراهم نمی‌کنند [۸]. یک روش مناسب برای دستیابی به عملکرد قابل قبول در محیط‌های خنثی، افزودن ترکیبات معدنی به این گونه بازدارنده‌ها است [۸]. برای مثال یون فلزاتی مانند روی

توانایی بازدارندگی بالایی را در ترکیب با مواد آلی از خود نشان می‌دهد. بازدارنده‌های آلی شامل اتم‌هایی مانند اکسیژن و نیتروژن است که می‌توانند الکترون آزاد خود را در اختیار اوربیتال خالی یون روی قرار دهند و ترکیب شوند. این ترکیبات با جذب در مناطق آندی/کاتدی و تشکیل یک پوشش در برابر محلول خوردنده و در نتیجه محدود کردن دسترسی الکترولیت خوردنده به نواحی فعال فلز مانع خوردگی سطح فلز می‌شوند. ثنائی و همکارانش در تحقیقی اثر بازدارندگی بازدارنده ترکیبی آلی - غیر آلی عصاره برگ *Cichoriumc intybus L* و نیترات روی در محلول حاوی نمک کلرید سدیم را بررسی کرده و دریافتند که کاتیون روی با مولکول‌های آلی موجود در عصاره گیاه تشکیل کمپلکس داده و از این طریق سبب بهبود خواص بازدارندگی شده است [۹]. در تحقیق دیگری که توسط بهلکه و همکارانش انجام شد بازدارنده غیر آلی نیترات روی به همراه بازدارنده سبز عصاره برگ گیاه گزنه برای کنترل خوردگی فلز فولاد کربنی در محیط کلرید سدیم بکار گرفته شد [۱۰]. این محققین مشاهده کردند که مخلوط حاصل از ۲۰۰ ppm از نیترات روی و عصاره برگ گیاه بازدهی بسیار بیشتری در مقایسه با نیترات روی یا عصاره برگ به تنهایی داشته است. در یک تحقیق که توسط گروه سم‌شناسی شیمی، بخش پزشکی محیطی در موسسه بهداشت عمومی نروژ انجام شده است، میوه کیوی یک رژیم غذایی سالم محسوب می‌شود [۱۱]. نتایج این تحقیق نشان داده است که خوردن فقط یک یا دو میوه خرد شده کیوی در روز باعث کاهش قابل توجهی در آسیب‌های داخلی اکسیداسیون در بدن انسان می‌شود. هم‌چنین سطح بالای ویتامین C موجود در میوه کیوی، منافع زیادی برای سلامت بدن انسان دارد. علاوه بر این، محتوای ویتامین E کیوی بدون چربی و یک جزء قوی در کاهش کلسترول و از بین بردن رادیکال‌های آزاد است. میوه کیوی شامل بسیاری از ترکیبات پلی فنلی است که دارای فعالیت ایمنی فعال هستند. باید توجه داشت پوست میوه یکی از منابع اصلی مهارکننده‌های خوردگی سبز است [۱۱]. پوست میوه کیوی شامل ترکیبات فعال بیولوژیکی با ارزش پزشکی بالایی است که توانایی بالایی برای کنترل خوردگی فلزات دارند. در این مطالعه تأثیر بازدارندگی ترکیب عصاره پوست کیوی و نیترات روی در محیط خنثی مورد بررسی قرار گرفت. رفتار خوردگی فولاد کربنی در محلول نمکی کلرید سدیم به کمک آزمون‌های طیف‌سنج امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مورد بررسی قرار گرفت. برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در مولکول‌های بازدارنده عصاره پوست کیوی و ترکیب آن با نیترات روی از آزمون FT-IR استفاده شد. علاوه بر این، از طریق آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ (SEM) تحلیل سطحی نمونه‌های فلز فولاد انجام شد.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد و آماده‌سازی نمونه‌ها

حدود ۶۰ گرم از پوست کیوی در دمای اتاق (سایه) در مدت زمان ۱۰ روز خشک شد و به حالت پودر درآمد. به ازای هر ۳۰ گرم از این پودر ۱ لیتر آب مقطر اضافه گردید. محلول ساخته شده در ابتدا به مدت ۳ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد بر روی همزن مغناطیسی همزده شد و سپس با استفاده از سانتریفیوژ با توان ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه جداسازی انجام شد. پس از برداشتن محلول شفاف‌رویی، محلول باقیمانده به منظور به دست آوردن عصاره کاملاً خشک در گرم‌کن با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد. نمونه سطح فولاد با ابعاد ۱۰×۳ سانتی‌متر مربع (تهیه شده از شرکت فولاد مبارکه اصفهان) که محتوی نیکل ۲، آهن ۹۴، فسفر ۲، منیزیم ۱ و سیلیسیم ۱ درصد وزنی است به کمک کاغذ سمباده با درجات زبری مختلف (۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰) کاملاً جلا داده شده و پس از زدودن چربی‌ها و سایر آلودگی‌ها به‌وسیله استون در دسیکاتور تا زمان انجام آزمون‌ها نگهداری شد. نمک خالص ۹۹ درصد (ساخت شرکت دکتر مجللی) جهت تهیه محلول ۳/۵٪ نمک کلرید سدیم استفاده شد. پس از انحلال ۳/۵ گرم نمک خالص به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر، بازدارنده آلی - غیر آلی با غلظت‌های مختلف ترکیبی ppm ۶۰۰+۲۰۰ (یعنی ppm ۶۰۰ از عصاره پوست کیوی و ppm ۲۰۰ از نیترات روی)، ppm ۴۰۰+۴۰۰ و ppm ۶۰۰+۲۰۰ عصاره پوست کیوی و نیترات روی (تهیه شده از شرکت مرک) به محلول نمک اضافه شد. برای بررسی آزمون‌های مختلف نمونه فولاد کربنی در محلول نمک حاصل غوطه‌ور شد.

۲-۲- آزمون‌های الکتروشیمیایی

بررسی الکتروشیمیایی خواص بازدارندگی ترکیب عصاره پوست کیوی و نیترات روی با دستگاه تحلیلگر GILL AC انجام گرفت. برای استخراج داده‌ها از دستگاه مذکور از نرم‌افزار GILL استفاده گردید و جهت برازش داده‌ها و محاسبه پارامترهای خوردگی نرم‌افزار Zview به کار گرفته شد. در تمام مراحل آزمون‌های الکتروشیمیایی فولاد تهیه شده، پلاتین و نقره/کلرید نقره به ترتیب به‌عنوان الکتروود کار، الکتروود کمکی و الکتروود مرجع استفاده شدند. آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۱ (EIS) در محدوده فرکانس از ۰/۰۱ تا ۱۰۰۰۰ هرتز با گام ۱۰ میلی‌ولت و پتانسیل پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محدوده ۲۵۰- الی ۲۵۰+ میلی‌ولت با گام یک میلی‌ولت بر ثانیه ثبت و بررسی شد. راندمان

بازدارندگی در آزمون EIS توسط رابطه زیر محاسبه گردید:

$$IE_{EIS} = \left(1 - \frac{R_p^0}{R_p}\right) \times 100 \quad (1)$$

که R_p^0 و R_p به ترتیب مقاومت‌های کل در غیاب و حضور بازدارنده است. مقاومت کل برابر مجموع مقاومت محلول (R_s) و مقاومت انتقال بار (R_{ct}) می‌باشد.

۲-۳- آنالیز سطح

برای بررسی تغییرات سطح فلز، نمونه‌هایی با سطح مقطع ۱ سانتی‌متر مربع به صورت کامل جلا داده و در محلول‌های خورنده حاوی غلظت‌های مختلف بازدارنده (۸۰۰ ppm، ۶۰۰+۲۰۰ ppm، ۴۰۰+۴۰۰ ppm و ۶۰۰+۲۰۰ ppm عصاره پوست کیوی و نیترات روی) غوطه‌ور شدند. پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری نمونه فولاد کربنی در محلول خورنده نمک کلرید سدیم از آزمون SEM جهت تحلیل سطح فلز استفاده شد. سطح نمونه‌ها قبل از تصویربرداری توسط لایه نازکی از پوشش طلا پوشانده شد تا با افزایش هدایت الکتریکی سطح تصاویر با وضوح بالاتر بدست آید. جهت بررسی میزان صافی سطح در آزمون SEM از دستگاه DS 95-200 کمک گرفته شد.

۲-۴- تحلیل FT-IR

جهت بررسی گروه‌های شیمیایی عصاره پوست کیوی و ترکیب عصاره پوست کیوی و نیترات روی پودر نهایی بدست آمده از این دو نمونه به کمک آزمون FT-IR مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور قرص‌های KBr از پودرهای مورد بررسی تهیه شد. در این مطالعه به کمک دستگاه Thermo Fisher Nicolet iS10 گروه‌های عاملی موجود در ترکیب بازدارنده عصاره پوست کیوی و ترکیب آن نیترات روی در محدوده عدد موجی $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ثبت شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج FT-IR

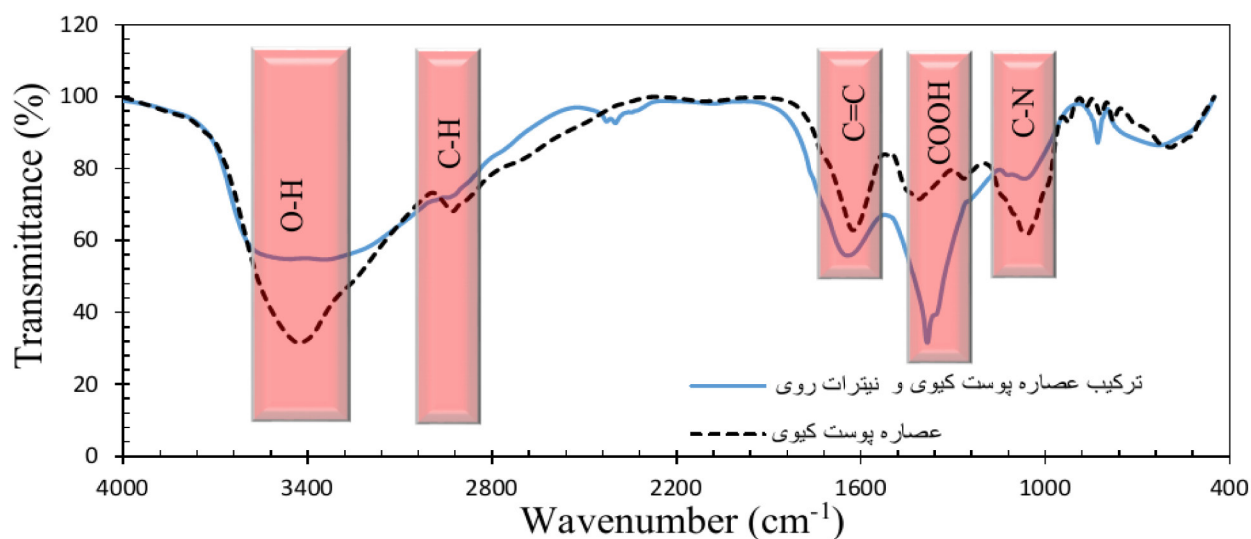
برای شناسایی گروه‌های عاملی مختلف موجود در ترکیب بازدارنده عصاره پوست کیوی و نیترات روی از آزمون طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز^۲ (FT-IR) بهره گرفته شد و نتایج آن در شکل ۱ نشان داده شده است. از این شکل مشاهده می‌شود که یک پیک جذب در عدد موج 3427 cm^{-1} آشکار شده است که بیانگر وجود پیوند O-H می‌باشد. پیک‌های جذبی رخ داده در اعداد موجی

کیوی مشاهده می‌شود. داده‌های ارائه شده در جدول ۱ نشان می‌دهد که در مقایسه با شیب تافل کاتدی افزایش نیترات روی به ترکیب بازدارنده تغییرات بیشتری بر شیب تافل آندی داشته که این مشاهده تأیید کننده تشکیل پوشش در سطح فلز است [۱۶]. به علت جابجایی کلی پتانسیل خوردگی به میزان بیشتر از ۸۵ میلی‌ولت (نمونه ۴۰۰ ppm نیترات روی + ۴۰۰ ppm عصاره پوست کیوی ۶۶۰/۹۱ - میلی‌ولت و نمونه بدون بازدارنده ۸۶۴/۷۶ - میلی‌ولت) می‌توان بازدارنده ترکیبی حاصل از عصاره پوست کیوی و نیترات روی را در گروه بازدارنده‌های آندی قرار داد [۱۷]. با مقایسه مقادیر عددی چگالی جریان خوردگی می‌توان دریافت که ۸۰۰ ppm از عصاره پوست کیوی یا نیترات روی نتوانسته‌اند به خوبی خوردگی سطح را کنترل کند و چگالی جریان خوردگی همچنان به صورت قابل ملاحظه‌ای بالاست. در حالی که با افزوده شدن بازدارنده ترکیبی به محلول خورنده چگالی جریان خوردگی به شدت کاهش یافته است به طوریکه مقدار ۰/۱۲۴ آمپر بر سانتی‌متر مربع برای نمونه بدون بازدارنده به ۰/۰۰۶ آمپر بر سانتی‌متر مربع برای نمونه ۶۰۰ ppm نیترات روی + ۲۰۰ ppm عصاره پوست کیوی کاهش یافته است. این مشاهده دلیلی برای بهبود کیفیت بازدارندگی در حضور بازدارنده ترکیبی می‌باشد. به نظر می‌رسد ترکیبات آلی موجود در عصاره پوست کیوی به دلیل برخورداری از انواع هترواتم‌ها قابلیت تشکیل کمپلکس با کاتیون‌های روی و آهن و تشکیل رسوب در مناطق کاتدی و کاتیون‌های روی تمایل برای واکنش با یون‌های هیدروکسیل ایجاد شده در مناطق کاتدی و تشکیل اکسید/هیدروکسیدهای نامحلول روی را دارا می‌باشند. تشکیل این محصولات بر روی سطح مناطق کاتدی و آندی را مسدود و دسترسی عوامل خورنده را محدود می‌کند.

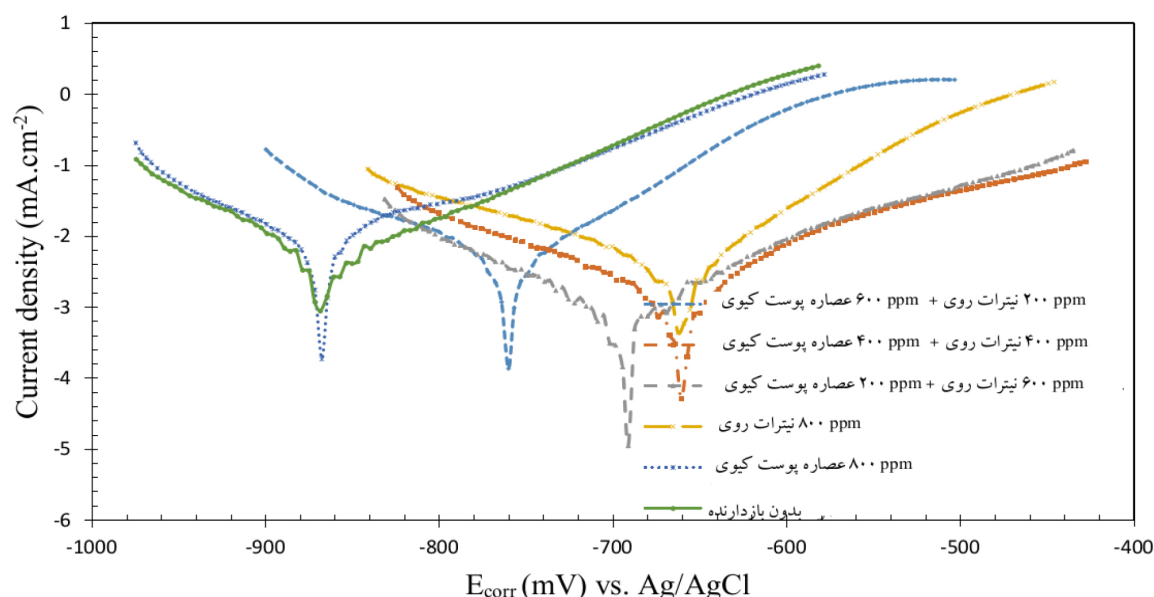
2905 cm^{-1} و 1083 cm^{-1} تأیید کننده حضور پیوندهای C-H و C-N می‌باشند. علاوه بر این، پیک‌های جذب مربوط به اعداد موج 1625 cm^{-1} و 1384 cm^{-1} دلیلی بر وجود گروه‌های COOH و C=C می‌باشند [۱۲]. این نتایج به خوبی حضور ترکیبات مختلفی نظیر ساکروز، مالتوز^۲ و فولیت^۳ در عصاره پوست کیوی را نشان می‌دهد [۱۳ و ۱۴].

۳-۲ - پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

نتایج اندازه‌گیری‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه‌های بدون بازدارنده و حاوی غلظت‌های مختلف بازدارنده (عصاره پوست کیوی و نیترات روی هر کدام با غلظت ۸۰۰ ppm و ترکیب‌های مختلف آن‌ها) در محیط خورنده در شکل ۲ نشان داده شده است. پارامترهای مختلف محاسبه شده از این منحنی‌ها شامل شیب‌های تافل کاتدی و آندی (β_a و β_c)، پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) در جدول ۱ ارائه شده است. با بررسی نتایج شکل ۲ مشاهده می‌شود که با اضافه نمودن بازدارنده ترکیبی به محلول خورنده شیب‌های تافل کاتدی و آندی تحت تأثیر قرار گرفته‌اند اما میزان این تأثیر بر نیم‌واکنش آندی بیشتر از کاتدی بوده و نهایتاً پتانسیل به سمت مقادیر مثبت جابجا شده است. این نتایج تشکیل پوشش محافظ بر سطح فولاد را نشان می‌دهد که می‌تواند از سطح فلز در برابر محیط خورنده محافظت نماید [۱۵]. افزودن ترکیب بازدارنده سبب تغییرات پتانسیل خوردگی و چگالی جریان خوردگی شده به نحوی که با افزایش غلظت نیترات روی در بازدارنده آلی - غیر آلی مقدار چگالی جریان خوردگی به صورت محسوسی کاهش یافته و کمترین مقدار آن در غلظت ۶۰۰ ppm نیترات روی + ۲۰۰ ppm عصاره پوست



شکل ۱ - نمودار FT-IR مربوط به عصاره پوست کیوی و ترکیب آن با نیترات روی (۲۰۰ ppm عصاره پوست کیوی و ۶۰۰ ppm نیترات روی).



شکل ۲ - منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در غلظت‌های مختلف دو نوع بازدارنده سبز و معدنی پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری نمونه فولاد در محلول نمک کلرید سدیم.

جدول ۱ - مقادیر پارامترهای بدست آمده از برازش منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در غلظت‌های مختلف بازدارنده پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری نمونه فولاد در محلول نمک کلرید سدیم.

نمونه	E_{corr} vs. Ag/AgCl (mV)	i_{corr} (A.cm ⁻²)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)
بدون بازدارنده	-۸۶۴/۷۶	۰/۱۲۴	۱۰۷	۹۴
۸۰۰ ppm نیترات روی	-۶۵۹/۱۷	۰/۰۶۴	۸۴	۲۵۶
۸۰۰ ppm عصاره پوست کیوی	-۸۷۱/۷۶	۰/۰۸۲	۱۳۵	۱۹۶
۲۰۰ ppm نیترات روی + ۶۰۰ ppm عصاره پوست کیوی	-۷۶۰/۳۶	۰/۰۲۵	۱۴۲	۷۴
۴۰۰ ppm نیترات روی + ۴۰۰ ppm عصاره پوست کیوی	-۶۶۰/۹۱	۰/۰۰۶	۹۲	۵۹
۶۰۰ ppm نیترات روی + ۲۰۰ ppm عصاره پوست کیوی	-۶۹۴/۶۱	۰/۰۰۶	۹۸	۱۴۶

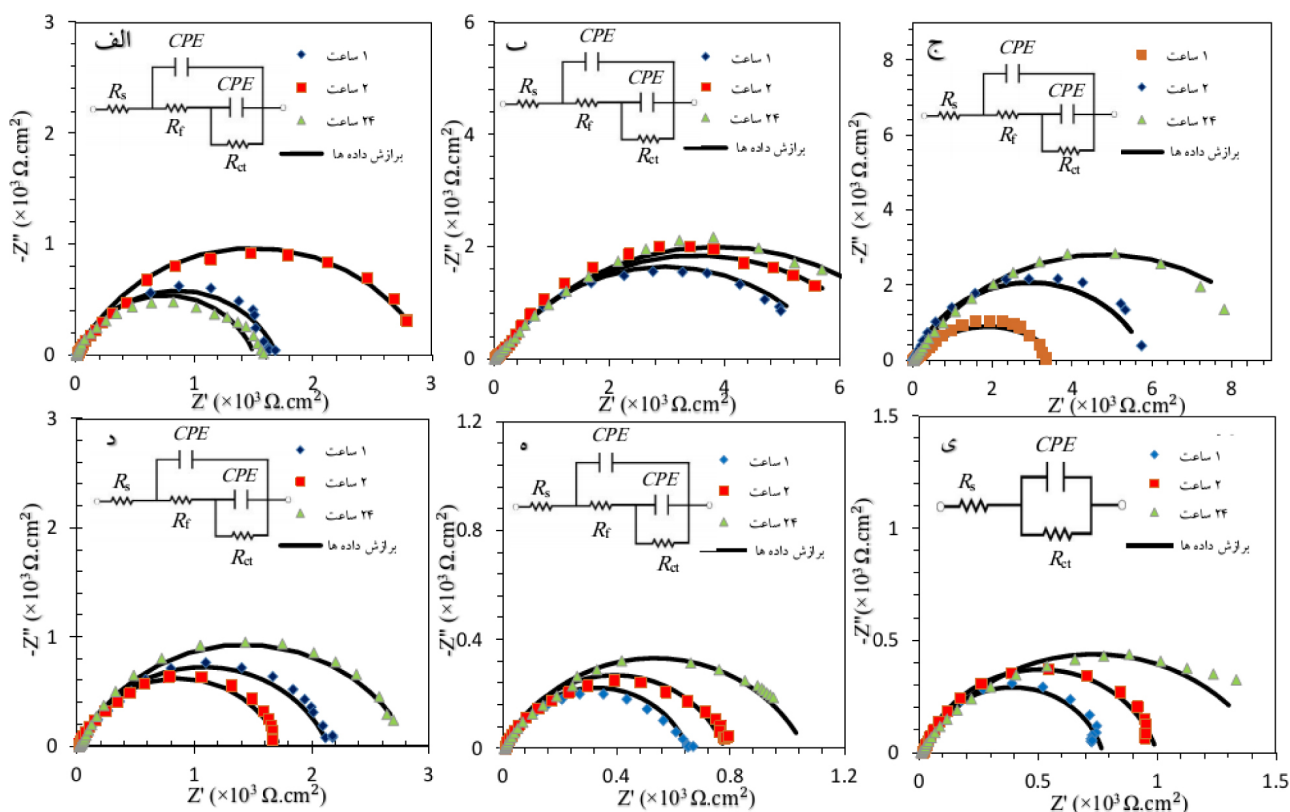
۳-۳- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

با استفاده از آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مقاومت بازدارنده در محیط خشتی در سطح فولاد مورد بررسی قرار گرفت. منحنی‌های نایکوئیست و باد^۱ به دست آمده از این آزمون در شکل ۳ نشان داده شده است. یکسان بودن شکل نیم‌دایره‌های نایکوئیست در غلظت‌های مختلف بازدارنده دلیلی بر کنترل خوردگی توسط انتقال بار می‌باشد [۱۸]. افزایش قطر نیم‌دایره در اثر افزایش غلظت نیترات روی در بازدارنده ترکیبی بیانگر افزایش مقاومت سطح حاوی ترکیب بازدارنده در مقابل محیط خورنده از طریق تشکیل لایه محافظ است [۱۹]. افزایش تخلخل و در نتیجه

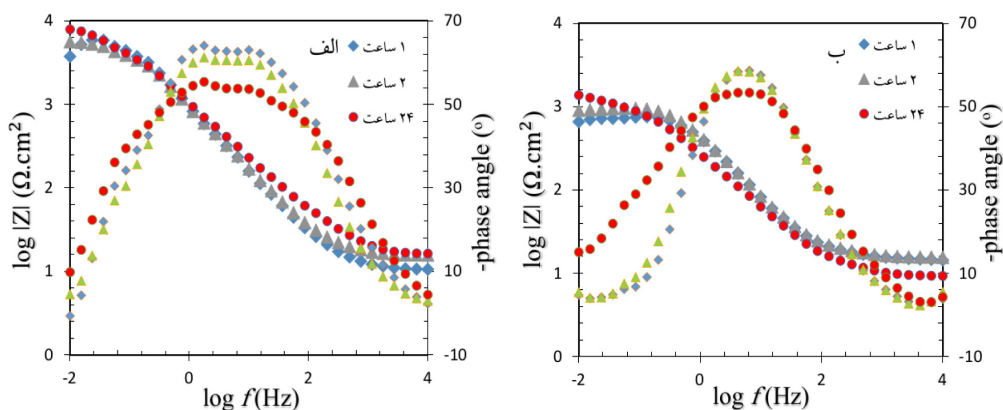
آن نفوذ عوامل خورنده به زیر لایه پوشش منجر به آسیب‌رسانی به سطح فلز و کاهش مقاومت پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری نمونه در محیط خورنده می‌گردد. با استفاده از مدارهای معادل پیشنهاد شده در شکل ۳ پارامترهای امپدانس الکتروشیمیایی شامل مقادیر برازش، R_c ، CPE_{dl} ، R_{ct} ، R_s و CPE_c که به ترتیب نشان‌دهنده مقاومت محلول، مقاومت انتقال بار، مقاومت پوشش، ثابت فازی لایه‌ای دوگانه و ثابت فازی پوشش می‌باشند محاسبه و نتایج حاصل در جداول ۲ و ۳ ارائه شده است. همان گونه که از مدارهای معادل در شکل ۴ مشخص است در نمودارهای باد نمونه بدون بازدارنده تنها یک ثابت زمانی وجود دارد که نشان‌دهنده انجام واکنش‌های

مواد بازدارنده خالص و ترکیبی براحتی می‌توان دریافت که میزان مقاومت در برابر خوردگی نیترات روی از عصاره پوست کیوی بیشتر و لایه محافظ مربوطه بهتر است. از طرف دیگر، با افزودن نیترات روی به عصاره پوست کیوی میزان مقاومت روند صعودی داشته بطوریکه در غلظت ۶۰۰ ppm نیترات روی + ۲۰۰ ppm عصاره پوست کیوی بیشترین میزان مقاومت و بهترین عملکرد بازدارندگی حاصل شده است.

خوردگی تحت کنترل انتقال بار است. بنابراین از مدار معادل تک ثابت زمانی جهت برآزش نتایج استفاده گردید. در مقابل منحنی‌های باد در نمونه دارای بازدارنده متشکل از دو ثابت زمانی می‌باشد. وجود ثابت زمانی در فرکانس‌های بالا به دلیل تشکیل لایه بازدارنده متشکل از اکسید/هیدروکسیدهای روی و نیز کمپلکس‌های مابین ترکیبات آلی موجود در عصاره پوست کیوی و کاتیون‌های روی و آهن می‌باشد. از مقایسه کلی مقاومت‌های



شکل ۳ - نمودارهای نایکوئیست در غلظت (الف) ۲۰۰ ppm نیترات روی + ۶۰۰ ppm عصاره پوست کیوی، (ب) ۸۰۰ ppm نیترات روی + ۴۰۰ ppm عصاره پوست کیوی، (ج) ۶۰۰ ppm نیترات روی + ۲۰۰ ppm عصاره پوست کیوی، (د) ۸۰۰ ppm نیترات روی، (ه) ۸۰۰ ppm عصاره پوست کیوی و (و) نمونه بدون بازدارنده.



شکل ۴ - نمودارهای باد در غلظت (الف) ۲۰۰ ppm نیترات روی + ۶۰۰ ppm عصاره پوست کیوی و (ب) نمونه بدون بازدارنده.

جدول ۲ - مقادیر پارامترهای مختلف بدست آمده از برازش نتایج طیف‌سنج امپدانس الکتروشیمیایی در غیاب بازدارنده و در حضور نیترات روی و عصاره پوست کیوی در زمان‌های مختلف غوطه‌وری نمونه فولاد در محلول نمک کلرید سدیم.

IE (%)	CPE _{ct}		R _{ct} (Ω. cm ²)	CPE _f		R _f (Ω. cm ²)	R _s (Ω. cm ²)	زمان غوطه‌وری	نمونه
	Y ₀	n		Y ₀	n				
				۳۸۹	۰/۸۳	۷۶۰	۱۵/۴	۱	بدون بازدارنده
				۴۰۸	۰/۸۲	۹۸۷	۱۶/۱	۲	
				۹۱۴	۰/۶۹	۱۴۵۵	۹/۱	۲۴	
۶۴	۱۲۴	۰/۹۳	۱۰۰۲	۱۲۶	۰/۷۹	۱۱۲۳	۱۴/۶	۱	۸۰۰ ppm نیترات روی
۴۲	۱۵۳	۰/۹۳	۵۸۱	۱۵۱	۰/۸۳	۱۱۱۶	۱۳/۹	۲	
۵۰	۱۸۰	۰/۸۱	۲۰۵۴	۱۳۵	۰/۷۶	۸۵۲	۲۱/۵	۲۴	
-۲۴	۱۲۴	۰/۸۴	۵۸۰	۲۸۳	۰/۷۸	۳۲	۸/۸	۱	۸۰۰ ppm عصاره پوست کیوی
-۲۰	۱۰۴	۰/۸۸	۷۸۱	۲۳۳	۰/۷۹	۴۱	۸/۲	۲	
-۴۰	۹۸	۰/۸۷	۹۸۱	۳۲۰	۰/۷۲	۵۳	۷/۰	۲۴	

جدول ۳ - مقادیر پارامترهای مختلف طیف‌سنج امپدانس الکتروشیمیایی در غلظت‌های مختلف بازدارنده در زمان‌های مختلف غوطه‌وری نمونه فولاد در محلول نمک کلرید سدیم.

IE (%)	R _{ct} (Ω. cm ²)	CPE _{ct}		R _f (Ω. cm ²)	CPE _f		R _s (Ω. cm ²)	زمان غوطه‌وری (ساعت)	نمونه
		Y ₀	n		Y ₀	n			
۵۳	۱۴۲۸	۸۵	۰/۸۳	۲۰۷	۱۷۴	۰/۸۱	۱۲/۳۳	۱	۶۰۰ ppm + ۲۰۰ ppm نیترات روی + عصاره پوست کیوی
۴۲	۱۵۵۱	۲۲۱	۰/۸۳	۱۳۷	۲۵۷	۰/۷۷	۱۵/۶۹	۲	
-	۷۷۶	۴۵۳	۰/۶۷	۷۸۵	۱۷۸	۰/۸۳	۹/۱۰	۲۴	
۸۴	۴۸۵۰	۹۱	۰/۷۸	۴۲/۸	۱۴۲	۰/۷۰	۱۵/۸۶	۱	۴۰۰ ppm + ۴۰۰ ppm نیترات روی + عصاره پوست کیوی
۸۲	۵۳۳۶	۱۰۴	۰/۸۱	۴۵	۱۲۴	۰/۶۹	۱۹/۵۳	۲	
۸۰	۵۶۱۶	۷۲	۰/۷۸	۱۴۳۴	۱۹۶	۰/۶۴	۱۰/۳۳	۲۴	
۷۷	۲۸۴۲	۱۶۴	۰/۸۰	۴۰۰	۸۵	۰/۸۰	۱۴/۵۴	۱	۲۰۰ ppm + ۶۰۰ ppm نیترات روی + عصاره پوست کیوی
۸۳	۳۵۳۱	۲۶۴	۱/۰	۲۲۵۱	۲۱۷	۰/۷۹	۱۵/۷۶	۲	
۸۵	۹۱۶۵	۱۵۷	۰/۶۳	۱۳۸/۴	۱۱۸	۰/۷۷	۱۵/۷۶	۲۴	

۳-۴ - آنالیز سطح

و محصولات خوردگی (نظیر اکسید آهن) به صورت کامل سطح فلز را پوشانده است. از طرف دیگر، افزودن ۸۰۰ ppm از مواد خالص عصاره پوست کیوی و نیترات روی نتوانست به طور کامل از سطح در برابر خوردگی محافظت کند و یک لایه متخلخل نامناسب سطح را پوشانده است. مشخص است که مولکول‌های بازدارنده موجود در عصاره پوست کیوی با سطح فلز واکنش داده و یک لایه بر روی سطح فلز تشکیل داده‌اند اما این لایه کاملاً متخلخل بوده است و یون‌های خورنده موجود

به وسیله آزمون آنالیز سطح SEM مورفولوژی سطح فلز و پوشش تشکیل شده مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۵ - الف شدت خوردگی سطح نمونه فولادی را در غیاب بازدارنده پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محیط نمک کلرید سدیم را نشان می‌دهد. در این شکل مشاهده می‌شود که بازدارنده‌های خالص (نیترات روی یا عصاره پوست کیوی) نتوانستند به خوبی از خوردگی سطح فلز در برابر محلول خورنده جلوگیری نمایند

۳-۵- فرآیند جذب

برهمکنش مولکول‌های بازدارنده و سطح فلز فولاد را می‌توان توسط فرآیندهای جذب متعددی از جمله لانگمویر^۱، فراندلیچ^۲، فرامکین^۳ و تمکین^۴ بررسی کرد. معادلات مربوط به این ایزوترم‌ها با روابط زیر بیان شده است [۲۰]:

$$\text{لانگمویر: } \frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (۲)$$

$$\text{فرامکین: } \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2\alpha\theta) = b \times C_{inh} \quad (۳)$$

$$\text{تمکین: } \exp(-2\alpha\theta) = b \times C_{inh} \quad (۴)$$

$$\text{فراندلیچ: } \log(\theta) = \log(K_{ads}) + n \log(C_{inh}) \quad (۵)$$

در این روابط، θ مقدار پوشش سطحی، C_{inh} غلظت بازدارنده و K_{ads} ثابت جذب می‌باشد. با توجه به نزدیکی ضریب همبستگی لانگمویر به مقدار یک در شکل ۶ می‌توان دریافت که جذب مولکولی از قانون لانگمویر پیروی کرده [۲۱] که این خود نشان‌دهنده تشکیل یک لایه بازدارنده بر سطح نمونه فولاد کربنی است [۲۲]. همچنین مقدار انرژی آزاد گیبس به کمک رابطه زیر محاسبه شد [۲۳]:

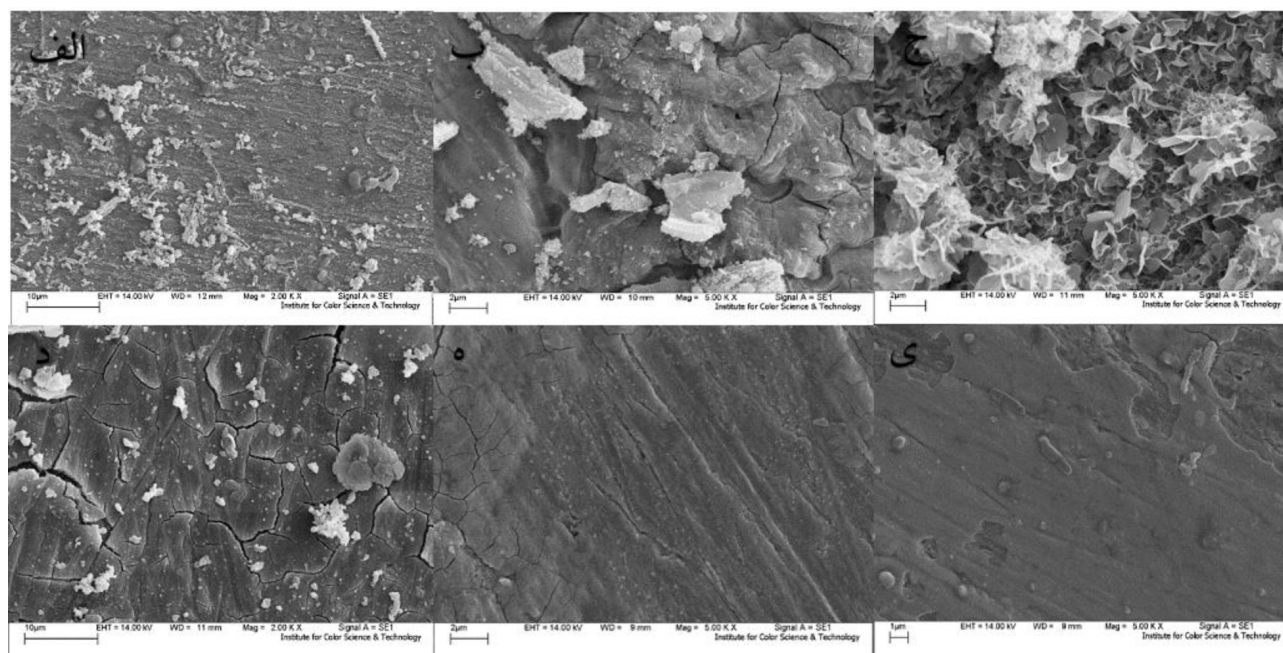
$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (۶)$$

که ΔG_{ads}° انرژی آزاد گیبس، T دمای آزمایش برحسب درجه کلین و R ثابت گازها است. مقایسه مقادیر K_{ads} و ΔG_{ads}° در جدول ۴ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نیترات روی انرژی آزاد گیبس کاهش یافته که این رفتار بیانگر جذب مولکولی بهتر روی سطح فلز می‌باشد [۲۴]. مطابق داده‌های جدول ۴ مقدار انرژی آزاد گیبس در محدوده ۲۵- تا ۴۳- کیلوژول بر مول تغییر کرده که این تغییرات به مفهوم جذب شیمیایی مولکول‌های بازدارنده روی سطح فلز در غلظت‌های بالای نیترات روی می‌باشد (کمتر از ۴۰- کیلوژول بر مول) [۲۵-۲۸].

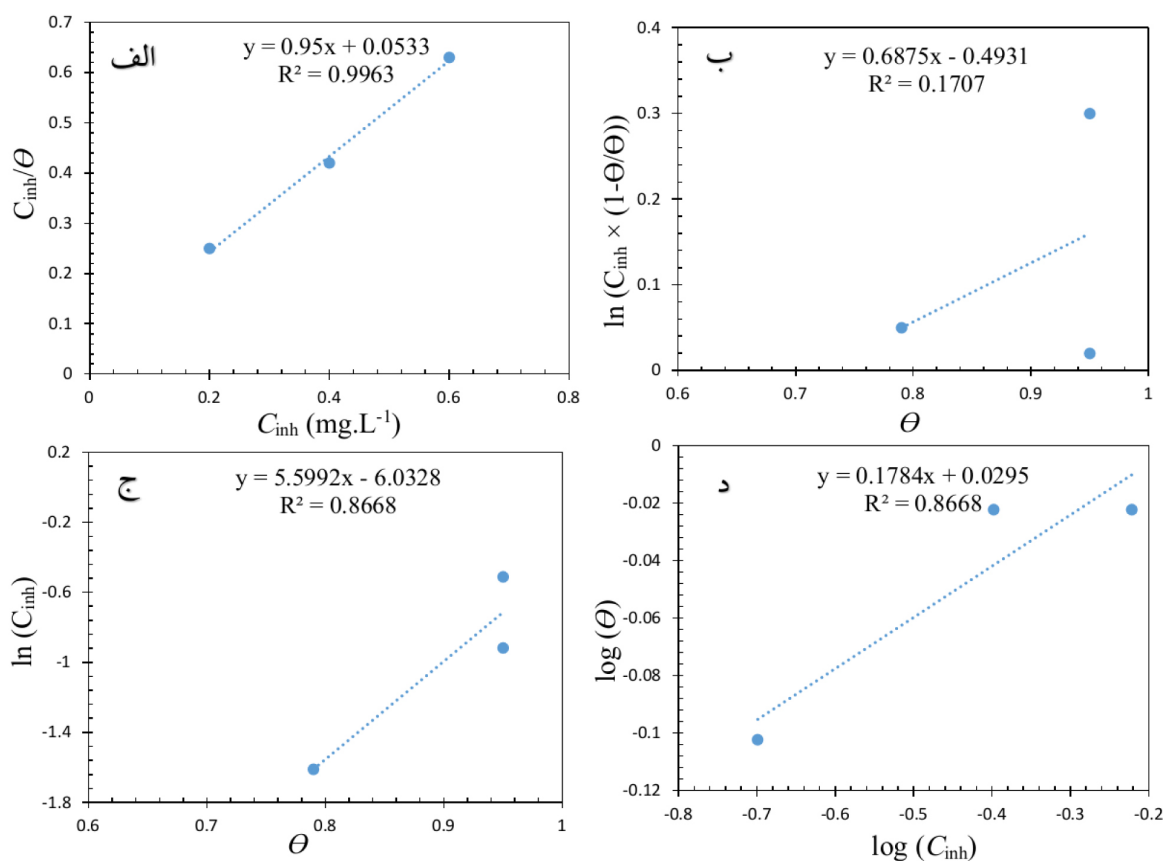
در محیط خورنده به راحتی می‌توانند از این لایه عبور کرده و به سطح فلز برسند. از طرف دیگر کاتیون‌های روی واکنش مناسبی با هیدروکسیدهای تشکیل شده در مناطق کاتدی سطح فلز داشته‌اند و یک لایه بازدارنده بر روی این سطح تشکیل شده است. اما همان‌طور که از تصویر مشخص است این لایه دارای تخلخل و شکاف‌های بسیاری می‌باشد (لایه کاملاً یک دست نیست) که این امر نیز باعث نفوذ ذرات خورنده محلول در مدت زمان طولانی می‌شود. کاملاً آشکار است که بازدارنده ترکیبی نیترات روی و عصاره پوست کیوی کیفیت لایه محافظ را کاملاً بهبود بخشیده و این بهبود با افزایش غلظت نیترات روی روندی صعودی را به همراه داشته است. باید دقت داشت که ترکیب ۶۰۰ ppm از عصاره پوست کیوی با ۲۰۰ ppm از نیترات روی خلل و فرج سطح فلز فولاد را به صورت کامل پوشش نداده است و ترک‌هایی در پوشش تشکیل شده قابل رویت است. در حالی که با افزایش غلظت نیترات روی در ترکیب بازدارنده این ترک‌ها هم به صورت کامل پوشش داده شده‌اند. به طوریکه در غلظت ۶۰۰ ppm نیترات روی + ۲۰۰ ppm عصاره پوست کیوی لایه‌ای صاف و بدون تخلخل سطح فلز را پوشانده است. هم‌چنین در این غلظت ترک‌ها و تخلخل‌ها به صورت کامل ناپدید شده است. این پیوستگی در لایه بازدارنده نشانگر برهمکنش مناسب مولکول‌های آلی موجود در عصاره پوست کیوی و کاتیون‌های روی است که نفوذ مولکول‌های خورنده به لایه بازدارنده را غیر ممکن کرده و باعث حفاظت مناسب از سطح فلز در برابر خوردگی می‌گردد. این مشاهدات بیانگر قدرت محافظت بالای ترکیب بازدارنده غلظت ۶۰۰ ppm نیترات روی + ۲۰۰ ppm عصاره پوست کیوی در برابر محیط ۳/۵٪ نمک کلرید سدیم است. این نتایج جذب موفقیت‌آمیز مولکول‌های بازدارنده و تشکیل لایه محافظ خوردگی روی سطح فولاد را تأیید می‌کنند. باید دقت داشت که ترک‌های موجود بر روی لایه بازدارنده (غلظت ۲۰۰ ppm نیترات روی + ۶۰۰ ppm عصاره پوست کیوی) به خاطر ضخامت بالای لایه بازدارنده و تنش سطحی فلز می‌باشد.

جدول ۴- مقادیر ثابت تعادل جذب و انرژی آزاد گیبس در غلظت‌های مختلف بازدارنده ترکیبی عصاره پوست کیوی و نیترات روی.

غلظت	$K_{ads} (M^{-1})$	$\Delta G_{ads}^{\circ} (kJ.mol^{-1})$
۲۰۰ ppm نیترات روی + ۴۰۰ ppm عصاره پوست کیوی	۰/۰۰۳۱	-۴۳/۴۵
۴۰۰ ppm نیترات روی + ۴۰۰ ppm عصاره پوست کیوی	۰/۰۰۴۷	-۳۳/۱۸
۶۰۰ ppm نیترات روی + ۲۰۰ ppm عصاره پوست کیوی	۰/۰۰۱۹	-۲۵/۵۴



شکل ۵ - تصاویر SEM برای (الف) نمونه بدون بازدارنده و غلظت‌های (ب) ۸۰۰ppm نیترات روی، (ج) ۸۰۰ppm عصاره پوست کیوی، (د) ۲۰۰ppm نیترات روی + ۲۰۰ppm عصاره پوست کیوی، (ه) ۸۰۰ppm نیترات روی + ۲۰۰ppm عصاره پوست کیوی و (و) ۸۰۰ppm نیترات روی + ۲۰۰ppm عصاره پوست کیوی + ۲۰۰ppm نیترات روی در محلول نمک کلرید سدیم.



شکل ۶ - ایزوترم جذب (الف) لانگمویر، (ب) فرامکین، (ج) تمکین و (د) فراندلیچ برای بازدارنده ترکیبی روی سطح فلز فولاد در محلول نمک کلرید سدیم.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه با استفاده از آزمون‌های الکتروشیمیایی و آنالیز سطحی تأثیر بازدارندگی بازدارنده ترکیبی آلی - غیر آلی بر پایه عصاره پوست کیوی و نیترات روی در محیط ۳/۵ درصد وزنی نمک کلرید سدیم بر رفتار خوردگی فولاد کربنی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر بدست آمد:

۱ - آزمون‌های الکتروشیمیایی (پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی) نشان دادند که عصاره پوست کیوی و نیترات روی به‌تنهایی قادر به کنترل خوردگی سطح فولاد در برابر محیط خورنده می‌باشند اما بازدارنده ترکیبی آن‌ها عملکرد بازدارندگی بهتری دارد.

۲ - مشاهده شد که با افزایش غلظت نیترات روی در بازدارنده ترکیبی عصاره پوست کیوی - نیترات روی قدرت بازدارندگی از خوردگی بهبود یافته بطوریکه در غلظت ۶۰۰ ppm نیترات روی و ۲۰۰ ppm عصاره پوست کیوی بهترین عملکرد با راندمان بازدارندگی ۸۵ درصد حاصل شد. اما ۸۰۰ ppm از نمونه خالص عصاره پوست کیوی یا نیترات روی نتوانست به خوبی خوردگی سطح را کنترل کند.

۳ - افزایش قدرت بازدارندگی در غلظت‌های بالاتر نیترات روی احتمالاً به دلیل تشکیل کمپلکس‌های قوی بین عصاره پوست کیوی و نیترات روی از طریق به اشتراک گذاشتن الکترون‌ها توسط گروه‌های الکترون دهنده مولکول‌های عصاره پوست کیوی با اوربیتال خالی کاتیون روی است.

۴ - نتایج نشان دادند که بازدارنده آلی - غیر آلی به صورت بازدارنده با سازوکار آندی از خوردگی سطح فلز محافظت نموده است.

۵ - تصاویر حاصل از آزمون SEM نشان داد که مولکول‌های بازدارنده (کمپلکس‌های کاتیون روی با مولکول‌های آلی) بر سطح فلز جذب شده و لایه محافظ خوردگی بخصوص در غلظت ۶۰۰ ppm نیترات روی در بازدارنده ترکیبی تشکیل داده‌اند. همچنین تصاویر نهایی بدست آمده از سطح نمونه‌های ۸۰۰ ppm از نمونه خالص عصاره پوست کیوی یا نیترات روی نشان داد که بر روی سطح فلز یک لایه متخلخل تشکیل شده که این لایه در مقابل خوردگی فلز مقاومت پایداری از خود نشان می‌دهد.

تشکر و قدردانی

این پژوهش با استفاده از اعتبارات دانشگاه گلستان انجام شده است.

مراجع

- [1] E. Mattsson, Basic corrosion technology for scientists and engineers, Ellis Horwood Chichester, 1989.
- [2] J. Sinko, Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings, Progress in organic coatings, Vol. 42, 2001, Pp. 267-282.
- [3] A. Al-Sabagh, H. Abd-El-Bary, R. El-Ghazawy, M. Mishrif, B. Hussein, Corrosion inhibition efficiency of linear alkyl benzene derivatives for carbon steel pipelines in 1M HCl, Egyptian journal of petroleum, Vol. 20, 2011, Pp. 33-45.
- [4] H. Awad, S. Turgoose, Influence of hardness salts on the effectiveness of zinc-1 hydroxyethylidene 1,1 diphosphonic acid (HEDP) mixtures in inhibiting the corrosion of mild steel in neutral oxygen-containing solutions, Corrosion, Vol. 60, 2004, Pp. 1168-1179.
- [5] L. Faraj, G.M. Khan, Application of natural product extracts as green corrosion inhibitors for metals and alloys in acid pickling processes-A, International journal of electrochemical science, Vol. 10, 2015, Pp. 6120-6134.
- [6] M. Jokar, T.S. Farahani, B. Ramezanzadeh, Electrochemical and surface characterizations of morus alba pendula leaves extract (MAPLE) as a green corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl, Journal of the taiwan institute of chemical engineers, Vol. 63, 2016, Pp. 436-452.
- [7] G.D. Eyu, G. Will, W. Dekkers, J. MacLeod, The synergistic effect of iodide and sodium nitrite on the corrosion inhibition of mild steel in bicarbonate-chloride solution, Materials, Vol. 9, 2016, Pp. 868.

- [8] S. Sanad, A. Ismail, N. Mahmoud, Inhibition effect of potassium iodide on corrosion of stainless steel in hydrochloric acid solution, *Journal material science*, Vol. 27, 1992, Pp. 5706-5712.
- [9] Z. Sanaei, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Active corrosion protection of mild steel by an epoxy ester coating reinforced with hybrid organic/inorganic green inhibitive pigment, *Journal of alloys and compounds.*, Vol. 728, 2017, Pp. 1289-1304.
- [10] G. Bahlakeh, M. Ramezanzadeh, B. Ramezanzadeh, Experimental and theoretical studies of the synergistic inhibition effects between the plant leaves extract (PLE) and zinc salt (ZS) in corrosion control of carbon steel in chloride solution, *Journal of molecular liquids*, Vol. 248, 2017, Pp. 854-870.
- [11] A. Brevik, I. Gaivão, T. Medin, A. Jørgenesen, A. Piasek, J. Elilasson, A. Karlsen, R. Blomhoff, T. Veggan, A.K. Duttaroy, Supplementation of a western diet with golden kiwifruits (*Actinidia chinensis* var.'Hort 16A') effects on biomarkers of oxidation damage and antioxidant protection, *Nutrition journal*, Vol.10, 2011, Pp. 54-63.
- [12] M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, Z. Sanaei, B. Ramezanzadeh, Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by ethanolic extract of eco-friendly *Mangifera indica* (mango) leaves: Electrochemical, molecular dynamics, Monte Carlo and ab initio study, *Applied surface science*, Vol. 463, 2019, Pp. 1058-1077.
- [13] M.J. Jordan, C.A. Margaria, P.E. Shaw, K.L. Goodner, Aroma active components in aqueous kiwi fruit essence and kiwi fruit puree by GC-MS and multidimensional GC/GC-O, *Journal of agricultural and food chemistry*, Vol. 50, 2002, Pp. 5386-5390.
- [14] E.A. Pastorello, V. Pravettoni, M. Ispano, L. Farioli, R. Ansaloni, F. Rotondo, C. Incorvaia, I. Åsman, A. Bengtsson, C. Ortolani, Identification of the allergenic components of kiwi fruit and evaluation of their cross-reactivity with timothy and birch pollens, *Journal of allergy and clinical immunology*, Vol. 98, 1996, Pp. 601-610.
- [15] M. Mehdipour, B. Ramezanzadeh, S. Arman, Electrochemical noise investigation of Aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1 M H₂SO₄, *Journal of industrial and engineering chemistry*, Vol. 21, 2015, Pp. 318-327.
- [16] N.Asadi, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Utilizing Lemon Balm extract as an effective green corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: A detailed experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 95 (2019) 252-272.
- [17] A. Mishra, C. Verma, H. Lgaz, V. Srivastava, M. Quraishi, E.E. Ebenso, Synthesis, characterization and corrosion inhibition studies of N-phenyl-benzamides on the acidic corrosion of mild steel: experimental and computational studies, *Journal of molecular liquids*, Vol. 251, 2018, Pp. 317-332.
- [18] H. Rahmani, K.I. Alaoui, K. Emran, A. El Hallaoui, M. Taleb, S. El Hajji, B. Labriti, E. Ech-chihbi, B. Hammouti, F. El-Hajjaji, Experimental and dft investigation on the corrosion inhibition of mild steel by 1, 2, 3-triazolereg ioisomers in 1M hydrochloric acid solution, *Preprints*, Vol. 10, 2018, Pp. 1-19.
- [19] C. Verma, L.O. Olasunkanmi, T.W. Quadri, E.-S.M. Sherif, E.E. Ebenso, Gravimetric, electrochemical, surface morphology, dft, and monte carlo simulation studies on three n-substituted 2-aminopyridine derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in acidic medium, *The journal of physical chemistry C*, Vol. 122, 2018, Pp. 11870-11882.

- [20] H. Bourazmi, M. Tabyaoui, L. Hattabi, Y. El Aoufir, E. Ebenso, A. Ansari, Camphor as an effective corrosion inhibitor for carbon steel in 1M HCl solution: electrochemical and quantum chemical investigation, *Journal of materials and environmental sciences*, Vol. 9, 2018, Pp. 1058-1074.
- [21] A. Singh, K. Ansari, M. Quraishi, H. Lgaz, Y. Lin, Synthesis and investigation of pyran derivatives as acidizing corrosion inhibitors for N80 steel in hydrochloric acid: Theoretical and experimental approaches, *Journal of alloys and compounds*, Vol. 762, 2018, Pp. 347-362.
- [22] H. Bourazmi, M. Tabyaoui, L. Hattabi, Y. El Aoufir, M. Taleb, Methanolic Extract of *Salvia Officinalis* plant as a green inhibitor for the corrosion of carbon steel in 1 M HCl, *Journal of materials and environmental sciences*, Vol. 9, 2018, Pp. 928-938.
- [23] H. Lgaz, K.S. Bhat, R. Salghi, S. Jodeh, M. Algarra, B. Hammouti, I.H. Ali, A. Essamri, Insights into corrosion inhibition behavior of three chalcone derivatives for mild steel in hydrochloric acid solution, *Journal of molecular liquids*, Vol. 238, 2017, 71-83.
- [24] L.O. Olasunkanmi, B.P. Moloto, I.B. Obot, E.E. Ebenso, Anticorrosion studies of some hydantoin derivatives for mild steel in 0.5 M HCl solution: Experimental, quantum chemical, Monte Carlo simulations and QSAR studies, *Journal of molecular liquids*, Vol. 252, 2018, Pp. 62-74.
- [25] A. El-Etre, A. Ali, A novel green inhibitor for C-steel corrosion in 2.0 mol· L⁻¹ hydrochloric acid solution, *Chinese journal of chemical engineering*, Vol. 25, 2017, Pp. 373-380.
- [26] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, M. Ramezanzadeh, A combined experimental and theoretical study of green corrosion inhibition of mild steel in HCl solution by aqueous *Citrullus lanatus* fruit (CLF) extract, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 279, 2019, Pp. 603-624.
- [27] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, M. Ramezanzadeh, Potential of Borage flower aqueous extract as an environmentally sustainable corrosion inhibitor for acid corrosion of mild steel: Electrochemical and theoretical studies, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 277, 2019, Pp. 895-911.
- [28] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, A detailed electrochemical/theoretical exploration of the aqueous Chinese gooseberry fruit shell extract as a green and cheap corrosion inhibitor for mild steel in acidic solution, *Journal of Molecular Liquids*, 282 (2019) 366-384.

