

بررسی عملکرد بازدارندگی خوردگی عصاره آبی دارچین روی فولاد ساده کربنی در محیط اسید هیدروکلریک ۱ مولار

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

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه گلستان، علی آباد کتول، ایران، صندوق پستی: ۷۹۹۴-۴۹۴۱۱۴

۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه گلستان، علی آباد کتول، ایران، صندوق پستی: ۷۹۹۴-۴۹۴۱۱۴

۳- دانشیار، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۹/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۱۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۸/۶/۴

چکیده

بازدارنده‌های خوردگی یک روش آسان و اقتصادی جهت کنترل خوردگی فلزات در محیط‌های اسیدی می‌باشد. در این راستا بازدارنده‌های خوردگی سبز بر پایه عصاره گیاهان به‌عنوان یک جایگزین مناسب بازدارنده‌های خوردگی سنتزی رایج که عمدتاً دوست‌دار محیط‌زیست نمی‌باشند مورد توجه فراوان قرار گرفته است. حضور ترکیبات فعال در عصاره آبی دارچین آن را به یک منبعی از بازدارنده‌های سبز در کنترل خوردگی فولاد تبدیل کرده است. در این مطالعه عملکرد بازدارندگی عصاره دارچین توسط آزمون‌های الکتروشیمیایی و روش‌های تحلیل سطحی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که پس از ۲٫۵ ساعت غوطه‌وری فولاد در محلول ۱ مولار اسید هیدروکلریک حاوی ۸۰۰ ppm عصاره دارچین، بازده بازدارندگی خوردگی ۸۸٪ به دست آمد. علاوه بر این، نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک کاهش چشمگیر چگالی جریان خوردگی و نرخ واکنش‌های آندی و کاتدی را نشان داد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی و اتمی، تخریب کم سطح فلز که بیانگر تشکیل لایه محافظ بازدارنده روی سطح فولاد است را نشان دادند. همچنین جذب بازدارنده بر روی سطح از ایزوترم جذب لانگمویر پیروی نمود.

واژه‌های کلیدی: فولاد کربنی، خوردگی، بازدارنده سبز، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، SEM، EIS.

Studying the Inhibition Action of Aqueous Extract of Cinnamomum Verum for Carbon Steel in 1 M HCl Solution

A. Dehghani¹, Gh. Bahlakeh^{1*}, B. Ramezanzadeh²

1- Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Golestan University, P.O. Box: 494114-7994, Aliabad Katoul, Iran

2- Department of Surface Coatings and Corrosion, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 17-12-2018

Accepted: 02-02-2019

Available online: 26-08-2019

Abstract

Corrosion inhibitors are a simple and economic method for corrosion control of metals in acidic environments. In this regard, green corrosion inhibitors based on plant extracts have received much attention as a suitable replacement to the synthetic and environmentally unsafe inhibitors. The presence of various active compounds in the aqueous extract of Cinnamomum Verum converted it to a rich source of green inhibitors for steel corrosion control. In this study, the inhibition action of Cinnamomum Verum extract was evaluated by electrochemical and surface analysis methods. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results demonstrated that after 2.5 h steel immersion in 1 M HCl solution containing 800 ppm inhibitor 88% inhibition efficiency was obtained. In addition, the potentiodynamic polarization results indicated the significant reduction of corrosion current density, anodic and cathodic reactions rates. The images of scanning electron microscopy and atomic force microscopy evidenced the lower steel surface damage, indicating formation of inhibitor film over the steel surface. Furthermore, the inhibitor adsorption obeyed the Langmuir adsorption isotherm. J. Color Sci. Tech. 13(2019), 141-154©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Carbon steel, Corrosion, Green inhibitor, Potentiodynamic polarization, EIS, SEM.

۱- مقدمه

[۱۱]. در پژوهشی که توسط علی‌بخشی و همکارانش انجام شده است عصاره برگ گلیسیریزا گلابار^۸ به عنوان بازدارنده سبز به منظور جلوگیری از خوردگی فولاد در محیط ۱ مولار اسید هیدروکلریک استفاده شد. نتایج این پژوهش نشان داده است که ۸۰۰ ppm از این بازدارنده کارایی ۸۸٪ را حاصل می‌کند [۷]. در مطالعه مشابهی که توسط ورما^۹ و همکارانش صورت گرفته است بازدارندگی عصاره گلیسین ماکس^{۱۰}، کاسکوتا رفلکسا^{۱۱} و اسپیرگیرا^{۱۲} بر روی فولاد در محیط اسیدی بررسی شده و قدرت بازدارندگی به ترتیب ۷۳، ۸۱ و ۹۴٪ در غلظت ۲۰۰ ppm گزارش شده است [۱۲].

دارچین نوعی ادویه مقوی است که به دلیل تأثیرش بر سلامت بدن از دیرباز جایگاه ویژه‌ای در طب سنتی داشته است. ترکیب اصلی تشکیل دهنده برگ دارچین ایگنول^{۱۳} است، در حالی که پودر آن سینمالدهید^{۱۴} است. زچاریا^{۱۵} و همکارانش ۳۲ ترکیب موجود در دارچین را شناسایی کردند که از آنها ایگنول (۷۰،۱٪) و سینمالدهید (۷۵٪) ترکیبات اصلی در برگ و پوست بودند [۱۳].

در این مطالعه بازده بازدارندگی خوردگی عصاره آبی پودر دارچین به کمک آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^{۱۶} (EIS) و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بررسی خواهد شد. هم‌چنین تجزیه و تحلیل ریخت سطح نمونه‌های فولادی غوطه‌ور شده در محلول ۱ مولار اسید هیدروکلریک با و بدون بازدارنده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۷} (SEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی^{۱۸} (AFM) انجام خواهد گرفت. علاوه بر این، به کمک آزمون‌های طیف‌سنج تبدیل فوریه زیر قرمز^{۱۹} (FT-IR) و UV-Vis شناسایی گروه‌های فعال موجود در عصاره آبی پودر دارچین مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

۲- روش تجربی

۲-۱- مواد و آماده‌سازی نمونه‌ها

۳۰ گرم پودر دارچین به ۱ لیتر آب مقطر افزوده شد و سپس محلول حاصل به مدت ۳ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. پس از عبور محلول آبی از صافی به‌منظور جداسازی ناخالصی‌ها، مخلوط نهایی به مدت ۵ دقیقه با توان ۴۰۰۰ دور در دقیقه

خوردگی یک برهم‌کنش الکتروشیمیایی میان فلز و محیط اطراف آن است که موجب آسیب‌های اقتصادی فراوانی در فرآیندهای صنعتی مختلف می‌گردد [۲، ۱]. از محلول‌های اسیدی مختلفی نظیر اسید سولفوریک، اسید هیدروکلریک و اسید فسفریک جهت اسیدشویی سطوح فولادی به منظور از بین بردن لایه‌های اکسیدی به طور گسترده‌ای در صنایع مختلف استفاده می‌شود [۴، ۳]. در فرآیند اسیدشویی به دلیل قدرت خوردگی بالای محلول‌های اسیدی از انواع بازدارنده‌های خوردگی جهت کنترل نرخ حل شدن فلزات استفاده می‌شود. ترکیبات آلی موجود در بازدارنده‌ها حاوی اتم‌هایی مانند گوگرد، نیتروژن و اکسیژن هستند که توانایی به اشتراک‌گذاری الکترون‌های آزاد خود با اوربیتال‌های خالی یون‌های فلزی در سطح فلز را دارند. علاوه بر این، وجود گروه‌های قطبی نظیر -OH، -C=O، -CN و -NH₂ در ساختار مولکولی بازدارنده به جذب مولکول‌های بازدارنده در سطح فلز کمک می‌کند [۶، ۵]. با وجود عملکرد مناسب بازدارنده‌های آلی، سمیت این گونه از بازدارنده‌ها اثرات زیست‌محیطی نامطلوبی داشته به طوری که امروزه بازدارنده‌های سبز جایگزین ترکیبات آلی شده‌اند. به طور کلی بازدارنده‌های سبز منابع غنی از اتم‌های الکترون دهنده و گروه‌های عاملی قطبی هستند که علاوه بر خطرات زیست‌محیطی کمتر می‌توانند به خوبی از سطح فلز در برابر خوردگی محافظت کنند [۷]. بانو^۱ و همکارانش توانایی بازدارندگی خوردگی عصاره برگ پدالیوم مورکس^۲ را مورد مطالعه قرار داده و به بازده ۸۹ درصد در غلظت ۱۰۰۰ ppm بازدارنده در محلول اسیدی دست یافتند [۸]. در گزارش دیگری، مطالعه کالایسلوی^۳ و همکارانش نشان داد که ۵۰۰ ppm عصاره کوروپسیس تینکتوریا^۴ در محلول ۰،۵ مولار اسید سولفوریک می‌تواند با بازده ۸۱٪ از خوردگی سطح فولاد جلوگیری کند [۹]. در گزارشی که توسط بورزمی^۵ و همکارانش ارائه شده است از سالوینا افیشینالز^۶ به عنوان یک منبع بازدارنده سبز برای محافظت از بستر فولادی استفاده شد. نتایج این محققین آشکار کرد که بیشترین کارایی بازدارنده در محلول ۱ مولار اسید هیدروکلریک ۸۷٪ می‌باشد [۱۰]. در مطالعه دیگری استفان^۷ و همکارانش عملکرد بازدارندگی عصاره دانه سیب را بررسی کرده و دریافتند که ۵۰۰۰ ppm از بازدارنده می‌تواند خوردگی سطح فلز را که در محلول خورنده اسید هیدروکلریک ۱ مولار غوطه‌ور شده با بازده ۸۶ درصد کنترل کند

8- Glycyrrhiza glabra

9- Verma

10- Glycine max

11- Cuscuta reflexa

12- Spirogyra

13- Eugenol

14- Cinnamaldehyde

15- Zachariah

16- Electrochemical impedance spectroscopy

17- Scanning electron microscopy

18- Atomic force microscopy

19- Fourier-transform infrared spectroscopy

1- Banu

2- Pedalium murex

3- Kalaiselvi

4- Coreopsis tinctoria

5- Bourazmi

6- Salvia Officinalis

7- Stephen

ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های فولادی از میکروسکوپ نیروی اتمی مدل Dual scope DS 95-200 و الکترونی مدل فیلیپس XL30 استفاده گردید.

۲-۲-۳- آزمون‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه و UV-Vis

گروه‌های عاملی موجود در ساختار شیمیایی مولکول‌های تشکیل‌دهنده عصاره پودر دارچین به کمک آزمون‌های UV-Vis و FT-IR شناسایی شدند. شناسایی گروه‌های عاملی با استفاده از طیف‌سنجی FT-IR در محدوده عدد موجی $4000-400\text{ cm}^{-1}$ با کمک دستگاه Thermo Fisher Nicolet iS10 انجام شد. همچنین آزمون UV-Vis در محیط همگن ۱ مولار اسید هیدروکلریک به کمک دستگاه Cecil ce9200 در محدوده طول موج ۲۰۰ الی ۸۰۰ نانومتر صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج FT-IR

به دلیل نقش مؤثر گروه‌های عاملی در برهم‌کنش مولکول‌های بازدارنده با سطح فلز ساختارهای فعال موجود در عصاره پودر دارچین به کمک طیف‌سنجی FT-IR شناسایی و نتایج حاصل در شکل ۱ نشان داده شد. از طیف FT-IR می‌توان دریافت که پیک جذب O-H در عدد موج 3408 cm^{-1} و ارتعاش پیوند C-H در عدد موج 2920 cm^{-1} آشکار شده است [۱۴]. همچنین در عدد موج 1607 cm^{-1} ارتعاش مربوط به پیوند C-H ظاهر شده و پیک‌های جذب مربوط به گروه‌های عاملی فعال C=O و C=C در اعداد موجی 1607 و 1100 cm^{-1} مشاهده گردیدند [۱۵]. این مشاهدات به‌خوبی حضور ترکیباتی همچون اینگول، لینالول^۱ و اتیل سینامیت^۲ در ساختار عصاره پودر دارچین را تأیید می‌کند.

- 1- Linalool
- 2- Ethyl cinnamate

سانتریفیوژ گردید. محلول شفاف جمع‌آوری شده برای مدت زمان ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا پودر نهایی بازدارنده به دست آید. در نهایت مقادیر مشخصی از عصاره پودر دارچین به محلول ۱ مولار اسید هیدروکلریک افزوده شد تا بازدارنده با غلظت‌های مختلف تهیه گردد.

پس از برش نمونه‌های فولادی (حاوی نیکل ۲، آهن ۹۴، فسفر ۲، منیزیم ۱ و سیلیسیم ۱ درصد وزنی) از شرکت فولاد مبارکه تهیه، به کمک کاغذ سمباده (با درجات مختلف زبری ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰) سطح قطعات فولادی کاملاً صیقلی شده و پس از شست‌وشو با استن و آب مقطر در دمای اتاق خشک گردیدند. همچنین به‌منظور آماده‌سازی محلول خورنده، اسید هیدروکلریک ۳۷٪ (تهیه شده از شرکت مرک) به کمک آب مقطر رقیق گردید.

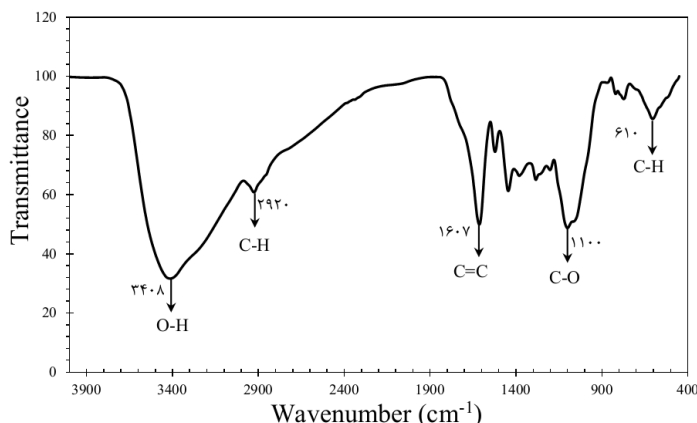
۲-۲-۲- روش کار

۲-۲-۲-۱- آزمون‌های الکتروشیمیایی

آزمون‌های EIS و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک به وسیله دستگاه ACM انجام و توسط نرم‌افزار Zview برآزش گردیدند. در همه آزمون‌های الکتروشیمیایی سه الکتروود فولاد، نقره/کلرید نقره و پلاتین به ترتیب به عنوان الکتروود کار، مرجع و کمکی به کار گرفته شدند. منحنی‌های EIS در دامنه فرکانس ۰٫۱ تا ۱۰۰۰۰ هرتز با دامنه ۱۰ میلی‌ولت و منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محدوده ۲۵۰- تا ۲۵۰+ میلی‌ولت با سرعت اسکن ثابت ۱ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت و بررسی گردیده‌اند.

۲-۲-۲-۲- آزمون‌های تحلیل ریخت‌شناسی سطح

برای تجزیه و تحلیل ریزساختارهای سطح فولاد از آزمون‌های SEM و AFM استفاده گردید. نمونه‌های فولادی پس از ۳ ساعت غوطه‌وری در محلول ۱ مولار اسید هیدروکلریک بیرون آورده شده، با آب مقطر شسته شده و سپس خشک گردیدند. در مرحله بعد جهت بررسی



شکل ۱: نمودار FT-IR مربوط به عصاره پودر دارچین در محدوده عدد موج $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

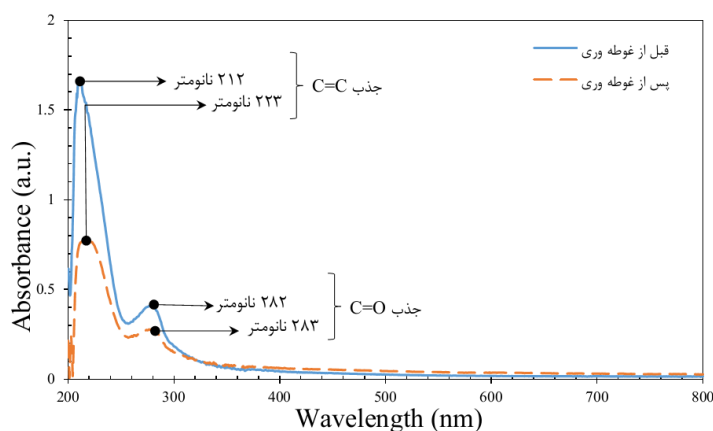
۲-۳- نتایج UV-Vis

توسط آزمون UV-Vis تعامل میان یون های فولاد و مولکول های بازدارنده در محیط اسیدی مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور تأیید تشکیل پیوند میان مولکول های بازدارنده و یون های سطح فلز، منحنی های جذبی قبل و بعد از غوطه‌وری نمونه های فولادی در محلول اسید هیدروکلریک ۱ مولار به دست آمدند. با بررسی نتایج شکل ۲ می‌توان دریافت که پیک های گذار $\pi-\pi^*$ و $n-\pi^*$ که به ترتیب مربوط به جذب پیوندهای C=C و C=O می‌باشند در طول موج های ۲۱۲ و ۲۸۲ نانومتر ظاهر شدند [۱۶]. پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری نمونه های فولادی در محیط اسید هیدروکلریک ۱ مولار قدرت جذب کاهش یافته و پیک های جذب مربوط به انتقال های $\pi-\pi^*$ و $n-\pi^*$ به ترتیب به طول موج های ۲۲۳ و ۲۸۳ نانومتر تغییر یافتند. این مشاهدات بیانگر تشکیل پیوند میان مولکول های بازدارنده و یون های سطح نمونه فولادی است [۱۷].

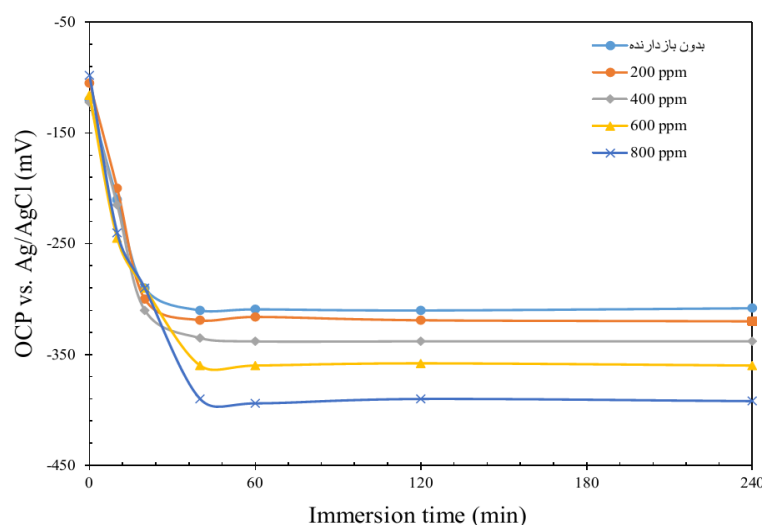
۳-۳- پتانسیل مدار باز

قبل از انجام آزمون های الکتروشیمیایی تغییرات پتانسیل نمونه های فولادی نسبت به الکتروود مرجع نقره/کلرید نقره طی بازه زمانی ۴ ساعت اندازه گیری شد. با توجه به نتایج شکل ۳ می‌توان دریافت که پس از یک ساعت غوطه‌وری پتانسیل تمام نمونه های فلزی به پایداری کامل رسیده است. کاهش پتانسیل مدار باز^۱ (OCP) به سمت مناطق منفی بیانگر تأثیر واکنش های کاتدی (هیدروژن زدایی) بر سطح نمونه فولادی است [۱۸]. هم چنین تغییرات پتانسیل نمونه بدون بازدارنده را می‌توان به انحلال سطح فولاد ارتباط داد [۱۹]. مقادیر منفی تر پتانسیل در غلظت های بالای عصاره پودر دارچین نیز دلیلی بر کنترل خوردگی سطح نمونه فولادی است [۲۰].

1- Open circuit potential



شکل ۲: نمودار UV-Vis عصاره پودر دارچین قبل و بعد از غوطه‌وری نمونه فولاد در محدوده طول موج ۲۰۰-۸۰۰ نانومتر.



شکل ۳: نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز در غلظت های مختلف عصاره پودر دارچین در بازه زمانی ۲۴۰ دقیقه.

نمونه‌های بدون بازدارنده و با بازدارنده بیانگر بازدارندگی از نوع مختلط آندی/کاتدی عصاره پودر دارچین است [۲۷، ۲۸].

۳-۵- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌های غوطه‌ور در اسید هیدروکلریک ۱ مولار در طی زمان‌های مختلف غوطه‌وری آزمون EIS بر روی نمونه‌ها انجام گرفت. در شکل‌های ۵ و ۶ به ترتیب منحنی‌های نایکوئیست^۱ و باد^۲ مربوط به غلظت‌های مختلف عصاره پودر دارچین ارائه شده است. با توجه به شکل نیم‌دایره در نمودارهای نایکوئیست می‌توان نتیجه گرفت که کنترل خوردگی تحت انتقال بار است [۳۰، ۲۹].

1- Nyquist

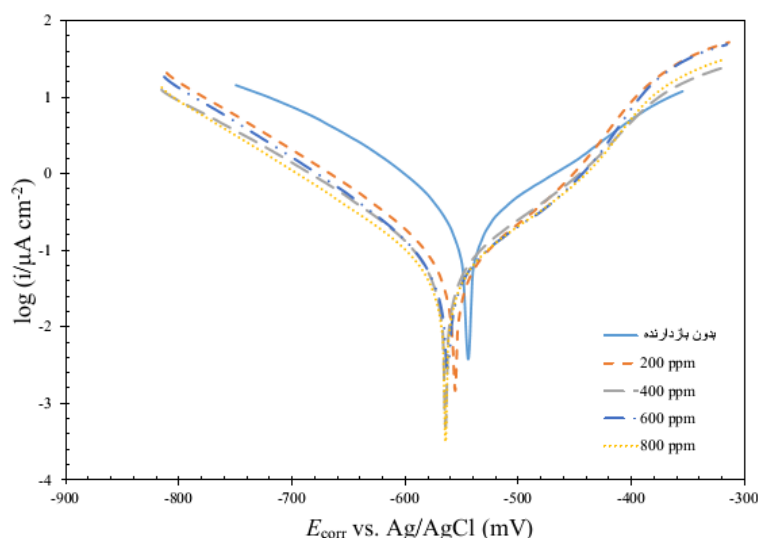
2- Bode

۳-۴- نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

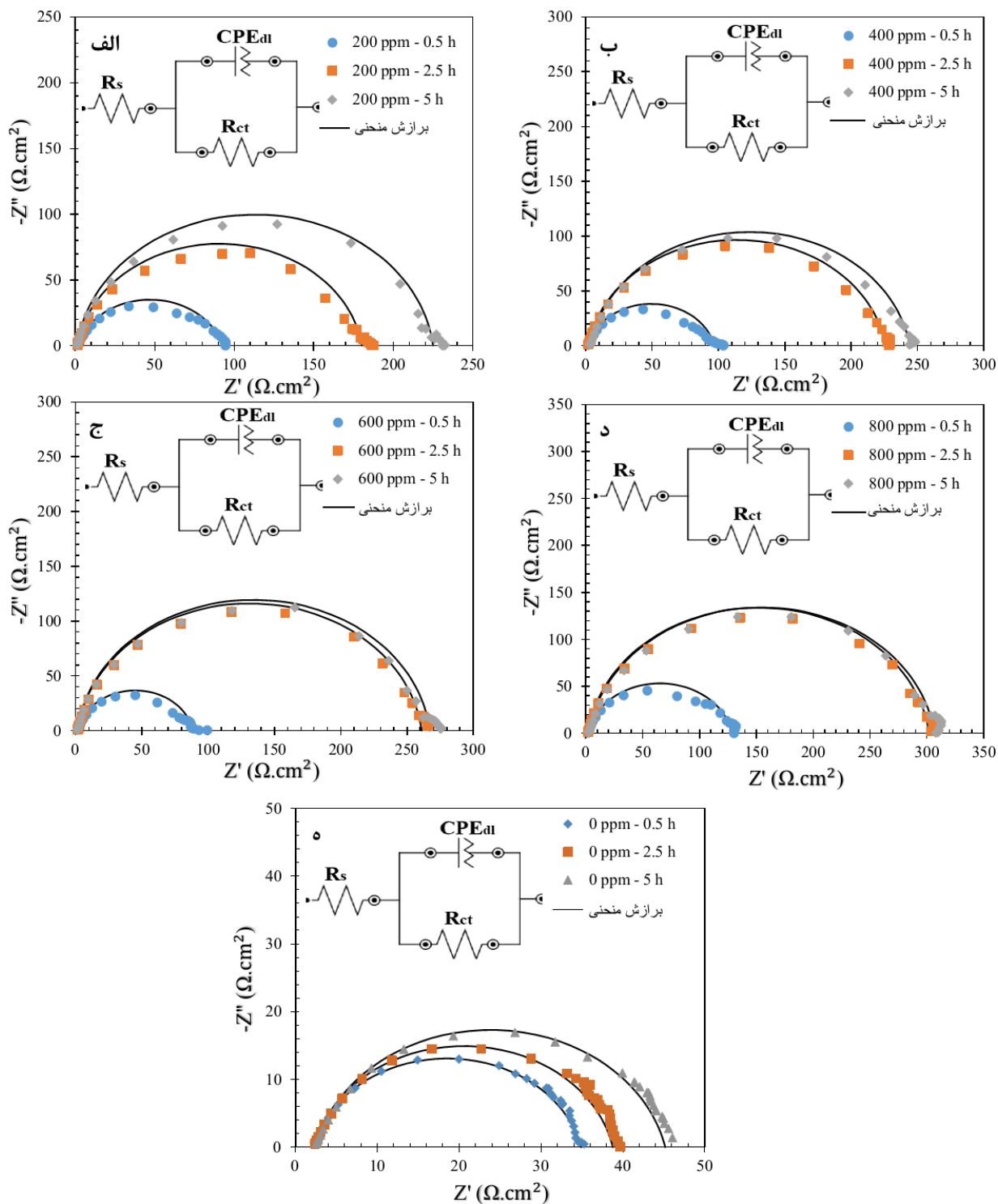
از شکل ۴ مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت عصاره پودر دارچین مقادیر چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) و پتانسیل خوردگی (E_{corr}) به سمت مقادیر منفی‌تر و در جهت شاخه کاتدی کاهش یافته است. پارامترهای بدست آمده از برون‌یابی تافل نمودارهای پلاریزاسیون نظیر شیب‌های آندی و کاتدی (β_a و β_c)، پتانسیل خوردگی و چگالی جریان خوردگی در جدول ۱ گزارش شده است. کاهش مقدار چگالی جریان خوردگی بیانگر جذب لایه بازدارنده بر سطح فلز با افزایش غلظت عصاره پودر دارچین در محلول اسید هیدروکلریک ۱ مولار است [۲۱، ۲۲]. همچنین مقادیر بیشتر β_c در مقایسه با β_a نشان می‌دهد که کنترل خوردگی بیشتر از طریق کنترل نرخ واکنش‌های کاتدی صورت گرفته است [۲۳، ۲۴]. باید توجه داشت که تغییرات مقدار β_a می‌تواند به تغییر سازوکار انحلال فلز در مناطق آندی مرتبط گردد [۲۵، ۲۶]. مقادیر عددی E_{corr} ارائه شده در جدول ۱ از الگوی خاصی پیروی نمی‌کند، اما اختلاف پتانسیل ۱۶ میلی ولت بین

جدول ۱: مقادیر به دست آمده از برازش منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در غلظت‌های مختلف بازدارنده پس از ۵ ساعت غوطه‌وری نمونه فولاد در محلول اسید هیدروکلریک ۱ مولار.

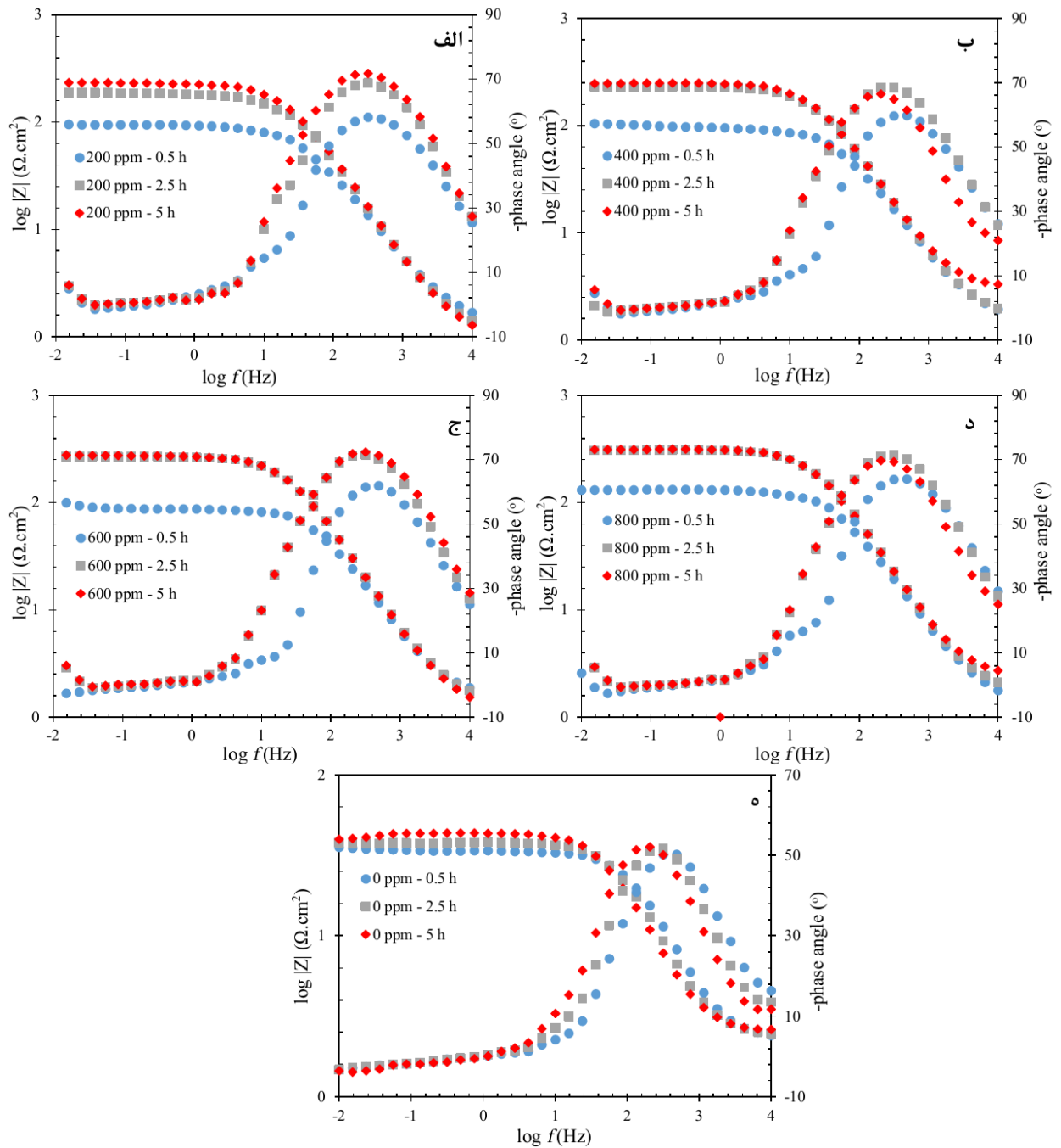
نمونه	E_{corr} vs. Ag/AgCl (mV)	i_{corr} ($A \cdot cm^{-2}$)	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)
بدون بازدارنده	548 ± 12	$1,12 \pm 0,1$	110 ± 12	100 ± 12
ppm 200	555 ± 14	$0,91 \pm 0,07$	210 ± 8	176 ± 12
ppm 400	564 ± 11	$0,57 \pm 0,05$	161 ± 9	158 ± 10
ppm 600	561 ± 16	$0,51 \pm 0,05$	220 ± 11	152 ± 11
ppm 800	564 ± 11	$0,43 \pm 0,03$	207 ± 16	155 ± 11



شکل ۴: منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در غلظت‌های مختلف عصاره پودر دارچین پس از ۵ ساعت غوطه‌وری نمونه فولاد در محلول اسید هیدروکلریک ۱ مولار.



شکل ۵: نمودار نایکوئیست برای غلظت‌های (الف) ۲۰۰ ppm، (ب) ۴۰۰ ppm، (ج) ۶۰۰ ppm، (د) ۸۰۰ ppm عصاره پودر دارچین و (ه) نمونه بدون بازدارنده در مدت ۵ ساعت غوطه‌وری نمونه فولاد در محلول اسید هیدروکلریک ۱ مولار؛ نشانگرها و خطوط به ترتیب بیانگر داده‌های تجربی و برازش آنها هستند.



شکل ۶: نمودار باد برای غلظت‌های (الف) ۲۰۰ ppm، (ب) ۴۰۰ ppm، (ج) ۶۰۰ ppm، (د) ۸۰۰ ppm عصاره پودر دارچین و (ه) نمونه بدون بازدارنده در مدت ۵ ساعت غوطه‌وری نمونه فولاد در محلول اسید هیدروکلریک ۱ مولار.

مقاومت محلول (R_s)، عنصر فاز ثابت (CPE_{dl}) به دست آمد و درصد بازدارندگی ($\eta\%$) نیز به کمک رابطه ۱ محاسبه گردید [۳۳، ۳۴].

$$\eta\% = \left[\left(R_{ct}^i - \frac{R_{ct}^0}{R_{ct}^i} \right) \right] \times 100 \quad (1)$$

از طرف دیگر، افزایش قطر نیم‌دایره‌های نایکوئیست در غلظت‌های بالاتر عصاره‌ی پودر دارچین در محلول اسید هیدروکلریک ۱ مولار، جذب مولکول‌های بازدارنده و تشکیل لایه محافظ روی مناطق فعال سطح فلز را نشان می‌دهد [۳۱، ۳۲]. به کمک برآزش داده‌های تجربی با مدار R(QR) مقادیر عددی مقاومت انتقال بار (R_{ct}).

$$C_{dl} = Y_{0,dl}^{1/n} \cdot \left(\frac{R_s R_{ct}}{R_s + R_{ct}} \right)^{(1-n)/n} \quad (2)$$

کاهش در مقدار C_{dl} نشان دهنده کاهش ثابت الکتریکی محلی و یا افزایش ضخامت لایه الکتریکی می باشد. توجه به مدل هلمولتز، رابطه (۳) می توان C_{dl} را به ضخامت لایه الکتریکی ارتباط داد [۳۹].

$$C_{dl} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d} s \quad (3)$$

که ϵ_0 ثابت آزادی فضای آزاد، ϵ ثابت محلول دی الکتریک، S سطح فعال فلز و d ضخامت لایه محافظ است. پس از ۲٫۵ ساعت غوطه‌وری فلز در محلول اسید هیدروکلریک ۱ مولار حاوی ۸۰۰ ppm پودر دارچین، بیشینه بازده بازدارندگی ۸۸ درصد به دست آمد.

در رابطه ۱ R_{ct}^0 و R_{ct}^i به ترتیب بیانگر مقاومت انتقال بار نمونه‌های با و بدون بازدارنده است. از جدول ۲ مشاهده می‌شود مقدار R_s برای نمونه‌های حاوی بازدارنده نسبت به نمونه بدون بازدارنده کاهش یافته است که احتمالاً ناشی از افزایش میزان هدایت الکتریکی محلول می‌باشد [۳۵]. علاوه بر این، افزایش مقدار R_{ct} در نتیجه افزایش غلظت عصاره پودر دارچین در محلول خورنده بیانگر جذب مولکول‌های بازدارنده و افزایش مقاومت سطح فلز است. با افزایش غلظت بازدارنده در محلول اسید هیدروکلریک ۱ مولار مقادیر عددی Y_0 روند کاهشی داشته است که این رفتار، جایگزینی مولکول‌های آب توسط مولکول‌های بازدارنده را نشان می‌دهد [۳۶]. در غلظت‌های بیشتر بازدارنده در محیط خورنده مقدار n افزایش یافته است که نشان دهنده کاهش زبری سطح فلز است [۳۷]. با استفاده از رابطه ۲ مقدار ظرفیت خازن دو لایه (C_{dl}) محاسبه شد [۳۸]:

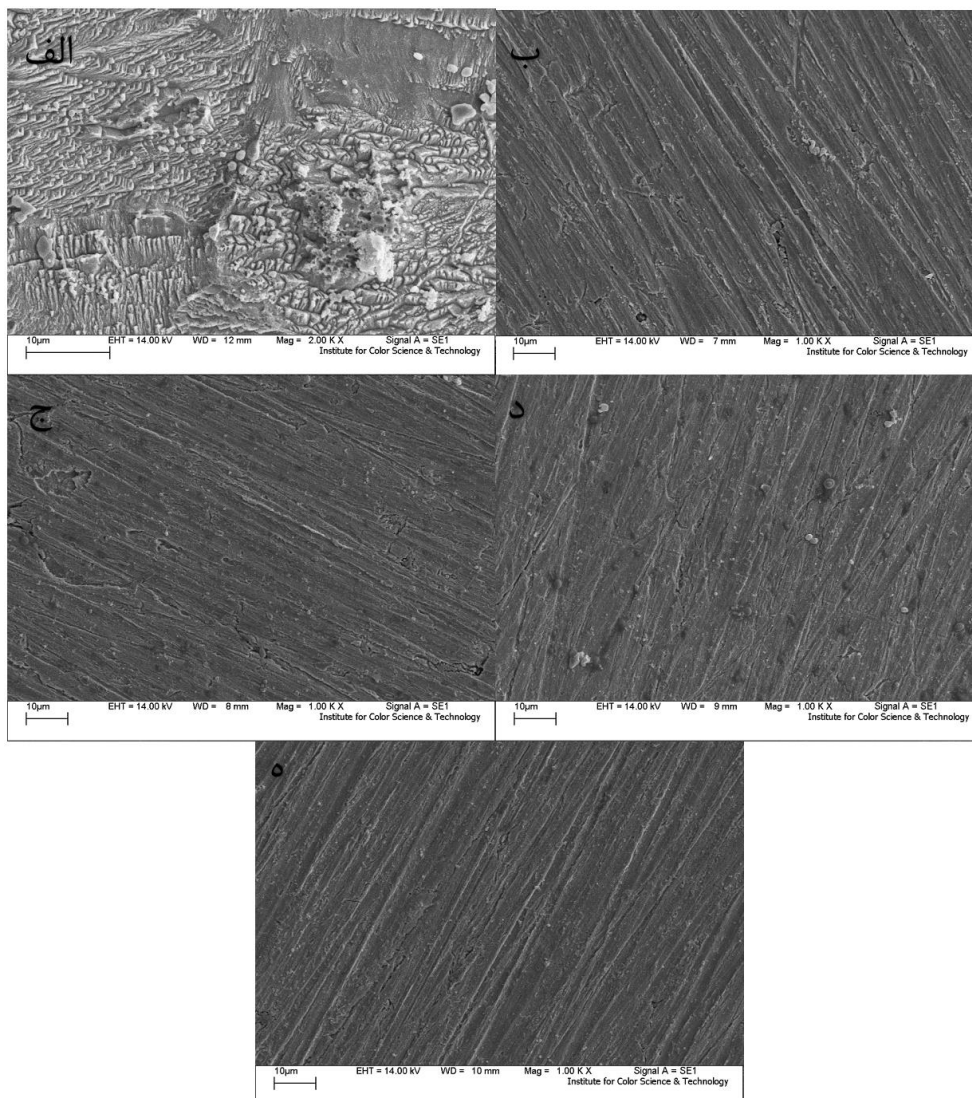
جدول ۲: مقادیر مختلف به دست آمده از طیف‌سنج امپدانس الکتروشیمیایی در غیاب بازدارنده و در حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده در زمان‌های مختلف غوطه‌وری نمونه فولاد در محلول اسید هیدروکلریک ۱ مولار.

η (%)	C_{dl} ($\mu F \cdot cm^2$)	CPE_{ct}		R_{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)	R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	زمان غوطه‌وری (ساعت)	نمونه
		Y_0	n				
	۲۳۹	۱۳۵	۰٫۸۶	۳۲	۲٫۱	۰٫۵	بدون بازدارنده
	۴۸۵	۱۵۵	۰٫۸۷	۳۶	۲٫۳	۲٫۵	
	۸۷۱	۲۰۰	۰٫۸۶	۴۲	۲٫۴	۵	
۶۳	۳۵۸	۱۲۵	۰٫۸۳	۹۱	۱٫۴	۰٫۵	۲۰۰ ppm
۷۹	۹۴	۶۲	۰٫۹۱	۱۷۹	۱٫۲	۲٫۵	
۸۰	۷۶	۵۳	۰٫۹۲	۲۲۳	۱٫۲	۵	
۶۵	۱۸۳	۸۳	۰٫۸۶	۹۵	۱٫۶	۰٫۵	۴۰۰ ppm
۸۳	۸۳	۵۳	۰٫۹۱	۲۲۴	۱٫۸	۲٫۵	
۸۲	۸۷	۵۳	۰٫۹۱	۲۴۱	۳٫۱	۵	
۶۱	۱۱۱	۶۳	۰٫۸۹	۸۶	۱٫۷	۰٫۵	۶۰۰ ppm
۸۵	۵۷	۴۲	۰٫۹۳	۲۵۹	۱٫۶	۲٫۵	
۸۴	۵۵	۴۱	۰٫۹۳	۲۶۵	۱٫۴	۵	
۷۴	۱۰۰	۵۸	۰٫۸۹	۱۲۷	۱٫۵	۰٫۵	۸۰۰ ppm
۸۸	۵۰	۳۷	۰٫۹۳	۳۰۰	۱٫۹	۲٫۵	
۸۶	۵۹	۴۰	۰٫۹۲	۳۰۴	۲٫۵	۵	

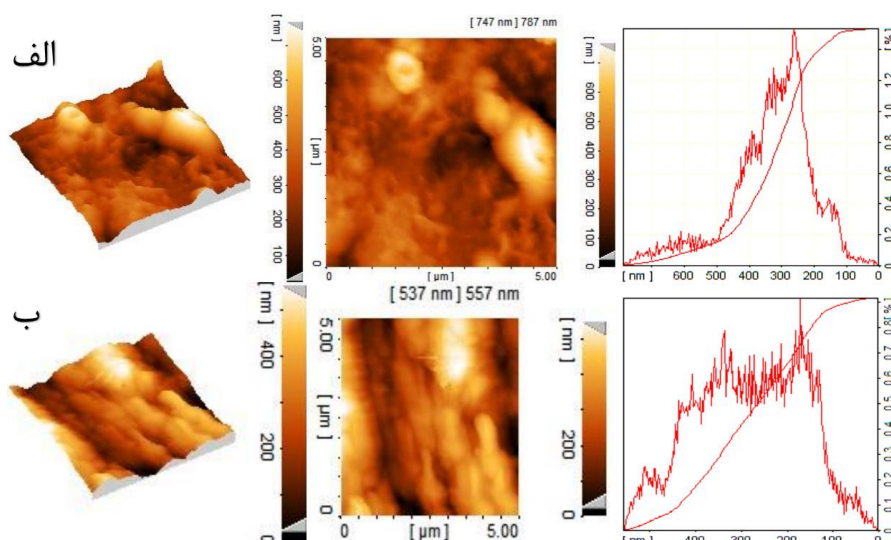
برای نمونه بدون بازدارنده ۱۱۹ و برای نمونه حاوی بازدارنده ۴۲ نانومتر است). علاوه بر این، توزیع ارتفاع مربوط به نمونه‌های بدون بازدارنده و حاوی ۸۰۰ ppm عصاره پودر دارچین در شکل ۸ نشان می‌دهد که ارتفاع در نمونه بدون بازدارنده بین ۰ تا ۷۰۰ نانومتر متغیر است و با اضافه نمودن ۸۰۰ ppm بازدارنده به محلول اسید هیدروکلریک ۱ مولار این تغییرات به ۵۰۰ نانومتر کاهش یافته است. نمودار تغییرات ارتفاع ارائه شده در شکل ۸ نشان می‌دهد که در محلول خورنده فاقد بازدارنده حدود ۱/۴٪ ناهمواری‌ها در ارتفاع ۲۵۰ نانومتر تجمع داشته‌اند اما در محلول شامل ۸۰۰ ppm بازدارنده بیشترین تراکم (حدود ۰/۹٪) در ارتفاع ۲۸۰ نانومتر وجود داشته است.

۳-۶- نتایج بررسی ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها

نتایج حاصل از تصویربرداری سطحی نمونه‌های حاوی بازدارنده و بدون بازدارنده توسط میکروسکوپ‌های اتمی و الکترونی در شکل ۷ ارائه شده است. مشخص است که در سطح نمونه بدون بازدارنده، خوردگی به شدت سطحی زیر ایجاد نموده است. در حالی که با افزودن غلظت بازدارنده در محلول اسید هیدروکلریک ۱ مولار، خوردگی کاهش یافته و سطح فلز در برابر خوردگی محافظت شده است. به منظور بررسی ریخت‌شناسی سطح، تصاویر آزمون AFM در شکل ۸ نمایش داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزودن ۸۰۰ ppm عصاره پودر دارچین به محلول خورنده سطح فولاد نسبت به نمونه بدون بازدارنده دارای زبری کمتری می‌باشد (میانگین زبری



شکل ۷: تصاویر SEM برای غلظت‌های (الف) ۰ ppm (نمونه بدون بازدارنده)، (ب) ۲۰۰ ppm (ج) ۴۰۰ ppm (د) ۶۰۰ ppm (ه) ۸۰۰ ppm عصاره پودر دارچین پس از ۳ ساعت غوطه‌وری نمونه فولاد در محلول اسید هیدروکلریک ۱ مولار.

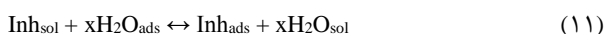


شکل ۸: تصاویر AFM برای (الف) نمونه بدون بازدارنده و (ب) ۸۰۰ ppm عصاره پودر دارچین پس از ۳ ساعت غوطه‌وری نمونه فولاد در محلول اسید هیدروکلریک ۱ مولار.

است. اگر مقدار عددی این تفاضل منفی باشد، یون‌های با بار مثبت و در صورت مثبت بودن یون‌های با بار منفی جذب می‌شوند [۴۳]. با توجه به نتایج آزمون‌های پیشین پتانسیل سطح فولاد در محلول اسید هیدروکلریک، مقداری منفی است [۴۴]. پس از جذب یون‌های کلر موجود در محلول خورنده مولکول‌های پروتونه شده بازدارنده با استفاده از نیروهای الکترواستاتیک با یون‌های کلر موجود در سطح فلز می‌توانند جذب شوند (جذب فیزیکی) [۴۵]. مولکول‌های خنثی بازدارنده نیز با اشتراک‌گذاری جفت الکترون‌های آزاد موجود در اتم‌هایی نظیر اکسیژن و نیتروژن با اوربیتال‌های خالی اتم‌های آهن سطح فلز با سازوکار شیمیایی جذب سطح فلز می‌شوند [۳۳].

۸-۳- ایزوترم جذب

مولکول‌های بازدارنده و آب برای واکنش با مکان‌های فعال سطح فلز با یکدیگر رقابت می‌کنند. رابطه ۱۱ فرآیند جابجایی مولکول‌های آب از طریق مولکول بازدارنده بر روی سطح فولاد را بیان می‌کند [۴۶].



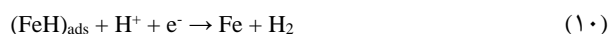
که در آن x نشان‌دهنده تعداد مولکول‌های آب جابجا شده توسط مولکول بازدارنده است. جذب مولکول‌های بازدارنده بر سطح فلز با غلبه بر انرژی متقابل بین مولکول‌های بازدارنده و یون‌های سطح فولاد رخ می‌دهد. پدیده جذب مولکول‌های عصاره پودر دارچین بر سطح فلز را می‌توان با استفاده از ایزوترم‌های جمله لانگمویر^۱، فراندلیچ^۲، فرامکین^۳ و تمکین^۳ بررسی کرد. رابطه‌های ۱۲ تا ۱۵ توضیح این ایزوترم‌ها می‌باشد [۴۷].

۷-۳- سازوکار بازدارندگی عصاره پودر دارچین

خوردگی یک پدیده الکتروشیمیایی است که نیاز به تشکیل چهار عنصر دارد: آند، کاتد، اتصال الکتریکی بین آند و کاتد و الکترولیت خورنده. در محیط اسیدی (اسید هیدروکلریک ۱ مولار) واکنش‌های آندی به ترتیب مطابق رابطه‌های ۴ تا ۷ صورت می‌گیرد [۲۹].



هم‌چنین واکنش‌های کاتدی نیز به ترتیب از طریق رابطه‌های ۸ تا ۱۰ روی سطح فلز انجام می‌پذیرند [۴۰].



معمولاً جذب مولکول‌های بازدارنده به دو صورت فیزیکی و شیمیایی روی سطح فولاد انجام می‌شود [۴۱]. در حالت کلی، با انتقال بار الکتریکی جذب فیزیکی مولکول‌های بازدارنده اتفاق می‌افتد و با به اشتراک گذاشتن بار میان مولکول‌های بازدارنده و سطح فلز جذب شیمیایی صورت می‌گیرد [۴۲]. جهت انتقال بار از سطح فولاد، اختلاف میان پتانسیل خوردگی و پتانسیل بار نمونه فولادی مورد نیاز

1- Langmuir

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (۱۶)$$

که R و T به ترتیب نشان‌دهنده ثابت جهانی گازها و دمای مطلق است. مقادیر عددی ΔG_{ads}° و K_{ads} برای غلظت‌های مختلف در جدول ۳ خلاصه شده‌اند. به‌طور کلی، مقادیر منفی تر ΔG_{ads}° بیانگر تعامل خودبخودی بین مولکول‌های بازدارنده و سطح فولاد است [۸]. فرآیند جذب مولکول‌های بازدارنده با دو سازوکار فیزیکی و شیمیایی رخ می‌دهد که انرژی جذب در نوع فیزیکی بیشتر از -۲۰ کیلوژول بر مول و در نوع شیمیایی کمتر از -۴۰ کیلوژول بر مول است. مطابق جدول ۳، تغییرات ΔG_{ads}° در محدوده -۳۳ الی -۳۵ کیلوژول بر مول بیانگر جذب فیزیکی و شیمیایی مولکول‌های بازدارنده عصاره پودر دارچین بر روی سطح است [۶].

- 1- Freundlich
- 2- Frumkin
- 3- Temkin

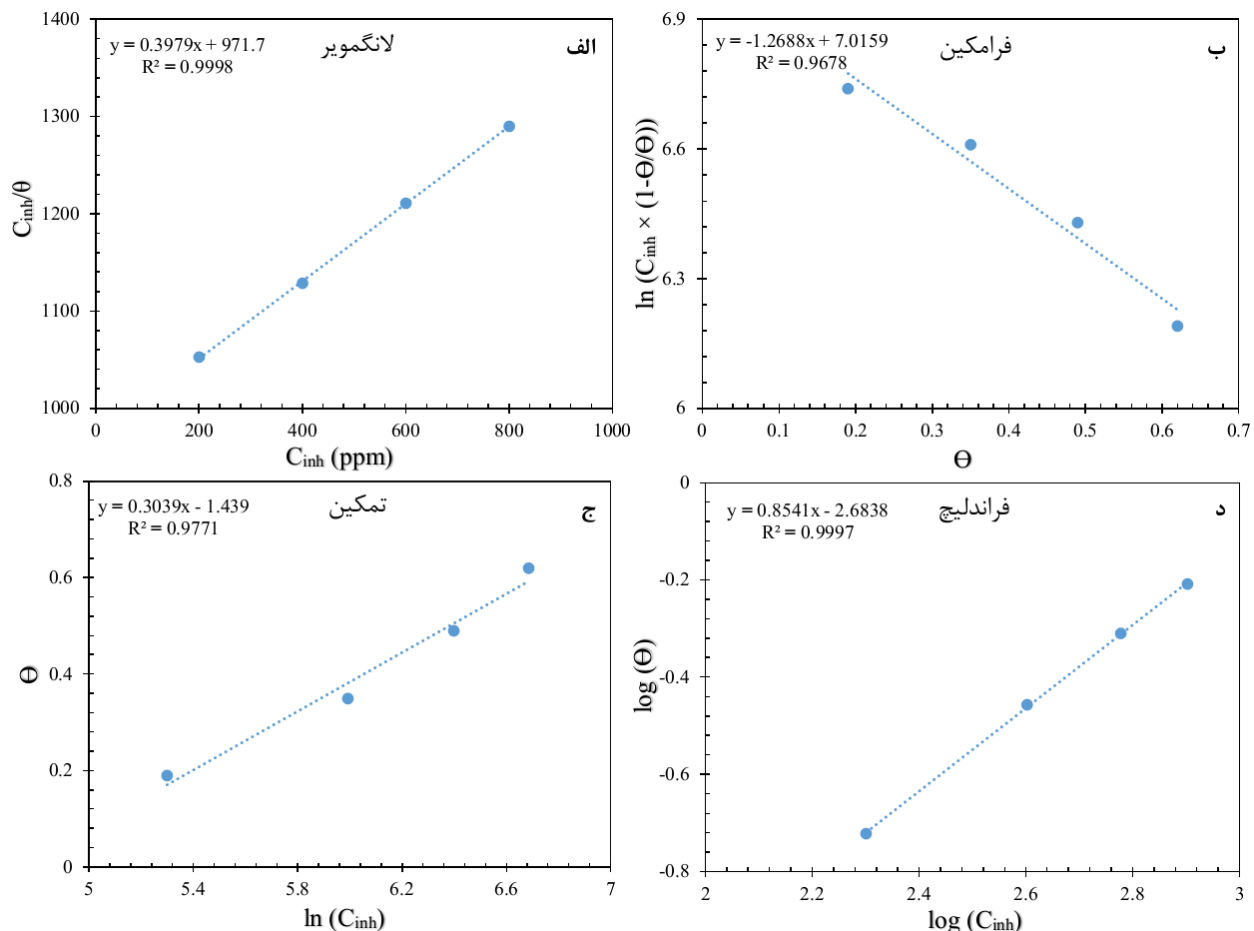
$$\text{Langmuir: } \frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (۱۲)$$

$$\text{Frumkin: } \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2\alpha\theta) = b \times C_{inh} \quad (۱۳)$$

$$\text{Temkin: } \exp(-2\alpha\theta) = b \times C_{inh} \quad (۱۴)$$

$$\text{Freundlich: } \log(\theta) = \log(K_{ads}) + n \log(C_{inh}) \quad (۱۵)$$

که θ مقدار پوشش سطح، C_{inh} غلظت بازدارنده و K_{ads} ثابت واکنش مولکولی است. با توجه به شکل ۹، ایزوترم لانگمویر کمترین خط را با داده‌های تجربی با ضریب رگرسیون (۰/۹۶) نشان داده است. پیروی از ایزوترم لانگمویر برای جذب مولکول‌های عصاره پودر دارچین بر روی بستر فولادی بیانگر این نکته است که تعداد مولکول‌های جذب شده به اندازه مکان‌های جذبی می‌باشد. به کمک رابطه ۱۶ می‌توان انرژی آزاد گیبس و ثابت تعادلی جذب را به هم ارتباط داد [۲۷].



شکل ۹: ایزوترم جذب (الف) لانگمویر، (ب) فرامکین، (ج) تمکین و (د) فراندلیچ برای عصاره پودر دارچین روی سطح فلز فولاد در محلول اسید هیدروکلریک ۱ مولار.

جدول ۳: مقادیر ثابت تعادل جذب و انرژی آزاد گیبس در غلظت‌های مختلف بازدارنده عصاره پودر دارچین در محلول اسید هیدروکلریک ۱ مولار.

$\Delta G_{ads}^{\circ} (kJ.mol^{-1})$	$K_{ads} (M^{-1})$	غلظت (ppm)
-۳۳,۱۶	۱۱۷۲۸	۲۰۰
-۳۳,۵۰	۱۳۴۶۱	۴۰۰
-۳۳,۹۳	۱۶۰۱۳	۶۰۰
-۳۴,۵۳	۲۰۳۹۴	۸۰۰

دارچین به‌عنوان یک بازدارنده سبز قدرتمند، در دسترس، کم‌هزینه و زیست‌سازگار معرفی شده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه اثر بازدارندگی خوردگی عصاره پودر دارچین بر سطح فولاد در محلول اسید هیدروکلریک ۱ مولار مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌های EIS و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که مولکول‌های بازدارنده به کمک واکنش‌های کاندی و آندی قادر به کنترل خوردگی هستند و پس از ۲,۵ ساعت غوطه‌وری فلز در محلول اسید هیدروکلریک ۱ مولار حاوی ۸۰۰ ppm بازدارنده سبز بازده ۸۸٪ به دست آمد. هم‌چنین آزمون‌های SEM و AFM نشان دادند که با افزودن غلظت بازدارنده به محلول خورنده، خوردگی فولاد به میزان قابل‌توجهی کنترل شده است. نتایج حاصل از آزمون‌های FT-IR و UV-Vis بیانگر حضور مولکول‌های دارای گروه‌های عاملی فعال در عصاره پودر دارچین می‌باشد که در بازدارندگی از خوردگی فولاد مؤثر هستند. هم‌چنین مشاهده گردید که مولکول‌های عصاره پودر دارچین با پیروی از ایزوترم لانگمویر به صورت فیزیکی و شیمیایی بر روی سطح فلز جذب شده‌اند.

تشکر و قدردانی

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

۳-۹- مطالعات اقتصادی

اگرچه برخی از بازدارنده‌ها مانند کرومات‌ها به صورت قابل‌توجهی قادر به کنترل خوردگی می‌باشند ولی تحقیقات اخیر ثابت کرده است که این‌گونه بازدارنده‌ها کاملاً سمی بوده و اثرات نامطلوبی بر محیط‌زیست و بدن انسان برجای می‌گذارند. به همین دلیل امروزه بازدارنده‌های سبز جایگزین بازدارنده‌های کروماتی شده‌اند. بازدارنده‌های سبز به‌طور کامل زیست‌سازگار بوده و اثرات نامطلوبی بر محیط‌زیست بر جای نمی‌گذارند. همان‌طور که در مقالات قبلی بیان شده برگ و پوسته گیاهان، دانه و ریشه میوه‌ها منابعی تجدیدپذیر و مناسب برای بازدارنده‌های سبز می‌باشند [۴-۲]. لازم به ذکر است که بیشتر بازدارنده‌های سبز، هزینه‌های بالاتری نسبت به گونه‌های آلی دارند. هم‌چنین این‌گونه از بازدارنده‌ها منابعی غنی از گروه‌های فعال هستند که می‌تواند بازده بازدارندگی بالا را فراهم کنند. علاوه بر این، بیشتر مهارکننده‌های سبز در حلال‌های غیرآبی (مانند متانل، اتانل و هگزان) استخراج می‌شوند که همین امر فرآیند استخراج را گران‌تر و غیرکاربردی می‌کند. از سوی دیگر، این حلال‌ها (متانل، اتانل و هگزان) تأثیرات زیست‌محیطی نامطلوبی بر محیط اطراف می‌گذارند. یکی دیگر از مسائل مهمی در انتخاب یک بازدارنده مناسب در دسترس بودن است. تحقیقات نشان می‌دهد که برخی از مهارکننده‌های سبز توانایی بالایی در کنترل خوردگی فولاد دارند، اما به‌طور کامل در دسترس نیستند، که همین امر این‌گونه از بازدارنده‌ها را بی‌فایده و منسوخ ساخته است. با این حال در مطالعه حاضر عصاره

۵- مراجع

1. A. Abbas, É. Fazakas, T. Török, Corrosion studies of steel rebar samples in neutral sodium chloride solution also in the presence of a bio-based (green) inhibitor. *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 7(2018), 38-47.
2. S. About, M. Chellouli, M. Zouarhi, B. Benzidia, H. Hammouch, D. Chebabe, A. Dermaj, H. Erramli, N. Bettach, N. Hajjaji, New formulation based on ceratonia siliqua L seed oil, as a green corrosion inhibitor of iron in acidic medium. *Anal. Bioanal. Chem.* 10(2018), 789-804.
3. F. E. Abeng, V. D. Idim, Green corrosion inhibitor for mild steel in 2 M HCl solution: Flavonoid extract of frigeron floribundus. *World Sci. News.* 98(2018), 89-99.
4. L. Afia, R. Salghi, A. Zarrouk, H. Zarrok, E. H. Bazzi, B. Hammouti, M. Zougagh, Comparative study of corrosion inhibition on mild steel in HCl medium by three green compounds: Argania spinosa press cake, kernels and hulls extracts. *Trans. Indian. Inst. Met.* 66(2013), 43-49.
5. K. M. Al-Ahmary, R. A. Mekheimer, M. S. Al-Enezi, N. M. Hamada, M. M. Habeeb, Synthesis, spectrophotometric characterization and DFT computational study of a novel quinoline derivative, 2-amino-4-(2, 4, 6-trinitrophenylamino)-quinoline-3-carbonitrile. *J. Mol. Liq.* 249(2018), 501-510.
6. M. T. Alhaffar, S. A. Umoren, I. B. Obot, S. A. Ali, Isoxazolidine derivatives as corrosion inhibitors for low carbon steel in HCl solution: experimental, theoretical and effect of KI studies. *RSC Adv.* 8(2018), 1764-1777.

7. E. Alibakhshi, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, M. Motamedi, Glycyrrhiza glabra leaves extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution: Experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study. *J. Mol. Liq.* 255(2018), 185-198.
8. M. Banu, R. Joany, S. Rajendran, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in acid medium by aqueous extract of pedalium murex L. leaves. *Der. Pharma. Chemica.* 10(2108), 21-28.
9. K. Kalaiselvi, I.-M. Chung, S.-H. Kim, M. Prabakaran, Corrosion resistance of mild steel in sulphuric acid solution by coreopsis tinctoria extract: electrochemical and surface studies. *Anti. Corros. Method. M.* 65(2018), 408-416.
10. 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. *J. Mat. Environ. Sci.* 9(2018), 928-938.
11. J. Stephen, A. Adebayo, Inhibition of corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution using akee apple seed extract. *J. Fail. Analys. Prevent.* 18(2018), 350-355.
12. D. K. Verma, F. Khan, I. Bahadur, M. Salman, M. A. Quraishi, C. Verma, E. E. Ebenso, Inhibition performance of glycine max, cuscuta reflexa and spirogyra extracts for mild steel dissolution in acidic medium: Density functional theory and experimental studies. *Resul. Phy.* 10(2018), 665-674.
13. T. J. Zachariah, N. K. Leela, 11 - Volatiles from herbs and spices, in: K.V. Peter (Ed.) Handbook of herbs and spices. Woodhead Publishing, 2006, 177-218.
14. 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. *J. Mat. Environ. Sci.* 9(2018), 1058-1074.
15. 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. *Nut. J.* 10(2011), 54-65.
16. S. Zehra, M. Mobin, J. Aslam, M. Parveen, Assessment of glycine derivative N-benzylidene-2 ((2-oxo-2-(10H-phenothiazine-10yl) ethyl) amino) acetohydrazide as inhibitor for mild steel corrosion in 1 M HCl solution: electrochemical and theoretical approach. *J. Adhes. Sci. Technol.* 32(2018), 317-342.
17. K. Zhang, W. Yang, X. Yin, Y. Chen, Y. Liu, J. Le, B. Xu, Amino acids modified konjac glucomannan as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution. *Carbohydr. Polym.* 181(2018), 191-199.
18. M. Tezeghdenti, N. Etteyeb, L. Dhouibi, O. Kanoun, Sustainable use of natural resources as alternative for the hazardous corrosion inhibitor of mild steel/dilute sulfuric acid interface: Weight Loss, EIS, AFM and FTIR studies. *Arch. Metall. Mater.* 63(2018), 697-707.
19. S. A. Haladu, S. A. Umoren, S. A. Ali, M. M. Solomon, A.-R. I. Mohammed, Synthesis, characterization and electrochemical evaluation of anticorrosion property of a tetrapolymer for carbon steel in strong acid media. *Chin. J. Chem. Eng.* 10(2018), 31-45.
20. K. Kalaiselvi, I. M. Chung, S. H. Kim, M. Prabakaran, Corrosion resistance of mild steel in sulphuric acid solution by coreopsis tinctoria extract: electrochemical and surface studies. *Anti-Corros. Method. M.* 65(2018), 408-416.
21. S. Chen, D. Zhang, Study of corrosion behavior of copper in 3.5 wt.% NaCl solution containing extracellular polymeric substances of an aerotolerant sulphate-reducing bacteria. *Corros. Sci.* 136(2018), 275-284.
22. M. A. Chidiebere, E. E. Oguzie, L. Liu, Y. Li, F. Wang, Corrosion inhibition of Q235 mild steel in 0.5 M H₂SO₄ solution by phytic acid and synergistic iodide additives. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53(2014), 7670-7679.
23. J. Cui, Y. Yang, X. Li, W. Yuan, Y. Pei, Toward a slow-release borate inhibitor to control mild steel corrosion in simulated recirculating water. *ACS Appl. Mater. Inter.* 10(2018), 4183-4197.
24. D. Debnath, A. K. Gupta, Optimizing the fabrication of nano-plasmonic silver-nitrogen co-doped zinc oxide (AgxZn (1-x) NyO (1-y)) mediated by ammonia template: Insight into its enhanced physiochemical and photocatalytic behavior. *J. Mol. Liq.* 249(2018), 334-345.
25. J. Ding, B. Tang, M. Li, X. Feng, F. Fu, L. Bin, S. Huang, W. Su, D. Li, L. Zheng, Difference in the characteristics of the rust layers on carbon steel and their corrosion behavior in an acidic medium: Limiting factors for cleaner pickling. *J. Clean. Prod.* 142(2017), 2166-2176.
26. P. Dohare, D. Chauhan, A. Sorour, M. Quraishi, DFT and experimental studies on the inhibition potentials of expired Tramadol drug on mild steel corrosion in hydrochloric acid. *Mater. Discov.* 9(2017), 30-41.
27. A. Döner, R. Solmaz, M. Özcan, G. Kardaş, Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution. *Corros. Sci.* 53(2011), 2902-2913.
28. M. El-Deeb, N. Abdel-Shafi, A. Shamroukh, Electrochemical, DFT and mont carlo simulations studies to evaluate the inhibition effect of novel pyridazine derivatives on iron pitting corrosion in 3.5% NaCl. *Int. J. Electrochem. Sci.* 13(2018), 5352-5369.
29. A. El-Etre, A. Ali, A novel green inhibitor for C-steel corrosion in 2.0 mol L⁻¹ hydrochloric acid solution. *Chinese J. Chem. Eng.* 25(2017), 373-380.
30. F. El-Hajjaji, M. Belghiti, B. Hammouti, S. Jodeh, O. Hamed, H. Lgaz, R. Salghi, Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-mercaptobenzimidazole (surfactant) on a carbon steel surface in an acidic medium: Experimental and monte carlo simulations. *Port. Electrochim. Acta.* 36(2018), 197-212.
31. 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. *Mater.* 9(2016), 868-882.
32. H. Ezuber, A. Alshater, S. Nisar, A. Gonsalvez, S. Aslam, Effect of surface finish on the pitting corrosion behavior of sensitized aisi 304 austenitic stainless steel alloys in 3.5% NaCl solutions. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 54(2018), 73-80.
33. A. A. Farag, A. S. Ismail, M. Migahed, Environmental-friendly shrimp waste protein corrosion inhibitor for carbon steel in 1 M HCl solution. *Egypt. J. Pet.* 27(2018), 1187-1194.
34. R. Farahmand, B. Sohrabi, A. Ghaffarinejad, M. R. Z. Meymian, Synergistic effect of molybdenum coating and SDS surfactant on corrosion inhibition of mild steel in presence of 3.5% NaCl. *Corros. Sci.* 136(2018), 393-401.
35. A. Fawzy, M. Abdallah, I. A. Zaafarany, S. A. Ahmed, I. I. Althagafi, Thermodynamic, kinetic and mechanistic approach to the corrosion inhibition of carbon steel by new synthesized amino acids-based surfactants as green inhibitors in neutral and alkaline aqueous media. *J. Mol. Liq.* 265(2018), 276-291.
36. L. Feng, S. Zhang, Y. Qiang, S. Xu, B. Tan, S. Chen, The synergistic corrosion inhibition study of different chain lengths ionic liquids as green inhibitors for X70 steel in acidic medium. *Mater. Chem. Phys.* 215(2018), 229-241.
37. A. Fouda, G. El-Awady, W. El Behairy, Prosopis juliflora plant

- extract as potential corrosion inhibitor for low-carbon steel in 1 M HCl solution. *J. Bio-and Tribo-Corros.* 4(2018), 1-12.
38. H. Gerengi, M. M. Solomon, M. Kurtay, G. Bereket, K. Goksen, M. Yıldız, E. Kaya, Electrochemical and morphological assessments of inhibition level of 8-hydroxylquinoline for AA2024-T4 alloy in 3.5% NaCl solution. *J. Adhes. Sci. Technol.* 32(2018), 207-223.
 39. A. Ghames, T. Douadi, S. Issaadi, L. Sibous, K. I. Alaoui, M. Taleb, S. Chafaa, Theoretical and experimental studies of adsorption characteristics of newly synthesized schiff bases and their evaluation as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl. *Int. J. Electrochem. Sci.* 12(2017), 4867-4897.
 40. P. B. Matad, P. B. Mokshanatha, N. Hebbar, V. T. Venkatesha, H. C. Tandon, Ketosulfone drug as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53(2014), 8436-8444.
 41. X. Zheng, S. Zhang, M. Gong, W. Li, Experimental and theoretical study on the corrosion inhibition of mild steel by 1-octyl-3-methylimidazolium L-prolinate in sulfuric acid solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53(2014), 16349-16358.
 42. Z. Tao, S. Zhang, W. Li, B. Hou, Adsorption and corrosion inhibition behavior of mild steel by one derivative of benzoic-triazole in acidic solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49(2010), 2593-2599.
 43. A. K. Singh, Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by 3-(4-((Z)-indolin-3-ylideneamino) phenylimino) indolin-2-one. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51(2012), 3215-3223.
 44. P. M. Krishnegowda, V. T. Venkatesha, P. K. M. Krishnegowda, S. B. Shivayogiraju, Acalypha torta leaf extract as green corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52(2013), 722-728.
 45. D. Gopi, E.-S. M. Sherif, V. Manivannan, D. Rajeswari, M. Surendiran, L. Kavitha, Corrosion and corrosion inhibition of mild steel in groundwater at different temperatures by newly synthesized benzotriazole and phosphono derivatives. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53(2014), 4286-4294.
 46. M. Benghalia, C. Fares, A. Khadraoui, M. H. Meliani, I. Obot, A. Sorrou, M. Dmytrakh, Z. Azari, Performance evaluation of a natural and synthetic compound as corrosion inhibitors of API 5L X52 steel in hydrochloric acid media. *Mor. J. Chem.* 6(2018), 51-61.
 47. R. Idouhli, A. N'Ait Ousidi, Y. Koumya, A. Abouelfida, A. Benyaich, A. Auhmani, M. Y. Ait Itto, Electrochemical studies of monoterpenic thiosemicarbazones as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl. *Int. J. Corros.* 2018(2018), 1-14.