

Research Paper

Evaluation of corrosion inhibition effect of hybrid organic Ziziphus spina-christi leaf extract and zinc sulfate corrosion inhibitor on mild steel in saline solutions

Zahra shahryari¹, Khalil Gheisari^{2*},

1. Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

2. Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

Received: 12/10/2022

Revised: 06/01/2023

Accepted: 06/01/2023

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2023.31100.1978](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.31100.1978)

Keywords:

Ziziphus spina-christi leaf, hybrid ZSC/ZnSO₄ pigment, corrosion inhibitive, EIS

Abstract

Introduction: This study's objectives were to investigate the inhibitory and adsorption qualities of aqueous extracts of *Ziziphus spina-christi* (ZSC) leaves and ZnSO₄ and to create a new generation of corrosion-inhibiting pigments based on zinc sulfate-ZSC leaf extract (ZSC/ZnSO₄) for the corrosion of mild steel in 3.5 weight percent NaCl solution.

Methods: In this study, the ZSC extract was introduced to a ZnSO₄ suspension and swirled using a magnetic stirrer for 48 hours at 25 °C until the functional groups of the ZSC and ZnSO₄ interacted and a hybrid pigment was produced. Scanning electron microscopy (SEM) and thermal gravimetric analysis (TGA) techniques were used to analyze the morphology and chemistry of the produced pigments. Then, using polarization tests, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and FE-SEM/EDS analyses, the inhibitory impact of pigments in preventing corrosion of carbon steel in 3.5 weight percent NaCl solutions was assessed.

Findings: Results showed that the lone pair electrons of heteroatoms present in the structure of the chemical compounds of ZSC extract were successfully shared with vacant orbitals of Zn²⁺ cations to create the hybrid ZSC/ZnSO₄ pigment. Results from electrochemical experiments indicated that the ZSC/ZnSO₄ hybrid pigment could significantly slow down the corrosion of the steel sample. Both the anodic and cathodic processes were noticeably repressed and inhibited in the presence of ZSC/ZnSO₄ extract due to the synergistic impact between ZSC and Zn²⁺ cations.

Citation: Zahra shahryari, Khali Gheisari, Evaluation of corrosion inhibition effect of hybrid organic Ziziphus spina-christi leaf extract and zinc sulfate corrosion inhibitor on mild steel in saline solutions, Quarterly Journal of New Materials. 2022; 13 (47): 53-70.

***Corresponding author:** Khali Gheisari

Address: Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

Tell: +989167298767

Email: khgheisari@scu.ac.ir

Extended Abstract

Introduction

The oil and gas sectors have adequately addressed the major environmental issue of metal corrosion. The employment of inhibitors is one of the finest ways to prevent corrosion of metals despite the fact that there are many other choices for controlling corrosion. Green corrosion inhibitors are biodegradable and free of hazardous chemicals and heavy metals. Being environmentally friendly, ecologically acceptable, and most significantly, inexpensive, these chemicals have become one of the most alluring research areas in recent years. The vast majority of the green inhibitors have functional groups with heteroatoms like O, N, P, and S. The majority of these inhibitors are ineffective in neutral solutions and only work well in acidic media. Utilizing these green compounds in conjunction with inorganic compounds is a successful method for improving the inhibitory role of these compounds in neutral solutions. With metal ions like Fe^{2+} , which have unoccupied 3d orbitals, these electron-rich groups can donate the single pair of electrons. It has been demonstrated in our prior experiments that a combination of zinc cations and plant leaf extract offers mild steel in chloride solutions a high level of corrosion inhibition efficiency.

The current work aims to investigate the inhibitive and adsorption capabilities of a hybrid organic zinc cation corrosion inhibitor and Ziziphus spina-christi leaf extract for the corrosion of mild steel in aqueous chloride solutions.

Findings and Discussion

Results reveal that following chelation with ZnSO_4 , the color of ZSC powder changed from gray to light brownish. The ZSC sample

has large, rough-edged particles, and the particles in the ZSC/ ZnSO_4 sample appear to be finer and have an irregular form, according to SEM data. TGA graphs demonstrate that following heating to 500°C , the ZSC/ ZnSO_4 sample lost less mass than the ZSC sample.

These findings support ZSC/ ZnSO_4 hybrid complex's superior thermal stability over ZSC samples. EIS and polarization studies showed that organic, inorganic, and hybrid inhibitors reduced corrosion current densities and improved metal corrosion resistance. According to EIS data, the ZSC/ ZnSO_4 sample exhibited greater corrosion resistance ($4723.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$) than the other samples after 48 h of submersion in the saline solution.

Conclusion

In this study, an organic/inorganic hybrid inhibitor was created through a reaction between ZSC, an organic green inhibitor, and zinc sulfate, an inorganic component. It was then described using several methods. The TGA/DTG test findings revealed that the ZSC/ ZnSO_4 hybrid inhibitor composition had higher thermal stability and experienced less weight loss as a result of the connection and interaction between ZnSO_4 and ZSC. Additionally, the results of the EIS and polarization electrochemical tests revealed that the creation of protective complexes as an outcome of etching and the reaction between ZnSO_4 and ZSC increased corrosion resistance and decreased corrosion current density of the steel sample in the solution containing ZSC/ ZnSO_4 compared to the solution without the inhibitor by up to $4701 \Omega \cdot \text{cm}^2$ and 1.70 A/cm^2 , respectively, after 48 h of immersion. By using FESEM/EDS analysis, it was confirmed that the ZSC molecule formed a reaction with the iron and zinc cations and precipitated zinc

hydroxide in the anodic and cathodic regions of the steel sample surface.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

Funding

No funding.

Authors' contributions

Conducting experiments: Zahra shahryari, Khalil gheisari; Methodology and data analysis: Zahra shahryari, Khalil gheisari; Initial writing: Zahra shahryari, final writing: Zahra shahryari, Khalil gheisari.

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

بررسی اثر بازدارنده خوردگی هیبریدی آلی برگ درخت کنار و سولفات روی بر فولاد کم کربن در محیط نمکی

زهرا شهریاری^۱، خلیل الله قیصری^{۲*}

۱. دکتری رشته مهندسی مواد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

۲. دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

چکیده

مقدمه: هدف از این مطالعه ارزیابی ویژگی‌های جذبی و خواص بازدارندگی عصاره برگ درخت کنار (ZSC) و سولفات روی ($ZnSO_4$) و همچنین سنتز یک بازدارنده خوردگی جدید براساس $ZSC/ZnSO_4$ به منظور بازدارنده‌ای جهت افزایش خواص حفاظت از خوردگی فولاد کم کربن در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید می‌باشد.

روش: در این تحقیق، عصاره استخراجی از ZSC به محلول آب در $ZnSO_4$ اضافه شد و توسط همزن مغناطیسی^۲ به مدت زمان ۴۸ ساعت مخلوط شد تا بازدارنده چندتایی تهیه گردد. مورفولوژی و شیمی بازدارنده چندگانه سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) مورد بررسی قرار گرفت. اثر ضد خوردگی و بازدارندگی بازدارنده سنتز شده در کنترل خوردگی فولاد کربنی توسط آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (FE-SEM/EDS) مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج ریزساختاری و آنالیز TGA نشان داد که بازدارنده ترکیبی $ZSC/ZnSO_4$ به طور موفقیت آمیزی با اشتراک گذاشته شدن جفت الکترون‌های آزاد اتم‌های هترو O، N و H^۲ موجود در ساختار ترکیبات آلی ZSC با اوربیتال‌های خالی کاتیون Zn^{2+} تشکیل شده است. نتایج حاصل از آزمون‌های EIS و پلاریزاسیون نشان دادند که نمونه فولادی در محلول حاوی ترکیب هیبریدی $ZSC/ZnSO_4$ دارای مقاومت به خوردگی بالایی بوده است.

نتیجه‌گیری: کاهش نرخ خوردگی فولاد در محلول سدیم کلرید حاوی $ZSC/ZnSO_4$ نشان از اثر هم-افزایی بین ZSC و Zn^{2+} بوده است که سبب کاهش واکنش‌های کاتدی و آندی در سطح فولاد شده و همچنین چنگ‌زدگی و جذب مولکول‌های ZSC با سطح فولاد و کاتیون‌های Zn^{2+} و Fe^{2+} که سبب رسوب فیلم‌های محافظ در مکان‌های آندی و همچنین رسوب هیدروکسید روی در مکان‌های کاتدی خواهد شد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۷/۲۰

تاریخ داوری: ۱۴۰۱/۱۰/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۱۶

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.30495/jnm.2023.31100.1978](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.31100.1978)

واژه‌های کلیدی:

برگ درخت کنار، بازدارنده هیبریدی $ZSC/ZnSO_4$ ، معامتت از خوردگی، EIS.

* نویسنده مسئول: خلیل الله قیصری

نشانی: گروه مهندسی مواد، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

تلفن: ۰۹۱۶۷۳۹۸۷۶۷

پست الکترونیکی: khgheisari@scu.ac.ir

1- Ziziphus spina-christi

2- Stirrer

3- Heteroatom

مقدمه

فولادهای ساده کربنی به دلیل قیمت پایین و ویژگی‌های مکانیکی قابل قبول در بسیاری از کاربردها از جمله سیستم‌های خنک کننده آب، کاربردهای دریایی و صنایع نفت و گاز مورد توجه قرار گرفته‌اند. این نوع فلزات به طور معمول دارای عملکرد ضعیفی در محیط‌های حاوی کلر به دلیل حملات شیمیایی ناشی از آنیون‌های خورنده می‌باشند [۱]. تاکنون روش‌های متعددی به منظور جلوگیری و کنترل خوردگی برای فولادها در محیط‌های گوناگون پیشنهاد شده است. به این منظور مهم‌ترین روش‌ها عبارتند از: حفاظت کاتدی و آندی، استفاده از پوشش‌های آلی و تبدیلی و بازدارنده‌های خوردگی. براساس گزارش محققان پیشین، یکی از روش‌های موثر برای حفاظت فلزات در مقابل محیط‌های تهاجمی خوردگی، افزودن بازدارنده‌های خوردگی به محلول در تماس با سطح مورد نظر جهت جلوگیری از واکنش‌های خوردگی و کاهش سرعت خوردگی آن‌ها می‌باشد [۲-۷].

بازدارنده‌های خوردگی به دو دسته بازدارنده‌های آلی و معدنی تقسیم بندی می‌شوند که هر یک دارای مکانیزم بازدارنده‌گی منحصر بفردی می‌باشد. استفاده از بسیاری مواد بازدارنده، به دلیل وجود ترکیبات مضر و خطرناک در ساختار آن‌ها ممنوع شده است و بجای آن‌ها بازدارنده‌های خوردگی آلی و دوست‌دار طبیعت توسعه یافته‌اند. اکثر بازدارنده‌های آلی دارای گروه‌های عاملی شامل اتم‌هایی با جفت الکترون آزاد مانند O, N, P و S هستند. این گروه‌های دارای جفت الکترون‌های آزاد، می‌توانند الکترون‌های خود را با یون‌های فلزی حاوی اوربیتال‌های خالی به اشتراک بگذارند. رویکردهای مدرن بازدارنده‌های خوردگی مبتنی بر اثر هم‌افزایی بین بازدارنده‌های خوردگی آلی / معدنی است. امروزه استفاده از بازدارنده‌های خوردگی سبز به دلیل مواد زیست تخریب پذیر و نبود ترکیبات خطرناک یا سایر فلزات سنگین در ساختار آن‌ها توجه ویژه‌ای را به خود اختصاص داده‌اند. این بازدارنده‌ها را می‌توان بیشتر از منابع سبز مانند دانه‌ها، برگ‌ها، ساقه و ریشه گیاهان به دست آورد [۸]. براساس پژوهش‌های اخیر عملکرد مطلوب این نوع از بازدارنده‌ها در محیط‌های اسیدی بوده و بازدارندگی قابل قبولی را در محیط‌های قلیایی از خود نشان نمی‌دهند [۹-۱۱]. با توجه به حساسیت فولادهای کربنی در محیط‌های قلیایی حاوی یون‌های تهاجمی کلر، از این رو یکی از راهکارها به منظور افزایش عملکرد این سری از بازدارنده‌ها در محیط‌های طبیعی، استفاده از کاتیون‌های فلزی معدنی در کنار بازدارنده‌های سبز مانند محلول استخراجی از گیاهان می‌باشد. اثر هم‌افزایی استفاده از این دو نوع بازدارنده به صورت توأم، سبب تشکیل ترکیبات نامحلول و یا ترکیب یک لیگاند با یون‌های فلزی می‌گردد [۱۲, ۱۳]. تاکنون تاثیر هم‌افزایی بازدارنده‌های آلی / معدنی در جلوگیری از خوردگی فولادهای کربنی در محیط‌های تهاجمی حاوی یون کلر در بسیاری از پژوهش‌ها نشان داده شده است. طباطبایی مجد و همکارانش [۸] اثر هم‌افزایی محلول استخراجی از دانه‌های اسفند و کاتیون روی را بر عملکرد خوردگی فولاد کربنی در محلول نمکی مورد بررسی قرار دادند. براساس پژوهش آن‌ها ترکیب این دو بازدارنده سبب

بازدارندگی فولاد تا ۹۸/۸ درصد بعد از ۲۶۸ ساعت غوطه‌وری در محلول خورنده گردید. در تحقیقی که توسط لی^۱ و همکارانش صورت پذیرفت استفاده از TiO_2 و چیتوزان سبب بهبود عملکرد خوردگی نمونه آلومینیومی در محیط ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید گشت [۱۴]. در تحقیقی که توسط رمضان زاده و همکارانش انجام شد نقش کاتیون‌های سرییم در افزایش عملکرد حفاظتی گیاه گزنه در محیط نمکی را ناشی از تشکیل یک فیلم محافظ و ضخیم آلی / معدنی روی سطح فولاد حاصل از ترکیبات آلی برگ گیاه گزنه با کاتیون‌های سرییم معرفی کردند [۱۵].

تاکنون عصاره‌های حاصل از گیاهان مختلف به عنوان منبعی جهت بازدارنده سبز شناخته و مورد بررسی قرار گرفته است. گیاه بامبو [۱۶]، حنا [۱۷]، اکالیپتوس [۸]، و فلفل سیاه [۱۸] از جمله این گیاهان می‌باشند. در همه این پژوهش‌ها بر عملکرد بازدارنده‌گی عصاره‌های گیاهی به دلیل حضور ترکیبات آلی مانند فلاونوئیدها، تانن‌ها، اسیدهای آمینه و آلکالوئیدها در اثر پیوند و ایجاد واکنش با کاتیون‌های فلزات واسطه تاکید شده است [۱۹].

در میان همه گیاهان، گیاه سدر عضو خانواده عنایبان است که با نام فارسی کنار شناخته می‌شود. درخت این گیاه به طور گسترده از آفریقا تا هند وجود دارد و بعنوان یکی از مهمترین درختانی است که در مناطق خشک آسیا و آفریقا و همچنین در جنوب ایران به وفور یافت می‌شود. عصاره استخراجی از این گیاه به طور معمول شامل آلکالوئیدها، فلاونوئیدها، کورستین و مشتقات فلورتنین می‌باشد [۲۰, ۲۱].

ترکیبات آلی زیادی تاکنون یافت شده است که دارای گروه‌های حاوی اکسیژن و موقعیت‌هایی جهت جذب کاتیون‌های فلزی می‌باشند. برگ درخت کنار بعنوان یک بازدارنده سبز در محیط‌های اسیدی بعنوان یک بازدارنده خوردگی مورد استفاده محققین زیادی قرار گرفته است. اما استفاده از برگ درخت کنار همراه با یک بازدارنده معدنی در محیط‌های نمکی تاکنون مورد ارزیابی قرار داده نشده است. در این پژوهش اثر هم‌افزایی کاتیون روی و عصاره برگ درخت کنار جمع‌آوری شده از منطقه خوزستان-اهواز ($ZnSO_4/ZnSC$) در محلول حاوی ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید از طریق سنتز ذرات $ZnSC/ZnSO_4$ و با استفاده تکنیک افزودن درجا کاتیون روی به عصاره برگ درخت کنار بدست آمد. بعد از سنتز ذرات $ZnSC/ZnSO_4$ اثر افزودن این ذرات بر عملکرد ضد خوردگی نمونه‌های فولاد کربنی در محلول نمکی بدست آمد. به منظور رسیدن به اهداف این تحقیق، بعد از سنتز ترکیب هیبریدی $ZnSC/ZnSO_4$ ، ابتدا آنالیز SEM و آنالیز TGA/DTG به منظور تایید سنتز ترکیب $ZnSC/ZnSO_4$ بدست آمد. سپس عملکرد بازدارنده‌گی از خوردگی ذرات سنتز شده بر فولاد ساده کربنی در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید با استفاده از آزمون‌های EIS و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک انجام شد. به منظور بررسی و آنالیز سطح نمونه‌های غوطه‌ور در محلول حاوی $ZnSC/ZnSO_4$ آنالیزهای SEM/EDS صورت پذیرفت.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده و آماده‌سازی نمونه‌ها

جهت خارج شدن موادی که حل نشده‌اند، محلول بدست آمده ۳ دفعه هر بار به مدت ۳ دقیقه سانتریفیوژ شد. نهایتاً محلول بالایی بعد از ته‌نشینی رسوبات موجود در آن به عنوان الکترولیت مورد نظر جهت انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت. به منظور مقایسه و تحلیل نتایج در آزمون‌های الکتروشیمیایی، محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید بدون عصاره و محلول هیبریدی بدست آمده به عنوان محلول‌های مرجع مورد استفاده قرار گرفتند.

مشخصه‌یابی و تکنیک‌های مورد استفاده

به منظور مشخصه‌یابی ترکیب هیبریدی $ZnSO_4/ZnO$ شامل ساختار شیمیایی و ویژگی‌های الکتروشیمیایی آن از تکنیک‌های مختلف استفاده شد. به منظور ارزیابی پایداری حرارتی جهت اطمینان از تشکیل ترکیبات هیبریدی آنالیز وزن سنجی گرمایی TGA/DTG انجام شد. مورفولوژی ترکیب هیبریدی $ZnSO_4/ZnO$ توسط FESM مدل Tescan, Mira مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی ترکیب $ZnSO_4/ZnO$ نمونه‌های فولاد کم کربن توسط سمباده‌های ۱۰۰، ۲۵۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۵۰۰ صیقل داده شدند و سپس توسط استون و آب دیونیزه شست و شو و تمیز شدند. بعد از آن نمونه‌های فولادی با اندازه سطح مقطع ۱ سانتی‌متر مربع جهت انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید با و بدون ترکیبات هیبریدی غوطه‌ور شدند. آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک توسط دستگاه Auto Lab, AUT 84091 انجام شدند. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی درون یک سل سه الکترودی شامل یک الکترود $Ag/AgCl$ بعنوان الکترود مرجع، یک الکترود پلاتینی به عنوان الکترود شمارنده و نمونه‌های فولادی بعنوان الکترود کار مورد استفاده قرار گرفتند. آزمون EIS به مدت زمان ۱ تا ۴۸ ساعت برای هر نمونه در پتانسیل مدار باز (OCP) و با بکارگیری دامنه ± 10 میلی‌ولت نسبت به OCP در بازه بسامدی 10^{-2} - 10^4 هرتز انجام گردید. بعد از ۴۸ ساعت غوطه‌وری، اندازه‌گیری پلاریزاسیون در محدوده ± 250 میلی‌ولت نسبت به OCP و با نرخ روبش 1 mV/s صورت پذیرفت. اطلاعات بدست آمده از آزمون EIS و پلاریزاسیون بترتیب توسط نرم افزار ZView 3.1c و Nova 1.10 مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند. برای بررسی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی رسوبات تشکیل شده بر سطح نمونه‌های غوطه‌ور در محلول‌های حاوی ترکیب هیبریدی و بدون آن، آنالیز SEM/EDS بعد از پایان زمان غوطه‌وری ۴۸ ساعت انجام شد.

نتایج

مشخصه‌یابی ترکیبات هیبریدی $ZnSO_4/ZnO$

مورفولوژی ترکیب هیبریدی $ZnSO_4/ZnO$ سنتز شده و عصاره استخراجی از گیاه کنار (ZSC) توسط آنالیز SEM مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از ارزیابی چشمی عصاره‌های استخراج شده بعد از فرآیند خشک شدن نشان داد که پودر عصاره ZSC به رنگ قهوه‌ای و عصاره حاصل از $ZnSO_4/ZnO$ به رنگ سیاه می‌باشد. این تغییر

برگ‌های درخت کنار (ZSC) از بخش‌های جنوب غربی خوزستان- اهواز، جمع‌آوری شدند. سولفات‌روی ($ZnSO_4$) بعنوان بازدارنده معدنی و سدیم کلرید (NaCl) از Merk Co. خریداری شد. از نمونه‌های فولاد کم‌کربن st37 به عنوان نمونه‌های کار استفاده گردید. برگ‌های درخت کنار بعد از شست و شو جهت تمیز شدن، ابتدا در هوای آزاد بدون هیچ‌گونه گرما و یا حرارت به مدت ۳ روز خشک شدند؛ سپس خرد شده و به صورت پودر درآمدند. جهت آماده‌سازی پودر آلی از گیاه مورد نظر و تهیه عصاره ZSC، ۲۵ گرم از پودر ZSC بدست آمده با ۵۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه مخلوط شده و بمدت ۳ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. بعد از گذشت مدت زمان ذکر شده محلول بدست آمده چندین مرتبه توسط کاغذ صافی فیلتر شده تا محلول یکنواخت زرد رنگی بدست آید. در مرحله بعد، محلول استخراجی بدست آمده درون ظرف‌های شیشه‌ای ریخته شده و جهت خشک شدن و حذف آب موجود از آن بمدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. در مرحله آخر پودر خشک بدست آمده بعنوان عصاره ZSC ذخیره می‌شود. براساس پژوهش‌های پیشین عصاره بدست آمده از ZSC شامل ترکیباتی مانند فلاونوئیدها، آلکالوئیدها، استیرول و اورنیک اسید و کورستین در ساختار خود می‌باشد [۲۲، ۲۳]. شکل ۱ آماده‌سازی نمونه‌ها را در هر مرحله نشان داده است.

سنتز ترکیبات هیبریدی $ZnSO_4/ZnO$

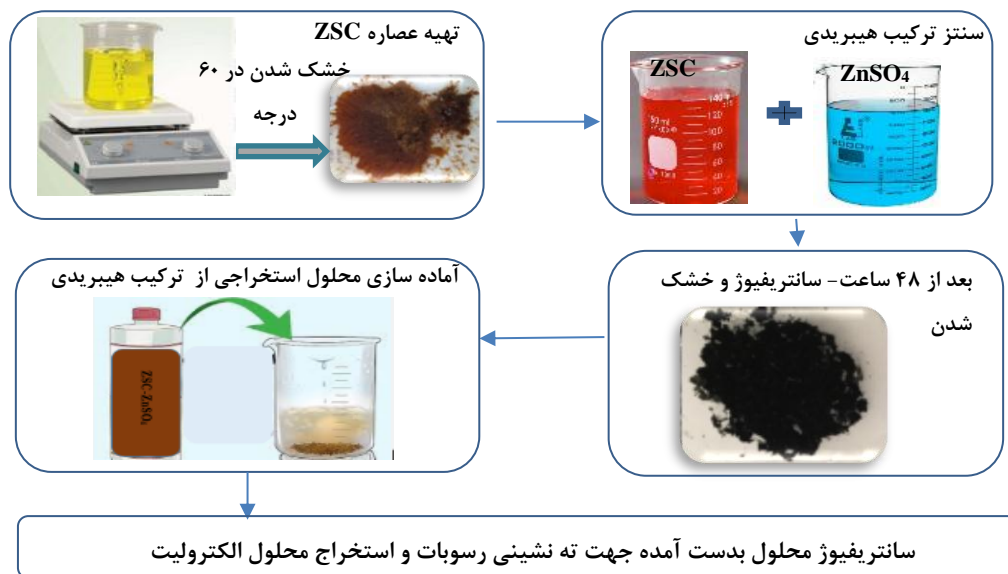
بمنظور بدست آوردن ترکیبات هیبریدی آلی - معدنی $ZnSO_4/ZnO$ ، ابتدا ۱ گرم از عصاره استخراجی ZSC و سولفات روی هر کدام به صورت مجزا به ۸۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه شده و تا حل شدن کامل مخلوط می‌شوند. بعد از حل شدن کامل، هر دو محلول قبل، درون بشری ریخته شده و به مدت زمان ۴۸ ساعت در دمای اتاق توسط استیرر با یکدیگر مخلوط می‌گردند. در این مرحله گروه‌های عاملی ZSC و سولفات روی با یکدیگر واکنش داده و بازدارنده هیبریدی $ZnSO_4/ZnO$ بدست می‌آید. بعد از ۴۸ ساعت استیرر، محلول بدست آمده جهت شست و شو و خارج شدن موادی که واکنش نداده‌اند به مدت ۳ دقیقه سانتریفیوژ با دور 4000 rpm سانتریفیوژ شده و در آخر به منظور خارج شدن آب و رسیدن به پودر جامد حاصل از رسوبات به دست آمده، به درون آون با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد جهت خشک شدن و رسیدن به پودر منتقل می‌شود.

آماده‌سازی محلول استخراجی از ترکیبات هیبریدی $ZnSO_4/ZnO$

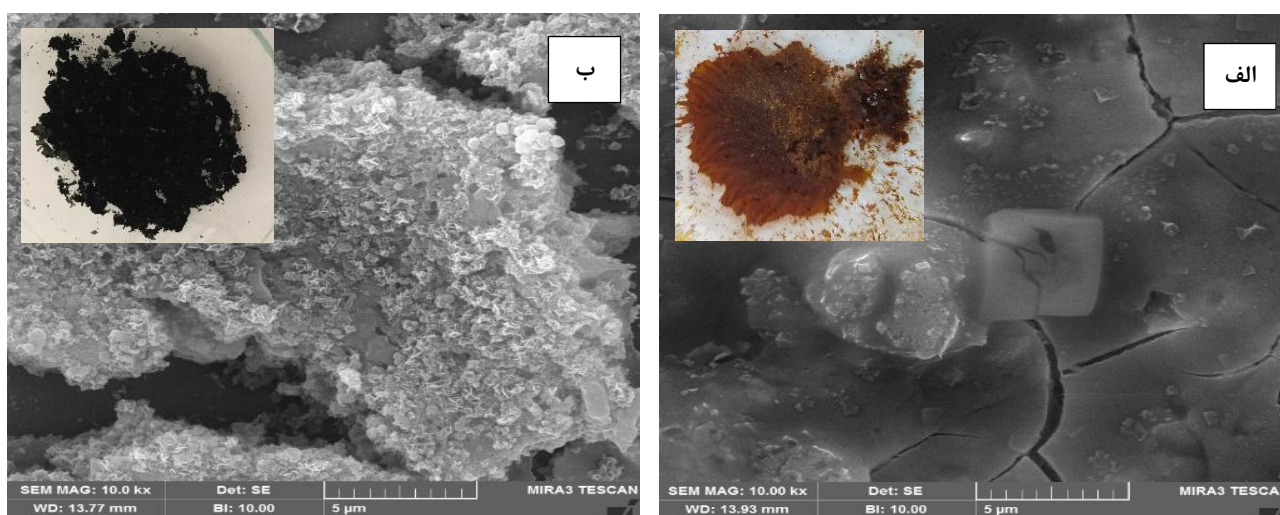
برای بدست آوردن محلول استخراجی از ترکیبات سنتز شده برای بررسی‌های الکتروشیمیایی، ۱ گرم از ترکیبات هیبریدی $ZnSO_4/ZnO$ به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم-کلرید اضافه شد و بمدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق مخلوط گردید. به

جهت ارزیابی پایداری حرارتی نمونه‌های ZSC و $ZnSO_4/ZnSO_4$ آنالیز TGA مورد استفاده قرار گرفت. منحنی‌های TGA و DTG برای هر دو نمونه در شکل ۳ نشان داده شده است. مطابق با منحنی-های TGA، بعد از گرم شدن تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نمونه‌های ZSC و $ZnSO_4/ZnSO_4$ کاهش وزن کلی ۴۳/۳۲٪ و ۱۱/۴۹٪ را نشان می‌دهند. براین اساس می‌توان گفت ترکیب هیبریدی سنتز شده $ZnSO_4/ZnSO_4$ دارای پایداری حرارتی بالاتر نسبت به ZSC است.

رنگ می‌تواند نشان‌دهنده اتصال و چنگ‌زدگی^۱ موفق بین $ZnSO_4$ با عصاره ZSC باشد. همان‌گونه که از شکل ۲-الف مشخص است پودر عصاره ZSC دارای ساختاری ذره‌ای با لبه‌های زیر و پراکنده می‌باشد. این در صورتی است که ساختار $ZnSO_4/ZnSO_4$ دارای ساختار با توده‌هایی سفید، اسفنجی با تراکم زیاد و از این رو دارای مورفولوژی متفاوتی با ساختار ZSC دارد.



شکل ۱- نحوه آماده‌سازی نمونه‌ها در کل فرآیند

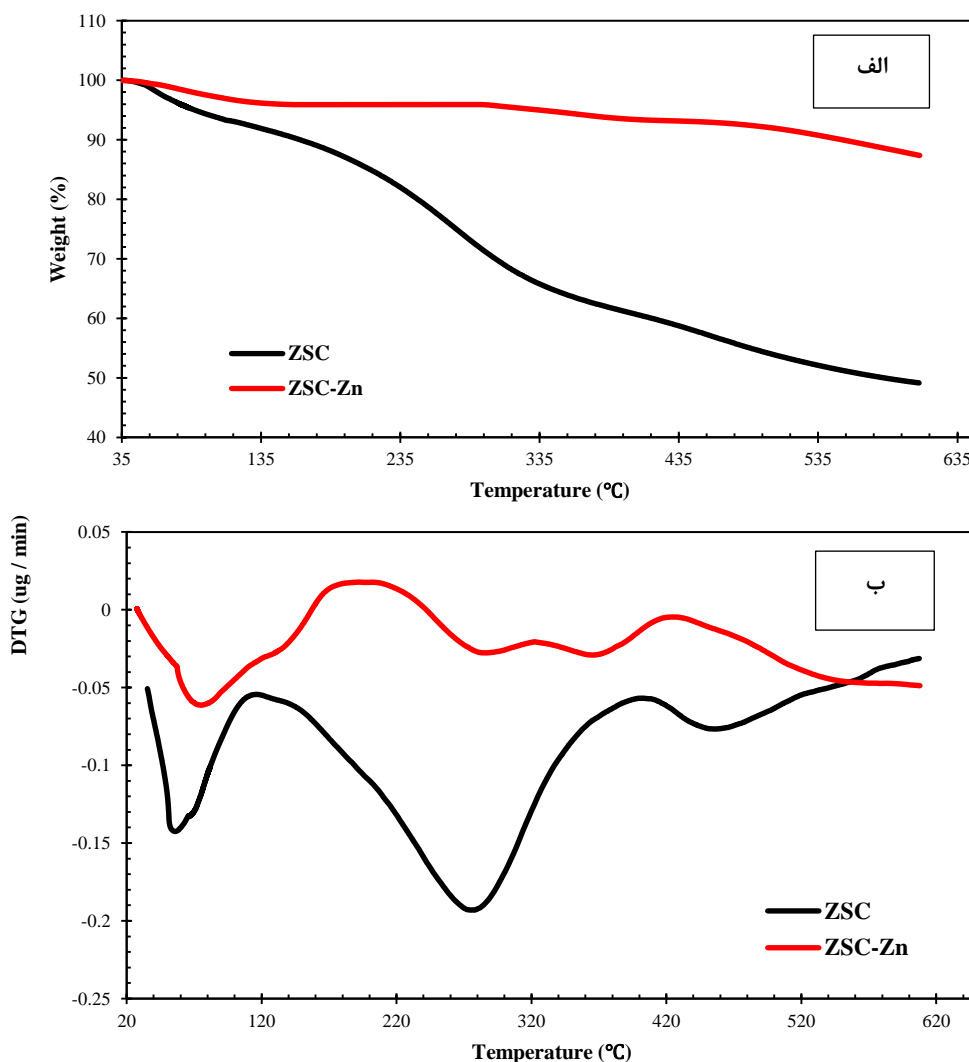


شکل ۲- تصاویر SEM و نوری از الف) پودر عصاره ZSC و ب) پودر $ZnSO_4/ZnSO_4$ سنتز شده

1- chelation

محدوده دمایی کاهش وزن سوم برای این نمونه به دمای ۵۲۵-۴۱۳ درجه سانتی‌گراد برمی‌گردد که کاهش وزن در این محدوده به تخریب و واپاشیدگی باندهای اکسیژنی قوی در حلقه‌های آروماتیک نسبت داده می‌شود [۱۳، ۲۶]. همان‌گونه که اشاره شد برای نمونه $ZSC/ZnSO_4$ مشابه با ZSC سه منطقه کاهش وزن در محدوده-های دمایی ۱۱۶-۲۹ درجه سانتی‌گراد، ۴۱۲-۲۴۰ درجه سانتی‌گراد و ۴۳۷-۵۴۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود که بترتیب به تبخیر مولکول‌های آب حبس شده در ساختار، تجزیه باندهای قوی اکسیژن-فلز و تخریب گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن در ساختار مربوط می‌شود. براساس پژوهش ابریشمی و همکاران تجزیه گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن در دماهای پایین و گروه‌های عاملی پایدارتر دیگر مانند $COOH$ ، NH و NH_2 در دماهای بالاتر (بیشتر از ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد) اتفاق می‌افتد [۲۷]. مطابق با منحنی‌های DTG بدست آمده شدت پیک‌های کاهش وزن برای نمونه ZSC در محدوده‌های مختلف بیشتر از نمونه $ZSC/ZnSO_4$ می‌باشد.

این نتیجه ترکیب شونده و واکنش بین قسمت‌های آلی و معدنی را در ساختار $ZSC/ZnSO_4$ تأیید نموده و سبب جلوگیری از تخریب حرارتی گروه‌های عاملی موجود در ترکیب هیبریدی می‌گردند. با توجه به نمودار DTG می‌توان دریافت که کاهش وزن در محدوده‌های دمایی خاص دارای پیک‌های منفی خاصی بر روی منحنی است که می‌تواند به پدیده‌های مختلف نسبت داده شود. با توجه به منحنی‌های DTG سه منطقه کاهش وزن برای هر دو نمونه مشاهده شده است. برای نمونه ZSC محدوده دمایی کاهش وزن اولیه در ۱۱۴-۳۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد و گفته شده است که کاهش وزن در محدوده‌های دمایی زیر ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد به دفع و تبخیر مولکول‌های آب که به طور فیزیکی در ساختار ZSC توسط گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار آبدوست مانند OH ، $COOH$ و $C=O$ جذب شده‌اند، اتفاق می‌افتد [۱۳، ۲۴]. کاهش وزن شدید دوم در محدوده دمایی ۳۶۵-۱۳۷ درجه سانتی‌گراد به تجزیه گروه‌های عاملی OH ، $COOH$ و $C=O$ موجود در ساختار ترکیبات ZSC مانند فلاونوئیدها، آلکلوئیدها، استیرول و اوروبیک اسید و کورستین مرتبط می‌شود [۲۵، ۲۶].



شکل ۳- آنالیز الف) TGA و ب) DTG برای نمونه‌های $ZSC/ZnSO_4$ و ZSC

این کاهش‌ها به ویژه در منطقه اول و دوم کاهش دمایی نشان دهنده وجود گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن (آب دوست) بیشتر در ساختار ZSC نسبت به ZSC/ZnSO₄ و جذب آب بیشتر در ساختار می‌باشد. می‌توان نتیجه گرفت که پایداری حرارتی بالاتر ZSC/ZnSO₄ نسبت به ZSC به تشکیل باندهای Zn-O در ساختار ترکیب هیبریدی برمی‌گردد که تشکیل این باندها تأییدی بر چنگ‌زدگی و جذب و اتصال پایدار ترکیبات آلی و معدنی می‌باشد.

اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی

روش EIS

به منظور ارزیابی نقش ترکیب هیبریدی سنتز شده (ZSC/ZnSO₄) در عملکرد بازدارندگی از خوردگی نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول سدیم کلرید، روش EIS به مدت ۴۸ ساعت مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۴ منحنی‌های EIS نمونه‌های فولادی را در محلول‌های مختلف نشان می‌دهد. بمنظور برازش منحنی‌های نایکوئیست از مدار معادل‌های تک ثابت زمانی و دو ثابت زمانی مطابق با شکل ۵ استفاده شده است. پارامترهای مورد استفاده جهت شبیه‌سازی منحنی‌ها شامل R_s, R_f, R_{ct}, CPE_f, CPE_{dl} می‌باشند که بترتیب شامل مقاومت محلول، مقاومت فیلم تشکیل شده بر سطح، مقاومت انتقال بار، عنصر فاز ثابت فیلم و عنصر فاز ثابت لایه دوگانه هستند.

همان‌گونه که از شکل ۴-الف و نتایج حاصل از شبیه‌سازی منحنی‌ها در جدول ۱ مشخص است منحنی‌های نایکوئیست برای نمونه غوطه‌ور در محلول سدیم کلرید بدون بازدارنده تنها دارای یک ثابت زمانی بوده که نشان‌دهنده این است که فرآیند خوردگی تحت فرآیند انتقال بار می‌باشد. براساس منحنی‌های نایکوئیست و نتایج جدول ۱، قطر حلقه خازنی که نشان‌دهنده میزان مقاومت نمونه در برابر خوردگی و همچنین میزان مقاومت به انتقال بار می‌باشد؛ با گذشت زمان کاهش یافته است. همچنین منحنی‌های بد - فاز نیز کاهش مقاومت به انتقال بار را برای این نمونه تأیید می‌نمایند. کاهش مقاومت به انتقال بار برای این نمونه نشان‌دهنده عدم تشکیل فیلم محافظ بر سطح می‌باشد.

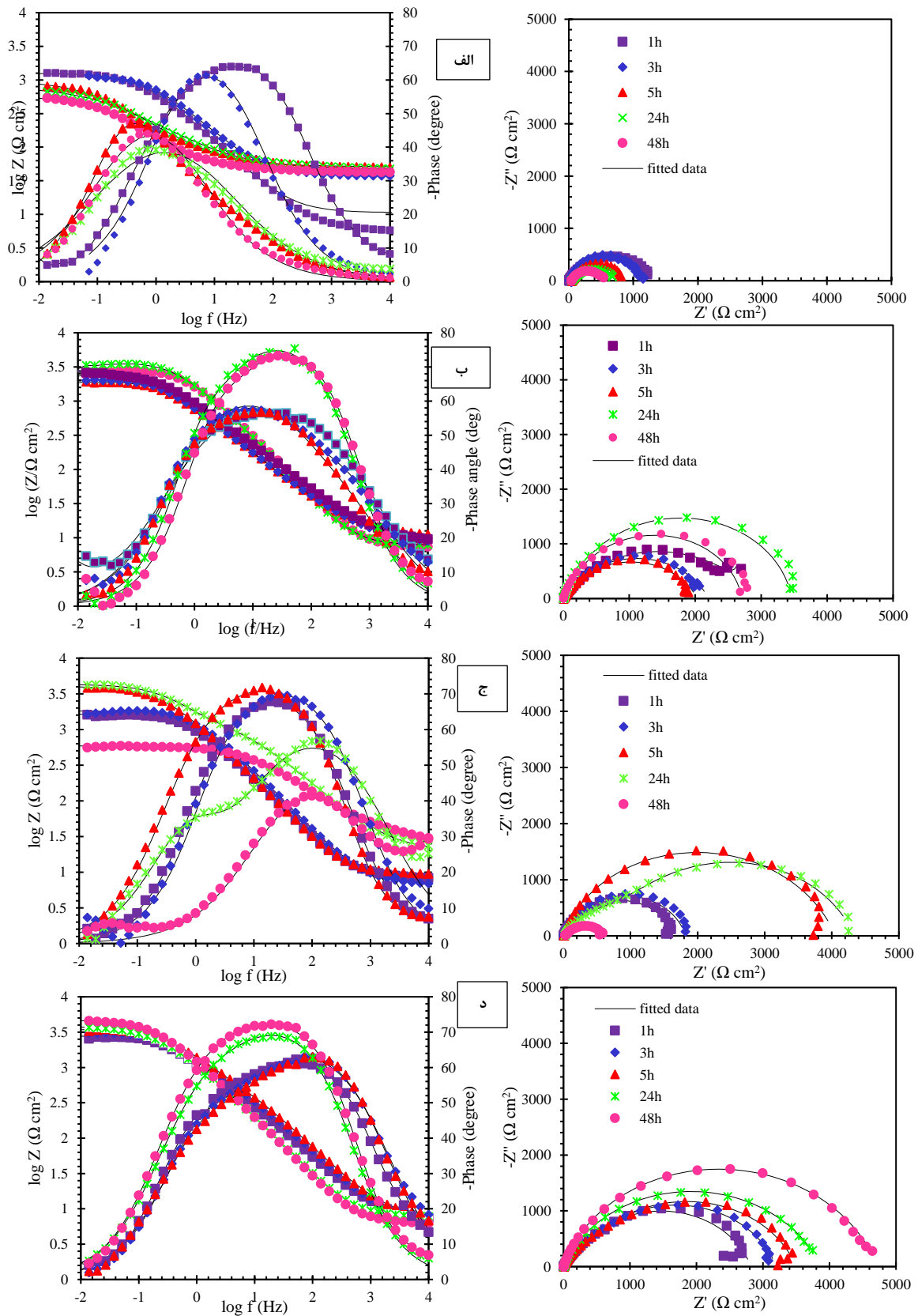
همان‌گونه که مشخص است میزان R_f بعد از ۴۸ ساعت غوطه‌وری از ۱۲۴۷Ω.cm² به ۵۳۰/۲ Ω . cm² کاهش یافته است. از طرف دیگر مطابق با نتایج جدول میزان n_{dl} برای این نمونه با کاهش زمان روند نزولی دارد که این کاهش نشان دهنده عدم تشکیل یک لایه اکسیدی محافظ، متراکم و پایدار بر سطح فولاد می‌باشد. برای نمونه-های حاوی ZSC و ZnSO₄ همان‌گونه که از منحنی‌های بد-فاز مشخص است حضور دو ثابت زمانی با پهن شدن قله مربوط به منحنی-های فاز بخوبی قابل تشخیص است. اگرچه به دلیل همپوشانی دو نیم‌دایره مربوط به ثابت زمانی در منحنی‌های نایکوئیست بجز در موارد محدودی قابل مشاهده نمی‌باشد.

همان‌گونه که از نتایج جدول ۱ مشخص است رسوب ترکیبات آلی موجود در ZSC منجر به افزایش مقاومت به خوردگی نمونه فولادی با گذر زمان نسبت به نمونه غوطه‌ور در محلول بدون بازدارنده گشته

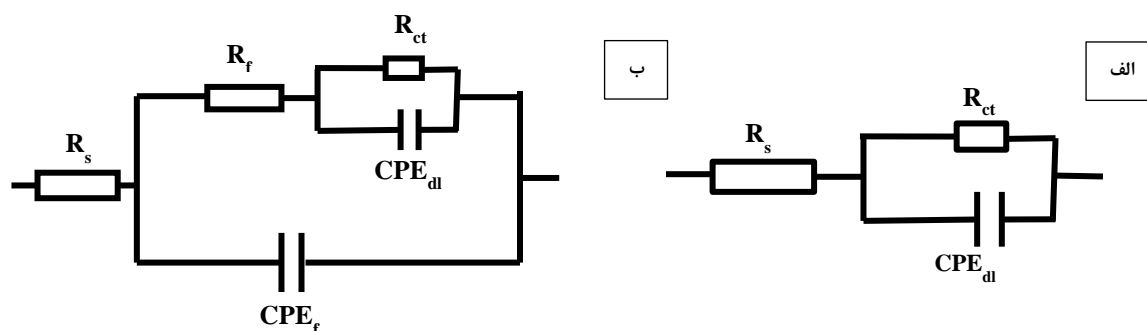
است. این در حالی است که نمونه حاوی ZnSO₄ نیز در ابتدا دارای مقادیر R_f کم و سپس با گذر زمان روند صعودی خود را نشان می‌دهد. این روند افزایشی نشان‌دهنده افزایش زمان جهت تشکیل ذرات هیدروکسید روی (Zn(OH)₂) بر روی سطح فلز می‌باشد [۸]. نتایج نشان می‌دهد که همزمان با تشکیل ذرات Zn(OH)₂ در محلول و رسوب آن‌ها بر سطح فولاد مقاومت به خوردگی فولاد به مراتب افزایش یافته است.

براساس شکل ۴-د و جدول ۱ بیشترین میزان مقاومت به خوردگی برای نمونه غوطه‌ور در محلول حاوی ترکیب هیبریدی سنتز شده ZSC/ZnSO₄ بدست آمد. این افزایش ناشی از جذب سریع یون-های Zn⁺² در مناطق کاتدی و توانایی تشکیل لایه نازک Zn(OH)₂ در این مناطق نسبت به ترکیبات آلی ZSC می‌باشد [۱۳]. تشکیل ترکیبات پیچیده بین کاتیون Zn⁺² و ترکیبات موجود در عصاره ZSC زمینه‌ای را جهت جذب گونه‌های بازدارنده موثر بر سطح فراهم می‌آورد. در این مرحله کاتیون‌های آهن به دلیل انجام واکنش-های آندی در محلول الکترولیت تولید شده و سپس این یون‌ها با ترکیبات موجود در ZSC واکنش داده و جذب سطح می‌شوند. در این مرحله حضور ZSC منجر به کاهش سرعت حل شدن آهن می‌گردد. از طرف دیگر کاتیون‌های Zn⁺² موجود در ساختار ZSC/ZnSO₄ از ترکیب آزاد می‌شوند و با یون‌های هیدروکسید موجود در مناطق کاتدی واکنش می‌دهند .

حضور همزمان این ترکیبات منجر به کاهش واکنش‌های کاتدی و آندی و در نتیجه با تشکیل فیلم محافظ در این نواحی، از سطح در برابر نفوذ و جمله آنیون‌های خورنده محافظت می‌نمایند [۲۸-۳۱]. این نتیجه نشان‌دهنده اثر هم‌افزایی کاتیون‌های Zn⁺² و ترکیبات آلی موجود در ZSC می‌باشد. همان‌گونه که از منحنی‌های بد مشخص است میزان امپدانس در کمترین فرکانس (|Z|_{10 mHz}) برای این نمونه در تمام زمان‌های غوطه‌وری تا ۴۸ ساعت نسبت به سایر نمونه‌ها روند افزایشی داشته که نشان‌دهنده عملکرد محافظتی مطلوب ZSC/ZnSO₄ می‌باشد.



شکل ۴ - منحنی‌های نایکوئیست، بد و فاز برای نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl در الف) محلول بدون بازدارنده، و شامل ب) 1000 ppm ZSC، ج) 1000 ppm ZnSO₄ و د) ترکیب هیبریدی ZSC/ZnSO₄.



شکل ۵- مدار معادل‌های الف) تک ثابت زمانی و ب) دو ثابت زمانی جهت برازش منحنی‌های نایکوئیست.

جدول ۱ - پارامترهای الکتروشیمیایی استخراج شده از منحنی‌های امپدانس نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول سدیم کلرید خالص و حاوی بازدارنده‌های مختلف طی دوره‌های زمانی متفاوت.

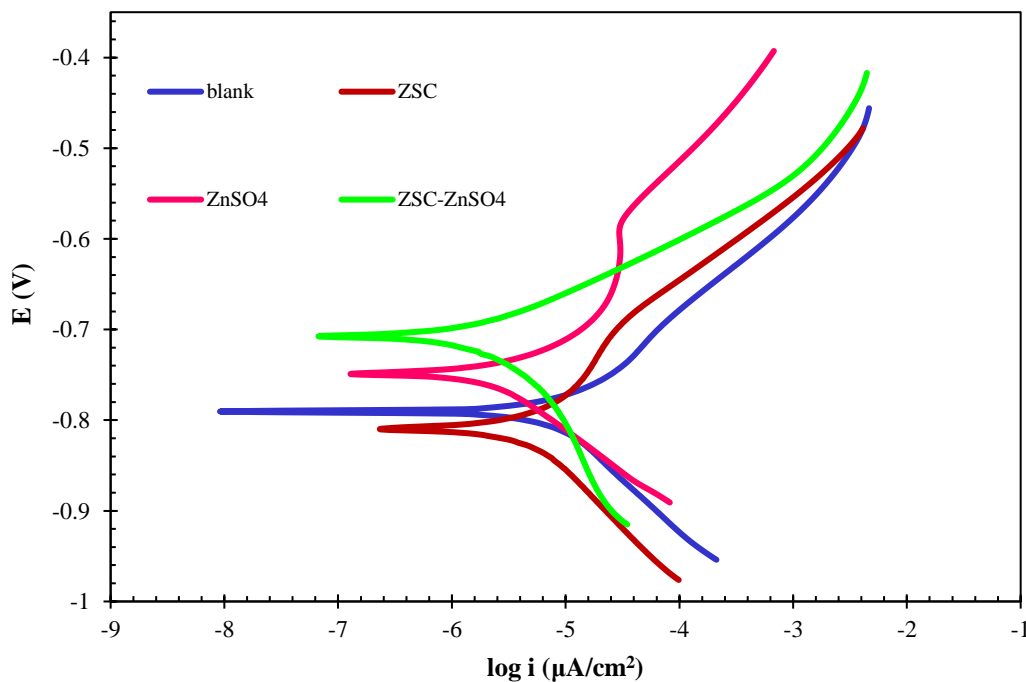
Sample	Immersion time (h)	R_f ($\Omega.cm^2$)	CPE_f ($\mu\Omega^{-1}.cm^{-2}.sn$)	n_f	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dl} ($\mu\Omega^{-1}.cm^{-2}.sn$)	n_{dl}
blank	1	-	-	-	1247	268.1	0.82
	3	-	-	-	1105	366.0	0.89
	5	-	-	-	938	222.6	0.72
	24	-	-	-	745.5	206.4	0.66
	48	-	-	-	530.2	313.1	0.78
ZSC	1	57.36	237	0.69	2821	361	0.9
	3	76.77	164	0.75	2117	95.6	0.76
	5	55.99	167	0.75	1966	97.4	0.73
	24	98.6	77.1	0.90	3451	74.3	0.97
	48	129	71.1	0.90	2609	46.2	0.98
ZnSO ₄	1	8.23	639	0.84	1642	153	0.83
	3	105.4	109	0.85	1708	293	0.96
	5	233.24	105	0.73	3820	159.8	0.93
	24	455.04	50.4	0.73	3910	150	0.83
	48	38.31	418	0.74	551.3	90.06	0.69
ZSC/ZnSO ₄	1	1223	133.2	0.77	1592	102.1	0.93
	3	1263	102.8	0.78	1932	107.4	0.86
	5	1046	80.1	0.79	2444	117.3	0.78
	24	1036	134.2	0.86	2840	126.6	0.63
	48	22.8	136.4	0.77	4701	31.5	0.97

روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

از این رو همان گونه که در نتایج بدست آمده مشاهده شده است ZSC عملکرد حفاظتی خوبی در محیط نداشتند و دانسیته جریان خوردگی را به میزان بسیار کمی نسبت به محیط بدون بازدارنده بهبود بخشیده است ($i_{\text{corr}} = 4/26 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

بر اساس نتایج، حضور ZnSO_4 نیز توانسته است با کاهش دانسیته جریان خوردگی نقش بازدارندگی کاتدی خود را ایفا نماید. همان گونه که قبلاً نیز اشاره شد ایجاد ترکیب بین کاتیون های آهن و روی که دارای جفت الکترون های آزاد می باشند با اتم هایی مانند N, O در ترکیبات آلی موجود در ساختار مولکول ZSC و سپس واکنش با سطح فلز شرایط مناسبی را برای جذب بازدارنده بویژه در مناطق آندی فراهم می آورد. از طرف دیگر حضور یون های OH^- در مناطق کاتدی به دلیل فرآیند احیا اکسیژن منجر به ترکیب شدن این آنیون ها با کاتیون های Zn^{+2} در مناطق کاتدی شده و با رسوب هیدروکسید روی در سطح مناطق کاتدی منجر به جلوگیری از پیشرفت واکنش های کاتدی می گردد [۳۴، ۳۳، ۱۳]. از این رو می توان به این نتیجه رسید که ترکیب ZSC/ZnSO_4 با تاثیر بر واکنش های کاتدی و آندی بعنوان یک بازدارنده ترکیبی عمل نموده و سبب عدم دسترسی گونه های خوردنده موجود در محلول الکترولیت به سطح فلز می شود.

روش پلاریزاسیون بمنظور رسیدن به درک صحیحی از مکانیزم بازدارنده گی ZSC/ZnSO_4 و نقش آن در عملکرد حفاظتی نمونه های فولادی مورد استفاده قرار گرفت. منحنی های پلاریزاسیون نمونه های غوطه ور در محلول سدیم کلرید خالص و حاوی بازدارنده های مختلف بعد از ۴۸ ساعت غوطه وری در شکل ۶ نمایش داده شده است. پارامترهای تافل استخراج شده از منحنی های پلاریزاسیون شامل پتانسیل خوردگی (E_{corr})، دانسیته جریان خوردگی (i_{corr})، شیب تافل کاتدی (β_c) و شیب تافل آندی (β_a) در جدول ۲ آورده شده است. مطابق با نتایج بدست آمده مقادیر دانسیته جریان خوردگی برای نمونه های ZSC و ZnSO_4 نسبت به نمونه موجود در محلول فاقد بازدارنده کاهش یافته است. اما برای نمونه ZSC/ZnSO_4 مقدار دانسیته جریان خوردگی به مراتب کاهش چشمگیری نسبت به سایر نمونه داشته است و همچنین پتانسیل خوردگی برای این نمونه به مقادیر مثبت تر و به سمت شاخه آندی شیفته شده است. از طرف دیگر شیب تافل آندی در این نمونه بیشتر از شیب تافل کاتدی آن نسبت به سایر نمونه ها می باشد. این نتایج نشان دهنده این است که ترکیب هیبریدی ZSC/ZnSO_4 نقش موثرتری در به تعویق انداختن واکنش های آندی نسبت به واکنش های کاتدی دارد. همان گونه که قبلاً اشاره شد بازدارنده های گیاهی به دلیل جذب ضعیف ترکیبات آلی خود بر سطح فلز در محیط های نمکی ($\text{pH}=7$) نسبت به محیط های با pH اسیدی بازدارنده های مطلوبی در محلول های نمکی نخواهند بود [۳۲].



شکل ۶- منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه های غوطه ور در محلول های مختلف بعد از ۴۸ ساعت غوطه وری

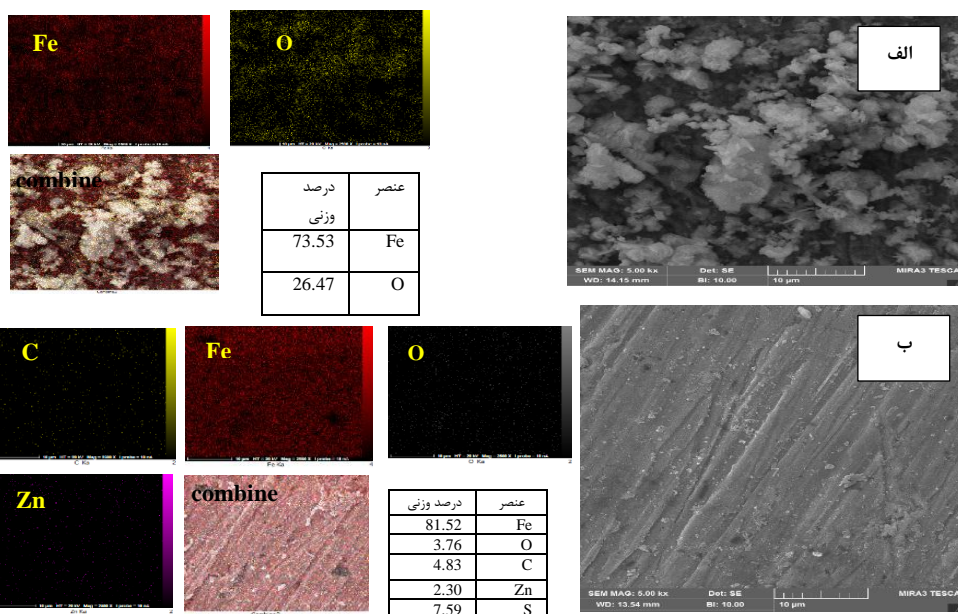
جدول ۲- نتایج استخراج شده از منحنی‌های پلاریزاسیون برای نمونه‌های فولادی در محلول‌های مختلف بعد از ۴۸ ساعت غوطه‌وری

sample	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)
blank	-0.79	7.78	104.30	116.14
ZSC	-0.81	4.26	102.96	129.32
ZnSO ₄	-0.75	2.08	62.07	88.21
ZSC/ZnSO ₄	-0.71	1.70	113.12	60.35

اکسیژن در کنار آهن نشان‌دهنده خوردگی شدید نمونه فولادی و حضور ترکیبات اکسید آهن / هیدروکسید آهن بر سطح نمونه می‌باشد [۳۵]. در مقایسه با نمونه غوطه‌ور در محلول سدیم کلرید بدون بازدارنده، نمونه موجود در محلول حاوی ZSC/ZnSO₄ محصولات خوردگی زیادی بر روی سطح آن مشاهده نمی‌شود و مطابق با نتایج آنالیز EDS عناصر اصلی تشکیل دهنده محصولات موجود بر سطح Fe, O, C, Zn و S می‌باشد که در مقایسه با نمونه قبلی دارای مقدار اکسیژن بسیار کمتری می‌باشد. حضور Zn و C در ترکیب عناصر تشکیل دهنده فیلم سطحی این نمونه نشان‌دهنده رسوب لایه‌ای ترکیبی متشکل از ZnSO₄ و ترکیبات موجود در مولکول ZSC می‌باشد که توانسته است سطح نمونه را در مقابل نفوذ آنیون‌های خورنده موجود در محلول و خوردگی شدید در طول ۴۸ ساعت غوطه‌وری حفظ نماید.

آنالیز سطح

شکل ۷ مورفولوژی، ترکیب عناصر و نقشه توزیع عناصر از سطح نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول سدیم کلرید بدون بازدارنده و حاوی ZSC/ZnSO₄ را بعد از ۴۸ ساعت غوطه‌وری نشان داده است. مطابق با شکل ۶-الف محصولات خوردگی زیادی بر سطح نمونه غوطه‌ور در محلول سدیم کلرید بدون بازدارنده قرار گرفته است که دارای مورفولوژی اسفنجی و در بعضی مناطق سوزنی می‌باشند. این محصولات به صورت غیریکتواخت سطح نمونه را پوشانده و مطابق با آنالیز EDS دارای ۲۶/۴۷ درصد اکسیژن می‌باشد. مقادیر بالای



شکل ۷- تصاویر FESEM و آنالیز EDS/ MAP از نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول سدیم کلرید (الف) بدون بازدارنده و (ب) حاوی ZSC/ZnS

نتیجه گیری

در این تحقیق، بازدارنده هیبریدی آلی/ معدنی از طریق واکنش بین سولفات روی بعنوان بخش معدنی و ZSC بعنوان بازدارنده سبز آلی سنتز شد و توسط تکنیک‌های مختلف مورد مشخصه‌یابی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمون TGA/DTG نشان داد که بعد از اتصال و واکنش بین $ZnSO_4$ و ZSC در ترکیب بازدارنده هیبریدی $ZSC/ZnSO_4$ ، پایداری حرارتی ترکیب افزایش یافته و در اثر اعمال حرارت، کاهش وزن کمتری تا ۱۱/۴۹ درصد داشته است. همچنین نتایج حاصل از آزمون‌های الکتروشیمیایی EIS و پلاریزاسیون افزایش مقاومت به خوردگی و کاهش دانسیته جریان خوردگی نمونه فولادی را در محلول حاوی $ZSC/ZnSO_4$ نسبت به محلول بدون بازدارنده برتریب تا $470.1 \Omega \cdot cm^2$ و $1/70 \mu A/cm^2$ بعد از ۴۸ ساعت غوطه‌وری نشان دادند که نشان‌دهنده تشکیل ترکیبات محافظ حاصل از چنگ‌زدگی و واکنش بین $ZnSO_4$ با ZSC می‌باشد.

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت‌کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

حامی مالی

هزینه تحقیق حاضر توسط دانشگاه شهید چمران اهواز از طریق اعتبار پژوهانه با شماره SCU.EM1401.222 تامین شده است.

مشارکت نویسندگان

انجام آزمایشها: زهرا شهریاری، خلیل‌الله قیصری؛
تحلیل داده‌ها و نتایج: زهرا شهریاری، خلیل‌الله قیصری
نگارش نهایی: زهرا شهریاری، خلیل‌الله قیصری .

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

References

- [1] [M. Shabani-Nooshabadi, M. Ghandchi, "Santolina chamaecyparissus extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 3.5% NaCl", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 31, pp. 231-237, 2015.](#)
- [2] [D.-J. Choi, S.-J. You, J.-G. Kim, "Development of an environmentally safe corrosion, scale, and microorganism inhibitor for open recirculating cooling systems", Materials Science and Engineering: A, vol. 335 pp. 228-235, 2002.](#)
- [3] [X. Wang, Y. Wan, Q. Wang, F. Shi, Z. Fan, Y. Chen, "Synergistic inhibition between bisbenzimidazole derivative and chloride ion on mild steel in 0.25 MH₂so₄ solution", Int. J. Electrochem. Sci, vol. 8, pp. 2182-2195, 2013.](#)
- [4] [O. Girčienė, R. Ramanauskas, L. Gudavičiūtė, A. Martušienė, "Inhibition effect of sodium nitrite and silicate on carbon steel corrosion in chloride-contaminated alkaline solutions", Corrosion, The Journal of Science and Engineering, vol. 67, pp. 125001-125001-125001-125012, 2011.](#)
- [5] [N. Khalil, "Quantum chemical approach of corrosion inhibition", Electrochimica Acta, vol. 4, pp. 2650-2633, 2013.](#)
- [6] [B.V.A. Rao, M.V. Rao, S.S. Rao, B. Sreedhar, "Surface Analysis of carbon steel protected from corrosion by a new ternary inhibitor formulation containing phosphonated glycine, Zn²⁺ and citrate", 2013.](#)
- [7] [ف. محمدی نژاد، م. شهیدی زندی، م.ع. حسینی، م. ج. بررسی قرص متورال به عنوان بازدارنده ای مؤثر و "بهرامی"، "جدید برای جلوگیری از خوردگی فولاد نرم در محیط اسیدی](#)
- [8] [G. Bahlakeh, A. Deghani, B. Ramezanzadeh, M. Ramezanzadeh, "Combined molecular simulation, DFT computation and electrochemical studies of the mild steel corrosion protection against NaCl solution using aqueous Eucalyptus leaves extract molecules linked with zinc ions", Journal of Molecular Liquids, vol. 294, pp. 111550, 2019.](#)
- [9] [I. Obot, N. Obi-Egbedi, S. Umoren, E. Ebenso, "Synergistic and antagonistic effects of anions and Ipomoea involvcrata as green corrosion inhibitor for aluminium dissolution in acidic medium", Int. J. Electrochem. Sci, vol. 5 pp. 994-1007, 2010.](#)
- [10] [A.D. Arulraj, J. Prabha, R. Deepa, B. Neppolian, V.S. Vasantha, "Effect of components of solanum trilobatum-L extract as corrosion inhibitor for mild steel in acid and neutral medium", Materials Research Express, vol. 6, pp. 036527, 2018.](#)
- [11] [B.A. Kurniawan, A. Pradana, "Study on ginger extract performance as corrosion inhibitor in acid and neutral environments", Advanced Materials Research, Trans Tech Publ, pp. 331-334, 2014.](#)
- [12] [M. Mahdavian, R. Naderi, "Corrosion inhibition of mild steel in sodium chloride solution by some zinc complexes", Corrosion Science, vol. 53, pp. 1194-1200, 2011.](#)
- [13] [Z. Sanaei, T. Shahrabi, B. Ramezanzadeh, "Synthesis and characterization of an effective green corrosion inhibitive hybrid pigment based on zinc acetate-Cichorium intybus L leaves extract \(ZnA-CIL. L\): Electrochemical investigations on the synergistic corrosion inhibition of mild steel in aqueous chloride](#)

solutions", *Dyes and Pigments*, vol. 139, pp. 218-232, 2017.

[14] X. Lai, J. Hu, T. Ruan, J. Zhou, J. Qu, "Chitosan derivative corrosion inhibitor for aluminum alloy in sodium chloride solution: a green organic/inorganic hybrid", *Carbohydrate Polymers*, vol. 265, pp. 118074, 2021.

[15] M. Ramezanzadeh, Z. Sanaei, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, "Highly effective inhibition of mild steel corrosion in 3.5% NaCl solution by green Nettle leaves extract and synergistic effect of eco-friendly cerium nitrate additive: Experimental, MD simulation and QM investigations", *Journal of Molecular Liquids*, vol. 256, pp. 67-83, 2018.

[16] M. Behpour, S. Ghoreishi, M. Khayatkashani, N. Soltani, "Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of Punica granatum peel and main constituents", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 131, pp. 621-633, 2012.

[17] A. Ostovari, S. Hoseinieh, M. Peikari, S. Shadizadeh, S. Hashemi, "Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -D-Glucose and Tannic acid)", *Corrosion Science*, vol. 51, pp. 1935-1949, 2009.

[18] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, "Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel", *Materials letters*, vol. 62, pp. 2977-2979, 2008.

[19] V.S. Sastri, "Green corrosion inhibitors: theory and practice", John Wiley & Sons, 2012.

[20] D. Nesseem, C. Michel, A. Sleem, T. El-Alfy, "Formulation and evaluation of antihyperglycemic leaf extracts of *Zizyphus spina-christi* (L.) Willd", *Die Pharmazie-An*

International Journal of Pharmaceutical Sciences, vol. 64, pp. 104-109, 2009.

[21] A. Godini, M. Kazem, G. Naseri, M. Badavi, "The effect of *Zizyphus Spina-Christi* leaf extract on the isolated rat aorta", *JPMA. The Journal of the Pakistan Medical Association*, vol. 59, pp. 537, 2009.

[22] A.M. Al-Turkustani, S.T. Arab, A.A. Al-Reheli, "Corrosion and corrosion inhibition of mild steel in H₂SO₄ solutions by *Zizyphus spina-christi* as green inhibitor", *International Journal of Chemistry*, vol. 2, 2010.

[23] H. Motamedi, S.M. Seyyednejad, Z. Hasannejad, F. Dehghani, "Comparative study on the effects of *Zizyphus spina-christi* alcoholic extracts on growth and structural integrity of bacterial pathogens", *Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 10 pp. 1-10, 2014.

[24] E.M. da Costa, J.M. Barbosa Filho, T.G. do Nascimento, R.O. Macêdo, "Thermal characterization of the quercetin and rutin flavonoids", *Thermochimica Acta*, vol. 392, pp. 79-84, 2002.

[25] M. Brebu, C. Vasile, "Thermal degradation of lignin—a review", *Cellulose Chemistry & Technology*, vol. 44, pp. 353, 2010.

[26] T.V. Kulik, N.O. Lipkovska, V.M. Barvinchenko, B.B. Palyanytsya, O.A. Kazakova, O.O. Dudik, A. Menyhárd, K. László, "Thermal transformation of bioactive caffeic acid on fumed silica seen by UV-Vis spectroscopy, thermogravimetric analysis, temperature programmed desorption mass spectrometry and quantum chemical methods", *Journal of colloid and interface science*, vol. 470, pp. 132-141, 2016.

[27] S. Abrishami, R. Naderi, B. Ramezanzadeh, "Fabrication and characterization of zinc acetylacetonate/*Urtica Dioica* leaves extract complex as an effective organic/inorganic hybrid corrosion inhibitive

[pigment for mild steel protection in chloride solution](#)", Applied Surface Science, vol. 457, pp. 487-496, 2018.

[28] [C.M. Anbarasi, S. Rajendran](#), "Investigation of the inhibitive effect of octanesulfonic acid-zinc ion system on corrosion of carbon steel", Chemical Engineering Communications, vol. 199, pp. 1596-1609, 2012.

[29] [B.A. Rao, M.V. Rao, S.S. Rao, B. Sreedhar](#), "Synergistic effect of N, N-bis (phosphonomethyl) glycine and zinc ions in corrosion control of carbon steel in cooling water systems, Chemical Engineering Communications", vol. 198, pp. 1505-1529, 2011.

[30] [M. Manivannan, S. Rajendran](#), "Investigation of inhibitive action of urea-Zn²⁺ system in the corrosion control of carbon steel in sea water", Int. J. Eng. Sci. Technol, vol. 3 pp. 8048-8060, 2011.

[31] [M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh](#), "Study of the synergistic effect of Mangifera indica leaves extract and zinc ions on the mild steel corrosion inhibition in simulated seawater: computational and electrochemical studies", Journal of Molecular Liquids, vol. 292, pp. 111387, 2019.

[32] [A. Ridhwan, A. Rahim, A. Shah](#), "Synergistic effect of halide ions on the corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid using mangrove tannin", International Journal of electrochemical science, vol. 7, pp. 8091-8104, 2012.

[33] [L. Reznik, L. Sathler, M. Cardoso, M. Albuquerque](#), "Experimental and theoretical structural analysis of Zn (II)-1-hydroxyethane-1, 1-diphosphonic acid corrosion inhibitor films in chloride ions solution", Materials and corrosion, vol. 59, pp. 685-690, 2008.

[34] [N. Bhardwaj, D. Prasad, R. Haldhar](#), "Study of the Aegle marmelos as a green

[corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium: experimental and theoretical approach](#)", Journal of Bio-and Tribo-Corrosion, vol. 4, pp. 1-10, 2018.

[35] [Z. Shahryari, K. Gheisari, M. Yeganeh, B. Ramezanzadeh](#), "MoO₄²⁻-doped oxidative polymerized pyrrole-graphene oxide core-shell structure synthesis and application for dual-barrier & active functional epoxy-coating construction", Progress in Organic Coatings, vol. 167, pp. 106845, 2022.

