

Research Paper

Investigation of the Effect of Willow Tree Gall Extract as a Green Corrosion Inhibitor for St37 Steel in 1 M Hydrochloric Acid Environment

Erfan Mehdipour Rabori^{1*}, Seyed Mahdi Karamouz¹

¹ MSc in Materials and Metallurgical Engineering, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Faculty of Engineering, Kerman, Iran

Received: 2025/02/04

Revised: 2025/04/05

Accepted: 2025/04/05

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.71905/jnm.1403.1198641](https://doi.org/10.71905/jnm.1403.1198641)

Keywords: Green Inhibitor, Anti-Corrosion, Hydrochloric Acid, St37 Steel

Abstract

Introduction: With the advancement of industries and the widespread use of St37 steel, its protection against corrosion, especially in acidic environments such as HCl, has gained significant importance. Traditional inhibitors like chromates have been restricted due to their environmental impacts, leading to the substitution of green inhibitors such as plant extracts. These extracts reduce corrosion by forming a protective film on the metal surface. In this study, the inhibitory effect of willow tree gall extract on the corrosion of St37 steel in 1 molar HCl solution was investigated.

Methods: The gall extract was collected, dried, ground, and extracted using ethanol. Different concentrations of the extract were added to the corrosive medium, and electrochemical tests including Potentiodynamic Polarization (PDP) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) were conducted. The weight loss of the samples was also examined at various intervals. FTIR analysis was used to identify the bonds present in the extract. Additionally, the surfaces of the samples immersed in the solution were studied using Scanning Electron Microscopy (SEM). Results demonstrated that the gall extract, by forming a protective film, effectively reduced the corrosion rate and protected the steel.

Findings: FTIR analysis identified functional groups (-OH, C-H, N-H, aromatic, and aliphatic compounds) in the willow gall extract that contribute to corrosion inhibition. EIS results showed stronger protective films and increased charge transfer resistance with higher extract concentrations, reducing corrosion rates. Polarization tests demonstrated a 95.8% inhibition efficiency at 1200 ppm. Weight loss tests confirmed reduced corrosion rates, and adsorption studies indicated Langmuir isotherm behavior. SEM images validated the formation of a protective film shielding the steel surface from aggressive ions.

Citation: Erfan Mehdipour Rabori, Seyed Mahdi Karamouz, Investigation of the Effect of Willow Tree Gall Extract as a Green Corrosion Inhibitor for St37 Steel in 1 M Hydrochloric Acid Environment, Quarterly Journal of New Materials. 2024; 15 (56): 88-103.

***Corresponding author:** Erfan Mehdipour Rabori.

Address: Shahid Bahonar University of Kerman, Faculty of Engineering, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Kerman, Iran.

Tell: +989364984011

Email: 034erfan.mehdipour@gmail.com

Extended Abstract

Introduction

Steel and its alloys are widely used in industries, making their protection against corrosion essential. Acidic environments like HCl, commonly used in industries such as oil, gas, and cleaning, cause corrosion of St37 steel. Corrosion inhibitors, especially green inhibitors, have gained importance due to the environmental drawbacks of chromates. Plant extracts are considered green inhibitors due to their accessibility, environmental compatibility, and high efficiency. The mechanism of green inhibitors involves forming a protective film on the metal surface, which prevents corrosion reactions. The chemical properties of inhibitors, such as the presence of N, S, O, and aromatic rings, play a significant role in their effectiveness. These elements and compounds bond with the metal surface, creating a protective film and reducing corrosion. Various studies have confirmed the corrosion inhibition potential of plant extracts like licorice, amaranth, ginkgo, and hibiscus. Organic compounds containing tannins are the main contributors to the inhibition properties of these extracts. Until now, the inhibitory effect of willow gall extract on St37 steel in HCl environments had not been studied. This research examined the structure and inhibitory behavior of the extract using electrochemical tests and scanning electron microscopy.

Findings and Discussion

The FTIR spectrum revealed key functional groups in the willow gall extract. Peaks at 3416 cm^{-1} (–OH), 2925 cm^{-1} (C–H aliphatic), 2850 cm^{-1} (C–H, N–H), and 1625 cm^{-1} (C=C, N–H) indicate alkaloids and flavonoids. Aromatic and nitrogenous bonds confirm the presence of N, O atoms, and aromatic rings, characteristic of common corrosion inhibitors. EIS results demonstrated increased Nyquist semicircle diameters with higher inhibitor concentrations, suggesting protective film formation and reduced charge transfer rates. Bode plots

confirmed improved impedance across frequencies, indicating effective corrosion inhibition. Polarization curves showed a decrease in corrosion current density (i_{corr}), confirming reduced reaction rates. The inhibitor affected both anodic and cathodic reactions, indicating a mixed-type inhibitor. Maximum inhibition efficiency (95.8%) was achieved at 1200 ppm. Weight loss studies revealed significant reductions in corrosion rates with increasing inhibitor concentrations. Longer immersion times enhanced inhibitor adsorption, improving corrosion protection. Langmuir isotherm models best described inhibitor adsorption. SEM images showed smoother surfaces for inhibited samples, confirming protective film formation. These findings, supported by electrochemical and weight loss tests, validate the inhibitor's effectiveness in protecting steel surfaces from corrosion in acidic environments.

Conclusion

Electrochemical tests confirm that willow gall extract acts as a mixed-type corrosion inhibitor for st37 steel in HCl 1M. FTIR analysis identified effective inhibitory compounds, with maximum inhibition efficiency of 95.8% at 1200 ppm. Weight loss and SEM studies validated protection, following Langmuir isotherm with physical adsorption.

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

Design experiments and perform:
Erfan Mehdipour Rabori
Seyed Mahdi Karamouz

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

بررسی تاثیر عصاره گال درخت بید به عنوان بازدارنده سبز خوردگی فولاد st37 در محیط هیدروکلریک اسید 1 مولار

عرفان مهدی پور رابری^{۱*}، سید مهدی کارآموز^۱

1. کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، دانشکده فنی مهندسی، کرمان، ایران

چکیده

مقدمه: با پیشرفت صنایع و استفاده گسترده از فولاد St37، حفاظت از آن در برابر خوردگی به ویژه در محیط های اسیدی مانند HCl اهمیت ویژه ای دارد. بازدارنده های سنتی مانند کرومات ها به دلیل اثرات زیست محیطی محدود شده اند و بازدارنده های سبز نظیر عصاره گیاهان جایگزین شده اند. این عصاره ها با تشکیل فیلم محافظ بر سطح فلز، خوردگی را کاهش می دهند. در این پژوهش، اثر بازدارندگی عصاره گال درخت بید برای خوردگی فولاد St37 در محیط HCl با غلظت 1 مولار بررسی شده است.

روش: عصاره گال پس از جمع آوری، خشک و آسیاب شده و با اتانول استخراج شد. غلظت های مختلفی از عصاره به محیط خورنده افزوده شد و آزمون های الکتروشیمیایی شامل پلاریزاسیون (PDP) و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) انجام گرفت. کاهش وزن نمونه ها نیز در زمان های مختلف بررسی شد. به منظور شناسایی پیوندهای موجود در عصاره از آنالیز FTIR استفاده شد. همچنین، سطوح نمونه های غوطه ور در محلول با میکروسکوپ الکترونی روبشی مطالعه شد. نتایج نشان داد که عصاره گال، با تشکیل یک فیلم محافظ، نقش موثری در کاهش سرعت خوردگی و حفاظت از فولاد ایفا می کند.

یافته ها: آزمایش FTIR نشان داد که عصاره گال درخت بید شامل گروه های OH، C-H، N-H و ترکیبات آروماتیک و آلیفاتیک است که نقش مهمی در بازدارندگی خوردگی دارند. در آزمون EIS، منحنی های Nyquist و Bode نشان دادند که با افزایش غلظت عصاره، فیلم محافظ قوی تری روی سطح فولاد تشکیل شده، که مقاومت انتقال بار را افزایش و نرخ خوردگی را کاهش داده است. آزمون پلاریزاسیون نیز نشان داد که عصاره، نرخ واکنش های آندی و کاتدی را کاهش می دهد و بازده بازدارندگی در غلظت 1200 ppm به 95.8٪ رسید. آزمون کاهش وزن نیز کاهش چشمگیر نرخ خوردگی را تأیید کرد. تحلیل ایزوترم جذب نشان داد که جذب عصاره بر سطح الکترود از مدل لانگمویر پیروی می کند. تصاویر SEM تأیید کردند که عصاره با تشکیل فیلم محافظ، سطح الکترود را در برابر یون های مهاجم محافظت می کند.

نتیجه گیری: عصاره گال درخت بید بازدارنده مختلط مؤثری برای خوردگی فولاد St37 در HCl 1M است. داده های الکتروشیمیایی، کاهش وزن و میکروسکوپ الکترونی تأیید کردند که در 1200 ppm بازده بازدارندگی به 95٪ می رسد. جذب فیزیکی عصاره مطابق ایزوترم لانگمویر بوده و بر واکنش های آندی و کاتدی تأثیر می گذارد.

تاریخ دریافت: 1403/11/16

تاریخ داوری: 1404/01/16

تاریخ پذیرش: 1404/01/16

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



DOI: [10.71905/jnm.1403.1198641](https://doi.org/10.71905/jnm.1403.1198641)

واژه های کلیدی: ممانعت کننده سبز، ضد خوردگی، هیدروکلریک اسید، فولاد St37

* نویسنده مسئول: عرفان مهدی پور رابری

نشانی: دانشگاه شهید باهنر کرمان، دانشکده فنی مهندسی، بخش مهندسی مواد و متالورژی، کرمان، ایران

تلفن: 09364984011

پست الکترونیکی: 034erfan.mehdipour@gmail.com

مقدمه

با توجه به پیشرفت‌های روز افزون صنایع امروزی و استفاده از فولاد و آلیاژهای آن در سرویس‌های مختلف اجتناب ناپذیر می‌باشد. بنابراین فولاد و آلیاژهای آن نقش مهمی را در صنعت امروزی ایفا می‌کنند. با توجه به این شرایط حفاظت از این دسته از مواد مهندسی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. این در حالی است که محلول‌های اسیدی مانند هیدروکلریک اسید به صورت گسترده‌ای در صنایع مختلفی مانند نفت و گاز، تولید اسید و تمیزکاری صنعتی و شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این شرایط فولاد st37 در معرض این محلول خورنده قرار گرفته و تحت حملات خوردگی ناشی از الکترولیت قرار می‌گیرد. از این رو حفاظت از فولاد st37 در محیط شامل هیدروکلریک اسید از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (1). روش‌های متنوعی به منظور ممانعت از بروز خوردگی در صنایع وجود دارد که از این میان می‌توان به استفاده از بازدارنده‌های خوردگی اشاره کرد. بر اساس مطالعات صورت گرفته مشخص شده است که بازدارنده‌های بسیاری در صنایع امروزی مورد استفاده قرار می‌گیرند. از جمله بازدارنده‌هایی که به صورت گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند، بازدارنده‌های پایه کرومات می‌باشد. کرومات‌ها علی‌رغم اینکه اثر بازدارندگی بسیار مطلوبی از خود نشان می‌دهند ولی به دلیل پیامدهای زیست محیطی، این دسته از بازدارنده‌ها محدود شده است. بنابراین استفاده از بازدارنده‌های سبز و دوست‌دار محیط زیست در حال توسعه و گسترش می‌باشد (2،3). با توجه به این شرایط استفاده از عصاره گیاهان به عنوان بازدارنده سبز خوردگی رواج پیدا کرده است. عصاره گیاهان به دلیل دسترسی آسان، عدم بروز پیامدهای زیست محیطی و راندمان مناسب بازدارندگی خوردگی، مورد توجه پژوهشگران این زمینه قرار گرفته و مطالعات گسترده‌ای بر روی آن‌ها صورت گرفته است (4،5). به صورت کلی مکانیزم عملکرد بازدارنده‌های سبز و ارگانیک، تشکیل فیلم منسجم و پیوسته بر روی سطح فلز در فصل مشترک الکترولیت و الکترولیت می‌باشد. فیلم محافظ ایجاد شده توسط بازدارنده بر روی سطح الکترولیت، به دلیل پیوستگی و انسجام کافی، نواحی فعال فلز که مستعد خوردگی هستند را غیرفعال کرده و در نهایت باعث کاهش نقل و انتقال بار میان فلز و الکترولیت می‌شوند که نتیجه این فرایند حفاظت از فلز در برابر محیط خورنده است.

آهن به اشتراک گذاشته و در نتیجه به سطح آهن بچسبد. نتیجه این فرایند نیز تشکیل یک فیلم محافظ از بازدارنده بر روی سطح فلز می‌باشد. با توجه به گزارشات ارائه شده مشخص شده است که ترکیبات بسیاری از جمله عصاره گیاه شیرین بیان (6)، عصاره گل آمارانتوس (7)، اسپرم ماهی قزل آلا (8)، عصاره گیاه جینگو (2)، عصاره برنج (9)، عصاره گیاه خطمی هندی (10)، عصاره گیاه سارنگ (11)، و عصاره بسیاری از گیاهان دیگر به عنوان بازدارنده‌های خوردگی فلزات مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. گیاهانی که به عنوان بازدارنده خوردگی می‌توانند مورد استفاده قرار بگیرند که ساختار آن‌ها شامل ترکیبات آلی باشد. وجود ترکیبات عالی باعث می‌شود که این دسته از مواد خاصیت بازدارندگی از خود نشان بدهند. بر اساس گزارشات ارائه شده مشخص شده است که هر ترکیب آلی منجر به بازدارندگی نشده و ممکن است تاثیر مخرب نیز داشته باشد. ترکیبات آلی‌ای که دارای حلقه‌های آروماتیک هستند، در بازدارندگی تاثیرگذار می‌باشند. فرایند بازدارندگی توسط حلقه‌های آروماتیکی به این شرح است که در حضور این دسته از مواد شیمیایی، بازدارنده با تشکیل یک فیلم منسجم و پیوسته بر روی سطوح آندی و کاتدی الکترولیت، باعث کندی انجام واکنش‌های کاتدی (احیا کاتیون‌های هیدروژن و اکسیژن) و واکنش‌های آندی (انحلال فلزات) می‌شوند (12). مهم‌ترین ترکیبات موجود در عصاره گیاهان که شامل حلقه‌های آروماتیکی نیز می‌باشند تانن‌ها هستند. در اغلب موارد، تانن موجود در ساختار عصاره گیاه هست که منجر به بروز خاصیت بازدارندگی از عصاره گیاه می‌شود.

با توجه به بررسی‌های صورت گرفته مشخص شد که تاکنون مطالعه‌ای در خصوص بررسی اثر بازدارندگی عصاره گال درخت بید برای خوردگی فولاد st37 در محیط HCl انجام نشده است. بنابراین در این پژوهش در گام اول ساختار این عصاره مورد بررسی قرار گرفت و در ادامه با استفاده از آزمون‌های الکتروشیمیایی و مطالعه سطح الکترولیت توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، رفتار بازدارندگی این عصاره ارزیابی شد.

مواد و روش‌ها

1- فلز زمینه

فلز مورد استفاده در این پژوهش فولاد st37 بود که ترکیب شیمیایی این فولاد در جدول 1 ارائه شده است.

جدول 1- ترکیب شیمیایی فولاد st37 مورد استفاده در

این پژوهش

P	Mn	Si	S	C	Fe
0/05	0/32	0/33	0/05	0/18	99/03

2- الکترولیت مهاجم

الکترولیت مهاجم مورد استفاده در این مقاله هیدروکلریک اسید 1 مولار بود. برای تهیه این محیط از هیدروکلریک اسید 37 درصد ساخت

جذب فیلم محافظ تشکیل شده بر روی سطح فلز و یا به عبارت بهتر تشکیل فیلم محافظ در سطح فلز به موارد مختلفی بستگی دارد که از این میان می‌توان به ترکیب شیمیایی بازدارنده، نوع فلز، تنش برشی ناشی از حرکت سیال، دما و نوع الکترولیت اشاره کرد. مهم‌ترین فاکتور در این مرحله، ترکیب شیمیایی ماده افزوده شده تحت عنوان بازدارنده می‌باشد. حضور عناصری مانند N، S، O و P و یا حضور حلقه‌های آروماتیکی در ساختار یک ماده شیمیایی می‌تواند بیانگر عملکرد بازدارندگی آن ماده باشد (1). حلقه‌های آروماتیک می‌توانند در سطح فلز به یکدیگر پیوندند و یک فیلم محافظ منسجم را ایجاد بکنند که در نهایت باعث حفاظت از فلز شوند. وجود عناصری مانند نیتروژن در ساختار بازدارنده، باعث می‌شود که نیتروژن الکترون‌های آزاد خود را با

پس از چربی گیری نمونه ها دو مرتبه در بشر جداگانه با آب مقطر آب-کشی شده و خشک شدند.

5- بررسی های الکتروشیمیایی

به منظور بررسی خواص الکتروشیمیایی بازدارنده مورد استفاده از آزمون های الکتروشیمیایی استفاده شد. سل مورد استفاده در این بررسی ها فلت سل ساخت شرکت EG&G بود. سطح نمونه درگیر با محیط خورنده در این سل 1 سانتی متر مربع می باشد. به منظور انجام آزمون های الکتروشیمیایی، نمونه ها قبل از انجام آزمون به مدت 30 دقیقه در تماس با محیط قرار گرفتند. دلیل این موضوع پایداری ترمودینامیکی واکنش های سطحی نمونه و بهبود کیفیت آزمون های الکتروشیمیایی بود. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (PDP) و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با استفاده از دستگاه پتانسیواستات Origa Flex OGF500 انجام شد. الکترو د مرجع مورد استفاده در این پژوهش کالومل (SCE) و الکترو د کمکی پلاتین (Pt) بود. در آزمون PDP، پتانسیل اعمالی ± 200 میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار با نرخ روبش 0/5 میلی ولت بر ثانیه تغییر یافت. به منظور محاسبه چگالی جریان خوردگی، از روش برون یابی تافلی استفاده شد. در آزمون امپدانس الکتروشیمیایی، تغییر فرکانس از 100kHz تا 10mHz با دامنه 10 mv نسبت به پتانسیل مدار باز صورت گرفت.

به منظور محاسبه بازده بازدارندگی با استفاده از نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک از رابطه 1 استفاده شده است:

$$\%IE = \frac{i_0 - i_{inh.}}{i_0} \times 100$$

در رابطه 1 i_0 جریان خوردگی بدون بازدارنده و $i_{inh.}$ جریان خوردگی در حضور بازدارنده است.

به منظور محاسبه بازده بازدارندگی با استفاده از مقاومت نقل و انتقال بار حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی از رابطه 2 استفاده شد:

$$\%IE = \frac{R_{ct(inh.)} - R_{ct.}}{R_{ct(inh.)}} \times 100$$

در رابطه 2 R_{ct} مقاومت نقل و انتقال بار بدون بازدارنده و $R_{ct(inh.)}$ مقاومت نقل و انتقال بار در حضور بازدارنده می باشد.

6- آزمون کاهش وزن

به منظور انجام آزمون کاهش وزن نمونه های فولاد st37 تهیه شد و پس از آماده سازی سطح که در قسمت فوق تشریح شد با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت سه رقم اعشار وزن شدند. پس از تهیه نمونه ها، بشرهای شامل الکترولیت های شامل و فاقد بازدارنده بر اساس جدول 2 آماده شدند. نمونه ها پس از توزین اولیه داخل بشرها قرار گرفتند تا آزمون در مدت زمان های مشخص (8، 24، 48 و 72 ساعت) و در دمای محیط صورت بگیرد. نمونه ها پس از گذشت زمان های فوق از داخل محلول بیرون آورده شده و پس از شست و شو و خشک کردن دوباره توسط ترازوی دیجیتال وزن شده و نتایج ثبت شدند. لازم به ذکر

شرکت مرک آلمان استفاده شد. پس از کاهش غلظت اسید به 1 مولار، غلظت های مختلفی از عصاره گال درخت بید تهیه شده و به محیط خورنده افزوده شد. غلظت های بازدارنده مورد استفاده بر اساس جدول 2 بودند.

جدول 2- مقادیر بازدارنده های افزوده شده به محیط

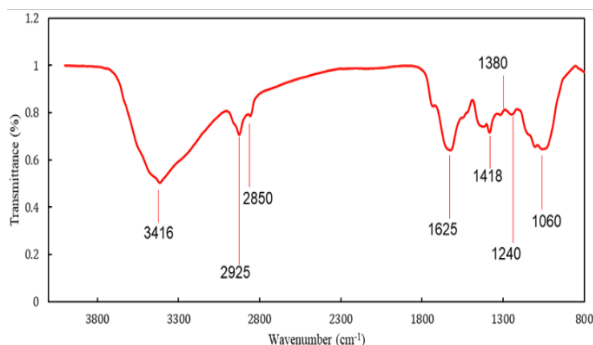
HCl 1 M
Inhibitor Concentration
0 ppm (Blank)
100 ppm
200 ppm
400 ppm
800 ppm
1200 ppm

3- عصاره گیری از گال درخت بید

ابتدا گال درخت بید از تنه درختان بید در استان آذربایجان شرقی جدا شد. در ادامه به منظور خشک کردن، گال به مدت 3 روز در دمای 80 درجه سانتی گراد داخل آون قرار گرفت. پس از سه روز یک ترکیب خشک به جا مانده بود. ترکیب خشک به صورت کامل آسیاب شد. پودر گال درخت بید خشک شده به نسبت 10:1 با اتانول 96٪ مخلوط شد (10 واحد حجمی الکل، 1 واحد حجمی پودر عصاره گال درخت بید). ترکیب پودر و الکل به مدت 3 روز در دمای 55 درجه سانتی گراد توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. به منظور ممانعت از تبخیر الکل در مدت زمان سه روز، از درپوش کائوچویی ارلن استفاده شد. پس از سه روز محلول حاصل دو بار صاف شد و به منظور تبخیر اتانول اضافی، محلول صاف شده بر روی هیتر در دمای 60 درجه سانتی گراد (بدون درپوش) قرار گرفت. پس از تبخیر الکل اضافی، یک ترکیب ویسکوز و شامل رطوبت ناشی از الکل درون پودر به جا مانده بود. جهت حذف کامل الکل، ترکیب ویسکوز به جا مانده به مدت 3 روز در دمای 85 درجه سانتی گراد درون آون نگهداری شد. پس از سه روز پودر خشک به رنگ قهوه ای به جا ماند. پس از آماده سازی عصاره، این پودر بر اساس مقادیر ارائه شده در جدول 2، به محلول HCl 1M افزوده شد.

4- آماده سازی نمونه

به منظور ارزیابی آزمون های الکتروشیمیایی و ارزیابی خواص بازدارندگی عصاره گال درخت بید ورق هایی در ابعاد $10 \times 10 \times 1$ mm³ از فولاد st37 تهیه شده و سپس با استفاده از سنباده از شماره 100 تا 3000 آماده سازی سطحی صورت گرفت. به منظور حذف کامل هرگونه زبری از سطح، نمونه ها به مدت 10 دقیقه توسط پودر آلومینا به قطر متوسط 0/3 میکرومتر با نمد مخصوص پولیش شدند. پس از اتمام فرایند آماده سازی سطح، به منظور حذف آلودگی سطحی نمونه ها و حذف چربی های سطح، از استون استفاده شد. به منظور چربی گیری، نمونه ها پس از پولیش دو مرتبه داخل استون (در بشر های جداگانه) وارد شده و چربی گیری صورت گرفت. در نهایت



شکل 1- نتایج FTIR برای عصاره گال درخت بید

2- نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی

2-1- آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

به منظور ارزیابی رفتار الکتروشیمیایی و مطالعه تاثیر بازدارنده بر واکنش‌های خوردگی سطح الکترود از آزمون EIS در الکترولیت HCl 1M در حالت فاقد بازدارنده و غلظت‌های مختلفی از بازدارنده استفاده شده است. نتایج این آزمون در قالب منحنی‌های Nyquist و Bode به ترتیب در شکل‌های 2 و 3 نشان داده شده‌اند. با توجه به منحنی Nyquist که در شکل 2 ارائه شده است، مشاهده می‌شود که نیم دایره‌های دپرس شده برای در تمام غلظت‌ها شکل کلی خود را حفظ کرده‌اند. وجود چنین نیم دایره‌هایی در منحنی‌های Nyquist نشان‌دهنده فعال بودن مکانیزم نقل و انتقال الکترود در بحث انحلال الکترود کار می‌باشد (17). به عبارتی مکانیزم خوردگی غالب در این سیستم نقل و انتقال بار می‌باشد. با مشاهده منحنی‌های Nyquist مشخص می‌شود که نیم دایره‌های حاصل در حالتی هستند که مرکز این نیم دایره‌ها در زیر محور افقی قرار گرفته است. این رفتار نشان از ناصافی و ناهمواری سطح الکترود است. از طرفی وجود چنین رفتاری در منحنی‌های Nyquist می‌تواند نشان‌دهنده جذب بازدارنده در سطح الکترود می‌باشد (18). افزودن مقادیر مختلفی از عصاره گال درخت بید باعث شده است که قطر نیم دایره‌های منحنی Nyquist تشکیل شده افزایش پیدا کند. این مهم نشان‌دهنده تشکیل فیلم محافظ بر روی سطح الکترود توسط بازدارنده می‌باشد. این رفتار باعث خواهد شد که روند حفاظتی صورت گرفته و نقل و انتقال بار کاهش پیدا کند. قطر حلقه خازنی تشکیل شده با افزایش غلظت عصاره گال درخت بید افزایش پیدا کرده است، این رفتار را می‌توان به جذب بیشتر اتم‌های بازدارنده بر روی سطح الکترود کار نسبت داد که در نتیجه بهبود جذب بازدارنده بر سطح الکترود کار، فیلم تشکیل شده به تدریج فشرده شده و منجر به یک اثر محافظتی بهبود یافته می‌شود (19).

است که هر الکترولیت در هر غلظت برای یک زمان مورد استفاده قرار گرفت. به عنوان مثال، برای نمونه 1200ppm به تعداد 4 عدد بشر تهیه شد و در هر کدام یک نمونه قرار گرفت. هر نمونه در مدت زمان خاص خود بیرون آورده شده و توزین شد. به منظور محاسبه بازده بازدارندگی با استفاده از نتایج آزمون کاهش وزن از رابطه 3 استفاده شد:

رابطه 3:

$$\%IE = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100$$

در رابطه 3، W کاهش وزن نمونه در حالت حضور بازدارنده و W_0 کاهش وزن نمونه در عدم حضور بازدارنده می‌باشد.

7- آنالیز FTIR

جهت شناسایی پیوندهای موجود در عصاره گال درخت بید از آنالیز FTIR با دستگاه ساخت شرکت Thermo با مدل Avatar استفاده شد.

8- مطالعه سطح

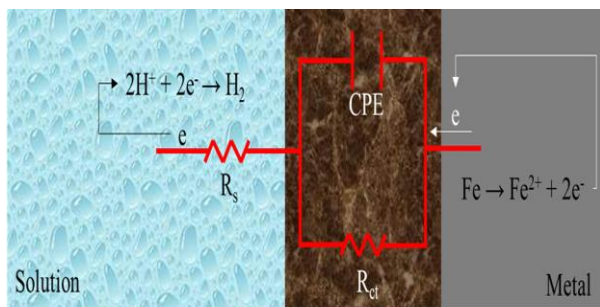
به منظور مطالعه سطح، نمونه‌های مورد آزمایش به مدت 8 ساعت در الکترولیت‌های شامل 1200ppm بازدارنده و فاقد بازدارنده غوطه‌ور شده و پس از خروج نمونه‌ها از محلول، سطح آن‌ها توسط برس مخصوص تمیز شد. نمونه‌ها پس از دو مرحله آب کشی با آب مقطر در هوا خشک شده و در نهایت سطح آن‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل KUMS مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج

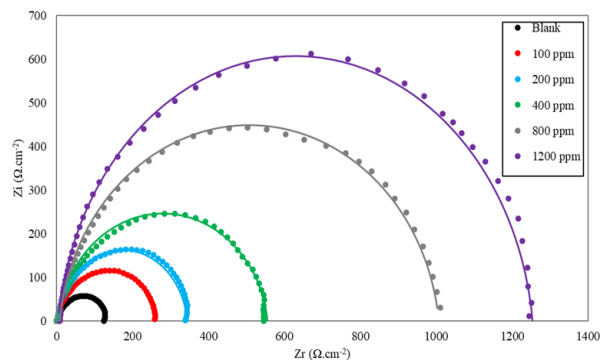
1- آنالیز FTIR

نتایج طیف‌سنجی FTIR در شکل 1 نشان داده شده است. با توجه به شکل 1 مشخص است که جذب اصلی در 3416 cm^{-1} با پیوند -OH Group اتفاق افتاده است. حضور گروه 2925 cm^{-1} نشان‌دهنده پیوندهای Aliphatic C-H است (13). پیک 2850 cm^{-1} مربوط به گروه‌های C-H و N-H است (14). گروه 1625 cm^{-1} به پیوندهای N-H و C=C اختصاص داده می‌شود. پیک 1418 cm^{-1} نشان از حضور پیوندهای مربوط به Vinyl C-H است. پیک 1380 cm^{-1} مربوط به پیوندهای نیتروژنی می‌باشد. پیک 1240 cm^{-1} و 1060 cm^{-1} نشان‌دهنده حضور ترکیبات آروماتیک و آلیفاتیک می‌باشند (15). این نتایج نشان‌دهنده این مهم می‌باشند که عصاره گال درخت بید شامل مخلوطی از ترکیبات alkaloids و flavonoids است (16). نتایج آنالیز FTIR نشان‌دهنده حضور اتم‌های O و N و حلقه‌های آروماتیک در ساختار عصاره گال درخت بید می‌باشد که حضور این پیوندها از نشانه‌های اصلی بازدارنده‌های رایج می‌باشد (2).

الکترولیت و الکتروود یک CPE با یک مقاومت انتقال بار (R_{ct}) موازی شده و در نهایت این دو المان با مقاومت الکترولیت (R_s) سری شده است. مقاومت R_s مقاومت الکتریکی خود محیط خورنده بوده و بازدارنده‌های جذبی تاثیری در مقدار این المان ندارند. شایان ذکر است که بازدارنده‌هایی که می‌توانند بر خواص الکتروشیمیایی الکترولیت تاثیر بگذارند، بر مقدار مقاومت الکتریکی الکترولیت تاثیر گذار هستند. مشخص شده است که مقدار و نوع یون‌های داخل الکترولیت تاثیر چشم‌گیری بر مقدار الکترولیت خواهند داشت. مقاومت R_{ct} مقاومتی است که به دلیل حضور عصاره گال درخت بید به شدت تقویت شده و از نقل و انتقال بار (الکترون) بین الکتروود (فلز) و الکترولیت (محیط خورنده) ممانعت به عمل می‌آورد. با توجه به فرایند الکتروشیمیایی خوردگی که در شکل 3 (مدار معادل) نشان داده شده است، مشاهده می‌شود که شارش الکترون از سمت فلز به الکترولیت نخستین مرحله در فرایند خوردگی است. بنابراین با افزایش مقاومت الکتریکی نقل و انتقال بار، میزان الکترون شارش شده از سمت الکتروود (فلز) کاهش پیدا کرده و در نتیجه نرخ تشکیل کاتیون فلز و در نهایت خوردگی کاهش پیدا می‌کند. وجود بازدارنده و تشکیل فیلم محافظ منسجم توسط بازدارنده باعث می‌شود که میزان مقاومت R_{ct} در فصل مشترک الکتروود و الکترولیت افزایش پیدا کرده و در نتیجه شارش بار کند شود که نتیجه این پدیده کاهش نرخ خوردگی فلز است. شماتیک شارش الکترون و تشکیل لایه محافظ توسط بازدارنده در شکل 3 نشان داده شده است. از طرفی با توجه به داده‌های جدول 3 مشاهده می‌شود که با افزایش میزان غلظت بازدارنده از 0 ppm تا 1200 ppm مقدار R_{ct} از $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ به مقدار $1336 \Omega \cdot \text{cm}^2$ افزایش پیدا کرده است.



شکل 3- شماتیک شارش الکترون از سمت فولاد st37 و تشکیل فیلم محافظ توسط بازدارنده به منظور ممانعت از شارش الکترون



شکل 2- منحنی‌های نایکوئیست در غلظت‌های مختلف

به منظور شبیه‌سازی مدار تشکیل شده در فصل مشترک الکتروود و الکترولیت و شناسایی مقادیر مدار معادل، از نرم‌افزار Z View استفاده شده است. منحنی‌های حاصل از شبیه‌سازی به صورت خط‌های پیوسته بر روی داده‌های اصلی آزمون (منحنی‌های نقطه‌ای) بر روی نتایج این آزمون رسم شده‌اند.

شکل 3 مدار معادل داده‌های EIS را نشان می‌دهد. با توجه به شکل 3 مشاهده می‌شود که مدار معادل این سیستم شامل مقاومت الکترولیت (R_s)، مقاومت نقل و انتقال بار (R_{ct}) و عنصر فاز ثابت CPE (که به جای خازن لایه دوگانه قرار گرفته است)، می‌باشد. مقادیر المان‌های الکتریکی فوق‌الذکر پس از فیت کردن داده‌ها در جدول 3 خلاصه شده‌اند. به منظور توصیف رفتار خازنی ایجادشده توسط عصاره گال درخت بید در سطح الکتروود کار، از عنصر فاز ثابت (CPE) به جای المان خازن (C) استفاده شده است (20، 21). به دلیل عدم همگنی و وجود ناهمواری در سطح الکتروود کار از عنصر فاز ثابت استفاده شده است. امپدانس عنصر فاز ثابت از رابطه 4 به دست می‌آید:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n}$$

که در این رابطه Z فرکانس فاز ثابت، Y_0 ادیمیتانس، ω فرکانس زاویه‌ای، j عدد مختلط و n عددی مابین 1 و -1 هست. مقادیر n شرایط سیستم را تشریح می‌کند. به این صورت که اگر این مقدار برابر 1 باشد سیستم مورد مطالعه خازن خالص در نظر گرفته می‌شود و اگر این مقدار برابر صفر باشد سیستم مقاومت خالص در نظر گرفته می‌شود و اگر برابر -1 باشد سلف در نظر گرفته می‌شود. با توجه به مدل مدار معادل ارائه شده در شکل 3 مشاهده می‌شود که در فصل مشترک

جدول 3- داده‌های حاصل از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی که توسط نرم افزار Z View استخراج شدند

Inhibitor Concentration (ppm)	CPE _{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$)	n _{dl}	R _s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R _{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	%Inhibition
0	176.439	0.74	2.827	100.26	-
100	164.079	0.75	4.015	259.16	61.31347

200	152.7284	0.77	5.698	344.29	70.8792
400	94.451	0.84	6.215	554.63	81.92308
800	67.9182	0.85	6.622	1090.65	90.80732
1200	19.5288	0.89	6.589	1336.79	92.49994

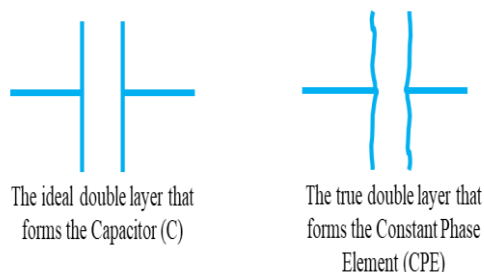
گرفته در لایه دوگانه توسط بازدارنده باید دارای حداقل ظرفیت باشد تا یکی از مسیرهای حرکت الکترون از سمت فلز در کوتاه‌ترین زمان ممکن قطع شود. بنابراین انتظار می‌رود با افزایش غلظت بازدارنده در یک الکترولیت، میزان ظرفیت خازن تشکیل شده کاهش پیدا کند. در این صورت می‌توان عملکرد بازدارنده را تأیید کرد. با توجه به رابطه 5 که در ارتباط با ظرفیت خازن تشکیل شده در لایه دوگانه است مشخص است که با کاهش مقدار ظرفیت خازن ضخامت فیلم تشکیل شده توسط بازدارنده افزایش پیدا کرده و سطحی از الکتروود کار که در معرض الکترولیت خورنده است کاهش پیدا می‌کند(8).

رابطه 5:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon^0 \epsilon}{d} S$$

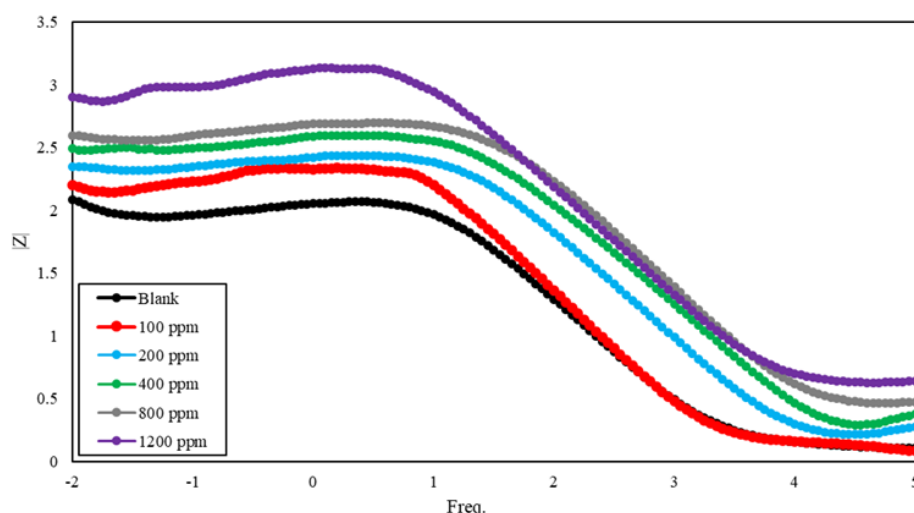
که در این رابطه C_{dl} ظرفیت خازن تشکیل شده در لایه دوگانه، ϵ^0 تراکم هوا، ϵ ثابت دی الکتریک فیلم، d ضخامت لایه تشکیل شده در لایه دوگانه و S مساحت الکتروود کار که به صورت موضعی در معرض الکترولیت می‌باشد. با توجه به رابطه فوق مشخص است که کاهش ظرفیت خازن تشکیل شده در لایه دوگانه، نشان‌دهنده افزایش ضخامت فیلم تشکیل شده توسط عصاره گال درخت بید است و از طرفی مساحت موضعی الکتروود کار که در معرض الکترولیت خورنده می‌باشد کاهش پیدا می‌کند. پس کاهش ظرفیت خازن در اثر افزودن عصاره گال درخت بید به داخل الکترولیت نشان‌دهنده عملکرد بازدارندگی عصاره گال درخت بید در الکترولیت 1M HCl است(22). شکل 5 منحنی Bode مربوط به غلظت‌های مختلفی از بازدارنده را نشان می‌دهد. با توجه به شکل 5 مشخص است که در نمودارهای Bode فقط یک ثابت زمانی وجود دارد. با توجه به منحنی‌های Bode مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار بازدارنده، مدول امپدانس در تمام فرکانس‌ها افزایش پیدا می‌کند که این موضوع نشان‌دهنده تاثیر بازدارندگی عصاره گال درخت بید می‌باشد(23،24).

در جذب بازدارنده به سطح فلز در لایه دوگانه یک رفتار خازنی شکل می‌گیرد که می‌توان این رفتار خازنی را با استفاده از مدار معادل شکل 3 شبیه‌سازی کرد. با توجه به این مهم که در فصل مشترک الکتروود و محیط خورنده لایه دوگانه تشکیل شده صاف نبوده و همیشه به همراه پستی بلندی است (پستی بلندی‌ها در مقیاس میکروسکوپی بوده و می‌توانند به دلیل خوردگی و یا هر عامل دیگری باشند)، لذا لایه دوگانه تشکیل شده دارای صفحات موازی (دقیقا همچون خازن) نیست. جهت بررسی رفتار لایه دوگانه معوج به جای استفاده از المان خازن از یک المان دیگری معادل خازن تحت عنوان عنصر فاز ثابت (CPE) استفاده می‌شود (شکل 4). به عبارتی این المان معادل خازنی است که صفحات خازنی آن موازی نبوده و شامل برخی اعوجاج‌هایی می‌باشند. مقدار خطای این المان توسط یک پارامتر تصحیح کننده تحت عنوان n_{dl} ارائه می‌شود. این پارامتر از مقدار 1- تا 1 عدد گرفته و در ایده‌آل‌ترین حالت (یعنی صفحات کاملا موازی و خازن ایده‌آل) مقدار آن 1 می‌باشد.

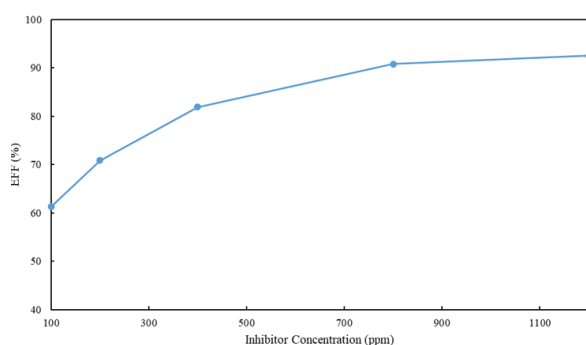


شکل 4- خازن و عنصر فاز ثابت تشکیل شده در لایه دوگانه

با توجه به شماتیک ارائه شده در شکل 3 و فرایند خوردگی مشاهده می‌شود هرچه مسیر عبور الکترون از سمت فلز به سمت الکترولیت دشوارتر باشد، در این شرایط نرخ خوردگی کاسته خواهد شد. در مدار معادل ارائه شده در شکل 3 در کنار مقاومت R_{ct} یک مسیر دوم شامل یک رفتار خازنی نیز برای حرکت الکترون‌ها وجود دارد. با توجه به رفتار خازنی مشخص است که هرچه ظرفیت خازن کمتر باشد، این خازن در مدت زمان کمتری پر شده و مدار را قطع می‌کند. بنابراین خازن شکل



شکل 5- منحنی‌های بد در غلظت‌های مختلف

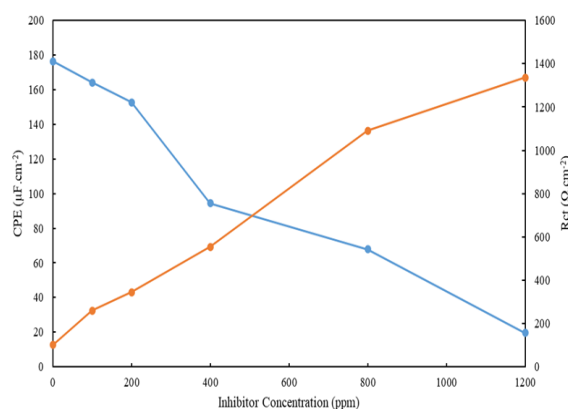


شکل 7- تغییر اثر بازدارندگی بر حسب مقدار عصاره گال درخت بید

2-2- آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

شکل 8 منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به فولاد st37 در داخل الکترولیتی با غلظت‌های مختلفی از بازدارنده را نشان می‌دهد. به منظور بررسی پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی واکنش‌های الکتروشیمیایی که در سطح الکترود رخ می‌دهد، با استفاده از روش برون‌یابی تافلی، مقادیر سینتیکی و ترمودینامیکی واکنش‌های الکتروشیمیایی حاصل از این آزمون را استخراج شده و در جدول 4 گزارش شدند. با توجه به شکل 8 مشخص است که افزودن غلظت‌های مختلفی از عصاره گال درخت بید در الکترولیت 1M HCl باعث شده است که شاخه‌های کاتدی و آنودی به سمت مقادیر کمتر چگالی جریان انتقال پیدا کنند. چگالی جریان خوردگی با استفاده از روش برون‌یابی تافلی محاسبه شده و مشاهده می‌شود که حضور عصاره گال درخت بید باعث کاهش چشم‌گیر i_{corr} شده است. این اتفاق نشان دهنده کاهش سرعت خوردگی در اثر افزودن عصاره گال درخت بید می‌باشد. از طرفی با توجه به منحنی‌های ارائه شده در شکل 8 مشاهده می‌شود که در اثر

شکل 6 و 7 تغییرات مقدار مقاومت نقل و انتقال بار، ظرفیت خازن تشکیل شده در فصل مشترک الکترود و الکترولیت و بازده بازدارندگی بر حسب مقدار مختلفی از عصاره گال درخت بید را نشان می‌دهد. با توجه نتایج ارائه شده مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار عصاره گال درخت بید، میزان مقاومت نقل و انتقال بار افزایش و میزان ظرفیت خازن تشکیل شده کاهش پیدا کرده است. هر دو تغییر در این المان‌ها نشان دهنده کاهش نرخ خوردگی می‌باشد (23، 24). بنابراین مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار عصاره گال درخت بید نرخ خوردگی کاسته شده و تاثیر بازدارندگی عصاره گال درخت بید افزایش پیدا می‌کند.

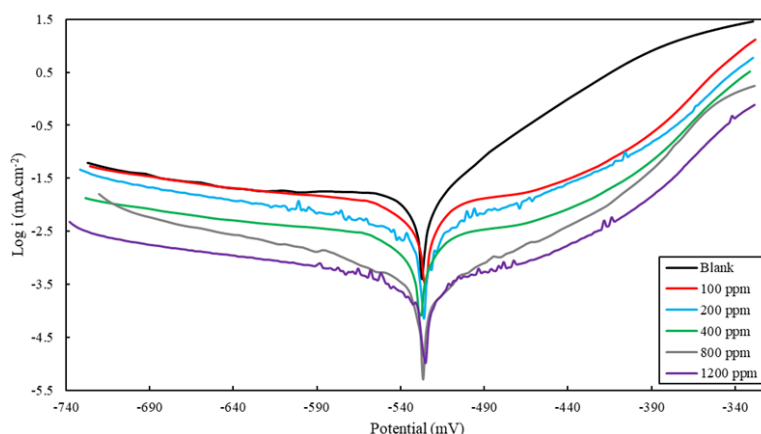


شکل 6- تغییرات ظرفیت خازن و مقاومت نقل و انتقال بار بر حسب مقدار عصاره گال درخت بید

با توجه به شکل 7 مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار بازدارنده در الکترولیت، تاثیر بازدارندگی آن افزایش پیدا کرده است. این موضوع نشان دهنده این مهم می‌باشد که روند بازدارندگی این ترکیب بر اساس تشکیل فیلم محافظ بوده و با افزایش غلظت بازدارنده در الکترولیت، ضخامت و انسجام فیلم تشکیل شده افزایش پیدا می‌کند که نتیجه آن بهبود تاثیر بازدارندگی می‌باشد.

و خوردگی کاهش پیدا می‌کند. این در حالی است که اگر تغییرات پتانسیل خوردگی کمتر از 85 mV باشد، در این شرایط می‌توان از تغییرات آن صرف نظر کرد و ادعا کرد که در اثر افزودن بازدارنده تغییری در رفتار ترمودینامیکی واکنش‌های الکتروشیمی صورت نگرفته است (26، 24، 23-29). تغییرات شاخه‌های آندی و کاتدی نشان-دهنده تغییر در مکانیزم انجام واکنش‌های خوردگی می‌باشد. اگر تغییرات شاخه‌های تافلی (آندی و یا کاتدی) بیشتر از mV/Decade 85 باشد، می‌توان گفت که در اثر افزودن بازدارنده مکانیزم انجام واکنش‌های کاتدی و یا آندی تغییر پیدا کرده است (24، 23). با توجه به جدول 4 مشاهده می‌شود که تغییرات چشم‌گیری در β_a و β_c ایجاد نشده است که این موضوع نشان دهنده این مهم می‌باشد که افزودن این بازدارنده باعث ایجاد تغییر در مکانیزم خوردگی و واکنش‌های آندی و کاتدی نشده است، بلکه حضور این بازدارنده باعث شده است که سرعت انجام این واکنش‌ها کاهش یابد (30).

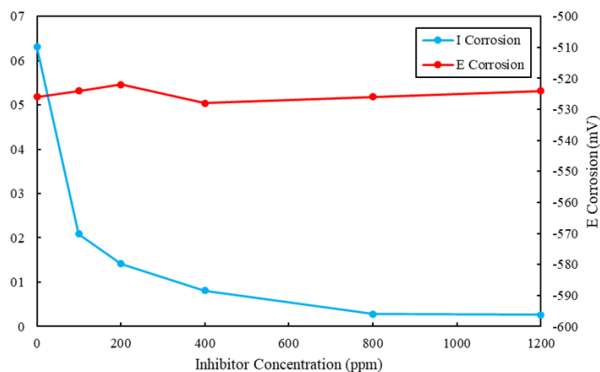
حضور عصاره گال درخت بید هر دو شاخه آندی و کاتدی دچار تغییر شده‌اند که این موضوع نشان دهنده این مهم است که حضور این عصاره باعث ایجاد تغییر در هر دو واکنش کاتدی (مانند احیای هیدروژن) و آندی (مانند انحلال فلز) شده است. با توجه به جدول 4 مشاهده می‌شود که تغییرات پتانسیل خوردگی E_{corr} الکتروود کار در اثر حضور عصاره گال درخت بید چشم‌گیر نیست. طبق گزارشات ارائه شده مشخص شده است که در صورتی که تغییر پتانسیل الکتروود کار در اثر افزودن بازدارنده اگر کمتر از 85 mV باشد به این معنی است که بازدارنده افزوده شده از نوع بازدارنده‌های مختلط است. به عبارتی این بازدارنده هر دو واکنش‌های آندی و کاتدی را تحت تاثیر قرار می‌دهند. از طرفی پتانسیل خوردگی حاصل شده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان دهنده رفتار ترمودینامیکی واکنش‌های الکتروشیمیایی است (25، 12). مشخص شده است که هر چه مقدار پتانسیل خوردگی مثبت‌تر شود، رفتار ترمودینامیکی انجام واکنش‌های خوردگی نجیب‌تر شده و میل ترمودینامیکی نمونه برای انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی



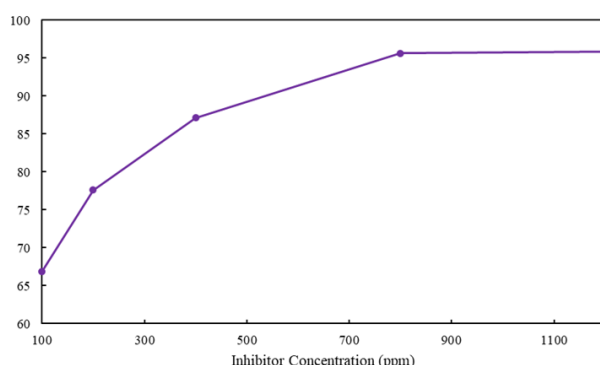
شکل 8- منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های غوطه‌ور شده در الکترولیت‌های شامل مقادیر مختلف عصاره گال درخت بید

جدول 4- داده‌های سینتیکی استخراج شده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک توسط روش تافل

Sample	I(mA/cm ²)	E(mV)	β_a (mV.decade ⁻¹)	β_c (mV.decade ⁻¹)	θ	Eff (%)
0 ppm	0.00631	-526	135	-87	-	-
100 ppm	0.002089	-524	143	-87	0.668869	66.88689
200 ppm	0.001413	-522	141	-86	0.776128	77.61279
400 ppm	0.000813	-528	149	-85	0.871175	87.1175
800 ppm	0.000275	-526	148	-89	0.956348	95.63484
1200 ppm	0.000263	-524	140	-85	0.958313	95.83131



شکل 9- تغییرات چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی بر حسب مقدار عصاره گال درخت بید



شکل 10- تغییرات بازده بازدارنده بر حسب مقدار عصاره گال درخت بید

3- آزمون کاهش وزن

یکی از کارآمدترین و ارزانترین روش‌های بررسی عملکرد بازدارنده استفاده از آزمون کاهش وزن است. این روش یک دید کلی از عملکرد بازدارندگی ارائه می‌کند. کلیات این روش به این صورت است که نمونه‌ها با استفاده از ترازو با دقت بالا وزن شده و سپس در الکترولیت شامل و فاقد بازدارنده غوطه‌ور می‌شود. پس از گذشت زمان‌های مشخص نمونه‌ها از محلول خارج شده و پس از تمیز کاری محصولات خوردگی، مجدداً توزین می‌شوند. در نهایت اختلاف وزن‌های ثبت شده برای هر الکترولیت (شامل و فاقد بازدارنده)، نشان دهنده یک معیار از نرخ خوردگی هر الکترولیت است که با استفاده از این داده‌ها می‌توان تاثیرگذاری بازدارنده را محاسبه کرد (32). در این پژوهش نیز در مدت زمان‌های مختلفی آزمون کاهش وزن برای غلظت‌های مختلفی از بازدارنده صورت گرفته است. نتایج این بررسی در شکل 11 نشان داده شده است. با توجه به نتایج ارائه شده در این آزمون مشاهده می‌شود که مقدار وزن از دست رفته نمونه‌های فاقد بازدارنده در هر بار اندازه‌گیری با شبیهی بیشتر از نمونه‌های شامل بازدارنده افزایش پیدا کرده است. این در حالی است که در هر بار اندازه‌گیری برای نمونه‌های شامل

با توجه به جدول 4 مشاهده می‌شود که میزان بازده بازدارندگی عصاره گال درخت بید برای فولاد st37 در محیط 1M HCl در مقدار 1200 ppm به بیشترین مقدار خود یعنی 95/8 درصد رسید. با افزایش مقدار عصاره گال درخت بید در داخل 1M HCl، میزان پوشش سطح توسط این عصاره افزایش پیدا کرده و در نهایت یک فیلم محافظ با ضخامت مناسب بر روی الکترود کار تشکیل می‌شود. این مساله را می‌توان با استفاده از میزان پوشاندگی سطح الکترود یا θ بررسی کرد. با افزایش میزان θ میزان بازدارندگی نیز بهبود پیدا می‌کند (31). مقادیر θ (میزان پوشاندگی سطح الکترود کار توسط عصاره گال درخت بید) با استفاده از رابطه 6 محاسبه می‌شود.

رابطه 6:

$$\theta = \frac{i_0 - i_{inh.}}{i_0}$$

که در این رابطه θ میزان پوشش سطح توسط فیلم تشکیل شده از بازدارنده و i چگالی جریان خوردگی در حضور و عدم حضور بازدارنده می‌باشد. مقادیر θ در جدول 4 ارائه شده است.

شکل 9 و 10 تغییرات مقادیر چگالی جریان خوردگی، پتانسیل خوردگی و بازده بازدارنده بر اساس تغییرات غلظت عصاره گال درخت بید را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج ارائه شده در این تصاویر مشاهده می‌شود که با افزایش بیشتر غلظت بازدارنده تا 1200 ppm مقدار بازده بازدارنده بهبود پیدا کرده است که این موضوع نشان دهنده جذب بیشتر در سطح و بهبود بازدارندگی در غلظت‌های بیشتر می‌باشد. از طرفی مشاهده می‌شود که چگالی جریان خوردگی با افزایش بیشتر بازدارنده کاهش پیدا می‌کند که نشان دهنده کاهش نرخ خوردگی و تاثیر بازدارنده بر خواص سینتیکی واکنش‌های الکتروشیمیایی خوردگی می‌باشد. مشخص است که در حضور غلظت‌های بیشتر بازدارنده، سینتیک انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی کند شده و نرخ خوردگی کاهش پیدا می‌کند. از طرفی مشاهده می‌شود که مقدار پتانسیل خوردگی در اثر افزودن غلظت‌های مختلفی از بازدارنده تغییرات چشم‌گیری از خود نداشته‌اند (کمتر از 85 mV) که قابل چشم‌پوشی می‌باشد.

رابطه 7:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C$$

که در این رابطه θ میزان پوشش سطح توسط بازدارنده، K_{ads} ثابت جذب و C غلظت بازدارنده می باشد.

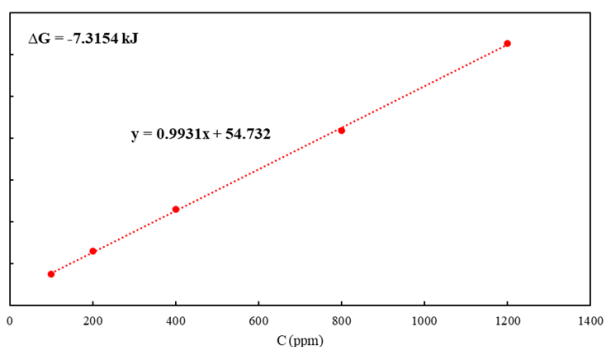
با توجه به شکل 12 مشخص است که نمودار C/θ بر حسب C ارتباط خطی با یکدیگر دارند که از ویژگی های ایزوترم لانگمویر است. تغییرات خطی C/θ بر حسب C نشان دهنده جذب ساده عصاره گال درخت بید بر سطح فلز مورد بررسی می باشد (34). به منظور بررسی رفتار ترمودینامیکی جذب بازدارنده بر روی سطح الکتروکود از رابطه ونت-هوف (Van't Hoff) استفاده شد (35). این رابطه به شرح زیر است:

رابطه 8:

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}\right)$$

که در این رابطه R ثابت گازها، T دمای انجام واکنش و ΔG_{ads}^0 انرژی آزاد گیبس برای جذب بازدارنده می باشد.

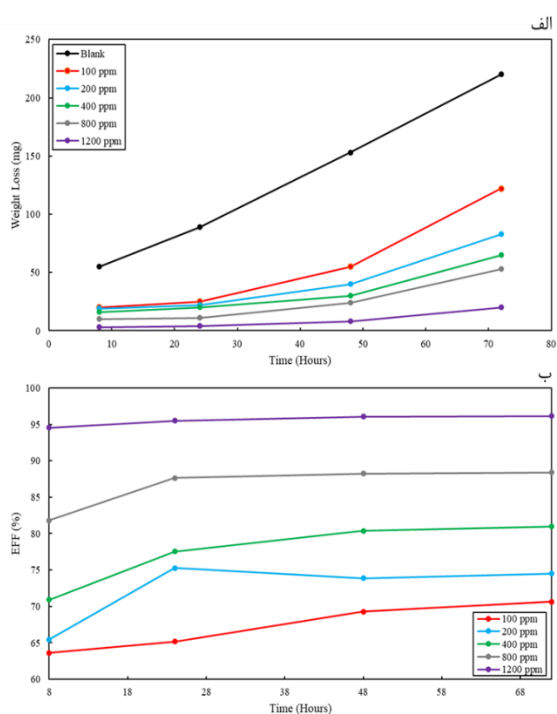
با توجه به مقادیر ترمودینامیکی درج شده در شکل 12 مشخص است که ΔG_{ads}^0 برای جذب عصاره گال درخت بید بر سطح فولاد st37 یک مقدار منفی است. منفی بودن این پارامتر نشان دهنده جذب بازدارنده به صورت خود به خودی می باشد.



شکل 12- تغییرات C/θ برای C برای عصاره گال درخت بید در الکترولیت 1 M HCl

با توجه به گزارشات ارائه شده مشخص شده است که اگر تغییرات انرژی آزاد گیبس برای جذب یک بازدارنده از مقدار -20 kJ مثبت تر باشد به این معنی است که جذب این بازدارنده به صورت فیزیکی می باشد و اگر این مقدار -40 kJ منفی تر باشد نشان دهنده این مهم است که جذب این بازدارنده از نوع شیمیایی می باشد. با توجه به مقادیر ΔG_{ads}^0

بازدارنده، کاهش وزن نسبت به نمونه ها فاقد بازدارنده کمتر بوده است. کاهش مقدار میزان وزن از دست رفته با افزایش مقدار عصاره گال درخت بید مشهود می باشد. از طرفی مشخص است که با افزایش زمان غوطه وری میزان وزن از دست رفته برای تمام نمونه ها افزایش پیدا کرده است. این درحالی است که شیب افزایش میزان وزن از دست رفته برای نمونه فاقد بازدارنده بسیار بیشتر از نمونه های شامل بازدارنده می باشد. با توجه به شکل 11 مشاهده می شود که با افزایش مدت زمان غوطه وری، بازده بازدارنده افزایش بیشتری نسبت به زمان های اولیه غوطه وری دارد. این موضوع نشان دهنده این مهم می باشد که در مدت زمان های بیشتر، فرصت کافی برای جذب بیشتر بازدارنده وجود داشته و بازده بازدارنده در مدت زمان های بیشتر، بالاتر می باشد.



شکل 11- الف) تغییرات میزان وزن از دست رفته برای نمونه های مختلف (ب) تغییرات بازده بازدارنده با تغییرات زمان غوطه وری و غلظت های مختلف بازدارنده

4- ایزوترم جذب

ایزوترم های جذب، مدل های معتبری جهت بررسی مکانیزم جذب بازدارنده در سطح فلز می باشند. با توجه به نتایج به دست آمده از نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، مدل های مختلف ایزوترم جذب برای این بازدارنده بررسی شد. از میان ایزوترم های مختلف، ایزوترم Langmuir مناسب ترین مدل ایزوترم های جذب بود که رابطه 7 مربوط به این ایزوترم می باشد (33).

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343717305626>

2. Qiang Y, Zhang S, Tan B, Chen S. Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution. *Corros Sci* [Internet]. 2018;133:6–16. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X17317663>

3. Kowsari E, Arman SY, Shahini MH, Zandi H, Ehsani A, Naderi R, et al. In situ synthesis, electrochemical and quantum chemical analysis of an amino acid-derived ionic liquid inhibitor for corrosion protection of mild steel in 1M HCl solution. *Corros Sci* [Internet]. 2016;112:73–85. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X16303456>

4. El-Etre AY, Abdallah M, El-Tantawy ZE. Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract. *Corros Sci* [Internet]. 2005;47(2):385–95. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X04001957>

5. Mehdipour M, Ramezanzadeh B, Arman SY. Electrochemical noise investigation of Aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1M H₂SO₄. *J Ind Eng Chem* [Internet]. 2015;21:318–27. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X14001282>

6. Deyab MA. Egyptian licorice extract as a green corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid solution. *J Ind Eng Chem* [Internet]. 2015;22:384–9. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X14003803>

7. Nwankwo MO, Offor PO, Neife SI, Oshionwu LC, Idenyi NE. *Amaranthus cordatus* as a green corrosion inhibitor for mild

steel in H₂SO₄ and NaCl. *J Miner Mater Charact Eng*. 2014;2014.

8. Hu K, Zhuang J, Ding J, Ma Z, Wang F, Zeng X. Influence of biomacromolecule DNA corrosion inhibitor on carbon steel. *Corros Sci* [Internet]. 2017;125:68–76. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X17302871>

9. Mahross MH, Naggar AH, Elnasr TAS, Abdel-Hakim M. Effect of rice straw extract as an environmental waste corrosion inhibitor on mild steel in an acidic media. *Chem Adv Mater*. 2016;1(1).

10. Umoren SA, Eduok UM, Solomon MM, Udoh AP. Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques. *Arab J Chem* [Internet]. 2016;9:S209–24. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187853521100092X>

11. Pradityana A, Sulistijono, Shahab A, Chyntara S. Eco-friendly green inhibitor of mild steel in 3, 5% NaCl solution by Sarang Semut (*Myrmecodia Pendans*) extract. In: AIP Conference Proceedings. 2014. p. 161–4.

12. Sastri VS. Green corrosion inhibitors: theory and practice. John Wiley & Sons; 2012.

13. Cornell RM, Schwertmann U, others. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses. Vol. 664. Wiley-vch Weinheim; 2003.

14. Prusty K, Barik S, Swain SK. Chapter 13 - A Corelation Between the Graphene Surface Area, Functional Groups, Defects, and Porosity on the Performance of the Nanocomposites. In: Jawaid M, Bouhfid R, el Kacem Qaiss A, editors. Functionalized Graphene Nanocomposites and their Derivatives [Internet]. Elsevier; 2019. p. 265–83. (Micro and Nano Technologies). Available from:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128145487000131>

15.Nandiyanto ABD, Oktiani R, Ragadhita R. How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material. *Indones J Sci Technol*. 2019;4(1):97–118.

16.EW BP, Guliet D, Queiroz E F, Wolfender JL, Cholies Z N, Hostettmann K, et al. ISOLATION OF MALE ANTIFERTILITY COMPOUND IN N-BUTANOL FRACTION OF JUSTICIA GENDARUSSA BURM. F. LEAVES. *Folia Medica Indones*. 2009;45(1).

17.Qiang Y, Guo L, Zhang S, Li W, Yu S, Tan J. Synergistic effect of tartaric acid with 2, 6-diaminopyridine on the corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M HCl. *Sci Rep*. 2016;6(1):33305.

18.Tao Z, He W, Wang S, Zhou G. Electrochemical study of cyproconazole as a novel corrosion inhibitor for copper in acidic solution. *Ind Eng Chem Res*. 2013;52(50):17891–9.

19.López DA, Simison SN, de Sánchez SR. Inhibitors performance in CO₂ corrosion: EIS studies on the interaction between their molecular structure and steel microstructure. *Corros Sci* [Internet]. 2005;47(3):735–55. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X04001787>

20.Shahrabi T, Tavakholi H, Hosseini MG. Corrosion inhibition of copper in sulphuric acid by some nitrogen heterocyclic compounds. *Anti-Corrosion Methods Mater*. 2007;54(5):308–13.

21.Tavakoli H, Shahrabi T, Hosseini MG. Synergistic effect on corrosion inhibition of copper by sodium dodecylbenzenesulphonate (SDBS) and 2-mercaptobenzoxazole. *Mater Chem Phys* [Internet]. 2008;109(2):281–6. Available from:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058407006992>

22.Qiang Y, Zhang S, Xu S, Li W. Experimental and theoretical studies on the corrosion inhibition of copper by two indazole derivatives in 3.0% NaCl solution. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. 2016;472:52–9. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979716301655>

23.Ferdosi Heragh M, Tavakoli H. Electrochemical Properties of a New Green Corrosion Inhibitor Derived from Prosopis farcta for St37 Steel in 1 M Hydrochloric Acid. *Met Mater Int* [Internet]. 2020;26(11):1654–63. Available from: <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00453-6>

24.Heragh MF, Tavakoli H. Synergetic effect of the combination of Prosopis Farcta extract with sodium dodecyl sulfate on corrosion inhibition of St37 steel in 1M HCl medium. *J Mol Struct* [Internet]. 2021;1245:131086. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286021012175>

25.Fontana MJ. Corrosion engineering. 2nd ed, Mac-Hill. 1987.

26.Satapathy AK, Gunasekaran G, Sahoo SC, Amit K, Rodrigues P V. Corrosion inhibition by Justicia gendarussa plant extract in hydrochloric acid solution. *Corros Sci* [Internet]. 2009;51(12):2848–56. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X09003679>

27.Abd El-Lateef HM, Abo-Riya MA, Tantawy AH. Empirical and quantum chemical studies on the corrosion inhibition performance of some novel synthesized cationic gemini surfactants on carbon steel pipelines in acid pickling processes. *Corros Sci* [Internet]. 2016;108:94–110. Available from:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X16301044>

28.Haque J, Ansari KR, Srivastava V, Quraishi MA, Obot IB. Pyrimidine derivatives as novel acidizing corrosion inhibitors for N80 steel useful for petroleum industry: A combined experimental and theoretical approach. J Ind Eng Chem [Internet]. 2017;49:176–88. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X17300412>

29.Srivastava V, Haque J, Verma C, Singh P, Lgaz H, Salghi R, et al. Amino acid based imidazolium zwitterions as novel and green corrosion inhibitors for mild steel: Experimental, DFT and MD studies. J Mol Liq [Internet]. 2017;244:340–52. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732217312278>

30.Abdallah M. Rhodanine azosulpha drugs as corrosion inhibitors for corrosion of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution. Corros Sci [Internet]. 2002;44(4):717–28. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X01001007>

31.Kumar RS, Chandrasekaran V. Sargassum wightii extract as a green inhibitor for corrosion of brass in 0.1 N phosphoric acid solution. Orient J Chem. 2015;31(2):939–49.

32.Qu Q, Li L, Bai W, Jiang S, Ding Z. Sodium tungstate as a corrosion inhibitor of cold rolled steel in peracetic acid solution. Corros Sci [Internet]. 2009;51(10):2423–8. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X09002923>

33.Qiang Y, Zhang S, Xu S, Yin L. The effect of 5-nitroindazole as an inhibitor for the

corrosion of copper in a 3.0\% NaCl solution. Rsc Adv. 2015;5(78):63866–73.

34.Bard A and LF. Electrochemical Methods. 1980.

35.Tang L, Mu G, Liu G. The effect of neutral red on the corrosion inhibition of cold rolled steel in 1.0 M hydrochloric acid. Corros Sci [Internet]. 2003;45(10):2251–62. Available from:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X03000465>

36.Sığırcık G, Tüken T, Erbil M. Assessment of the inhibition efficiency of 3,4-diaminobenzonitrile against the corrosion of steel. Corros Sci [Internet]. 2016;102:437–45. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X15301359>