

Research Paper

Synergistic effect of copper (I) chloride on henna extract as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution

Hamed Moradi¹, Mojtaba Nasr-Esfahani^{2*}

1. MSc student of Materials Engineering, Department of Materials Engineering, Na.C., Islamic Azad University, Najafabad, Iran

2. Associate prof., Department of Chemistry, Na.C., Islamic Azad University, Najafabad, Iran

Received: 2025/08/18

Accepted: 2025/12/20

PP: 72-82

Use your device to scan and read the article online



Keywords:

Green inhibitor, CuCl, Henna extract, HCl, Carbon steel

Abstract

Introduction: Corrosion inhibitors are one of the most important materials used to protect carbon steel in acid washing and pickling processes of oil wells. In recent years, the use of green inhibitors to improve corrosion protection properties and take advantage of the synergistic effect of cations and anions has attracted the attention of researchers.

Methods: In this study, the corrosion protection process of carbon steel in 15% (wt.) hydrochloric acid in the presence of henna extract, CuCl and Cu-henna extract complex was studied. Aqueous henna extract was prepared from henna leaves and reacted with CuCl in a 1:1 weight ratio in water solvent at 60 °C to prepare a copper complex with henna extract. Corrosion tests were performed at 25 °C and 45 °C in 100 ppm and 200 ppm of henna extract, CuCl and copper-henna extract complex using weight loss method, potentiodynamic polarization, and electrochemical impedance techniques. Characterization of henna extract and copper-henna extract complex was performed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and the surface of carbon steel samples before and after the corrosion process was analyzed using scanning electron microscopy (SEM).

Findings: The results of weight loss, potentiodynamic polarization, and electrochemical impedance tests, as well as observations from SEM images, showed that the inhibitory efficiency of henna extract in the presence of CuCl is improved compared to the absence of CuCl, showing the synergistic effect of CuCl on the inhibitory effect of henna extract. The formation of a Cu-henna extract complex showed an effective inhibitor for carbon steel in a 15% HCl solution at 45 °C with a protection efficiency of 86%. Besides being a non-toxic and environmentally friendly inhibitor, the Cu-henna extract complex inhibitor also has good inhibition in the highly corrosive environment of 15% HCl and a temperature of 45 °C.

*Corresponding author: Mojtaba Nasr-Esfahani

Address: Department of Chemistry, Na.C., Islamic Azad University, Najafabad, Iran

Tell: +989131065686

Email: mnasresf@iau.ac.ir

DOI: <https://doi.org/10.71905/jnm.2025.1232640>

Extended Abstract

Introduction

Acid solutions are commonly used in industry to remove unwanted deposits. Among the acidic solutions, hydrochloric acid is one acid that is widely used for this purpose. Considering that one problem in the pickling process is always the corrosion of metal, the use of corrosion inhibitors is one of the most practical methods to prevent the dissolution of metals and reduce acid consumption. Many common inhibitors are expensive and contain chemically synthesized compounds that are usually toxic to the environment. For this reason, the use of natural products as corrosion inhibitors has received much attention today. Natural compounds are often non-toxic, inexpensive, biodegradable and readily available. Using green inhibitors is cost-effective because of the abundance of relevant natural resources, and these compounds are non-toxic, environmentally friendly, and are renewable materials. Henna is a plant native to the Mediterranean, Middle East and India. In Iran, henna grows in the southern regions of the country, including Baluchistan and Bam. The most commonly used part of henna is its mature leaves. This plant contains effective substances such as dyes, tannins, resins, volatile oils and fats. Using henna extract as a cheap, environmentally friendly and natural material in the corrosion protection of steel and aluminum has been investigated. In this study, for the first time, the synergistic effect of copper (I) chloride salt in increasing the inhibition of henna extract for plain carbon steel was studied, as a direct reaction and complex of copper (I) chloride salt with henna extract, in 15% hydrochloric acid at temperatures of 25 °C and 45 °C.

Findings and Discussion

In this research, by reacting CuCl to Henna extract, the effect of presence of this synergistic material on the corrosion protection and corrosion inhibition of the inhibitor was investigated. Characterization of the corrosion inhibitor was done with the help of

FTIR, weight loss method, potentiodynamic polarization, and electrochemical impedance techniques and SEM analysis.

For all three inhibitors, henna extract, CuCl and Cu-henna extract complex, the inhibition efficiency and surface coverage increased with increasing inhibitor concentration, but the inhibition efficiency in the copper's presence-henna extract complex inhibitor at a concentration of 200 ppm at ambient temperature reached 91%, which is a higher inhibition rate than henna extract and CuCl at the same concentration. The same trend continues with increasing temperature of HCl solution to 45 °C, and the highest inhibition efficiency is related to the sample containing 200 ppm of Cu-henna extract complex inhibitor, which has dropped significantly to 86.3%, which, considering the highly corrosive conditions of 15% HCl is considered a desirable inhibition efficiency.

Conclusion

The results showed the highest corrosion protection of the Cu-henna extract complex because of the synergistic effect of CuCl on inhibition efficiency of henna extract. The highest corrosion protection efficiency was got at 200 ppm concentration of Cu-henna extract complex.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

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

Funding

This work has been financially supported by Najafabad Branch, Islamic Azad University.

Authors' contributions

Design experiments and perform: Hamed Moradi

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

اثر هم‌افزایی مس (I) کلرید بر عصاره حنا به عنوان بازدارنده خوردگی برای فولاد ساده کربنی در محلول اسید هیدروکلریک

حامد مرادی^۱، مجتبی نصرافهانی^{۲*}^۱. کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد، گروه مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران^۲. دانشیار، گروه شیمی، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

چکیده

مقدمه: بازدارنده‌های خوردگی یکی از مهمترین موادی هستند که برای حفاظت از فولاد ساده کربنی در فرآیندهای اسیدشویی و اسیدکاری چاه‌های نفت بکار گرفته می‌شود. در سالیان اخیر استفاده از بازدارنده‌های سبز در بهبود خواص حفاظت در برابر خوردگی و بهره‌گیری از اثر هم‌افزایی کاتیون‌ها و آنیون‌ها مورد توجه محققین قرار گرفته است.

روش: در این پژوهش فرایند حفاظت در برابر خوردگی فولاد ساده کربنی در اسید هیدروکلریک ۱۵٪ وزنی در حضور بازدارنده عصاره حنا و کمپلکس مس-عصاره حنا مورد مطالعه قرار گرفت. عصاره آبی حنا از برگ حنا تهیه شد و با نسبت وزنی ۱:۱ با مس (I) کلرید در حلال آب در دمای ۶۰ °C برای تهیه کمپلکس مس با عصاره حنا واکنش داده شد. آزمون خوردگی در دو دمای ۲۵ °C و ۴۵ °C در غلظت‌های ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm از عصاره حنا، کمپلکس مس-عصاره حنا و مس کلرید (I) به روش کاهش وزن، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی انجام شد. مشخصه‌یابی عصاره حنا و کمپلکس مس با عصاره حنا توسط طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و سطح نمونه‌های فولاد ساده کربنی قبل و بعد از فرآیند خوردگی به کمک تصاویر میکروسکوپ الکترونی صورت گرفت.

یافته‌ها: نتایج حاصل از آزمون‌های کاهش وزن، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی و هم‌منظور مشاهدات حاصل از تصاویر SEM، نشان داد که بازده بازدارندگی عصاره حنا در حضور مس (I) کلرید نسبت به عدم حضور مس (I) کلرید بشدت بهبود پیدا می‌کند که نشان دهنده اثر هم‌افزایی مس (I) کلرید بر بازدارندگی عصاره حنا می‌باشد. تشکیل کمپلکس مس-عصاره حنا بازدارنده موثری برای فولاد ساده کربنی در محیط اسید هیدروکلریک ۱۵٪ در دمای ۴۵ °C با راندمان بازدارندگی ۸۶٪ نشان داد.

نتیجه‌گیری: بازدارنده کمپلکس مس-عصاره حنا علاوه بر اینکه یک بازدارنده غیر سمی و دوست دار محیط‌زیست محسوب می‌گردد دارای بازدارندگی خوب و مطلوبی در محیط بشدت خورنده HCl ۱۵٪ و دمای ۴۵ °C نیز می‌باشد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۵/۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۹/۲۹

شماره صفحات: ۷۲-۸۲

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



واژه‌های کلیدی:

بازدارنده سبز، مس (I) کلرید، عصاره حنا، اسید هیدروکلریک، فولاد ساده کربنی

* نویسنده مسئول: مجتبی نصرافهانی

نشانی: گروه شیمی، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

تلفن: ۰۹۱۳۱۰۶۵۶۸۶

پست الکترونیکی: mnasresf@iau.ac.ir

DOI: <https://doi.org/10.71905/jnm.2025.1232640>

مقدمه

غلظت‌های بالای محیط اسیدی خواص بازدارندگی مطلوبی از خود نشان نمی‌دهد و لازم است با استفاده از عوامل بهبود دهنده خواص حفاظت در برابر خوردگی آن در دماهای بالا و محیط‌های اسیدی غلیظ به منظور استفاده در فرآیندهای صنعتی اسیدشویی و اسیدکاری چاه‌های نفت اصلاح شود.

یکی از روش‌های بهبود بازده بازدارندگی بازدارنده‌ها استفاده از اثر هم‌افزایی یون‌های فلزی بر بازدارنده‌ها است که عموماً باعث افزایش بازده بازدارندگی در مقایسه با زمانی که بازدارنده به صورت مجزا استفاده می‌شود، می‌گردد [۱۵، ۱۶]. در تحقیقی که توسط زانگ و همکاران [۱۷] انجام شد از واکنش نمک مس (I) کلرید با عصاره فیلتر سیگار یک کمپلکس مس- نیکوتین تهیه شد و خواص بازدارندگی آن برای فولاد ساده کربنی در اسید هیدروکلریک ۱۵ درصد در دمای 95°C مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بازده بالای حفاظت در برابر خوردگی را برای این بازدارنده گزارش نموده است. همینطور در تحقیق دیگری که توسط زاوو و همکاران [۱۸] انجام شد حضور یون مس (I) دارای خواص هم‌افزایی بالایی برای خواص بازدارندگی کینولین کوآترنری آمین‌ها نشان داده است. از اینرو در این تحقیق برای اولین بار اثر هم‌افزایی نمک مس (I) کلرید در افزایش بازدارندگی عصاره حنا برای فولاد ساده کربنی، بصورت واکنش مستقیم و کمپلکس نمک مس (I) کلرید با عصاره حنا، در اسید هیدروکلریک ۱۵٪ در دماهای 25°C و 45°C مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق از فولاد ساده کربنی با نام تجاری st37 تولید شده در شرکت فولاد مبارکه اصفهان استفاده شد. تجزیه عنصری فولاد مورد استفاده در جدول ۱ ارائه شده است. نمونه‌ها توسط دستگاه برش به قطر $2/5$ سانتی‌متر و ضخامت ۵ میلی‌متر برش داده شد. نمونه‌های آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی با رزین اپوکسی مانت شد تا فقط یک طرف سطح آن در معرض محلول قرار گیرد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ مورد استفاده

عنصر	درصدوزنی
Fe	بقیه
C	۰/۱۵
Si	۰/۲۱
Mn	۰/۳۴
S	۰/۰۰۳
P	۰/۰۰۴
Cr	۰/۰۳
Ni	۰/۰۵

به طور معمول در صنعت از محلول‌های اسیدی برای حذف رسوب‌های ناخواسته استفاده می‌شود. در میان محلول‌های اسیدی، اسید هیدروکلریک یکی از عواملی است که بدین منظور به طور گسترده استفاده می‌شود. با توجه به اینکه همواره یکی از مشکلات فرایند اسیدشویی خوردگی فلز پایه است، استفاده از بازدارنده‌های خوردگی یکی از کاربردی‌ترین روش‌ها به منظور جلوگیری از انحلال فلزات و کاهش مصرف اسید محسوب می‌شود [۱]. از سوی دیگر بسیاری از بازدارنده‌های رایج گران‌قیمت و حاوی ترکیبات مصنوعی شیمیایی بوده که معمولاً سمی و برای محیط زیست مضر هستند. به همین دلیل امروزه استفاده از فرآورده‌های طبیعی به عنوان بازدارنده‌های خوردگی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. ترکیبات طبیعی اغلب غیرسمی، ارزان قیمت، زیست تخریب پذیر و به سهولت در دسترس می‌باشند [۲، ۳]. تاکنون عصاره‌های گیاهی زیادی به عنوان بازدارنده‌های موثر خوردگی فولاد در محیط‌های اسیدی معرفی شده است. بعنوان نمونه می‌توان به تحقیق بر روی عصاره‌های حاصل از بامبو [۴، ۵]، انار [۶]، حنا [۷، ۸]، فلفل سیاه [۹] و مریم گلی [۱۰] بعنوان بازدارنده خوردگی فلزات اشاره کرد. استفاده از بازدارنده‌های سبز با توجه به وفور منابع طبیعی مربوطه مقرون به صرفه است و در عین حال این ترکیبات غیرسمی و سازگار با محیط‌زیست هستند و جزء مواد تجدیدپذیر محسوب می‌شوند. گیاهان منبع عظیمی از ترکیبات طبیعی هستند و با استخراج این ترکیبات می‌توان از آنها به عنوان بازدارنده‌های طبیعی استفاده کرد. سازوکار حفاظت در برابر خوردگی بازدارنده‌ها به صورت کلی به دو دسته تقسیم‌بندی می‌شود: (۱) با مسدود کردن مکان‌های فعال سطح قابل دسترس خوردگی باعث کاهش خوردگی می‌شوند و (۲) با جذب بر روی سطح و تشکیل فیلمی مقاوم مانع خوردگی می‌شوند. بازدارنده‌ها بر اساس نوع واکنش با مناطق فعال شیمیایی سطح فلز به سه دسته آندی، کاتدی و مختلط تقسیم می‌شوند [۱۱، ۱۲].

گیاه حنا (*Lawsonia inermis*) از گیاهان بومی نواحی مدیترانه‌ای، خاورمیانه و هندوستان است. در ایران حنا در نواحی جنوب کشور از جمله بلوچستان و بم می‌روید. بیشترین بخش مورد استفاده حنا برگ‌های بالغ آن است. این گیاه حاوی مواد مؤثری از قبیل مواد رنگی، تانن، رزین، روغن فرار و مواد چربی است. استفاده از عصاره حنا به عنوان یک ماده ارزان، سازگار با محیط‌زیست و طبیعی در حفاظت از خوردگی فولاد و آلومینیوم مورد تحقیق قرار گرفته است [۱۳، ۱۴]. با وجود خواص بازدارندگی خوردگی عصاره حنا در محیط‌های اسیدی رقیق و دماهای پایین ولی عصاره حنا در شرایط دمای بالا و در

$$IE(\%) = \left(1 - \frac{W_i}{W_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

$$IE(\%) = \left(1 - \frac{I_{corr}}{I_{corr}^0}\right) \times 100 \quad (2)$$

$$IE(\%) = \left(1 - \frac{R_{ct}^0}{R_{ct}}\right) \times 100 \quad (3)$$

که در رابطه (۱) W_0 و W_i به ترتیب وزن کاهش یافته در حضور بازدارنده و بدون حضور بازدارنده است. در رابطه (۲) I_{corr}^0 و I_{corr} به ترتیب دانسیته جریان خوردگی در غیاب و در حضور بازدارنده است. همچنین در رابطه (۳) نیز R_{ct}^0 و R_{ct} به ترتیب مقاومت انتقال بار در غیاب بازدارنده و در حضور بازدارنده می‌باشد [۱۹].

مشخصه‌یابی میکروساختار نمونه‌های فولاد ساده کربنی با استفاده از دستگاه SEM مدل فلیپس (XL30) ساخت کشور هلند انجام شد.

نتایج

۱-آزمون کاهش وزن

آزمون کاهش وزن برای بازدارنده کمپلکس مس-عصاره حنا در مدت زمان ۴ ساعت غوطه‌وری در اسید هیدروکلریک ۱۵٪ در غلظت‌های صفر، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm از بازدارنده و با سه بار تکرار پذیری برای هر آزمون انجام شد. به منظور بررسی اثر هم‌افزایی نمک مس (I) کلرید بر بازده بازدارندگی عصاره حنا در شرایط یکسان بازده بازدارندگی عصاره حنا و نمک مس (I) کلرید نیز به روش کاهش وزن اندازه‌گیری شد. میانگین مقادیر کاهش وزن، پوشانندگی سطحی و راندمان بازدارندگی به تفکیک در جدول ۲ آمده است. محاسبه بازده بازدارندگی مطابق با رابطه ۱ انجام شد. بر اساس داده‌های جدول ۲ برای هر سه بازدارنده عصاره حنا، مس (I) کلرید و کمپلکس مس-عصاره حنا، بازده بازدارندگی و پوشانندگی سطح با افزایش غلظت بازدارنده افزایش یافته است، ولی بازده بازدارندگی در حضور بازدارنده کمپلکس مس-عصاره حنا در غلظت ۲۰۰ ppm در دمای محیط به ۹۱٪ رسیده است که میزان بازدارندگی بالاتری نسبت به عصاره حنا و مس (I) کلرید در غلظت یکسان می‌باشد. با افزایش دمای اسید تا ۴۵°C نیز همین روند ادامه دارد و بالاترین بازده بازدارندگی مربوط به نمونه حاوی ۲۰۰ ppm بازدارنده کمپلکس مس-عصاره حنا می‌باشد که با افت محسوسی به ۸۶/۳ رسیده است که با توجه به

نمونه‌ها با لحیم به سیم مسی متصل شد. برای آزمون کاهش وزن از همان نمونه بدون مانت کردن استفاده شد.

به منظور آماده سازی سطح نمونه‌ها از عملیات سنباده زنی به ترتیب ۱۰۰، ۴۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ تمیزکاری به روش التراسونیک در اتانول استفاده شد و در نهایت جهت خشک کردن در مجاورت هوای گرم و خشک قرار داده شد.

عصاره حنا از برگ خشک حنا به روش ماسراسیون تهیه شد. بدین منظور ۱۰ گرم برگ خشک درخت حنا به مدت ۲ دو روز در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر خیسانده شد، سپس محلول توسط پمپ خلاء از صافی عبور داده شد و برای به دست آوردن عصاره جامد محلول را در آون در دمای ۶۰°C نگهداری کرده تا خشک شود.

کمپلکس مس-عصاره حنا از واکنش نمک مس (I) کلرید با عصاره حنا با نسبت ۱:۱ (وزنی-وزنی) در مقدار معینی اتانول تهیه شد. مخلوط حاصل به مدت زمان ۲ ساعت در دمای ۸۰°C حرارت داده شد. کمپلکس مس-عصاره حنای تهیه شده در دمای ۶۰°C داخل آون خشک شد.

به منظور مشخصه یابی عصاره حنا و کمپلکس مس-عصاره حنا از دستگاه طیف‌سنجی زیر قرمز ساخت کشور ژاپن شرکت Jasco مدل ۶۳۰۰ با دقت 4 cm^{-1} به منظور شناسایی پیوندهای ایجاد شده در عدد موج 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} انجام شد. آزمون‌های خوردگی به روش کاهش وزن و روش‌های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی انجام شد.

اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی به وسیله دستگاه Princeton Applied Research نوع ۲۲۷۳ Par stat انجام شد. روش کار مرسوم به روش سه الکترودی می‌باشد که در آن الکتروده شمارنده پلاتین، الکتروده مرجع، الکتروده کالومل و الکتروده کاری نمونه فولاد مورد آزمون است. آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه و دامنه پتانسیل ۲۵۰- تا ۲۵۰+ نسبت به OCP استفاده گردید. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در دامنه فرکانس ۱۰mHz تا ۱۰۰KHz و ولتاژ AC برابر ۵ mV و DC برابر صفر نسبت به OCP و تعداد نقاط ۳۷ عدد به دست آمده است. از نرم افزار Power suite ویرایش ۲/۵۸ به منظور جمع‌آوری اطلاعات دستگاه استفاده شد. به منظور رسیدن به حالت پایا قبل از انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، به مدت ۳۰ دقیقه الکتروده در محلول اسید و در دمای ثابتی قرار داده شد. هر آزمون به منظور کاهش خطا سه بار تکرار شد. راندمان بازدارندگی (IE%) به روش کاهش وزن، پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از روابط زیر محاسبه گردید:

۳/۵ در دمای °C ۲۵ و از ۵۳/۰ mm/y به ۷/۲ mm/y در دمای °C ۴۵ رسیده است.

۲- پلایزاسیون پتانسیوداینامیک

به منظور بررسی و مقایسه رفتار و مکانیزم بازدارندگی آندی و کاتدی در غلظت‌های مختلف بازدارنده‌ها، نمودار پلایزاسیون تافل از محدوده ۲۵۰- تا ۲۵۰+ میلی ولت نسبت به OCP دمای °C ۴۵ اندازه‌گیری شد.

شرایط بسیار خورنده اسید هیدروکلریک ۱۵٪ بازده بازدارندگی مطلوبی ارزیابی می‌شود. افزایش دمای اسید تا °C ۴۵ باعث افت شدیدتری در بازده بازدارندگی عصاره حنا و نمک مس (I) کلرید در مقایسه با کمپلکس مس-عصاره حنا گردیده است که این نشان دهنده اثر هم‌افزایی بالای نمک مس (I) کلرید بر بازدارندگی عصاره حنا در دمای بالا می‌باشد. نرخ خوردگی فولاد ساده کربنی در حضور بازدارنده کمپلکس در اسید هیدروکلریک ۱۵٪ با افزایش غلظت تا ۲۰۰ ppm از ۴۰/۵ mm/y به ۴۰/۵ mm/y

جدول ۲- مؤلفه‌های حاصل از آزمون کاهش وزن فولاد ساده کربنی در محلول اسید هیدروکلریک ۱۵٪ در دماهای °C ۲۵ و °C ۴۵

دما (°C)	سیستم	غلظت (ppm)	کاهش وزن (mg/cm ² h ⁻¹)	θ	راندمان (%)	نرخ خوردگی (mm/y)
۲۵	شاهد	صفر	۱۸۴	-	-	۴۰/۵
	عصاره حنا	۱۰۰	۹۹	-۰/۴۶۳	۴۶/۳	۲۱/۷
		۲۰۰	۸۸	-۰/۵۲۳	۵۲/۳	۱۹/۳
		۱۰۰	۹۱	-۰/۵۰۶	۵۰/۶	۲۰/۰
	مس (I) کلرید	۲۰۰	۷۶	-۰/۵۸۸	۵۸/۸	۱۶/۷
		۱۰۰	۳۹	-۰/۷۸۸	۷۸/۸	۸/۶
۴۵	کمپلکس مس-عصاره حنا	۲۰۰	۱۶	-۰/۹۱۳	۹۱/۳	۳/۵
	شاهد	صفر	۲۴۱	-	-	۵۳/۰
	عصاره حنا	۱۰۰	۱۷۳	-۰/۲۸۴	۲۸/۴	۳۸/۰
		۲۰۰	۱۶۳	-۰/۳۲۵	۳۲/۵	۳۵/۸
		۱۰۰	۱۶۱	-۰/۳۳۳	۳۳/۳	۳۵/۳
	مس (I) کلرید	۲۰۰	۱۵۴	-۰/۳۶۲	۳۶/۲	۳۳/۸
		۱۰۰	۵۹	-۰/۷۵۶	۷۵/۶	۱۳/۰
	کمپلکس مس-عصاره حنا	۲۰۰	۳۳	-۰/۸۶۳	۸۶/۳	۷/۲

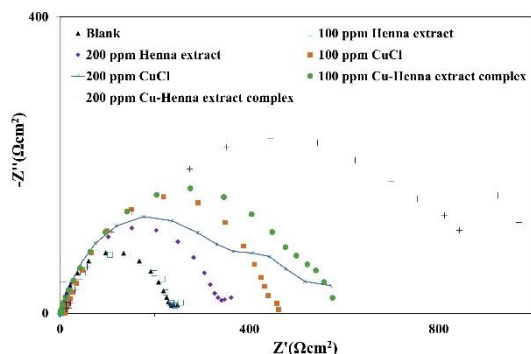
جدول ۳- مؤلفه‌های پلایزاسیون پتانسیوداینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی فولاد ساده کربنی در محلول اسید هیدروکلریک ۱۵٪ در دمای °C ۴۵

پلایزاسیون تافلی				امپدانس الکتروشیمیایی				غلظت (ppm)	سیستم
β_a (mV/°)	β_c (mV/°)	E_{corr} (mv)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	IE (%)	Rs (Ωcm^2)	Rct (Ωcm^2)	Cdl ($\mu F cm^{-2}$)		
۱۳۳	۹۷	-۴۷۷	۸۶/۹	-	۱/۸	۲۳۱	۳۸۶	صفر	شاهد
۱۲۶	۱۰۹	-۴۶۸	۶۳/۴	۲۷/۰	۱/۹	۳۰۱	۵۱۴	۱۰۰	عصاره حنا
۹۳	۱۰۰	-۴۶۰	۵۸/۰	۳۳/۳	۱/۸	۳۴۱	۴۴۰	۲۰۰	
۷۲	۱۱۹	-۴۴۴	۵۸/۸	۳۲/۳	۱۰/۶	۳۴۵	۴۹۴	۱۰۰	
۶۸	۱۱۳	-۴۴۴	۵۵/۲	۳۶/۵	۱/۰	۳۶۰	۶۶۱	۲۰۰	مس (I) کلرید
۶۵	۱۳۰	-۴۲۸	۲۲/۰	۷۴/۷	۱/۳	۸۸۱	۴۲۴	۱۰۰	کمپلکس
۵۶	۷۴	-۴۲۳	۱۳/۰	۸۵/۰	۱۳/۵	۱۱۹۰	۴۳۷	۲۰۰	مس-عصاره حنا

شکل ۱ نمودارهای حاصل از آزمون پلایزاسیون تافلی فولاد ساده کربنی در محلول اسید هیدروکلریک ۱۵٪ در غیاب و حضور کلرید و کمپلکس مس-عصاره حنا در دمای °C ۴۵ را نشان

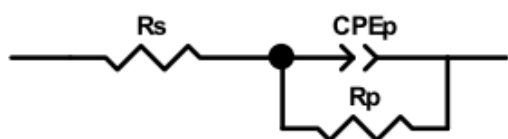
شکل ۱ نمودارهای حاصل از آزمون پلایزاسیون تافلی فولاد ساده کربنی در محلول اسید هیدروکلریک ۱۵٪ در غیاب و حضور کلرید و کمپلکس مس-عصاره حنا در دمای °C ۴۵ را نشان

می‌دهد. مؤلفه‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک حاصل از این اندازه‌گیری‌ها در جدول ۳ آورده شده است. مؤلفه‌های سینتیکی مربوطه شامل چگالی جریان خوردگی (I_{corr})، پتانسیل خوردگی (E_{corr})، شیب کاتدی تافلی (β_c)، شیب آنودی تافل (β_a)، راندمان بازدارندگی ($IE\%$) می‌باشد. بازده بازدارندگی مطابق با رابطه ۲ محاسبه شد. همانطور که از داده‌های جدول ۳ مشاهده می‌شود کمپلکس مس-عصاره حنا دارای بالاترین بازده حفاظت در برابر خوردگی در مقایسه با عصاره حنا و مس (I) کلرید در غلظت مشابه می‌باشد. این بازده در غلظت ۲۰۰ ppm از کمپلکس مس-عصاره حنا به ۸۵٪ می‌رسد که برای عصاره حنا در همین غلظت معادل با ۳۳/۳ درصد و برای نمک مس (I) کلرید معادل با ۳۶/۵ درصد است که اثر هم افزایی بالای نمک مس (I) کلرید را بر افزایش بازده بازدارندگی عصاره حنا بخوبی نشان می‌دهد. از آنجا که با افزایش غلظت بازدارنده کمپلکس مس-عصاره حنا چگالی جریان خوردگی کاهش یافته و پتانسیل خوردگی به مقادیر مثبت میل کرده و بازده با افزایش مواجه شده است و همزمان تغییر در شیب خطوط آنودی و کاتدی رخ داده است نشان می‌دهد که بازدارنده کمپلکس مس-عصاره حنا از نوع بازدارنده مختلط محسوب می‌گردد.



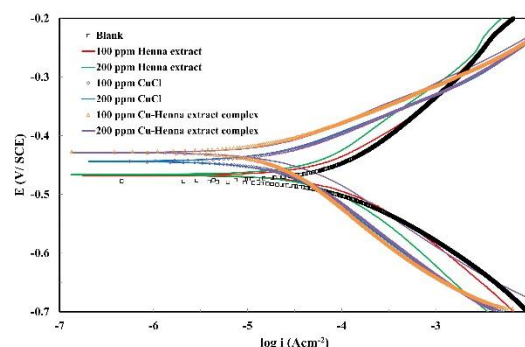
شکل ۲- نایکوئیست فولاد ساده کربنی در محلول اسید هیدروکلریک ۱۵٪ در غیاب و حضور ۱۰۰ ppm و ۲۰۰ ppm بازدارنده عصاره حنا، نمک مس (I) کلرید و کمپلکس مس-عصاره حنا در دمای ۴۵ °C

با بررسی این نمودارهای نایکوئیست می‌توان نتیجه گرفت که خوردگی عمدتاً با فرایند انتقال بار کنترل شده است. قطر نمودار نایکوئیست (R_{ct}) با افزایش غلظت بازدارنده‌ها افزایش می‌یابد. این نتایج رفتار بازدارنده عصاره حنا، نمک مس (I) کلرید و کمپلکس مس-عصاره حنا را بر روی خوردگی فولاد در محلول اسید هیدروکلریک ۱۵٪ نشان می‌دهد. داده‌های مستخرج از نمودارهای فوق در جدول ۳ آمده است. همچنین برای تحلیل داده‌های امپدانس از مدار معادل الکتریکی رندلز (شکل ۳) که بهترین تطابق را با نتایج حاصل از رفتار لایه دوگانه الکتریکی نشان می‌دهد استفاده شد و توسط نرم‌افزار (Zview) تحلیل گردید. همانطور که در شکل ۳ در مدار معادل الکتریکی رندلز مشخص است R_s که نشان‌دهنده مقاومت محلول و R_{ct} مقاومت انتقال بار و یک عنصر فاز ثابت CPE نیز بجای خازن در مدار رندلز برای بدست آوردن بهترین تطابق استفاده شده است.



شکل ۳- مدار معادل رندرز برای تحلیل داده‌های امپدانس
شکل ۴ نمودار بد و فاز فولاد ساده کربنی در محلول اسید هیدروکلریک ۱۵٪ در غیاب و حضور ۱۰۰ ppm و ۲۰۰ ppm بازدارنده عصاره حنا، نمک مس (I) کلرید و کمپلکس مس-عصاره حنا را در دمای ۴۵°C نشان می‌دهد. در این دو نمودار θ بر حسب $\log F$ و $\log |Z|$ بر حسب $\log F$ رسم شده است. در نمودارهای بد-امپدانس $\log F$ بر حسب θ می‌توان مشاهده کرد که ثابت زمانی واحدی برای تمام نمونه‌ها در حضور

می‌دهد. مؤلفه‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک حاصل از این اندازه‌گیری‌ها در جدول ۳ آورده شده است. مؤلفه‌های سینتیکی مربوطه شامل چگالی جریان خوردگی (I_{corr})، پتانسیل خوردگی (E_{corr})، شیب کاتدی تافلی (β_c)، شیب آنودی تافل (β_a)، راندمان بازدارندگی ($IE\%$) می‌باشد. بازده بازدارندگی مطابق با رابطه ۲ محاسبه شد. همانطور که از داده‌های جدول ۳ مشاهده می‌شود کمپلکس مس-عصاره حنا دارای بالاترین بازده حفاظت در برابر خوردگی در مقایسه با عصاره حنا و مس (I) کلرید در غلظت مشابه می‌باشد. این بازده در غلظت ۲۰۰ ppm از کمپلکس مس-عصاره حنا به ۸۵٪ می‌رسد که برای عصاره حنا در همین غلظت معادل با ۳۳/۳ درصد و برای نمک مس (I) کلرید معادل با ۳۶/۵ درصد است که اثر هم افزایی بالای نمک مس (I) کلرید را بر افزایش بازده بازدارندگی عصاره حنا بخوبی نشان می‌دهد. از آنجا که با افزایش غلظت بازدارنده کمپلکس مس-عصاره حنا چگالی جریان خوردگی کاهش یافته و پتانسیل خوردگی به مقادیر مثبت میل کرده و بازده با افزایش مواجه شده است و همزمان تغییر در شیب خطوط آنودی و کاتدی رخ داده است نشان می‌دهد که بازدارنده کمپلکس مس-عصاره حنا از نوع بازدارنده مختلط محسوب می‌گردد.

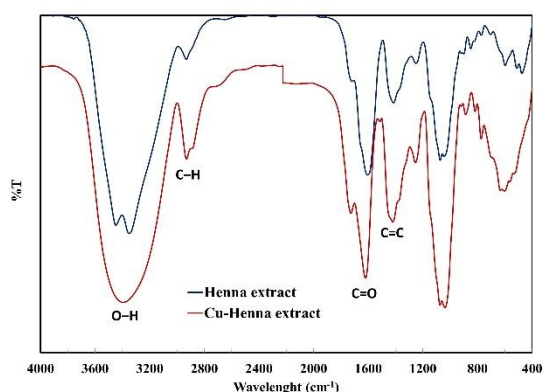


شکل ۱- نمودارهای تافلی از فولاد ساده کربنی در محلول اسید هیدروکلریک ۱۵٪ در غیاب و حضور ۱۰۰ ppm و ۲۰۰ ppm بازدارنده عصاره حنا، نمک مس (I) کلرید و کمپلکس مس-عصاره حنا در دمای ۴۵ °C

۳- امپدانس الکتروشیمیایی

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی یکی از قدرتمندترین روش‌ها در مطالعه خوردگی است. از روش EIS می‌توان برای اندازه‌گیری نرخ یا سرعت خوردگی، پایش خوردگی، تعیین یکپارچگی پوشش و مطالعه بر روی مکانیزم واکنش‌ها استفاده کرد. شکل ۲ نمودارهای نایکوئیست حاصل از داده‌های EIS برای فولاد ساده کربنی در محلول اسید هیدروکلریک ۱۵٪ در غیاب و حضور ۱۰۰ ppm و ۲۰۰ ppm بازدارنده عصاره حنا، نمک مس (I) کلرید و کمپلکس مس-عصاره حنا در دمای

می‌شود. نوار جذب در عدد موج 2932 cm^{-1} به ارتعاشات کششی C-H و نوار جذبی در عدد موج 1603 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاشات کششی $\text{C}=\text{O}$ کربنیل نسبت داد که در کمپلکس مس-عصاره مقداری $\text{C}=\text{O}$ جابجا شده است که نشان دهنده تشکیل کمپلکس بین یون مس و عصاره حنا می‌باشد. و نوار جذب cm^{-1} 1414 به پیوند کششی $\text{C}=\text{C}$ مربوط می‌شود. نوار جذبی در cm^{-1} 1073 می‌تواند مربوط به ارتعاشات کششی $\text{C}-\text{O}$ باشد. نوارهای جذبی کمتر از cm^{-1} 1000 به گروه‌های C-H آروماتیک و آلیفاتیک نسبت داده می‌شوند. نوار جذبی cm^{-1} 1143 مربوط به فرکانس کششی CN می‌باشد [21].

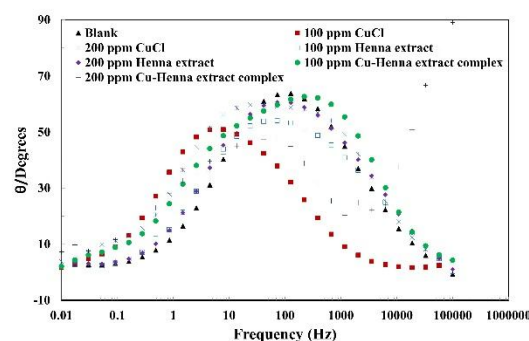
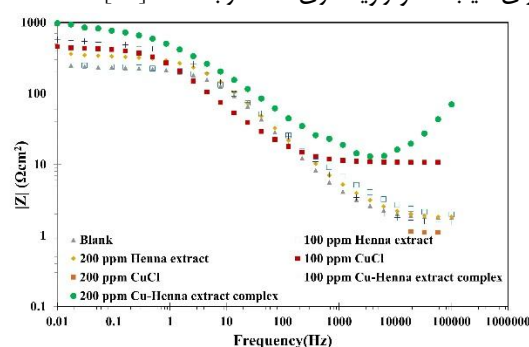


شکل ۵- طیف FTIR عصاره حنا و کمپلکس مس-عصاره حنا

تصاویر میکروسکوپ الکترونی

پس از ۴ ساعت غوطه‌وری در دمای 45°C درجه سانتی‌گراد، همگنی سطح نمونه فولاد کربنی در غیاب و حضور عصاره حنا، نمک مس (I) کلرید و کمپلکس مس-عصاره حنا باید به طور اساسی بررسی شود تا میزان کاهش شدت خوردگی اسید در حضور این بازدارنده‌ها مشخص شود. برای این منظور از تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) برای مطالعه شیمی سطح و سپس جذب بازدارنده استفاده شد. تصویر SEM از سطح نمونه سمباده خورده قبل از غوطه‌ور شدن در اسید، عدم وجود نقص‌هایی مانند حفره‌ها و ترک‌ها را نشان می‌دهد (شکل ۶A). بررسی سطح نمونه غوطه‌ور در HCl ۵٪ (شکل ۶B) آسیب شدید سطح ناشی از اثر تهاجمی HCl را نشان می‌دهد که منجر به تشکیل مواد پوسته مانند یا محصولات خوردگی شده است. مطابق با شکل ۶C اثر خوردگی HCl در حضور عصاره حنا به طور قابل توجهی کاهش نمی‌یابد و حفره‌های پراکنده هنوز به راحتی روی سطح نمونه قابل مشاهده است. این به دلیل تشکیل یک فیلم با جذب ناکافی و دارای نقص در HCl ۱۵٪ می‌باشد، در حالی که در حضور نمک مس (I) کلرید اثر خوردگی HCl تا اندازه‌ای کاهش یافته و صافی سطح تا حدودی افزایش می‌یابد (شکل ۶D). شکل‌های ۶E و ۶F تصاویر مربوط نمونه فولاد ساده کربنی پس از ۴ ساعت غوطه‌وری در محلول HCl ۱۵٪ حاوی

بازدارنده‌ها وجود دارد، و این امر بیان کننده وجود رسوبات در حضور بازدارنده و عملکرد این بازدارنده‌ها بصورت جذبی است. در نمودارهای $\log I_{\text{ZI}}$ بر حسب $\log F$ ، همانطور که مشاهده می‌شود این نمودارها دارای سه ناحیه جدا از هم می‌باشند. در فرکانس‌های بالا $\log I_{\text{ZI}}$ تمایل به صفر شدن به همراه مقدار زاویه فازی دارد که با افزایش فرکانس به مقدار صفر بسرعت کاهش می‌یابد. این رفتار پاسخ طبیعی مقاومتی بوده و در ارتباط با مقاومت محلول است. در نواحی با فرکانس‌های متوسط یک رفتار خطی میان $\log I_{\text{ZI}}$ بر حسب $\log F$ با شیبی نزدیک به -۱ و زاویه فازی که تمایل به -90° دارد مشاهده می‌شود. این پاسخ رفتار خازنی بوده، یک پاسخ خازنی ایده‌آل دارای شیب -۱ و زاویه فازی -90° درجه است [20].



شکل ۴- نمودارهای بد و فاز فولاد ساده کربنی در محلول اسید هیدروکلریک ۱۵٪ در غیاب و حضور ۱۰۰ ppm و ۲۰۰ ppm بازدارنده عصاره حنا، نمک مس (I) کلرید و کمپلکس مس-عصاره حنا در دمای 45°C

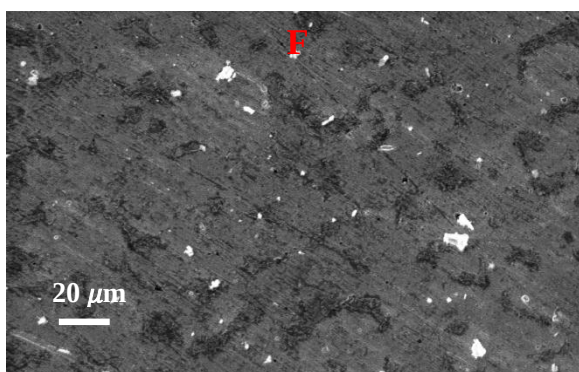
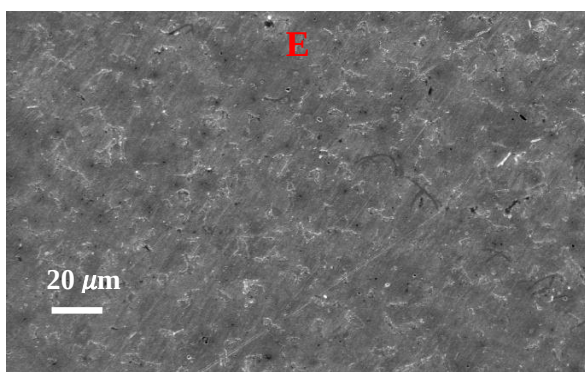
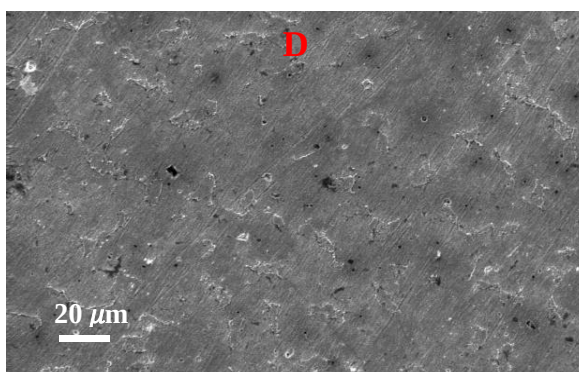
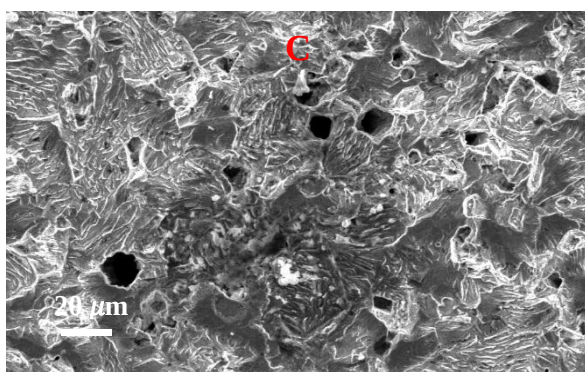
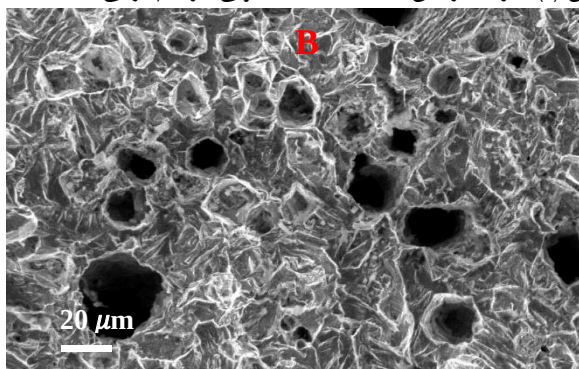
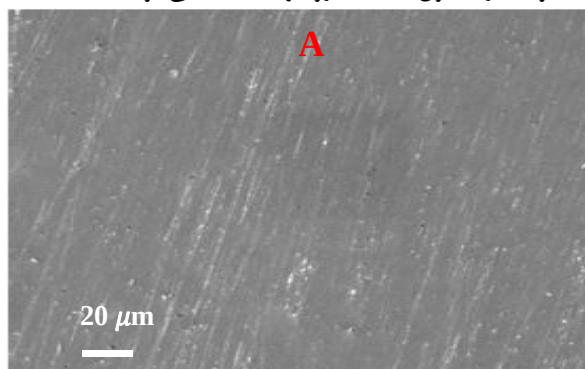
۴- مشخصه‌یابی سطح

آنالیز FTIR

به خوبی اثبات شده است که طیف نگاری FTIR ابزار قدرتمندی به منظور شناسایی نوع پیوندها، مخصوصاً برای پیوندهای گروه‌های عاملی موجود در ترکیبات آلی می‌باشد.

شکل ۵ نشان‌دهنده طیف FTIR عصاره حنا و کمپلکس مس-عصاره حنا می‌باشد. نوار جذب قوی در عدد موج cm^{-1} 3450 و در عدد موج cm^{-1} 3349 به پیوندهای کششی O-H نسبت داده

مس (I) کلرید بر روی بازدارندگی عصاره حنا را نشان می‌دهد. در اینجا حفره‌ها ناپدید شده و سطح فولاد تقریباً عاری از خوردگی در محلول اسید هیدروکلریک ۱۵٪ است. دلیل این امر تشکیل فیلم محافظ و جذب بازدارنده بر روی سطح می‌باشد. این نشان می‌دهد که بازدارنده کمپلکس مس-عصاره حنا مانع از خوردگی فولاد در محلول اسید هیدروکلریک ۱۵٪ می‌شود.



شکل ۶- تصاویر SEM از سطح فولاد ساده کربنی (A) سطح سمیاده زده فولاد و بعد از ۴ ساعت غوطه‌وری در (B) HCl ۱۵٪ بدون بازدارنده و (C) HCl ۱۵٪ حاوی ۲۰۰ ppm عصاره حنا، (D) مس (I) کلرید و (E) کمپلکس مس-عصاره حنا و (F) HCl ۱۵٪ حاوی ۱۰۰ ppm کمپلکس مس-عصاره حنا در دمای ۴۵ °C

نتیجه‌گیری

پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که بازده بازدارندگی عصاره حنا در حضور مس (I) کلرید نسبت به عدم حضور مس (I) کلرید شدت بهبود پیدا می‌کند که نشان دهنده اثر هم‌افزایی مس (I) کلرید بر بازدارندگی عصاره حنا می‌باشد. بنابراین تشکیل کمپلکس مس-عصاره حنا بازدارنده موثری برای

اثر بازدارندگی بازدارنده عصاره حنا در حضور و عدم حضور نمک مس (I) کلرید در محیط اسید هیدروکلریک ۱۵٪ بر روی فولاد ساده کربنی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شد:
(۱) نتایج حاصل از آزمون کاهش وزن، پلاریزاسیون

نیز دارا 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 معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد تامین شده است.

مشارکت نویسندگان

انجام آزمایش‌ها: حامد مرادی؛
تحلیل داده‌ها و نتایج: حامد مرادی، مجتبی نصرافهانی،
نگارش نهایی: مجتبی نصرافهانی.

تعارض منافع

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

فولاد ساده کربنی در محیط اسید هیدروکلریک ۱۵٪ در دمای ۴۵ °C با راندمان بازدارندگی ۸۶٪ می‌باشد.

(۲) پوشاندگی سطح و بازده بازدارندگی هر سه بازدارنده با افزایش غلظت بازدارنده‌ها افزایش یافت.

(۳) مطالعات الکتروشیمیایی نشان داد بازدارنده مس-عصاره حنا از نوع بازدارنده مختلط (آندی و کاتدی) می‌باشد.

(۴) بازده بازدارندگی عصاره حنا و مس (I) کلرید در اسید هیدروکلریک ۱۵٪ در دمای ۴۵ °C افت نمود در حالی که بازده بازدارندگی بازدارنده مس-عصاره حنا در اثر افزایش دما تغییر چشمگیر نکرد.

(۵) تصاویر میکروسکوپ الکترونی تأییدی بر عملکرد بالای مولکول‌های بازدارنده می‌باشد و نشان می‌دهد در حضور بازدارنده کمپلکس مس-عصاره حنا ناهمواری‌های سطح نمونه بشدت کاهش می‌یابد.

(۶) بنابراین بازدارنده کمپلکس مس-عصاره حنا علاوه بر غیر سمی و دوست دار محیط‌زیست بودن بازدارندگی خوب و مطلوبی

References

- Ashassi-Sorkhabi H, Seifzadeh D, Hosseini MG. EN, EIS and polarization studies to evaluate the inhibition effect of 3H-phenothiazin-3-one, 7-dimethylamin on mild steel corrosion in 1M HCl solution. *Corros Sci*. 2008;50(12):3363–70.
- Quraishi MA, Singh A, Singh VK, Yadav DK, Singh AK. Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves. *Mater Chem Phys*. 2010;122(1):114–22.
- Raja PB, Sethuraman MG. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review. *Mater Lett*. 2008;62(1):113–6.
- Li X, Deng S, Fu H. Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract. *Corros Sci*. 2012;62:163–75.
- Li X, Deng S, Fu H, Xie X. Synergistic inhibition effects of bamboo leaf extract/major components and iodide ion on the corrosion of steel in H₃PO₄ solution. *Corros Sci [Internet]*. 2014;78:29–42.
- Behpour M, Ghoreishi SM, Khayatkashani M, Soltani N. Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of *Punica granatum* peel and main constituents. *Mater Chem Phys*. 2012; 131(3): 621–33.
- Motalebi A, Nasr-Esfahani M, Ali R, Pourriahi M. Improvement of corrosion performance of 316L stainless steel via PVTMS/henna thin film. *Prog Nat Sci*. 2012; 22(5):392–400.
- Pourriahi M, Nasr-Esfahani M, Motalebi A. Effect of henna and rosemary extracts on the corrosion of 304L stainless steel in 3.5% NaCl solution. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2014;50(6):525–33.
- Bothi Raja P, Sethuraman MG. Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel. *Mater Lett*. 2008; 62(17–18):2977–9.
- Dent M, Fuchs-Godec R, Pedisić S, Grbin D, Dragović-Uzelac V, Ježek D, et al. Polyphenols from sage leaves (*Salvia officinalis* L.): Environmentally friendly extraction under high hydrostatic pressure and application as a corrosion inhibitor for tinplate. *Separations*. 2024;11(5):158.
- 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
- فاضل ا، نصرافهانی م، زنده دل م. عملکرد بازدارندگی لایه نازک خود مجتمع ایمیدازول مورد استفاده در پوشش هیبریدی آلی-معننی برای جلوگیری از خوردگی فولاد ساده کربنی در محیط اسیدی. فصلنامه علمی-پژوهشی مواد نوین. ۱۳۹۵؛ ۶(۳):۶۱-۷۳.
- Al-Sehaibani H. Evaluation of extracts of henna leaves as environmentally friendly corrosion inhibitors for metals. *Materwiss Werksttech*. 2000;31(12):1060–3.
- Fouda AS, Hegazi MM, El-Azaly A. Henna extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solution. *Int J Electrochem Sci*. 2019;14(5):4668–82.
- Umoren SA, Solomon MM. Synergistic corrosion inhibition effect of metal cations and

mixtures of organic compounds: A Review. J Environ Chem Eng. 2017;5(1):246–73.

16. Gk S, Jacob JM, Rugma, Raj A Jr. Synergistic effect of salts on the corrosion inhibitive action of plant extract: a review. J Adhes Sci Technol. 2021;35(2):133–63.

17. Zhang J, Zhao J, Zhang N, Qu C, Zhang X. Synergized action of CuCl on recycled cigarette butts as corrosion inhibitor for N80 steel at 90 °C in 15% HCl. Ind Eng Chem Res. 2011;50(12):7264–72.

18. Zhao M, Zhang J, Hu F, Fu A, Wang K, Yin C, et al. Evaluation of TG202 inhibitor for tubing steels

in 15% hydrochloric acid by electrochemical noise technology. Mater Res Express. 2021;8(12):126527.

19. اعتضادی ۱، نصرافهانی م، صائب نوری ا. بازدارندگی از خوردگی مس بوسیله فیلم‌های لایه نازک خود مجتمع ساز شیف باز در محیط‌های اسیدی. فصلنامه علمی-پژوهشی مواد نوین. ۱۳۹۳؛ ۵(۱):۹۴–۸۳.

20. Garcia SJ, Markley TA, Mol JMC, Hughes AE. Unravelling the corrosion inhibition mechanisms of bi-functional inhibitors by EIS and SEM–EDS. Corros Sci. 2013; 69: 346–58.

21. Zaheer Z, Danish EY, Kosa SA. 2-Hydroxy-1, 4-naphthoquinone solubilization, thermodynamics and adsorption kinetics with surfactant. Chin J Chem Eng. 2021; 32: 212–23.