

## بررسی اثر عصاره گیاه گلرنگ به عنوان یک بازدارنده خوردگی سبز جهت جلوگیری از خوردگی فولاد نرم در محیط اسید کلریدریک ۰,۱ مولار

بهرام نعمتیان<sup>۱</sup>، احمد رضانی سعادت آبادی<sup>۲\*</sup>، محمد مهدویان احدی<sup>۳\*</sup>، قاسم بهلکه<sup>۴</sup>، سید آرش حدادی<sup>۵</sup>  
۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۱۵۵-۹۴۶۵  
۲- استاد، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۱۵۵-۹۴۶۵  
۳- دانشیار، گروه خوردگی و پوشش‌های سطح، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴  
۴- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه گلستان، علی آباد کتول، ایران، صندوق پستی: ۴۹۴۱۱۴-۷۹۹۴  
۵- استادیار، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۱۵۵-۹۴۶۵  
تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۱۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۲/۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۸/۱۲/۲۰

### چکیده

در این پژوهش، عصاره گیاه گلرنگ به عنوان بازدارنده سبز در محیط خورنده اسید کلریدریک ۰,۱ مولار استفاده شد تا میزان کاهش خوردگی فلز نرم در این محیط بررسی گردد. در گام نخست، از گیاه تازه گلرنگ عصاره تهیه شد. ترکیبات موجود در گیاه گلرنگ توسط آزمون تبدیل فوریه طیف‌سنجی زیر قرمز (FT-IR) شناسایی شد. سپس محلول اسید کلریدریک ۰,۱ مولار حاوی ۵۰۰ ppm از عصاره گیاه گلرنگ تهیه شد. در مرحله بعد، میزان خوردگی فلز نرم غوطه‌ور شده در این محلول طی زمان توسط آزمون‌های طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آنها با نتایج حاصل از فلز غوطه‌ور شده در محلول اسید کلریدریک ۰,۱ مولار در عدم حضور بازدارنده مقایسه شد. ریخت‌شناسی سطح فولادهای غوطه‌ور شده توسط آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FE-SEM-EDX) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمون EIS حاکی از آن بود که اضافه کردن ۵۰۰ ppm از بازدارنده سبز گلرنگ به محلول اسید کلریدریک ۰,۱ مولار باعث افزایش چشم‌گیری در میزان مقاومت خوردگی فولاد نرم در مقایسه با نمونه شاهد شد. نتایج آزمون پلاریزاسیون نشان داد سازوکار عملکرد بازدارنده به صورت مخلوط می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: بازدارنده خوردگی سبز، فولاد نرم، ضد خوردگی، گیاه گلرنگ.

## Investigation the Effect of Safflower Extract as a Green Inhibitor for Corrosion Inhibition of Mild Steel in 0.1 M HCl Solution

B. Nematian<sup>1</sup>, S. A. Ramezani S. A.\*<sup>1</sup>, M. Mahdavian<sup>2\*</sup>, Gh. Bahlakeh<sup>3</sup>, S. A. Haddadi<sup>1</sup>

1- Chemical and Petroleum Engineering Department, Sharif University of Technology, PO Box: 11155-9465, Tehran, Iran

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

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

Received: 02-01-2019

Accepted: 28-04-2019

Available online: 10-03-2020

### Abstract

In this research, safflower extract was used as a green inhibitor in 0.1 M HCl solution to evaluate the rate of corrosion of mild steel in this environment. At the first step, the extract of fresh safflower plant (SPE) was prepared. The chemical structure of SPE was recognized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). At the second step the solution of 0.1 M HCl containing 500 ppm SPE was prepared and in the next step the corrosion inhibition performances of the extract solution were proved by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique and potentiodynamic polarization measurement then the result of these analyses was compared to the result of the dipped mild steel sample in the 0.1 M HCl solution without inhibitor. The morphology of the mild steel surface immersed in the extract solutions was evaluated by scanning electron microscopy (FE-SEM). According to the EIS results, the significant increment was observed in corrosion inhibition of acidic solution containing SPE in comparison with Blank solution. The result of potentiodynamic polarization measurement showed this green inhibitor acted as a mixed type inhibitor. J. Color Sci. Tech. 13(2020), 331-340©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Green corrosion inhibitor, Mild steel, Anti-corrosion, Safflower plant.

\*Corresponding author: [ramazani@sharif.edu](mailto:ramazani@sharif.edu)

[mahdavian-m@icrc.ac.ir](mailto:mahdavian-m@icrc.ac.ir)

## ۱- مقدمه

پژوهشی دیگر آلوارز<sup>۳</sup> و همکارانش [۱۳]، اثر گیاه بیربیا یا سیب شکر و وحشی<sup>۴</sup> را در محلول اسید کلریدریک بررسی کردند. آن‌ها با اندازه‌گیری مقدار وزن آهن از بین رفته میزان نرخ خوردگی را محاسبه کردند و با توجه به نتایج آزمون EIS نشان دادند که بهترین عملکرد ضد خوردگی و کمترین نرخ خوردگی مربوط به محلول اسیدی حاوی بازدارنده‌ی گیاه بیربیا بود. همچنین با استفاده از آزمون پلاریزاسیون نشان دادند که سازوکار عملکرد آن از نوع مختلط می‌باشد. در پژوهشی دیگر، زینی<sup>۵</sup> و همکارانش [۱۴]، روغن گیاه سالویا<sup>۶</sup> را مورد مطالعه قرار دادند و تاثیر خواص بازدارندگی خوردگی آن را بر روی فلز نرم در محیط اسیدی اسید سولفوریک ۰.۵ مولار بررسی کردند. ترکیبات موجود در روغن را با استفاده از آزمون GS-MS شناسایی کردند و خواص ضد خوردگی آن‌ها را با آزمون‌های الکتروشیمیایی بررسی کردند. نتایج EIS حاکی از آن بودند که محلول اسیدی حاوی ۲ g/l از روغن گیاه سالویا، بیشترین مقاومت را در برابر خوردگی از خود نشان داد. همچنین با آزمون پلاریزاسیون مشخص شد که سازوکار بازدارنده از نوع آندی می‌باشد. در مطالعه‌ای دیگر که از سوی ژانگ<sup>۷</sup> و همکارانش [۱۵] انجام شد، اثر ترکیبات گلو<sup>۸</sup>، پرو و لیو<sup>۹</sup> در عصاره گیاه ذرت به عنوان بازدارنده سبز خوردگی بررسی شد. نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی نشان دادند که ضریب اثر بازدارندگی ترکیبات گلو، پرو و لیو به ترتیب ۸۳،۱۵ و ۷۹،۲۷ درصد بودند. اثر رقابتی این دو ترکیب موجود در ترکیب اصلی تشکیل فیلم بر روی آن‌ها توسط آزمون طیف‌نگاری فوتوالکترونی پرتو ایکس (XPS) انجام شد که جذب بازدارنده بر سطح فلز را تایید نمود.

در این پژوهش، توانایی بازدارندگی عصاره گلرنگ (SPE)<sup>۱۰</sup> در محلول اسیدی به عنوان بازدارنده سبز مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس مطالعات انجام شده توسط میرزاجانی<sup>۱۱</sup> و همکارانش [۱۶]، ترکیباتی همچون سافلور زرد A<sup>۱۲</sup>، سافلومین C<sup>۱۳</sup> و تینکتورماین<sup>۱۴</sup>، در گیاه گلرنگ شناسایی شده است که ساختار آن‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. برای تایید ترکیبات ادعا شده از آزمون FT-IR استفاده شد. برای بررسی خواص ضد خوردگی گیاه گلرنگ

استفاده از بازدارنده‌های خوردگی به علت هزینه پایین و کارایی بالا مورد توجه بسیاری از محققین به عنوان یکی از روش‌های عملی کنترل خوردگی قرار گرفته است [۱]. بازدارنده‌ها به طور عمومی موادی هستند که با سازوکارهای مختلف هم می‌توانند از خوردگی محیط بکاهدند و هم با تشکیل فیلم محافظ بر روی سطح فلز از ورود مواد خوردنده به سطح جلوگیری کنند [۲، ۳] و باعث به تعویق انداختن خوردگی فلزات شوند. این مواد می‌توانند به صورت جامد، مایع و یا گاز باشند. بازدارنده‌های خوردگی با ایجاد لایه‌ی نازک نفوذ ناپذیری بر سطح فلز باعث کندی فعالیت‌های آندی و کاتدی می‌شوند [۴، ۵]. استفاده از بازدارنده‌های خوردگی آلی جهت کاهش خوردگی سطح فلز در تماس با محلول‌های شوینده اسیدی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۶]، در عین حال، اغلب این مواد سمی و مضر برای محیط‌زیست می‌باشند و وجود آن‌ها در پساب شست‌وشو می‌تواند مشکلات زیست‌محیطی فراوانی ایجاد کند. بنابراین از مشکلات اصلی بازدارنده‌های آلی می‌توان به گران بودن، سمی بودن و عدم سازگاری با محیط‌زیست اشاره کرد [۷]. از این رو استفاده از بازدارنده‌های دوست‌دار محیط‌زیست که بازدارنده‌های سبز نامیده می‌شوند با کمترین مشکل آلودگی و سمی بودن ضروری به نظر می‌رسد [۴]. استفاده از بازدارنده‌های سبز با توجه به وفور منابع طبیعی مقرون به صرفه است و در عین حال این ترکیبات غیرسمی و سازگار با محیط‌زیست می‌باشند [۷-۵]. یکی از منابع اصلی بازدارنده‌های سبز، گیاهان موجود در طبیعت هستند. این منابع سبز به سبب داشتن گروه‌های بسیار زیاد هیدروکسید و همچنین اتم‌های الکترون‌گاتیو همچون نیتروژن و گوگرد موجود ترکیباتی نظیر سرتوینن، تانن و غیره در ساختار گیاه باعث واکنش با سطح فلز شده و با ایجاد لایه‌ای بر روی سطح فلز از نفوذ عوامل خوردنده به سطح فلز جلوگیری می‌کنند. خان<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۱]، یک کاربرد از عصاره گیاهان به عنوان بازدارنده سبز خوردگی برای فلزات را گزارش کرده‌اند. آنها همچنین رابطه ساختار بازدارنده‌ها با میزان سمی بودن آنها را بررسی کرده‌اند. پونیتا<sup>۲</sup> و همکارانش [۱۲]، از عصاره گیاه جعفری در بررسی میزان خوردگی فولاد نرم در محیط اسیدی ۰.۵ مولار اسید سولفوریک استفاده کردند. آن‌ها دریافتند که با افزایش غلظت عصاره در محلول اسیدی، مقدار مقاومت خوردگی افزایش می‌یابد. همچنین به کمک آزمون پلاریزاسیون دریافتند که سازوکار عملکرد گیاه جعفری از نوع مختلط می‌باشد. به علاوه شبیه‌سازی مولکولی جذب بازدارنده در سطح فلز نشان داد که به پیروی از ایزوترم جذب لانگمور، یک لایه روی سطح فلز تشکیل می‌شود. در

3- Alvarez

4- Rollinia occidentalis extract

5- Znini

6- Salvia

7- Zhang

8- Glu

9- Pro and Leu

10- Safflower plant extract

11- Mirzajani

12- Safflor yellow A

13- Safflomin C

14- Tinctormine

1- Khan

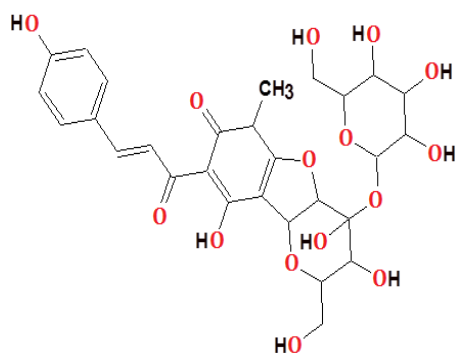
2- Punita

## ۲- بخش تجربی

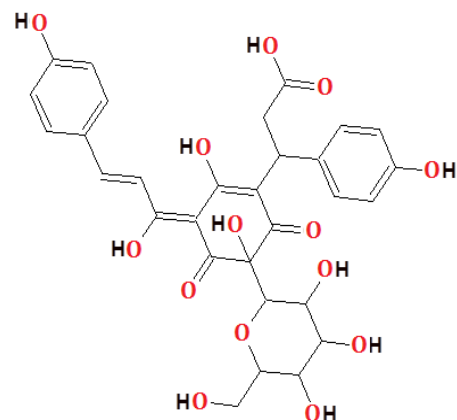
### ۲-۱- مواد اولیه

گیاه گلرنگ تازه از منطقه کردستان تهیه شد. اسید کلریدریک ۳۷٪ به عنوان ایجاد کننده محیط خورنده اسیدی از شرکت مرک تهیه شد. صفحات فولادی St12 به عنوان زیرآیند فلزی، جهت بررسی خواص ضد خوردگی عصاره گلرنگ از شرکت فولاد مبارکه تهیه شد که ترکیب درصد عنصری آن در جدول ۱ نشان داده شده است. همچنین اتانل و استن صنعتی جهت شست و شوی تجهیزات و وسایل مورد استفاده قرار گرفت.

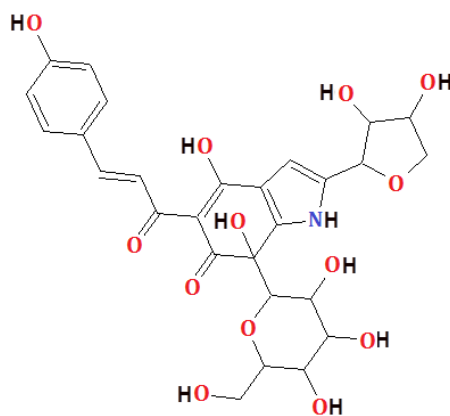
عصاره گیری از آن انجام شد و در غلظت ۵۰۰ ppm آزمون های EIS و پلاریزاسیون انجام گرفت. در نهایت برای بررسی ریخت شناسی سطوح خورده شده در محلول اسیدی شاهد و سطح حفاظت شده در محلول حاوی بازدارنده از آزمون FE-SEM استفاده شد. تاکنون خواص ضد خوردگی گیاهان مختلفی به عنوان بازدارنده سبز خوردگی مورد بررسی قرار گرفته است؛ اما از گیاه گلرنگ فقط جهت شناسایی ترکیبات موجود در آن و همین طور در موارد پزشکی جهت بررسی خواص آنتی اکسیدان آن مورد استفاده قرار گرفته بود. در این پژوهش برای اولین بار عصاره گلبرگ گیاه گلرنگ به عنوان بازدارنده سبز انتخاب و مورد بررسی قرار گرفت.



safflor yellow A



saflomin C



tinctoramine

شکل ۱: ساختارهای شیمیایی اصلی گیاه گلرنگ.

جدول ۱: ترکیب درصد عنصری صفحات فولادی استفاده شده.

عنصر	آهن	کربن	منگنز	فسفر	گوگرد	دیگر عناصر
درصد وزنی	۹۹,۰۹	۰,۱۲	۰,۶	۰,۰۴۵	۰,۰۴۵	۰,۱ ≤

KBr و در محدوده عدد موج  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  با استفاده از دستگاه Bruker مدل Tensor 27 ساخت کشور آلمان انجام گرفت.

### ۲-۳-۲- آزمون‌های الکتروشیمیایی

از دستگاه CorrTest CS350 برای آزمون‌های EIS و پلاریزاسیون استفاده شد. محدوده فرکانسی ۱۰ میلی‌هرتز تا ۱۰ کیلوهرتز برای آزمون EIS انتخاب شد. نمودار نایکویست<sup>۱</sup>، باد<sup>۲</sup> و زاویه فاز<sup>۳</sup> برای بررسی مقاومت خوردگی استفاده شد. از سه الکتروود کار<sup>۴</sup>، مرجع<sup>۵</sup> (SCE) و کمکی<sup>۶</sup> در سل الکتروشیمیایی استفاده شد و اندازه‌گیری‌ها در پتانسیل مدار باز (OCP) و در دامنه اغتشاش ۱۰ میلی‌ولت انجام گرفتند. برای برازش نمودارهای معادل، از نرم‌افزار Zsimpwin استفاده گردید. در این آزمون مساحت ۱ سانتی‌متر مربع از قطعات فولادی آماده‌سازی شده در تماس با محلول‌های اسید کلریدریک ۰٫۱ مولار خالص بدون بازدارنده و در حضور ۵۰۰ ppm از عصاره گیاه گلرنگ قرار گرفتند. سپس آزمون بالا در زمان‌های مختلف غوطه‌وری انجام پذیرفت. برای بررسی سازوکار عملکرد بازدارندگی گیاه گلرنگ از آزمون پلاریزاسیون استفاده شد. آزمون پلاریزاسیون نیز در فاز محلول پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری قطعات فولادی در محلول‌های تهیه شده با سرعت رویش ۰٫۵ میلی‌ولت بر ثانیه و در بازه  $\pm 200$  میلی‌ولت از OCP به کمک دستگاه و سل الکتروشیمیایی مشابه استفاده شده برای آزمون EIS انجام گرفت.

- 1- Nyquist
- 2- Bode
- 3- Phase angle
- 4- Work electrode
- 5- Saturate calomel electrode
- 6- Counter electrode

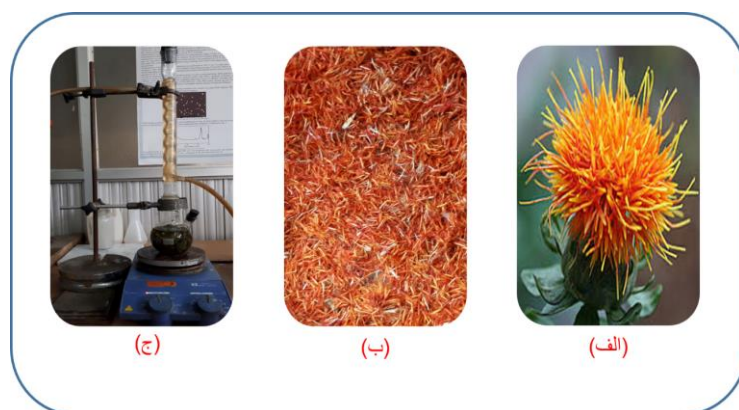
### ۲-۲- روش کار

پس از تهیه گیاه گلرنگ مطابق با شکل (۲-الف)، قسمت‌های گلبرگ آن مطابق شکل (۲-ب) جدا شدند، شسته شدند و در نهایت در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. سپس برای عصاره‌گیری خرد شدند و ۵۰ گرم از گلبرگ‌های خرد شده، در داخل ارلن حاوی ۱۰۰ سی‌سی آب دیونیزه ریخته شدند و توسط هم‌زن مغناطیسی مجهز به ستون تقطیر مطابق شکل (۲-ج)، در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت عصاره‌گیری شدند. بعد از عصاره‌گیری، محلول حاصل توسط کاغذ صافی صاف شد و برای دستگاه خشک‌کن پاششی شرکت DORSA با شرایط (دما ۸۵ درجه سانتی‌گراد، فشار ۱ بار و دبی محلول ۲۰ سی‌سی بر دقیقه) آماده شد. برای این منظور ۵۰۰ سی‌سی از محلول عصاره در داخل دستگاه ریخته شد و عصاره پودری شکل نهایی جمع‌آوری شد. قطعات فولاد نرم با ابعاد  $100 \times 40 \times 1$  میلی‌متر تهیه شدند. جهت حذف لایه‌های اکسیدی تشکیل شده بر روی آن و همین‌طور سایر آلودگی‌ها با استفاده از کاغذهای سمباده با شماره‌های ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ صیقل داده شدند. سپس با محلول استن و اتانل به منظور زدودن هرگونه چربی و آلودگی، در دستگاه فراصوت حمامی قرار گرفتند و پس از آن با استفاده از جریان هوای گرم خشک شدند. به منظور انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، مساحت  $1 \times 1$  سانتی‌متر مربع از آن‌ها به عنوان سطح در تماس با محیط خورنده انتخاب شدند و بقیه سطح قطعات فولادی با استفاده از آمیزه داغ موم زنبور و رزین کولفونی عایق‌بندی شدند.

### ۲-۳- تجهیزات مورد استفاده

#### ۲-۳-۱- آزمون FT-IR

با استفاده از آزمون FT-IR، ترکیبات شیمیایی موجود در عصاره گلرنگ مورد بررسی قرار گرفت. این آزمون با استفاده از قرص‌های



شکل ۲: مراحل تهیه عصاره گیاه گلرنگ.

$1720-1800 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $C=C$ ،  $1600-1680 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $C=O$  و  $1000-1300 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند خمشی  $C-O$  می‌باشد.

### ۲-۳-۲-۲-۳ آزمون‌های الکتروشیمیایی

#### ۱-۲-۳-۲-۳ آزمون EIS

در شکل ۴ نتایج حاصل از آزمون EIS در زمان‌های غوطه‌وری مختلف آورده شده است.

در نمودار نایکوئیست، مقدار قطر نیم‌دایره بیانگر مقدار مقاومت انتقال بار در لایه دوگانه می‌باشد. در نمودار باد، مقدار امپدانس در کمترین فرکانس و در نمودار زاویه فاز مقدار زاویه در بیشترین فرکانس می‌تواند معیاری از مقایسه بازدارندگی باشد [۱۸، ۱۹]. با توجه به نمودار مربوط به محلول بدون بازدارنده ۴-الف-۱ و ۴-الف-۲ مشاهده می‌شود که مقدار مقاومت انتقال بار در لایه دوگانه تشکیل شده بر روی سطح فلز در طی زمان کاهش می‌یابد. این در حالی است که با توجه به نمودارهای مربوط به فلز غوطه‌ور شده در محلول اسیدی حاوی بازدارنده، روند تغییرات مقاومت افزایش می‌یابد که ناشی از واکنش ترکیبات عصاره گیاه گلرنگ با سطح فلز است. با توجه به نمودار باد در کمترین فرکانس ( $f=0.01 \text{ Hz}$ ) مقدار امپدانس مربوط به محلول اسیدی حاوی بازدارنده گلرنگ بیشترین مقاومت را نسبت به محلول اسید کلریدریک بدون بازدارنده دارا می‌باشد. وجود یک قله در نمودار فازی مربوط به فلز غوطه‌ور شده در محلول اسید کلریدریک بدون بازدارنده نشان می‌دهد که یک ثابت زمانی در فرآیند خوردگی وجود دارد. در حالی که وجود دو قله در نمودار فازی مربوط به فلز غوطه‌ور شده در محلول اسید کلریدریک حاوی بازدارنده سبز گلرنگ به دلیل جذب بازدارنده روی سطح فولاد می‌باشد. داده‌های تجربی خروجی از دستگاه توسط مدل‌های مندرج در شکل ۵ برازش شدند.

### ۲-۳-۳-۲ آزمون FE-SEM-EDS

به منظور ریخت‌شناسی سطح قطعات فولادی غوطه‌ور شده در محلول‌های اسید کلریدریک تهیه شده پس از ۲۴ ساعت از آزمون FE-SEM استفاده گردید که مجهز به دستگاه آنالیز عنصری پرتو ایکس بود. این آزمون توسط دستگاه Tesscan مدل Mira 3XMU ساخت کشور جمهوری چک انجام شد. قبل از انجام آزمون، نمونه‌ها با استفاده از طلا پوشش داده شدند.

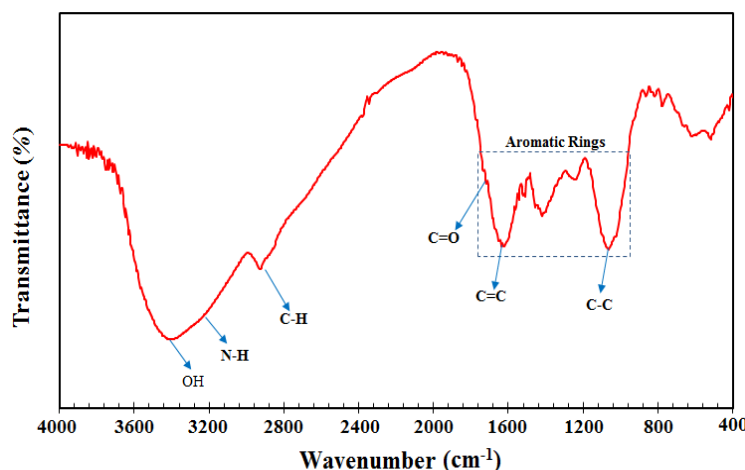
### ۲-۴-۲ آماده‌سازی نمونه جهت آزمون الکتروشیمیایی

محلول اسید کلریدریک ۰٫۱ مولار دارای ۵۰۰ ppm از عصاره گلرنگ تهیه شد. محلول اسید کلریدریک ۰٫۱ مولار فاقد بازدارنده به عنوان محلول شاهد مورد استفاده قرار گرفت. آزمون‌های الکتروشیمیایی بر روی ۳ نمونه مشابه از صفحات فولادی انجام شد تا میزان تکرارپذیری هر یک از آزمون‌ها نیز مورد بررسی قرار گیرد و نتایج آن‌ها به صورت میانگین گزارش شدند.

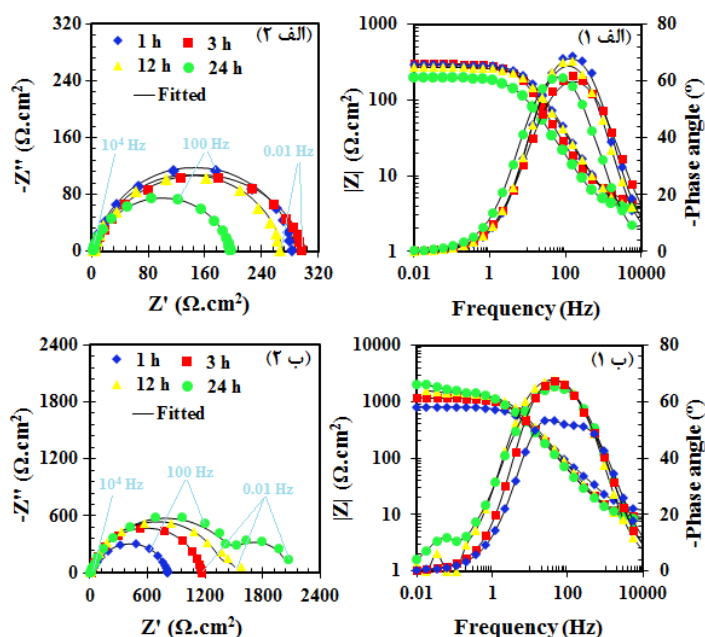
### ۳- نتایج و بحث

#### ۱-۳-۲ آزمون FT-IR

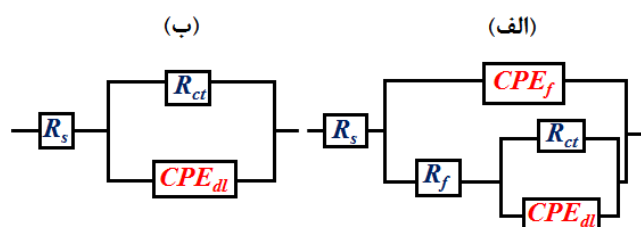
در شکل ۳ نمودار FT-IR بدست آمده از عصاره گیاه گلرنگ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۳ مشهود است، ترکیبات گیاه گلرنگ سرشار از حلقه‌های آروماتیک و اتم‌های الکترون‌گاتیو هستند. پیک شدید و پهن مشاهده شده در بازه  $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه OH می‌باشد که در ترکیبات فنل و الکل موجود در گیاه گلرنگ می‌باشد و دلیلی بر اثبات وجود گروه‌های کربوکسیل فراوان در ساختار شیمیایی موجود در گلرنگ نظیر safflorin C و safflor yellow A می‌باشد [۱۷]. پیوند  $C-O$  کششی مربوط به گروه‌های آلیفاتیک و استری در عدد موج  $1650 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده شد. پیک‌های  $2930 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند  $C-H$ ،



شکل ۳: نتایج حاصل از آزمون FT-IR برای نمونه عصاره گلرنگ.



شکل ۴: نمودار نایکویست (الف ۱) و (ب ۲) برای فلز غوطه‌ور شده در محلول به ترتیب محلول اسید کلریدریک ۰٫۱ مولار بدون بازدارنده و حاوی ۵۰۰ ppm عصاره گلرنگ و نمودار باد (الف ۱ و ب ۲) برای فلز غوطه‌ور شده در محلول‌های اسید کلریدریک ۰٫۱ مولار بدون بازدارنده و حاوی ۵۰۰ ppm عصاره گلرنگ.



شکل ۵: مدارهای الکتریکی به کارگرفته شده جهت برازش داده‌های استخراج شده از آزمون EIS برای فلز غوطه‌ور شده در محلول اسیدی اسید کلریدریک ۰٫۱ مولار حاوی ۵۰۰ ppm عصاره گلرنگ (الف) و بدون بازدارنده (ب).

فیلم تشکیل شده ناشی از جذب عصاره، ثابت مرتبط با ناهمگونی‌های سطح می‌باشد. روند تغییرات مقادیر مقاومت انتقال بار، ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی و امپدانس در کمترین فرکانس اندازه‌گیری شده در شکل ۶ و مقادیر مربوط به فیلم تشکیل شده بر روی سطح فلز غوطه‌ور شده در محلول اسیدی حاوی عصاره گلرنگ در شکل ۷ نشان داده شده است.

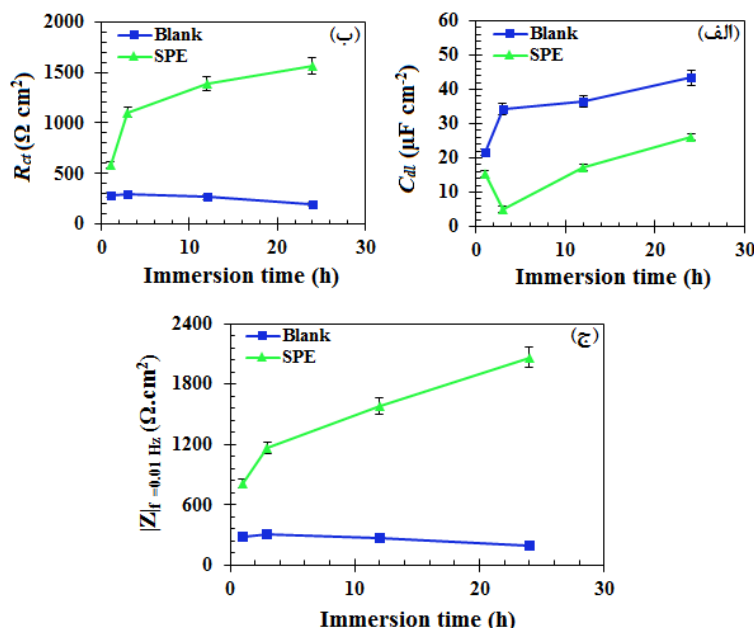
مقایسه  $C_{dl}$  (ظرفیت لایه دوگانه) و  $C_f$  (ظرفیت فیلم تشکیل شده ناشی از جذب عصاره) بترتیب توسط رابطه‌های ۱ و ۲ به دست آمدند.

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

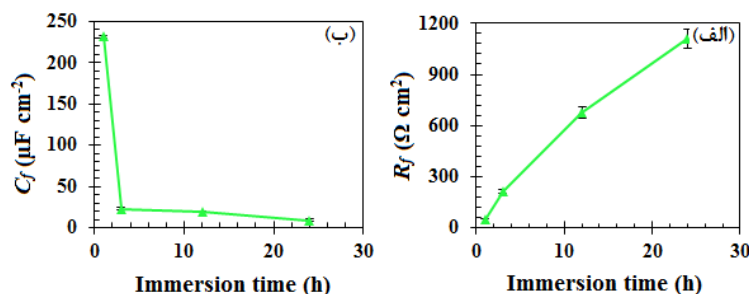
$$C_f = Y_{0,f}^{1/n_t} R_f^{1-n_t/n_t} \quad (2)$$

که  $R_s$ ،  $R_{ct}$ ،  $R_f$ ،  $Y_0$ ،  $n_t$  به ترتیب مقاومت محلول، ادمیتانس<sup>۱</sup> المان فازی ثابت، مقاومت انتقال بار در لایه دوگانه، مقاومت انتقال بار در

1- Admittance



شکل ۶: مقادیر ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی (الف)، مقاومت انتقال بار در لایه دوگانه (ب)، امپدانس در کمترین فرکانس و (ج) در طی ۲۴ ساعت غوطه‌وری.



شکل ۷: مقادیر مقاومت انتقال بار (الف) و ظرفیت فیلم مربوط به فیلم تشکیل شده بر روی سطح فلز غوطه‌ور شده و (ب) در محلول اسیدی حاوی عصاره گلرنگ در طی ۲۴ ساعت غوطه‌وری.

### ۳-۲-۲-آزمون پلاریزاسیون

نمودارهای حاصل از آزمون پلاریزاسیون برای نمونه‌های فولادی غوطه‌ور شده در محلول‌های اسید کلریدریک بدون و با عصاره گیاه گلرنگ در شکل ۸ نشان داده شده است.

با توجه به نتایج نشان داده شده در شکل ۸، مشهود است که چگالی جریان‌های شاخه‌های آندی و کاتدی در حضور بازدارنده‌های عصاره گلبرگ گیاه گلرنگ در مقایسه با نمونه شاهد به سمت مقادیر پایین‌تر سوق نموده است. این نتایج بیانگر سازوکار بازدارندگی خوردگی مختلط (آندی و کاتدی) گیاه گلرنگ است [۲۰]. عوامل خوردگی الکتروشیمیایی همانند پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ )، چگالی جریان خوردگی ( $i_{corr}$ ) شیب‌های تافل آندی ( $b_a$ ) و کاتدی ( $b_c$ ) و بازده بازدارندگی خوردگی ( $\eta$ ) پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری به وسیله روش برون‌یابی تافل محاسبه شدند که نتایج آن در جدول ۲ گزارش شده است.

با توجه به شکل ۶، مقدار ظرفیت لایه دوگانه مربوط به فولاد غوطه‌ور شده در محلول اسیدی حاوی بازدارنده گلرنگ نسبت به نمونه اسیدی بدون بازدارنده، کمتر است که نشان از قرارگیری مولکول‌های عصاره بر روی سطح فلز و دفع آب جذب شده بر روی سطح فلز نسبت به نمونه شاهد می‌باشد. مقدار امپدانس و مقاومت انتقال بار برای محلول دارای عصاره گلرنگ بیشتر از محلول شاهد می‌باشد که نشان از عملکرد خوب بازدارندگی گلرنگ و جذب آن بر روی سطح فلز می‌باشد. همین‌طور با توجه به شکل ۷، مقادیر  $R_f$  طی زمان غوطه‌وری افزایش یافته است که به علت تشکیل فیلم محافظ ناشی از جذب عصاره گلرنگ در سطح فلز می‌باشد. از طرف دیگر، کاهش چشم‌گیر مقادیر  $C_f$  نیز بیانگر تشکیل فیلم محافظ بر روی سطح فلز و یا کاهش نفوذ آب از میان فیلم تشکیل شده بر روی سطح فلز غوطه‌ور شده در محلول اسیدی حاوی عصاره گلرنگ می‌باشد.



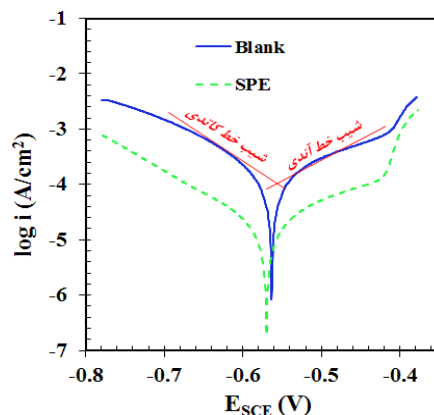
داده است. در این رابطه،  $i_{corr,i}$  و  $i_{corr,b}$  بترتیب چگالی جریان خوردگی مربوط به نمونه‌های غوطه‌ور شده در محلول‌های اسیدی حاوی بازدارنده سبز و بدون بازدارنده می‌باشد.

### ۳-۳-۳-۳-۳ آزمون FE-SEM

نتایج آزمون FE-SEM حاصل از نمونه‌های فولادی غوطه‌ور شده در محلول‌های اسیدی مختلف پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در شکل ۹ نشان داده شده است.

$$\eta (\%) = \left( 1 - \left( \frac{i_{Corr,i}}{i_{Corr,b}} \right) \right) \times 100\% \quad (3)$$

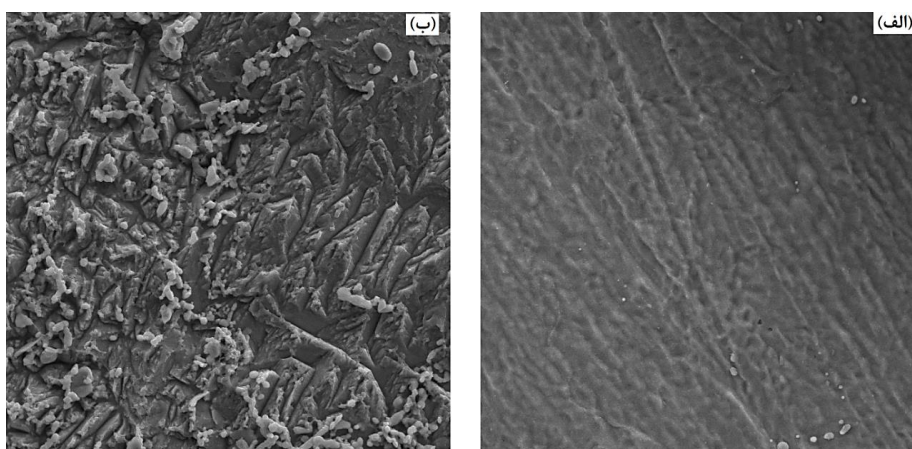
مطابق با جدول ۲، مشاهده می‌شود که چگالی جریان خوردگی در حضور عصاره گیاه گلرنگ به طور چشم‌گیری در مقایسه با نمونه شاهد کاهش یافته است. این کاهش ناشی از جذب مواد فعال عصاره بر روی سطح فولاد نرم است [۲۱]. مطابق با نتایج بازده بازدارندگی خوردگی (۷) در رابطه ۳، مشاهده می‌شود که حضور عصاره گیاه گلرنگ در محلول اسیدی به میزان ۹۰٪ میزان خوردگی را کاهش



شکل ۸: نتایج آزمون پلاریزاسیون پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول‌های اسیدی.

جدول ۲: مشخصه‌های الکتروشیمیایی به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون با استفاده از روش برون‌یابی تافل بر روی فولاد نرم غوطه‌ور شده در محلول‌های استخراج شده پس از ۲۴ ساعت.

نمونه	$E_{corr}$ (mVAg/AgCl)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$b_a$ (V/dec)	$-b_c$ (V/dec)	$\eta$ (%)
اسید کلریدریک بدون بازدارنده	-۵۶۳٫۱	۲۳۶٫۳	۲۵۰٫۵	۱۷۳٫۳	-
اسید کلریدریک حاوی عصاره گیاه گلرنگ	-۵۶۹٫۸	۲۳٫۴	۱۴۲٫۳	۱۴۲٫۳	۹۰



شکل ۹: نتایج آزمون FE-SEM از سطح فولاد غوطه‌ور شده در (الف) محلول اسیدی حاوی ۵۰۰ ppm از عصاره گیاه گلرنگ و (ب) محلول اسیدی بدون بازدارنده.



جدول ۳: ترکیب درصد عناصر موجود بر روی سطح نمونه‌های فولادی غوطه‌ور شده در محلول‌های اسیدی مختلف.

عناصر	کربن	اکسیژن	کلر	آهن
اسید کلریدریک بدون بازدارنده	۶	۶۵	۲۹	-
اسید کلریدریک حاوی عصاره گیاه گلرنگ	۵۸	۲۸	۱۴	-

سبب محافظت سطح فولاد در برابر عوامل خوردنده می‌شود که این نتایج در تایید نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی می‌باشند که پیش‌تر به تفصیل بدان‌ها اشاره شد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر افزودن عصاره گیاه گلرنگ به عنوان بازدارنده خوردگی سبز به محلول اسید کلریدریک ۰,۱ مولار برای بررسی خواص ضد خوردگی آن برای فولاد نرم مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور، پس از عصاره‌گیری از گیاه گلرنگ، رفتار خوردگی قطعات فولادی غوطه‌ور شده در محلول ۰,۱ مولار اسید کلریدریک در حضور و عدم حضور ۵۰۰ ppm از عصاره گیاه گلرنگ با استفاده از آزمون‌های EIS، پلاریزاسیون و FE-SEM-EDS مورد بررسی قرار گرفت. مشخصه‌یابی عصاره حاصل با استفاده از آزمون FT-IR نشان داد که گروه‌های کربوکسیل فراوان موجود در ساختارهای شیمیایی موجود در گلرنگ نظیر safflor yellow A، safflorin C و cartormine می‌توانند با سطح فولاد برهم‌کنش داشته باشند و منجر به تشکیل یک فیلم بازدارنده بر روی سطح آن شوند. همچنین نتایج EIS نشان داد که با افزایش زمان غوطه‌وری و افزایش ضخامت لایه محافظه، مقدار مقاومت در برابر خوردگی هم افزایش می‌یابد. همچنین افزودن ۵۰۰ ppm از عصاره گیاه گلرنگ بازده ضد خوردگی محلول را تا ۹۰ درصد افزایش داد و سطح فلز را در برابر عوامل خوردنده اسیدی محافظت نمود. این نتایج با نتایج حاصل از آزمون FE-SEM-EDS نشان داد که سطح قطعات فولادی غوطه‌ور شده در محلول حاوی عصاره گیاه گلرنگ از کمترین میزان خوردگی و محصولات حاصل از انجام واکنش‌های خوردگی برخوردار می‌باشند که ناشی از خواص بازدارندگی خوردگی ترکیبات موجود در گیاه گلرنگ می‌باشد.

#### تشکر و قدردانی

این پژوهش با استفاده از اعتبارات دانشگاه صنعتی شریف، دانشگاه گلستان و پژوهشگاه رنگ انجام شده است.

مطابق با شکل ۹-الف، نمونه فولادی غوطه‌ور شده در محلول اسیدی حاوی عصاره گیاه گلرنگ از زبری و خلل و فرج‌های کمتری برخوردار می‌باشد. پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری سطح فولاد همچنان صاف می‌باشد و محصولات خوردگی قابل توجهی بر روی آن تشکیل نشده است. این نتایج نشان دهنده نقش بازدارندگی ترکیبات موجود در عصاره گیاه گلرنگ می‌باشد که با انجام برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی مانع از خوردگی سطح فولاد در حضور اسید کلریدریک ۰,۱ مولار شده‌اند. اما در مقایسه با شکل ۹-الف، مطابق با شکل ۹-ب، نمونه‌های فولادی غوطه‌ور شده در اسید کلریدریک ۰,۱ مولار بدون بازدارنده از زبری قابل توجهی برخوردار می‌باشند. خوردگی سطح فولاد در تماس با اسید کلریدریک سبب بوجود آمدن شیارها و خلل و فرج‌های متعددی بر روی سطح شده است. همچنین وجود رسوبات نامنظم و متخلخل بر روی سطح فولاد بیانگر تشکیل و رسوب محصولات ناشی از واکنش‌های خوردگی بر روی سطح فولاد می‌باشد. بمنظور بررسی دقیق‌تر و جامع‌تر سطوح فولادی غوطه‌ور شده از آزمون EDS استفاده گردید. با استفاده از این آزمون، درصد‌های وزنی عناصری همچون کربن، اکسیژن و کلر برای نمونه‌های مختلف فولادی اندازه‌گیری شدند که نتایج آن در جدول ۳ نشان داده شده است.

مطابق با نتایج جدول ۳، درصد‌های وزنی بالاتر عناصر اکسیژن و کلر برای نمونه فولادی غوطه‌ور شده در محلول اسید کلریدریک خالص، بیانگر تشکیل بیشتر محصولات خوردگی و اکسیدهای فلزی بر روی سطح آن می‌باشد. این در حالی می‌باشد که برای نمونه‌های غوطه‌ور شده در محلول اسیدی حاوی عصاره گیاه گلرنگ، این مقادیر بسیار کمتر می‌باشند که نشان دهنده نقش بازدارندگی ترکیبات آروماتیک موجود در عصاره گیاه گلرنگ می‌باشد که نرخ انجام واکنش‌های خوردگی در حضور عوامل اسیدی بر روی سطح فولادی را بنحو چشم‌گیری کاهش داده‌اند. همچنین درصد بالاتر عنصر کربن بر روی سطح فولاد غوطه‌ور شده در محلول اسیدی حاوی عصاره گیاه گلرنگ، نشان دهنده جذب ترکیبات آروماتیک موجود در عصاره گلرنگ بر روی سطح فولاد می‌باشد که با تشکیل فیلم بازدارنده،

## ۵- مراجع

1. Y. Qiang, S. Zhang, S. Yan, X. Zou, S. Chen, Three indazole derivatives as corrosion inhibitors of copper in a neutral chloride solution. *Corros. Sci.* 126 (2017) 295–304.
۲. م. داوودی، ا. قاسمی، ب. رمضان‌زاده، م. مهدویان احدی، مروری بر ترکیبات آلی-معدنی حاوی بازدارنده‌های خوردگی: بررسی روش‌های ساخت و سازوکار حفاظت. *نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ*. ۸(۱۳۹۷)، ۳۸-۲۵.
۳. سحر عبداللهی باغبان، منوچهر خراسانی، مطالعه رفتار بازدارندگی بنزوتتری آزول برای کنترل خوردگی در محیط‌های خورنده. *نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ*. ۸(۱۳۹۷)، ۷۰-۵۵.
4. S. Aribio, S. J. Olusegun, L. J. Ibhadiyi, A. Oyetunji, D. O. Folorunso, Green inhibitors for corrosion protection in acidizing oilfield environment. *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.* (2016), 8–12. doi:10.1016/j.jaubas.2016.08.001.
۵. م. مهدویان احدی، ش. اشهری، بررسی بازدارندگی خوردگی ترکیبات دارای گروه مرکاپتو جهت فولاد نرم در محلول اسید کلریدریک امولار طی زمان غوطه‌وری. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ*. ۶(۱۳۸۹)، ۷۰-۶۵.
۶. ی. حاجی‌علی‌اکبری، ع. ا. سرابی، نانو کامپوزیت‌های اپوکسی رس مونت موریلونیت: اثر واکنش‌پذیری سخت‌کننده بر ریخت‌شناسی و خواص ضد خوردگی. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ*. ۶(۱۳۹۱)، ۱۳۴-۱۲۵.
۷. ن. طهماسبی، ر. مرعشی، تاثیر تیر شرایط جوی صنعتی و دریایی صنعتی بر عملکرد سامانه‌های پوششی اپوکسی غنی از روی و اتیل سیلیکات روی. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ*. ۸(۱۳۹۳)، ۷۴-۵۹.
8. G. Bahlakeh, M. Ramezanzadeh, B. Ramezanzadeh, Experimental and theoretical studies of the synergistic inhibition effects between the plant leaves extract (PLE) and zinc salt (ZS) in corrosion control of carbon steel in chloride solution. *J. Mol. Liq.* 248 (2017), 854–870.
9. A. Ghazi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh, M. Rostami, The application of benzimidazole and zinc cations intercalated sodium montmorillonite as smart ion exchange inhibiting pigments in the epoxy ester coating. *Corros. Sci.* 94 (2015), 207–217.
10. M. Mahdavian, S. Ashhari, Mercapto functional azole compounds as organic corrosion inhibitors in a polyester-melamine coating. *Prog. Org. Coatings.* 68 (2010), 259–264.
11. G. Khan, K. M. S. Newaz, W. J. Basirun, H. B. M. Ali, F. L. Faraj, G. M. Khan, Application of natural product extracts as green corrosion inhibitors for metals and alloys in acid pickling processes-a review, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10(2015), 6120–6134.
12. P. Mourya, S. Banerjee, M. M. Singh, Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor. *Corros. Sci.* 85(2014), 352–363.
13. P. E. Alvarez, M. V. Fiori-Bimbi, A. Neske, S. A. Brandán, C. A. Gervasi, *Rollinia occidentalis* extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution. *J. Ind. Eng. Chem.* 58(2018), 92–99.
14. M. Znini, L. Majidi, A. Bouyanzer, J. Paolini, J. M. Desjobert, J. Costa, B. Hammouti, Essential oil of *Salvia aucheri mesatlantica* as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Arab. J. Chem.* 5(2012), 467–474.
15. Z. Zhang, H. Ba, Z. Wu, Y. Zhu, The inhibition mechanism of maize gluten meal extract as green inhibitor for steel in concrete via experimental and theoretical elucidation. *Constr. Build. Mater.* 198 (2019), 288–298.
16. F. Mirzajani, F. Bernard, S. M. Zeinali, R. Goodarzi, Identification of hydroxy-safflor yellow A, safflor yellow B, and precarthaminin safflower using LC/ESI-MS/MS. *J. Food Meas. Charact.* 9(2015), 332–336.
17. S. A. Haddadi, S. A. A. Ramazani, M. Mahdavian, P. Taheri, J. M. C. Mol, Fabrication and characterization of graphene-based carbon hollow spheres for encapsulation of organic corrosion inhibitors. *Chem. Eng. J.* 352 (2018), 909–922.
18. N. Parhizkar, B. Ramezanzadeh, T. Shahrabi, Corrosion protection and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrate pre-treated by a sol-gel based silane coating filled with amino and isocyanate silane functionalized graphene oxide nanosheets. *Appl. Surf. Sci.* 439(2018), 45–59.
19. 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. *J. Mol. Liq.* 256(2018), 67–83.
20. M. Mahdavian, A. R. Tehrani-Bagha, K. Holmberg, Comparison of a cationic gemini surfactant and the corresponding monomeric surfactant for corrosion protection of mild steel in hydrochloric acid, *J. Surfactants Deterg.* 14(2011), 605–613.
21. F. Askari, E. Ghasemi, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, Mechanistic approach for evaluation of the corrosion inhibition of potassium zinc phosphate pigment on the steel surface: Application of surface analysis and electrochemical techniques, *Dye Pigm.* 109(2014), 189–199.