ارزیابی اسانس آویشن شیرازی به‌عنوان بازدارنده سبز خوردگی فولاد نرم در محلول اسید کلریدریک

منصور بزرگ[۱*]، مهشید رحیمی فرد[۲]، آرین طاوولی[۱]، پیمان عمرانیان محمدی[۳]

۱ دانشگاه صنعتی شاهرود، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، گروه مهندسی مواد

۲ سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، موسسه تحقیقات جنگلها و مراتع کشور، بخش تحقیقات گیاهان دارویی و محصولات فرعی

۳ مرکزآموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا، گروه مهندسی مواد

*** نویسنده مسئول: m.bozorg@shahroodut.ac.ir**

تاریخ دریافت: **تاریخ پذیرش:**

چکیده

در این مقاله، عملکرد اسانس آویشن شیرازی به‌عنوان بازدارنده سبز جهت کاهش نرخ خوردگی فولاد نرم در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک در دمای محیط مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور، از آزمون‌های کاهش وزن، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، پلاریزاسیون تافلی و آنالیز مورفولوژی سطح به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. نتایج حاصل از آزمون کاهش وزن نشان داد که با افزایش غلظت بازدارنده، نرخ خوردگی از ۳۱/۲ mpy به ۳/۹ mpy کاهش یافته و در غلظت ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر بازده بازدارندگی به ۸۷/۴ درصد افزایش می‌یابد. نتایج امپدانس الکتروشیمیایی بیانگر افزایش قابل‌توجه مقاومت پلاریزاسیون از ۱۶۰ به ۱۷۸۲ $\Omega.cm^2$ اهم سانتی‌متر مربع در حضور بازدارنده بوده که نشان‌دهنده تشکیل یک لایه محافظ پایدار در سطح فولاد است. نتایج پلاریزاسیون نشان داد که چگالی جریان خوردگی در حضور ۴۰۰ میلی گرم بازدارنده از ۹۵/۴ به ۹/۷ $\mu A/cm^2$ کاهش یافته است. همچنین مطالعات ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند جذب از ایزوترم لانگمویر تبعیت کرده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نتایج آزمون های الکتروشیمیایی را با نشان دادن سطحی صاف‌تر و کمتر آسیب‌دیده در حضور بازدارنده تأیید کرد.

کلمات کلیدی: خوردگی فولاد، اسانس آویشن شیرازی، بازدارنده سبز، ایزوترم جذب

Evaluation of *Zataria multiflora* Essential Oil as a Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl Solution

M. Bozorg[1,*], M. Rahimifard[2], A. Tavooli[1], P. Omranian Mohammadi[3]

1 Faculty of Chemical and Materials Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood 3619995161, Iran.
2 Research Institute of Forests and Rangelands, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Tehran, Iran.
3 Faculty of Chemistry, Polymer and Material Engineering, Buein Zahra Technical University, Buein Zahra, Qazvin, Iran

*** Email:** m.bozorg@shahroodut.ac.ir

Submission: **Acceptance:**

Abstract

In the present study, the corrosion inhibition performance of *Zataria multiflora* essential oil as a green inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution at ambient temperature was evaluated. Weight loss measurements, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), polarization tafel, and scanning electron microscopy (SEM) analyses were employed. The weight loss results demonstrated that increasing the inhibitor concentration reduced the corrosion rate from 31.2 mpy to 3.9 mpy, while the inhibition efficiency correspondingly increased to 87.4% at 400 mg/L. EIS analysis revealed a substantial increase in polarization resistance from 160 to 1782 Ω.cm² in the presence of the inhibitor, indicating the formation of a stable and protective adsorbed film on the steel surface. Potentiodynamic polarization results showed that the corrosion current density decreased markedly from 95.4 to 9.7 µA/cm² at 400 mg/L. Furtheremore, thermodynamic studies shows that adsorption process followed the Langmuir isotherm. SEM observations further supported the electrochemical results by revealing a smoother and less damaged surface in the presence of the inhibitor.

Keywords: Steel Corrosion, *Zataria multiflora* essential oil, Green Inhibitor, Adsorption Isotherm.

۱- مقدمه

بازدارنده‌های طبیعی به دلیل در دسترس بودن، تجدیدپذیری، سمیت پایین و اثرات زیست‌محیطی کمتر، به‌عنوان جایگزینی مناسب برای بازدارنده‌های سنتتیک مطرح شده‌اند [1,2]. در سال‌های اخیر، استفاده از این مواد به‌عنوان بازدارنده‌های خوردگی به‌طور چشمگیری توسط محققین افزایش یافته است. حیدری و همکارانش [3] به بررسی اثر عصاره‌های میوه و هسته خرما به‌عنوان بازدارنده سبز بر خوردگی فولاد در محلول کلرید سدیم پرداختند. نتایج آزمون‌های غوطه‌وری آن ها نشان داد که عصاره هسته خرما با افزایش مقاومت پلاریزاسیونی تا Ωcm^2 ۱۵۲۲، بازدارندگی را تا ۶۴ درصد افزایش می‌دهد؛ درحالی‌که عصاره میوه خرما تأثیر کمتری داشته و میزان بازدارندگی آن به ۴۲ درصد محدود شده است. همراهی و همکارانش [4] از عصاره پنیرک به‌عنوان بازدارنده سبز برای کاهش خوردگی فولاد در محیط اسیدی حاوی سولفید هیدروژن در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد استفاده کردند. بر اساس نتایج این تحقیق، در حضور ۳ گرم بر لیتر از این عصاره، پس از ۴ ساعت غوطه‌وری، بازدارندگی به ۸۳ درصد رسید و با افزایش زمان تا ۹۶ ساعت، این مقدار به ۹۸ درصد افزایش یافت. در مطالعه‌ای دیگر [5]، با توجه به ترکیبات موجود در عصاره ترخون، عملکرد بازدارندگی آن در محلول‌های اسید سولفوریک و اسید کلریدریک بر خوردگی فولاد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در حضور ۷۵ میلی‌گرم بر لیتر از عصاره در محلول اسید سولفوریک، بازدارندگی به ۹۹ درصد می‌رسد. همچنین، در حضور ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از عصاره در محلول اسید کلریدریک، دانسیته جریان خوردگی از ۹۹ به حدود ۱۸ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع کاهش یافته و بازدارندگی حدود ۸۰ درصد حاصل شده است. در پژوهشی توسط کارگزاری و همکارانش [6] نشان داده شد که در حضور ppm ۱۰۰ از عصاره غلاف نخودفرنگی، مقاومت انتقال بار فولاد در محلول کلرید سدیم اشباع‌شده با دی‌اکسید کربن از ۴۵۷ به Ωcm^2 ۱۴۷۱ افزایش یافته است. با این حال، در غلظت‌های بالاتر این عصاره، سرعت خوردگی افزایش یافته است. همچنین، حضور ppm ۱۰۰ از این عصاره موجب کاهش زبری سطح از ۸۲ به ۲۰ نانومتر شده است. علاوه بر این، از روغن خار مریم به‌عنوان بازدارنده خوردگی مس در محلول اسید کلریدریک استفاده شده است [7]. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت روغن، اثر بازدارندگی نیز افزایش می‌یابد؛ به‌طوری‌که با افزودن ۲ گرم بر لیتر از این ماده، چگالی جریان خوردگی از ۲۱/۳ به ۱/۵ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع کاهش یافته و همزمان بازدارندگی تا ۹۳ درصد افزایش یافته است. در ادامه، جدول ۱ زیر برخی از ترکیبات گیاهی مورد استفاده به‌عنوان بازدارنده خوردگی فولاد در محیط‌های اسیدی، منتشرشده در نشریات بین‌المللی در سال ۲۰۲۶ را نشان می‌دهد.

اسانس آویشن شیرازی از موادی است که اخیرا به عنوان بازدارنده برای خوردگی مس استفاده شده است. ترکیب دقیق این اسانس در جدول ۲ ارائه شده است [8]. ترکیبات موجود در این اسانس در برخی عصاره‌ها و اسانس‌های استفاده شده برای کاهش خوردگی فولاد نیز گزارش شده اند. لینالول، کارواکرول و کاریوفیلن [9,10] از جمله این ترکیبات هستند. جلوگیری از خوردگی فلز توسط این ترکیبات عمدتاً از طریق جذب سطحی روی سطح صورت می گیرد، در محیط اسیدی، گروه‌های هیدروکسیل قطبی موجود در ساختار کارواکرول و لینالول با پذیرش پروتون به گونه‌های کاتیونی تبدیل شده و به دلیل بار منفی سطح فولاد، روی سطح آن جذب می شوند. در ادامه، الکترون‌های π سیستم آروماتیک کارواکرول و ساختار کاریوفیلن با اوربیتال‌های خالی d اتم‌های آهن برهمکنش π–d برقرار کرده و جفت الکترون‌های آزاد اتم‌های اکسیژن گروه‌های هیدروکسیل نیز با تشکیل پیوندهای کوئوردیناسیون Fe–O منجر به جذب شیمیایی و تشکیل فیلم محافظ پایدار بر سطح فلز می‌شوند. از این رو، وجود گروه‌های عاملی قطبی، پیوندهای دوگانه و سیستمهای مزدوج π در ترکیبات مؤثر اسانس آویشن شیرازی، می‌تواند چگالی الکترونی لازم برای جذب بر سطح فولاد و در نتیجه بازدارندگی مؤثر از خوردگی

را فراهم کند. با توجه به اینکه عملکرد بازدارندگی این اسانس برای خوردگی فولاد تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است، در این تحقیق به بررسی اثر بازدارندگی اسانس آویشن شیرازی بر خوردگی فولاد در محلول اسید کلریدریک با کمک آزمون های کاهش وزن و الکتروشیمیایی و مکانیزم عملکرد آن پرداخته شده است.

جدول ۱- آخرین مقالات منتشر شده در خصوص استفاده از بازدارنده های سبز به عنوان بازدارنده خوردگی فولاد در محلول اسیدی

ردیف	ماده استفاده شده	زیرلایه	محلول خورنده	غلظت	درصد بازدارندگی	مرجع
۱	Orange Peels (*Citrus sinensis*)	فولاد نرم	اسید سولفوریک	۴ g/L	۹۲	[11]
۲	*Cestrum nocturnum*	فولاد کربنی	اسید کلریدریک	۰/۸ g/L	۹۲/۴	[12]
۳	*Duranta erecta* Fruit & Leaf Extracts	فولاد نرم	اسید کلریدریک	۲۰۰ mg/L	۹۱	[13]
۴	Green *Lemna gibba*	فولاد نرم	اسید سولفوریک	۸۰۰ ppm	۸۴	[14]
۵	Guava Leaf Extract	فولاد نرم	اسید سولفوریک	۵۰۰ ppm	۸۵	[15]
۶	*Erodium cicutarium* Leaf Extract	فولاد نرم	اسید کلریدریک	۱۰۰۰ ppm	۹۸	[16]
۷	*Jasminum officinale* Plant Leaves Extract	فولاد نرم	اسید کلریدریک	۵۴۰ppm	۹۵	[17]
۸	Broussonetia Foliage Extract	فولاد Q345	اسید کلریدریک	۰/۸ g/L	۹۵	[18]
۹	*Rhamnus alaternus* Leaf Extract	فولاد N80	اسید کلریدریک	۱۲۰ ppm	۹۴	[19]
۱۰	Echinops Plant Extract	فولاد ۳۱۶	اسید سولفوریک	۲۰۰ ppm	۸۵/۵	[20]
۱۱	*Casuarina equisetifolia* Seed Extract	فولاد نرم	اسید سولفوریک	۴۰۰ ppm	۹۲	[21]
۱۲	*Melissa officinalis* Ethanolic Extract	فولاد X70	اسید کلریدریک	۵۰۰ ppm	۸۹	[22]
۱۳	*Luffa acutangula* Extract	فولاد ساده	اسید سولفوریک	۴۰۰ ppm	۸۱	[23]
۱۴	*Cytisus villosus* Leaf Extract	فولاد C1020	اسید کلریدریک	۱۰۰۰ ppm	۹۸	[24]
۱۵	*Capparis spinosa* Fruit Extracts	فولاد نرم	اسید سولفوریک	۱ g/L	۹۰	[25]
۱۶	*Zingiber mioga* Essential Oil	فولاد نرم	اسید کلریدریک	۵ g/L	۹۳	[26]
۱۷	*Eucalyptus Globulus* Essential Oil	فولاد C45	اسید سولفوریک	۲ g/L	۹۸/۷	[27]
۱۸	*Citrus limon* Peel Essential Oil	فولاد نرم	اسید کلریدریک	۲ g/L	۸۴/۴	[28]
۱۹	*Origanum compactum* Essential Oil	فولاد نرم	اسید کلریدریک	۴۰۰ ppm	۹۰/۳	[29]
۲۰	Apricot Kernel Oil	فولاد X65	اسید کلریدریک	۲۰۰۰۰ ppm	۹۴/۱	[30]
۲۱	*Pančić spruce* Essential Oil	فولاد ساده	اسید کلریدریک	۲۰ g/L	۹۳/۰	[31]
۲۲	*Ballota hirsuta* Essential Oil	فولاد کربنی	اسید کلریدریک	۲ g/L	۹۵/۰	[32]
۲۳	Prickly Pear Oil Extract	فولاد XC48	اسید سولفوریک	۲۰۰ppm	۹۴/۶	[33]

جدول ۲- ترکیبات موجود در اسانس آویشن شیرازی

ترکیب شیمیایی	درصد نسبی	ترکیب شیمیایی	درصد نسبی
α-pinene	۰/۴۳	cis-dihydrocarvone	۰/۵۵
myrcene	۰/۲۲	trans- dihydrocarvone	۱/۵۲
p-cymene	۱/۳۳	carvacrol methyl ether	۱/۰۲
cis-linalool oxide	۰/۵۰	thymol	۱/۱۹
trans-linalool oxide	۰/۲۸	carvacrol	۲۳/۵۰
linalool	۶۳/۱۴	β-caryophyllene	۲/۵۴
borneol	۰/۳۵	spathulenol	۰/۸۳
erpinene-4-ol	۰/۲۵	caryophyllene oxide	۰/۶۵
α-terpineol	۰/۶۰		

۲- روش انجام

۲-۱- استخراج اسانس

جهت انجام آزمون های مختلف، سطح نمونه های فولاد نرم با ابعاد ۳×۲۰×۲۰ میلی متر، با استفاده از کاغذ سنباده ۱۰۰ تا ۲۰۰۰، سنباده زده شدند. برای از بین بردن آلودگی های سطحی، نمونه ها با استفاده از آب مقطر شسته و در معرض هوا خشک شدند. تهیه اسانس مطابق مقالات قبلی صورت گرفت [8]. مناطق رویش خودرو گیاه مرزه خوزستانی در استان خوزستان و آویشن شیرازی در استان فارس شناسایی شده و برداشت سرشاخه گل‌دار گیاهاندر مرحله گلدهی صورت گرفت. پس از خشک‌کردن نمونه‌های جمع‌آوری‌شده، اسانس‌ها با روش تقطیر با آب (با استفاده از سیستم کلونجر) استخراج و با سولفات سدیم رطوبت‌گیری شد. جهت تعیین بازده اسانس بر اساس وزن خشک گیاه در هر مرحله اسانس گیری، درصد رطوبت گیاه لحاظ گردید.

به منظور انجام آزمون کاهش وزن، نمونه های فولادی درون محلول اسیدکلریدریک ۱ مولار بدون بازدارنده و حاوی بازدارنده با غلظت های ۱۰۰-۴۰۰ mg/L غوطه ور شدند. پس از گذشت ۴۸ ساعت، ابتدا نمونه های فولادی از محلول های مورد نظر خارج شده و سطح آن ها تمیز شدند. وزن هر یک از نمونه ها با استفاده از ترازوی چهار رقم اعشار محاسبه گردید و جهت بررسی تکرار پذیری نتایج، این آزمون سه بار تکرار شد. جهت انجام آزمون های الکتروشیمیایی از سل الکتروشیمیایی و از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات Ivium مدل ورتکس استفاده شد. در این سل الکتروشیمیایی از نمونه فولادی به عنوان الکترود کار، الکترود پلاتین به عنوان الکترود شمارنده و از الکترود کالومل به عنوان الکترود مرجع استفاده شد. قبل از انجام آزمون های الکتروشیمیایی وبه منظور جذب بازدارنده روی سطح،

مقاله پذیرش شده در نوبت چاپ

نمونه های فولادی ۱ ساعت در محلول غوطه ور ماند. در آزمون امپدانس فرکانس در بازه ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی هرتز با دامنه پتانسیل ۱۰ میلی ولت تغییر کرد. جهت تحلیل نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی از نرم افزار Zsimp استفاده شد. پس از انجام آزمون های امپدانس الکتروشیمیایی، آزمون پلاریزاسیون تافلی صورت گرفت. جهت انجام آزمون پلاریزاسیون تافلی سطح نمونه ها در بازه ۲۵۰± میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز با سرعت اسکن ۱ mV/s روبش شد. جهت تحلیل این منحنی ها نیز از نرم افزار ivium استفاده گردید. به منظور بررسی و مشاهده تغییرات سطح، نمونه های فولادی در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک و محلول حاوی ۴۰۰ mg/L اسانس آویشن شیرازی، به مدت ۴۸ ساعت غوطه ور شدند. نمونه های فولادی پس از گذشت زمان از محلول خارج شده و برای رفع آلودگی های سطحی با استفاده از آب مقطر شسته و در مجاورت هوا خشک شدند، سپس نمونه های فولادی توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (Zeiss) FESEM مدل sigma 300- HV مورد بررسی قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- کاهش وزن

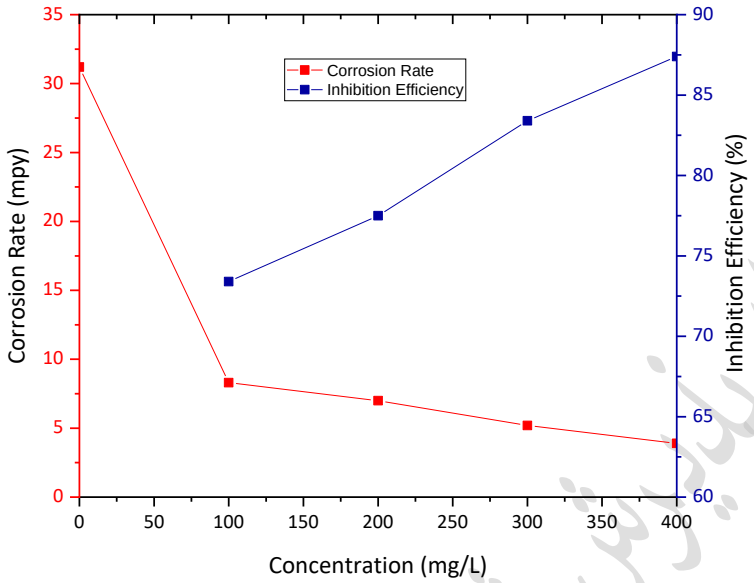
به منظور تعیین بازدهی بازدارندگی اسانس آویشن شیرازی، آزمون کاهش وزن روی نمونه های فولادی در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک حاوی غلظت های مختلف بازدارنده در دمای محیط انجام شد. جدول ۳ مقدار کاهش وزن و پوشش سطحی و شکل ۱ تغییرات سرعت خوردگی (برحسب mpy) و درصد بازدارندگی را با افزایش غلظت اسانس آویشن شیرازی نشان می‌دهد. همانطور که در جدول مشاهده می‌شود در نبود بازدارنده، کاهش وزن فولاد برابر ۲۷/۱ میلی‌گرم است، در حالی که در غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، این مقدار به ۳/۴ میلی‌گرم کاهش یافته است، بر این اساس با افزایش غلظت اسانس آویشن شیرازی، کاهش وزن فولاد، کاهش می‌یابد. این نشان‌دهنده اثر بازدارندگی اسانس در کاهش سرعت خوردگی فولاد است. مقادیر پوشش سطحی ارائه شده در این جدول بر اساس رابطه ۱ بدست آمد که در این رابطه W و 'W به ترتیب کاهش وزن در عدم حضور و حضور بازدارنده هستند [34]:

$$\theta = 1 - \frac{W_{corr}'}{W_{corr}} \qquad (۱)$$

بر اساس این جدول، علاوه بر کاهش وزن، پوشش سطحی فولاد نیز با افزایش غلظت اسانس افزایش یافته که بیانگر جذب مولکول ها و ترکیبات موجود در اسانس روی سطح فولاد و کاهش امکان دسترسی یون‌های خورنده به سطح فولاد است [35,36]. شکل ۱ نیز بیانگر این است که با افزایش غلظت اسانس آویشن شیرازی تا ۴۰۰ mg/L سرعت خوردگی از حدود ۳۱/۲ mpy به ۳/۹ mpy کاهش یافته و درصد بازدارندگی در این غلظت به بیش از ۸۷ درصد رسیده است.

جدول ۳- نتایج حاصل از آزمون کاهش وزن نمونه فولادی در محلول اسید کلریدریک با غلظت های مختلف اسانس آویشن شیرازی

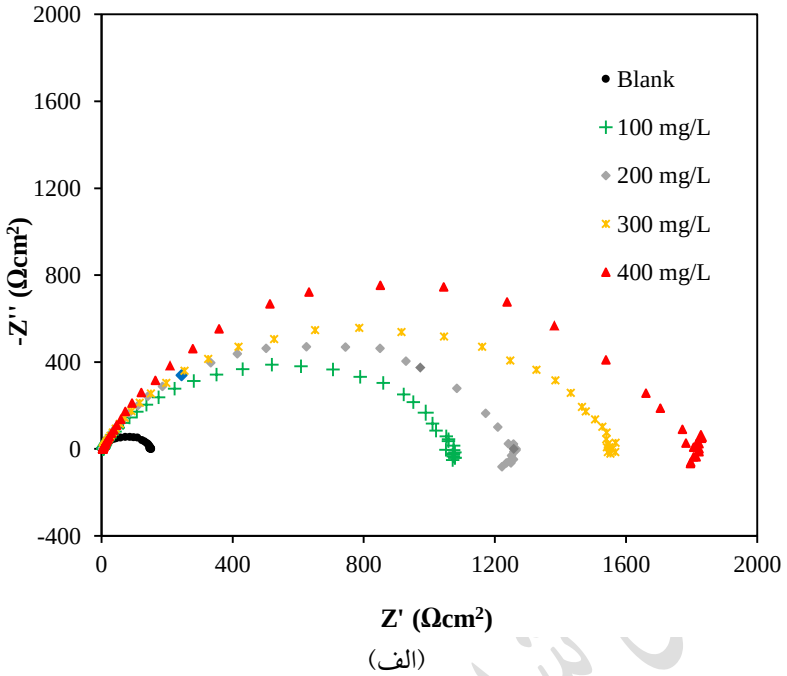
غلظت اسانس (mg/L)	کاهش وزن (mg)	پوشش سطحی
۰	۲۷/۱	–
۱۰۰	۷/۲	۰/۷۳
۲۰۰	۶/۱	۰/۷۷
۳۰۰	۴/۵	۰/۸۳
۴۰۰	۳/۴	۰/۸۷



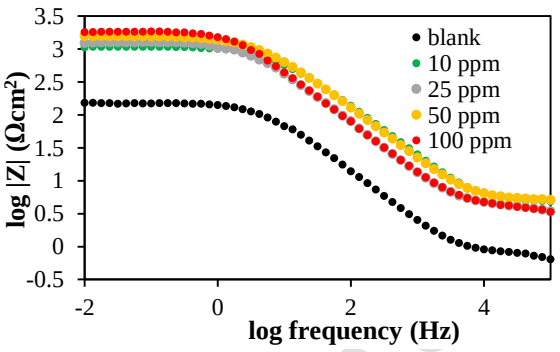
شکل ۱- نمودار تغییرات سرعت خوردگی و درصد بازدارندگی بر حسب غلظت اسانس آویشن شیرازی برای خوردگی فولاد در محلول اسید کلریدریک

۲-۳- آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

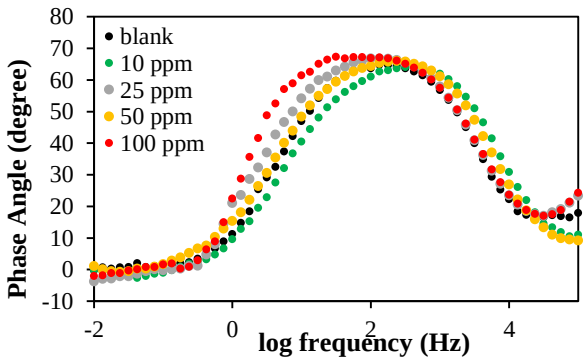
به‌منظور ارزیابی رفتار خوردگی فولاد در محیط اسیدی، آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک، در حضور و عدم حضور غلظت‌های مختلف اسانس آویشن شیرازی در دمای محیط انجام گرفت. نمودارهای حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در شکل ۲ ارائه شده‌اند. بر اساس نتایج به‌دست‌آمده، شکل کلی نمودارهای نایکویست با افزودن بازدارنده تغییر محسوسی نشان نمی‌دهد، که بیانگر آن است که مکانیزم اصلی خوردگی فولاد در حضور اسانس آویشن شیرازی ثابت باقی مانده است. این موضوع نشان می‌دهد که بازدارنده با کاهش دسترسی یون های خورنده به سطح نمونه و در پی آن کاهش سرعت واکنش‌های الکتروشیمیایی (و نه تغییر مسیر واکنش) عمل می‌کند. در مقابل، با افزایش غلظت اسانس، قطر نیم‌دایره‌های نایکویست به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافته است. این افزایش قطر مستقیماً به مقاومت انتقال بار نسبت داده می‌شود که بیانگر کاهش نرخ خوردگی است [36,37]. این رفتار را می‌توان ناشی از جذب مولکول‌های فعال موجود در اسانس بر روی سطح فولاد و تشکیل لایه محافظ دانست که مانع انتقال بار و در نتیجه کاهش واکنش‌های آندی و کاتدی می‌شود [38,39]. بیشترین قطر نیم‌دایره مربوط به غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر است که نشان‌دهنده بیشترین درصد بازدارندگی در این غلظت می‌باشد. این موضوع حاکی از آن است که با افزایش غلظت، سطح پوشش‌دهی افزایش یافته و لایه محافظ یکنواخت‌تری تشکیل می‌شود.



(الف)

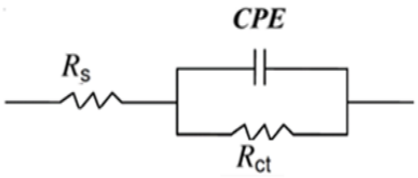


(ج)



(ب)

شکل ۲- منحنی الف) نایکوئیست ب) بد-فاز و ج) بد-بد الکتروشیمیایی نمونه فولادی در محلول اسید کلریدریک حاوی مقادیر مختلف اسانس آویشن شیرازی



شکل ۳- مدار معادل رندلز

برای تفسیر داده‌های امپدانس، از مدار معادل رندلز نشان‌داده‌شده در شکل ۳ استفاده شد. این مدار شامل مقاومت محلول (R_s)، مقاومت انتقال بار (R_{ct}) و عنصر فاز ثابت (CPE) است. استفاده از عنصر CPE به‌جای خازن ایده‌آل، نشان‌دهنده ناهمگنی سطح الکترود است که می‌تواند ناشی از زبری سطح، توزیع غیریکنواخت مراکز فعال، یا جذب ناهمگن مولکول‌های بازدارنده باشد. امپدانس این عنصر تابع فرکانس بوده و به‌صورت زیر بیان می‌شود [40,41]:

$$Z_{CPE} = (Q\,(j\omega)^{n})^{-1} \qquad (۲)$$

که در آن Q ضریب مربوط به ظرفیت، ω فرکانس زاویه‌ای، j واحد موهومی و n شاخصی از میزان انحراف از رفتار خازنی ایده‌آل است. مقدار n در بازه ۰ تا ۱ قرار دارد؛ به‌طوری‌که نزدیک شدن آن به ۱ بیانگر رفتار خازنی ایده‌آل و کاهش ناهمگنی سطح است. نتایج استخراج‌شده از تحلیل داده‌ها با مدار معادل در جدول ۴ ارائه شده‌اند. با افزایش غلظت اسانس، مقدار مقاومت پلاریزاسیون به‌طور چشمگیری افزایش یافته است؛ به‌طوری‌که این مقدار از ۱۵۲/۵ Ωcm^2 در محلول بدون بازدارنده به ۱۷۸۲ Ωcm^2 در غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر رسیده است.

این افزایش قابل‌توجه در مقادیر مقاومت پلاریزاسیونی نشان‌دهنده کاهش انتقال بار در فصل مشترک فلز/محلول و در نتیجه کاهش نرخ خوردگی است. به بیان دیگر، حضور ترکیبات آلی موجود در اسانس (مانند فنول‌ها و ترکیبات اکسیژن‌دار) با جذب روی سطح فلز، مانع دسترسی یون‌های خورنده به سطح شده‌اند. مقادیر خازن لایه دوگانه جدول ۴ بر اساس رابطه زیر بدست آمدند [42]:

$$C_{dl} = Y^{\left(\frac{1}{n}\right)} R_P^{\left(\frac{1-n}{n}\right)} \qquad (۳)$$

بر اساس اطلاعات جدول ۴، مقادیر خازن لایه دوگانه در عدم حضور بازدارنده ۱۱۸۴ $\mu F/cm^2$ بوده که با افزودن اسانس آویشن شیرازی تا ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر به ۸۳ $\mu F/cm^2$ رسیده و با افزایش بیشتر غلظت تا ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر به ۵۳ $\mu F/cm^2$ کاهش پیدا کرده است. کاهش محسوس خازن لایه دوگانه را می‌توان بر اساس مدل هلمهولتز ($C = \varepsilon\varepsilon_0 A/d$) توجیه کرد که بر اساس آن، خازن لایه دوگانه به ثابت دی الکتریک محیط بین سطح فلز و محلول (ε)، سطح تماس الکترود (A) و ضخامت لایه دوگانه (d) وابسته است. با جذب مولکول‌های اسانس آویشن شیرازی بر سطح فولاد، مولکول‌های آب با ثابت دی‌الکتریک بالا به تدریج توسط مولکول‌های آلی اسانس با ثابت دی الکتریک پایینتر جایگزین می‌شوند و همزمان ضخامت لایه دوگانه به دلیل تشکیل لایه جذب شده افزایش می‌یابد؛ حاصل این دو اثر، کاهش چشمگیر خازن لایه دوگانه است. به عبارت دیگر، کاهش مقادیر خازن لایه دوگانه تأییدی بر جذب مؤثر ترکیبات اسانس بر سطح فلز و تشکیل فیلم محافظ با پوشش سطحی مطلوب است که به عنوان سد فیزیکی، از تماس مستقیم گونه‌های خورنده با سطح فولاد جلوگیری می‌کند [43,44]. همچنین کاهش بیشتر مقادی رخازن لایه دوگانه با افزایش غلظت بازدارنده از ۲۰۰ به ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر، نشان دهنده افزایش پوشش سطحی و تشکیل فیلم متراکم‌تر و پایدارتر بر اثر جذب بیشتر مولکول‌های اسانس است که با روند افزایش راندمان بازدارندگی در جدول ۴ سازگاری کامل دارد. ضمنا افزایش کلی پارامتر n در حضور بازدارنده نشان می‌دهد که سطح فولاد در اثر جذب مولکول‌های اسانس یکنواخت‌تر شده و ناهمگنی کاهش یافته است، که این موضوع مؤید تشکیل یک لایه محافظ پایدار است.

درصد بازدهی بازدارندگی با توجه به نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی از رابطه زیر محاسبه شد [45]:

$$IE(\%) = \left[1 - \left(\frac{R_{ct}^{0}}{R_{ct}}\right)\right] \times 100 \qquad (۵)$$

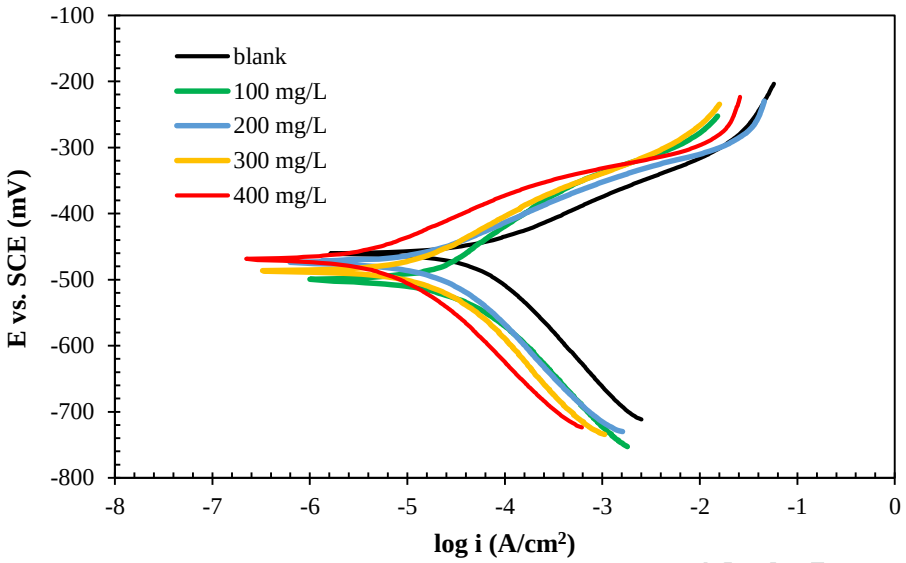
در این رابطه R^0_{ct} برابر با مقاومت انتقال بار در عدم حضور بازدارنده و R_{ct} مقاومت انتقال بار در حضور بازدارنده می باشد. با توجه به این جدول غلظت بازدارنده با درصد بازدهی بازدارندگی رابطه مستقیم دارد، به طوری که با افزایش غلظت اسانس درصد بازدهی بازدارندگی افزایش می یابد. درصد بازدهی بازدارندگی اسانس آویشن شیرازی در غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر برابر با ۸۵/۵ درصد و با افزایش غلظت از ۳۰۰ به ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر، بازدهی بازدارندگی به ترتیب از ۹۰/۰ درصد به ۹۱/۴ درصد افزایش یافته است. این امر نشان دهنده عملکرد مناسب اسانس آویشن شیرازی به عنوان بازدارنده خوردگی فولاد است.

جدول ٤- نتایج حاصل از تحلیل منحنی های امپدانس الکتروشیمیایی

C (mg/L)	R_{ct} (Ωcm^2)	Q ($\mu\Omega^{-1}s^n cm^{-2}$)	n	C_{dl}($\mu F/cm^2$)	IE %
۰	۱۶۰	۱۰۰/۲	۰/۷۹	۱۱۸۴/۳	–
۱۰۰	۱۰۶۰	۲۳/۸	۰/۸۶	۱۲۳/۹	۸۵/۵
۲۰۰	۱۲۵۷	۱۸/۵	۰/۸۷	۸۳/۱	۸۷/۸
۳۰۰	۱۵۳۱	۱۳/۱	۰/۸۵	۷۵/۲	۹۰/۰
۴۰۰	۱۷۸۲	۱۰/۸	۰/۸۶	۵۳/۸	۹۱/۴

۳-۳- آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی

به‌منظور تأیید نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی، آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی روی نمونه‌های فولاد در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک و در حضور غلظت‌های مختلف (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) اسانس آویشن شیرازی، در دمای محیط انجام شد. نتایج به‌دست‌آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون فولاد در محلول اسید کلریدریکد حاوی غلظت‌های مختلف اسانس، در شکل ۴ نمایش داده شده است. همانطور که در نمودار مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اسانس در محلول اسیدی، منحنی‌های پلاریزاسیون به‌طور قابل‌توجهی به سمت چپ انتقال پیدا کرده اند. این انتقال نشان‌دهنده تأثیر مثبت اسانس بر کاهش سرعت واکنش‌های خوردگی است.



شکل ٤- منحنی پلاریزاسیون نمونه فولادی در محلول اسیدکلریدریک حاوی مقادیر مختلف اسانس آویشن شیرازی

از طرفی دیگر مشاهده می‌شود که تغییرات پتانسیل خوردگی (E_{corr}) در حضور اسانس نسبت به محلول فاقد بازدارنده، تغییرات قابل‌توجهی ندارد و در محدوده ۸۵ میلی‌ولت باقی می‌ماند. این امر نشان‌دهنده عملکرد مختلط اسانس آویشن شیرازی است. در بازدارنده‌های مختلط، پتانسیل خوردگی تغییرات قابل‌توجهی را در جهت مثبت یا منفی نشان نمی‌دهد، که این رفتار به‌ویژه در بازدارنده‌های آلی مشاهده می‌شود که با جذب سطحی، فرآیند خوردگی را از طریق پوشش‌دهی نقاط فعال کاهش می‌دهند [46,47].

با توجه به نتایج آزمون پلاریزاسیون، مکانیزم بازدارندگی اسانس آویشن شیرازی به‌طور خاص در دسته بازدارنده‌های مختلط قرار می‌گیرد. این بدان معناست که ترکیبات آلی موجود در اسانس هم‌زمان بر روی نقاط کاتدی و آندی سطح فولاد جذب می‌شوند. جذب ترکیبات آلی بر سطح، نه‌تنها انتقال بار آندی را کاهش می‌دهد، بلکه سرعت واکنش‌های کاتدی (احیای هیدروژن) را نیز کاهش می‌دهد. این پدیده به‌ویژه در محیط‌های اسیدی که نیاز به مهار شدید واکنش‌های کاتدی دارند، اهمیت پیدا می‌کند.

نتایج بدست‌آمده از نرم‌افزار Ivium نشان‌دهنده عملکرد مطلوب اسانس در کاهش دانسیته جریان خوردگی است، که در جدول ۵ آورده شده است. کاهش دانسیته جریان با افزایش غلظت بازدارنده از ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نشان می‌دهد که اسانس آویشن شیرازی با افزایش غلظت، قادر به بهبود عملکرد خود به‌عنوان یک بازدارنده خوردگی است.

بازدهی بازدارندگی با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد [48]:

$$IE(\%) = \left[1 - \left(\frac{i_{corr}}{i^{0}_{corr}}\right)\right] \times 100 \qquad (۶)$$

طبق نتایج جدول ۵، با افزایش غلظت اسانس، درصد بازدهی بازدارندگی به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌یابد. به‌طور خاص، در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، بازدهی بازدارندگی برابر با ۷۳/۹ درصد است، در حالی که در غلظت‌های ۳۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، این مقدار به‌ترتیب به ۸۵/۸ و ۸۹/۸ درصد می‌رسد. این افزایش بازدهی نشان‌دهنده کارایی بالای اسانس آویشن شیرازی به‌عنوان یک بازدارنده خوردگی در محیط اسیدی است. افزایش غلظت اسانس آویشن شیرازی باعث افزایش مقدار پوشش‌دهی سطح فولاد می‌شود. این

پوشش‌دهی موجب کاهش امکان دسترسی یون‌های خورنده به سطح فولاد و در نتیجه کاهش نرخ خوردگی می‌شود. در مقایسه با سایر بازدارنده‌ها، اسانس آویشن شیرازی نشان می‌دهد که عملکرد آن به‌طور عمده به دلیل ترکیبات فعال موجود در آن است که به‌صورت فیزیکی و شیمیایی روی سطح فولاد جذب می‌شوند. این تغییرات به‌ویژه در غلظت‌های بالاتر مشهود است، جایی که تعداد مولکول‌های فعال موجود در محلول افزایش یافته و امکان جذب سطحی به‌طور مؤثرتری انجام می‌شود. در نهایت، این روند به بهبود عملکرد بازدارندگی کمک می‌کند و باعث افزایش بازدهی بازدارندگی به‌ویژه در غلظت‌های بالاتر می‌شود.

جدول ۵- نتایج اصل از تحلیل منحنی پلاریزاسیون نمونه فولادی در محلول اسید کلریدریک حاوی اسانس آویشن شیرازی

C (mg/L)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV) vs SCE	β_a (mv/dec)	β_c (mv/dec)	IE %
۰	۹۵/٤	-٤٦۰	٦۲	۱۵۷	-
۱۰۰	۲۵/۱	-۵۰۳	۹۵	۱٤٦	۷۳/۷
۲۰۰	۱۹/۹	-٤۸۵	۸٦	۱۵۰	۷۹/۱
۳۰۰	۱۳/۵	-٤۹۵	۹۳	۱٤۰	۸۵/۸
٤۰۰	۹/۷	-٤۹۱	۹۰	۱۳٦	۸۹/۸

٤-۳- ساز و کار جذب

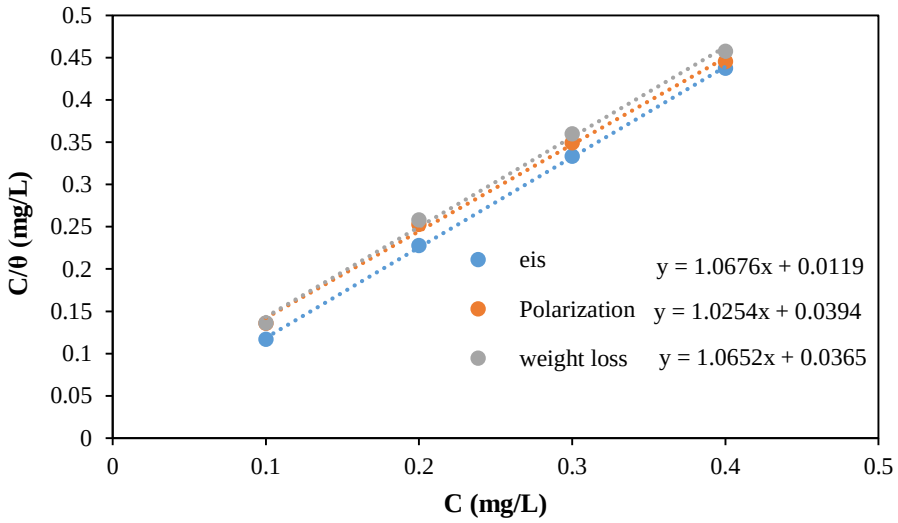
بررسی ایزوترم‌های جذب سطحی یکی از روش‌های بررسی مکانیزم عملکرد بازدارنده‌های خوردگی در فصل مشترک فلز/محلول به شمار می‌رود. این تحلیل امکان ارزیابی نحوه توزیع مولکول‌های بازدارنده بین فاز محلول و سطح فلز را فراهم کرده و از این طریق می‌توان به ماهیت برهم‌کنش‌های مولکولی و پایداری لایه محافظ تشکیل‌شده پی برد.

در میان مدل‌های مختلف ایزوترم جذب، از جمله لانگمویر، تمکین و فرومکین، مدل لانگمویر به دلیل سادگی و قابلیت تفسیر فیزیکی مناسب، به‌طور گسترده برای سیستم‌های حاوی بازدارنده‌های آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این مدل فرض بر تشکیل تک‌لایه جذب‌شده، یکنواخت بودن انرژی سایت‌های فعال سطح و عدم وجود برهم‌کنش جانبی بین اجزا جذب‌شده است.

رابطه خطی‌شده ایزوترم لانگمویر به‌صورت زیر بیان می‌شود [47,49]:

$$\frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K} \qquad (۷)$$

که در این رابطه K_{ads}، ثابت تعادل فرایند جذب بازدارنده، C، غلظت بازدارنده و θ کسر پوشیده شده سطح بوسیله بازدارنده یا همان پوشش سطحی است. شکل ۵ نمودار C/Θ بر حسب C برای فولاد در محیط اسیدکلریدریک در غلظت‌های مختلف اسانس آویشن شیرازی را نشان می‌دهد.



شکل ۵- تغییرات C/θ بر حسب C و معادلات خط آن برای جذب اسانس آویشن شیرازی روی سطح فولاد در محلول اسید کلریدریک

نتایج حاصل از رسم نمودار C/θ بر حسب غلظت نشان‌دهنده انطباق خطی مناسب داده‌های تجربی با مدل لانگمویر است. این انطباق حاکی از آن است که جذب اسانس آویشن شیرازی عمدتاً به‌صورت تک‌لایه‌ای و روی سایت‌های فعال نسبتاً یکنواخت انجام می‌شود. با این حال، با توجه به ماهیت پیچیده اسانس‌های گیاهی (که شامل مخلوطی از ترکیبات آلی با ساختارهای مختلف هستند)، این تطابق را می‌توان به‌صورت یک تقریب در نظر گرفت.

از مقدار عرض از مبدأ این نمودار، ثابت تعادل جذب محاسبه شد. مقدار بالای این ثابت نشان‌دهنده برهم‌کنش قوی بین مولکول‌های اسانس و سطح فولاد است که به تشکیل یک لایه محافظ پایدار منجر می‌شود. به‌منظور بررسی ماهیت ترمودینامیکی فرآیند جذب، انرژی آزاد استاندارد جذب از رابطه زیر محاسبه گردید [50,51]:

$$K_{ads} = \frac{1}{C_{H_2O}} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \qquad (۸)$$

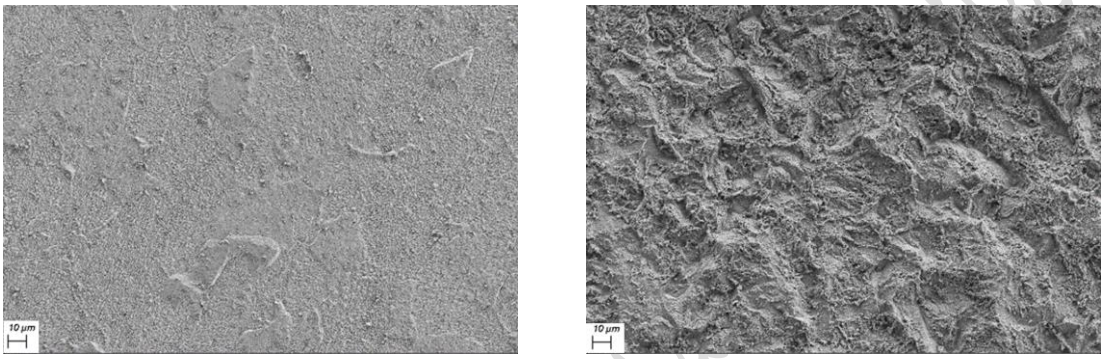
که در این رابطه ΔG^0_{ads} انرژی آزاد جذب، C_{H2O} غلظت مولکول های آب در محلول، R ثابت جهانی گازها و T بیانگر دما است. این رابطه با در نظر گرفتن نقش جایگزینی مولکول‌های آب توسط مولکول‌های بازدارنده در سطح فلز تعریف می‌شود.

با وجود آنکه در برخی پژوهش‌ها به دلیل پیچیدگی ترکیب شیمیایی عصاره‌های گیاهی و عدم قطعیت در جرم مولکولی اجزای تشکیل‌دهنده آن‌ها، محاسبه انرژی آزاد استاندارد جذب انجام نشده است [52,53]، با این حال در مطالعات متعددی این پارامتر به‌عنوان شاخصی مهم برای تحلیل مکانیزم جذب مورد استفاده قرار گرفته و به‌طور گسترده گزارش شده است. مقادیر به‌دست‌آمده برای انرژی آزاد جذب به‌ترتیب برابر با ۲۵/۳، ۲۸/۰ و ۲۵/۱ کیلوژول بر مول (بر اساس روش‌های کاهش وزن، امپدانس و پلاریزاسیون) هستند. منفی بودن این مقادیر نشان‌دهنده خودبه‌خودی بودن فرآیند جذب و پایداری ترمودینامیکی لایه جذب‌شده است. مقادیر انرژی آزاد در بازه ۲۰- تا ۴۰- کیلوژول بر مول بیانگر مشارکت هم‌زمان جذب فیزیکی و شیمیایی است [54,55]. در حضور اسانس آویشن شیرازی، جذب فیزیکی می‌تواند ناشی از برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین مولکول‌های قطبی یا پروتون‌دار شده اسانس و سطح باردار فولاد در محیط

اسیدی باشد. از سوی دیگر، جذب شیمیایی احتمالاً از طریق برهم‌کنش اوربیتال‌های π و جفت‌الکترون‌های آزاد اتم‌های هترو (مانند اکسیژن) موجود در ترکیبات فعال اسانس با اوربیتال‌های خالی فلز رخ می‌دهد.

٤-٣- بررسی مورفولوژی سطح

به‌منظور ارزیابی تغییرات مورفولوژی سطح و بررسی اثر بازدارندگی اسانس آویشن شیرازی بر خوردگی فولاد، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک، در حضور و عدم حضور بازدارنده، پس از ۴۸ ساعت قرارگیری در دمای محیط تهیه گردید. نتایج حاصل در شکل ۶ ارائه شده است.



(ب) (الف)

شکل ٦- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه فولاد در محلول اسید کلریدریک الف) بدون بازدارنده ب) حاوی mg/L ٤٠٠ اسانس آویشن شیرازی

مطابق تصویر مربوط به نمونه فاقد بازدارنده (تصویر الف)، سطح فولاد به‌شدت دچار تخریب شده و حضور حفرات عمیق، نواحی خورده‌شده و ناهمواری‌های قابل‌توجه به‌وضوح مشاهده می‌شود. این مورفولوژی ناهمگن و زبر، ناشی از انحلال فعال فلز در محیط اسیدی و حمله شدید یون‌های مهاجم، به‌ویژه یون‌های کلرید، به سطح فولاد است که منجر به تخریب موضعی و ایجاد خوردگی حفره‌ای شده است. در مقابل، تصویر مربوط به نمونه حاوی ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر اسانس آویشن شیرازی (تصویر ب)، سطحی به‌مراتب یکنواخت‌تر و هموارتر را نشان می‌دهد. کاهش قابل‌توجه در تعداد و عمق حفرات خوردگی و همچنین کاهش زبری سطح، بیانگر تشکیل یک لایه محافظ بر سطح فولاد در حضور بازدارنده است. این لایه، که ناشی از جذب مولکول‌های فعال موجود در اسانس بر روی سطح فلز است، به‌عنوان یک سد فیزیکی عمل کرده و از تماس مستقیم سطح فلز با گونه‌های خورنده جلوگیری می‌کند. این رفتار را می‌توان به جذب ترکیبات آلی موجود در اسانس نسبت داد که با پوشش دادن نواحی فعال سطح (سایت‌های آندی و کاتدی)، از پیشرفت واکنش‌های الکتروشیمیایی جلوگیری می‌کنند. این نتایج با داده‌های حاصل از آزمون‌های الکتروشیمیایی (امپدانس و پلاریزاسیون) نیز همخوانی داشته، به‌طوری‌که افزایش مقاومت انتقال بار و کاهش دانسیته جریان خوردگی در حضور بازدارنده، مؤید تشکیل چنین لایه محافظی است.

٤- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، عملکرد اسانس آویشن شیرازی به‌عنوان بازدارنده خوردگی فولاد در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی، کاهش وزن و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اسانس، مقاومت انتقال بار افزایش و دانسیته جریان خوردگی کاهش می‌یابد که بیانگر بهبود مقاومت به خوردگی است. مطالعات

پلاریزاسیون نشان داد که این بازدارنده از نوع مختلط بوده و هر دو واکنش آندی و کاتدی را مهار می‌کند. همچنین نتایج کاهش وزن، کاهش قابل‌توجه نرخ خوردگی و افزایش پوشش سطحی را در حضور اسانس تأیید کرد. تحلیل ایزوترم جذب نشان داد که فرآیند جذب از مدل لانگمویر تبعیت کرده و مقادیر انرژی آزاد جذب بیانگر ماهیت فیزیکی–شیمیایی این فرآیند است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز تشکیل یک لایه محافظ و کاهش تخریب سطحی در حضور بازدارنده را نشان دادند. در مجموع، اسانس آویشن شیرازی به‌عنوان یک بازدارنده مؤثر و دوستدار محیط زیست، عملکرد قابل‌توجهی در کاهش خوردگی فولاد در محیط اسیدی از خود نشان می‌دهد و کارایی آن با افزایش غلظت بهبود می‌یابد.

۵- مراجع

[1] A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, D.E. Abd-El-Khalek, A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution, Desalination. 278 (2011) 337–342.

[2] N. Lahhit, a Bouyanzer, J.-M. Desjobert, B. Hammouti, R. Salghi, J. Costa, C. Jama, F. Bentiss, L. Majidi, Fennel (Foeniculum Vulgare) Essential Oil as Green Corrosion Inhibitor of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution, Port. Electrochim. Acta. 29 (2011) 127–138. https://doi.org/10.4152/pea.201102127.

[3] ه. حیدری, ز. شهریاری, خ. قیصری, م. لاری, ارزیابی و مقایسه عملکرد بازدارندگی عصاره های میوه و هسته خرما به عنوان بازدارنده های سبز خوردگی برای فولاد کربنی در محیط نمکی, علوم و مهندسی خوردگی. ۴۶ (۱۴۰۴) ۲۵–۳۸.

[4] ب. همراهی, ع. خانلرخانی, آ.ف. الحسینی, م. مدنی, ارزیابی عملکرد عصاره پنیرک بر بازدارندگی از خوردگی فولاد API 5Lدر محیط اسیدی شامل H2S, علوم و مهندسی خوردگی. ۴۷ (۱۴۰۲) ۷–۲۵.

[5] م. شهدادی, م. حسینی, بررسی عصارع ترخون به عنوان بازدارنده موثر برای جلوگیری از خوردگی فولاد نرم در محیط اسیدی, نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران. ۴۱ (۱۴۰۱) ۳۴۱–۳۴۸.

[6] A. Kargozari, S. khameneh Asl, Investigating the Effect of Pea Pods as a Green Inhibitor on Sweet Corrosion of Low Carbon Steel, J. Color Sci. Technol. 18 (2025) 337–353.

[7] م. کرمپور, م. عطاپوری, بررسی اثر بازدارندگی روغن خار مریم بر روی مس خالص تجاری به عنوان یک بازدارنده سبز در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک, نشریه علوم و مهندسی خوردگی. ۴۵ (۱۴۰۱) ۳۵–۴۸.

[8] Z.J. Motlagh, M. Karimi, M. Bozorg, M. Rahimifar, M. Mahdavi, Zataria multiflora essential oil as a green corrosion inhibitor for copper in HCl electrolyt, Mater. Today Commun. (2026) 115067.

[9] 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 0.5M H 2SO 4, Arab. J. Chem. 5 (2012) 467–474.

[10] 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 0.5M H2SO4, Arab. J. Chem. 5 (2012) 467–474.

[11] F.E. Abeng, N.N. Oji, K.A. Osuwa, D.O. Ofem, A.I. Ettah, E.L. Ekanem, O. O.Njor, N.I. Ntonia, E.E. Edet, U.U. Udoka, M.A. Amidu, D.A. Ephraim, Thermodynamic study and adsorption characteristics of mild steel corrosion inhibition in 0.1 M solution by orange peels (Citrus sinensis), Discov. Chem. 3 (2026).

[12] S.O. Okuma, M. Obaseki, Integrated adsorption , kinetic – thermodynamic , and computational assessment of cestrum nocturnum as a green corrosion inhibitor for Carbon Steel in 1 M HCl, Chem. Thermodyn. Therm. Anal. 21 (2026) 1–33.

[13] A. Kumar, C. Das, Duranta erecta Fruit and Leaf Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Mild Steel Protection in Hydrochloric Acid, ACS Appl. Eng. Mater. 4 (2026).

[14] F. Gourchane, M. EL Hawary, Y. Kerroum, A. Bellaouchou, Application of green Lemna gibba phytochemical extract as a corrosion inhibitor for mild steel in H_2SO_4, Next Mater. 11 (2026) 1–14.

[15] K.K. Anupama, J. Abraham, Electroanalytical studies on the corrosion inhibition behavior of guava (Psidium guajava) leaves extract on mild steel in hydrochloric acid, Res. Chem. Intermed. 39 (2012) 4067–4080.

[16] B. Ergel, R. Yıldız, S. Arslanhan, M.F. Baran, A new green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl using

Erodium cicutarium (L .) leaf extract : Insights from both theoretical and experimental methods, Appl. Surf. Sci. 722 (2026) 1–8.
[17] G.D. Pai, M.R. Rathod, S.K. Rajappa, A.A. Kittur, N. Gyakwad, Jasminum officinale plant leaves extract as sustainable and green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium : Chemical , electrochemical , surface characterisation and computational approaches, Sustain. Chem. One World. 9 (2026) 100163.
[18] S. Chen, H. Wang, H. Zhang, Y. Wu, S. Chen, Z. Yan, Broussonetia foliage extract as a green corrosion inhibitor for Q345 steel in HCl medium, J. Mol. Struct. 1349 (2026) 1–7.
[19] H. Karahacane, A. Khadraoui, K. Hachama, A. Kouache, M. Chaouchi, Investigation of the Corrosion Inhibitory Efect of Melissa offinalis Ethanolic Extract on API 5L X70 Steel in Hydrochloric Acid, J. Bio-Tribo-Corrosion. 12 (2026) 1–20.
[20] Y. Hafad, A. Benmenine, L. Messaadia, D. Cirmi, A. Alterkaoui, O. Canli, N. Dizge, Evaluation of Echinops Plant Extract as a Green Corrosion Inhibitor for SS316 in H SO Solution, J. Bio- Tribo-Corrosion. 12 (2026) 1–13.
[21] S. Sharma, M. Kaur, Green Corrosion Inhibition for Mild Steel in Acidic Medium Using Casuarina Equisetifolia Seed Extract: A Synergistic Approach with Electrochemical and Surface Studies, J. Bio- Tribo-Corrosion. 12 (2026).
[22] H. Karahacane, A. Khadraoui, K. Hachama, A. Kouache, M. Chaouchi, Investigation of the Corrosion Inhibitory Effect of Melissa officinalis Ethanolic Extract on API 5L X70 Steel in Hydrochloric Acid, J. Bio-Tribo-Corrosion. 12 (2026).
[23] S. Manhas, A. Saxena, J. Kaur, Synergistic mixture of the Luffa acutangular extract and KCl as an efficient and sustainable corrosion inhibitor for steel in 0.5 M H2SO4: electrochemical, surface morphological and computational studies, Eur. Phys. J. Plus. 141 (2026). https://doi.org/https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-026-07543-6.
[24] M. Khelfaoui, A. Benaissa, D. Zouied, N. Naili, Y. Belhocine, R.N. Boucetta, F. Chekkal, M. Rouainia, B. Zouchoune, Eco-friendly corrosion inhibition of C1020 carbon steel in 1 M HCl by Cytisus villosus leaf extract: combined electrochemical, surface, and molecular-level insights, Chem. Pap. (2026) 1–21.
[25] I. Atemni, R. Haldhar, K. Hjouji, N. Alenazi, N. Al-Zaqri, I. Mehdaoui, N. Arrousse, M. Taleb, S.-C. Kim, Z.R.I. Atemni, R. Haldhar, K. Hjouji, N. Alenazi, N. Al-Zaqri, I. Mehdaoui, N. Arrousse, M. Taleb, S.-C. Kim, Z. Rais, Green corrosion inhibition of mild steel in acidic media using Capparis spinosa fruit extracts: applications in petroleum industries, Eur. Phys. J. Plus. 141 (2026) 1–15.
[26] L. Tluangi, R.K. Mishra, J.P. Rajan, M. Malviya, R. Pathak, A.K. Singh, R. Sehrawat, D.K. Sharma, S.K. Pandey, B. Mangla, V.P. Singh, Green corrosion inhibition of mild steel in acidic media: electrochemical behavior and theoretical studies of Zingiber mioga essential oil, Environ. Sci. Pollut. Res. 33 (2026) 275–290.
[27] L. Abdelli, M. Nouadji, S. Marmi, F. Lekmine, A. Chala, H. Djouama, Multi-scale investigation of Eucalyptus globulus essential oil as a green corrosion inhibitor for C45 carbon steel in 1 M HCl : Experimental and computational study, Surfaces and Interfaces. 88 (2026) 109087.
[28] M. El, A. Hmada, O. Kharbouch, I. Saber, Z. Sa, R. Hsissou, Theoretical and electrochemical investigation of citrus limon peel essential oil as green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl, (2026) 1–42.
[29] R. Chaouche, M. Tiskar, I. Larhlid, R. Ihamdane, A. El Amri, R. Salghi, N. Cheikhi, A. Chaouch, A.A. Mansour, R. Hsissou, A. Habsaoui, Exploring of the Origanum Compactum essential oil as an ecofriendly corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl environment : Experimental , DFT , MD , DFTB and PDOS approaches, J. Mol. Struct. 1327 (2025) 1–7.
[30] H. Jalilpour, A. Abbasi, Apricot kernel oil as a sustainable corrosion inhibitor for API X65 steel in hydrochloric acid : Experimental , thermodynamic , and quantum chemical insights, Ind. Crops Prod. 242 (2026) 1–29.
[31] H. Jalilpour, A. Abbasi, Apricot kernel oil as a sustainable corrosion inhibitor for API X65 steel in hydrochloric acid: Experimental, thermodynamic, and quantum chemical insights, Ind. Crops Prod. 242 (2026). https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2026.122974.
[32] O. Ou-ani, H. Zgueni, L. Oucheikh, Y. Yousse, M. Salah, A. Matine, E.H. Mabrouk, A. Oubair, D. Chebabe, M. Znini, Experimental and theoretical studies of the effect of Ballota hirsuta essential oil on carbon steel corrosion in a molar concentration of HCl, J. Mol. Struct. Vol. 1332 (2025) 1–7.
[33] A. Belakhdar, R. Ayeche, H. Behloul, H. Ferkous, A. Boublia, A. Hallati, S. Boufassa, A. Abdennouri, K.O. Rachedi, A. Kahlouche, Green corrosion inhibition of XC48 steel in acidic media using prickly pear oil extract : electrochemical , thermodynamic , and computational insights, J. Mol. Struct. 1349 (2026) 143860.
[34] H. Lgaz, R. Salghi, S. Jodeh, B. Hammouti, Effect ofclozapine on inhibition ofmild steel corrosion in 1.0 MHCl medium, J. Mol. Liq. 225 (2017) 271–280.

[35] N. Dkhireche, M. Galai, M. Ouakki, M. Rbaa, E. Ech-chihbi, B. Lakhrissi, M. Ebntouhami, Electrochemical and theoretical study of newly quinoline derivatives as a corrosion inhibitors adsorption onmild steel in phosphoric acid media, Inorg. Chem. Commun. 121 (2020) 108222.
[36] H. Gerengi, M.M. Solomon, S. Öztürk, A. Yıldırım, G. Gece, E. Kaya, Evaluation of the corrosion inhibiting efficacy of a newly synthesized nitrone against St37 steel corrosion in acidic medium: Experimental and theoretical approaches, Mater. Sci. Eng. C. 93 (2018) 539–553.
[37] M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, Z. Sanaei, B. Ramezanzadeh, Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by ethanolic extract of eco-friendly Mangifera indica (mango) leaves: Electrochemical, molecular dynamics, Monte Carlo and ab initio study, 2019.
[38] S.K. Shetty, A.N. Shetty, Eco-friendly benzimidazolium based ionic liquid as a corrosion inhibitor for aluminum alloy composite in acidic media, J. Mol. Liq. 225 (2017) 426–438.
[39] M. Mobin, R. Aslam, J. Aslam, Non toxic biodegradable cationic gemini surfactants as novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid medium and synergistic effect of sodium salicylate : Experimental and theoretical approach, Mater. Chem. Phys. 191 (2017) 151–167.
[40] C. Wang, J. Chen, J. Han, C. Wang, B. Hu, Enhanced corrosion inhibition performance of novel modified polyaspartic acid on carbon steel in HCl solution, J. Alloys Compd. 771 (2019) 736–746.
[41] J. Wysocka, M. Cieslik, S. Krakowiak, J. Ryl, Carboxylic acids as outstanding corrosion inhibitors of aluminium alloys in alkaline media, Electrochim. Acta. 289 (2018) 175–192.
[42] N. El Hamdani, R. Fdil, M. Tourabi, C. Jama, F. Bentiss, Alkaloids extract of Retama monosperma (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1M HCl solution: Electrochemical and surface studies, Appl. Surf. Sci. 357 (2015) 1294–1305.
[43] K.K. Anupama, K. Ramya, K.M. Shainy, A. Joseph, Adsorption and electrochemical studies of Pimenta dioica leaf extracts as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid, Mater. Chem. Phys. (2015) 1–14.
[44] A. Biswas, S. Pal, G. Udayabhanu, Experimental and theoretical studies of xanthan gum and its graft co-polymer as corrosion inhibitor for mild steel in 15% HCl, Appl. Surf. Sci. 353 (2015) 173–183.
[45] O. Kaczerewska, R. Leiva-garcia, R. Akid, B. Brycki, Ef fi ciency of cationic gemini surfactants with 3-azamethylpentamethylene spacer as corrosion inhibitors for stainless steel in hydrochloric acid, J. Mol. Liq. 247 (2017) 6–13.
[46] Z. Salarvand, M. Amirnasr, M. Talebian, K. Raeissi, S. Meghdadi, Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1M HCl solution by trace amount of 2-phenyl-benzothiazole derivatives: Experimental, quantum chemical calculations and molecular dynamics (MD) simulation studies, Corros. Sci. 114 (2017) 133–145.
[47] J.A. Calderon, F.A.Vasquez, J.A. Carreno, Adsorption and performance of the 2-mercaptobenzimidazole as a carbon steel corrosion inhibitor in EDTA solutions, Mater. Chem. Phys. J. (2016) 1–9.
[48] K.R. Ansari, M.A. Quraishi, A. Singh, Chromenopyridin derivatives as environmentally benign corrosion inhibitors for N80 steel in 15 % HCl, J. Assoc. Arab Univ. BASIC Appl. Sci. (2015).
[49] a. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhlifi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, New 1H-pyrrole-2,5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: Electrochemical, XPS and DFT studies, Corros. Sci. 90 (2014) 572–584.
[50] M. Bozorg, T. Shahrabi Farahani, J. Neshati, G. Mohammadi Ziarani, Z. Chaghazardi, P. Gholamzade, F. Ektefa, Corrosion inhibitive behavior of 7-hydroxyphenoxazone on mild steel in 1.0 M HCl, Res. Chem. Intermed. (2014).
[51] M. Djenane, S. Chafaa, N. Chafai, R. Kerkour, A. Hellal, Synthesis, spectral properties and corrosion inhibition efficiency of new ethyl hydrogen [(methoxyphenyl) (methylamino) methyl] phosphonate derivatives: Experimental and theoretical investigation, J. Mol. Struct. 1175 (2019) 398–413.
[52] M. Bozorg, T.S. Farahani, J. Neshati, Z. Chaghazardi, G.M. Ziarani, Myrtus Communis as Green Inhibitor of Copper Corrosion in Sulfuric Acid, Ind. Eng. Chem. Res. 53 (2014) 4295–4303.
[53] J. Cardozo, J. Antônio, P. Gomes, E.D. Elia, Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts, Corros. Sci. 52 (2010) 2341–2348.
[54] Z. Tao, G. Liu, Y. Li, R. Zhang, H. Su, S. Li, Electrochemical Investigation of Tetrazolium Violet as a Novel Copper Corrosion Inhibitor in an Acid Environment, ACS Omega. 5 (2020) 4415–4423.
[55] D. Quy Huong, T. Duong, P.C. Nam, Effect of the Structure and Temperature on Corrosion Inhibition of Thiourea Derivatives in 1.0 M HCl Solution, ACS Omega. 4 (2019) 14478−14489.