

ارزیابی رفتار بازدارندگی خوردگی نانوکامپوزیت پلی آنیلین - شبکه آلی فلزی (PAni-MOF) بر روی کربن استیل در محیط هیدروکلریک اسید

اسمعیل اکبری نژاد^{۱*}، فرشته رضایی^۲، بهرام حسینی منجری^۳

۱) استادیار، گروه پژوهش پوشش، پژوهشکده حفاظت صنعتی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۳) کارشناس ارشد، گروه پژوهش الکتروشیمی و بازدارنده‌ها، پژوهشکده حفاظت صنعتی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: akbarinezhade@ripi.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۶/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۲۸

چکیده

نانوکامپوزیت بر پایه‌ی پلی آنیلین - شبکه آلی فلزی (PAni-MOF) به روش پیمانه‌ای و در فشار اتمسفری تهیه شد. بررسی ساختار شیمیایی و مورفولوژی نمونه‌های سنتز شده به کمک روش‌های طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. نانوکامپوزیت سنتز شده به مقدار ۰٫۱ گرم بر لیتر به محلول نیم مولار هیدروکلریک اسید افزوده شد و میزان خوردگی کربن استیل غوطه‌ور در محلول حاصل با استفاده از روش‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی نشان داد که نانوکامپوزیت PAni-MOF به دلیل خواص ضد خوردگی پلی آنیلین و خواص سدکنندگی MOF دارای عملکرد مناسب بوده و استفاده از آن باعث افزایش مقاومت به خوردگی فولاد در محیط هیدروکلریک اسید به میزان ۷۵ درصد شده است. روند تغییرات پتانسیل مدار باز تأییدی بود بر مکانیسم عملکرد آندیک نانوکامپوزیت و تحلیل داده‌های نویز جریان الکتروشیمیایی نیز نمایانگر کاهش احتمال بروز خوردگی موضعی در حضور این نانوکامپوزیت بود.

کلیدواژه: شبکه آلی فلزی (MOF)؛ نانوکامپوزیت؛ پلی آنیلین؛ کربن استیل؛ بازدارنده؛ هیدروکلریک اسید

Investigation on Polyaniline-Metal Organic Framework (PAni-MOF) Nanocomposite as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution

E.Akbarinezhad^{1*}, F.Rezaei², B. H. Monjezi³

1,2,3. Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), P.O. Box 18745-4163, Tehran, Iran

* Corresponding Author: akbarinezhade@ripi.ir

Submission: 2019, 09, 18 Acceptance: 2020, 01, 18

Abstract

Polyaniline metal organic framework (PAni-MOF) nanocomposite was synthesized via facile batch process in atmospheric pressure. Scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used to determine the morphology and chemical structure of the synthesized samples, respectively. Synthesized nanocomposite was added to a 0.5 M hydrochloric acid solution and corrosion of carbon steel immersed in the solution, was evaluated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization corrosion testing. Results confirming the inhibition efficiency of PAni-MOF nanocomposite and its use reduce the rate of carbon steel corrosion in the environment of hydrochloric acid at a rate of 75 percent. Anodic protection mechanism of synthesized nanocomposite was confirmed via trend of open circuit potential changes and the analysis of electrochemical current noise data also showed a reduction in the probability of local corrosion in the presence of nanocomposite.

Keywords: Metal organic framework; Nanocomposite; Polyaniline; Carbon steel; Corrosion inhibitor; Hydrochloric acid

۱- مقدمه

فرآیند اسید شویی ازجمله روش‌های متداول برای حذف محصولات خوردگی و ترکیبات معدنی رسوب کرده در ظروف واکنش، برج‌های خنک‌کننده و خطوط لوله می‌باشد [۱-۳]. برای از بین بردن رسوب‌ها و محصولات خوردگی تشکیل شده در کاربردهای فوق معمولاً از محلول‌های اسیدی مختلف از قبیل سولفوریک اسید، هیدروفلوریک اسید و هیدروکلریک اسید استفاده می‌شود [۴-۵]. در محیط‌های اسیدی فاقد بازدارنده، خوردگی ناشی از حضور یون هیدروژن و اکسیژن غیرقابل اجتناب بوده و این موضوع از مهم‌ترین چالش‌های موجود در فرآیند اسید شویی فلزات می‌باشد [۶ و ۷]. یکی از مؤثرترین روش‌های کاهش میزان خوردگی به‌ویژه در محیط‌های اسیدی، استفاده از بازدارنده‌های خوردگی است که به دلایل صرفه اقتصادی، کارایی قابل قبول و کاربری آسان، مورد توجه اکثر محققان و صنعت‌گران قرار گرفته است [۷-۹]. با وجود مزایای فوق که توجیه‌کننده میزان بالای استفاده از بازدارنده‌های خوردگی هستند، این مواد اغلب سمی بوده و استفاده از آن‌ها با مشکلات زیست‌محیطی همراه است [۹-۱۲]. و اخیراً با وضع قوانین زیست‌محیطی، تلاش‌های گسترده‌ای در خصوص معرفی و توسعه‌ی بازدارنده‌های زیست سازگار صورت گرفته است [۱۳-۱۵]. در سال‌های اخیر استفاده از بازدارنده‌های خوردگی آلی سنتزی به دلیل جنبه‌های زیست‌محیطی مورد توجه قرار گرفته است [۱۶-۱۷]. این بازدارنده‌ها معمولاً، مواد آلی حاوی هترو اتم‌های دارای جفت الکترون آزاد نظیر فسفر، نیتروژن، گوگرد و اکسیژن می‌باشند که از طریق جذب سطحی و تغییر خواص سطح سبب کاهش نرخ خوردگی می‌شوند [۱۹، ۱۸، ۲۰ و ۲۱]. از جمله بازدارنده‌های آلی سنتزی گزارش شده برای کنترل خوردگی در محیط‌های اسیدی می‌توان به مشتقات آزول، ایمیدازول‌ها کریستال‌های مایع و آمینواسیدها اشاره نمود [۱۶، ۱۷، ۲۱، ۲۲ و ۲۳]. استفاده از مشتقات مختلف آمینو بنزن نظیر پلی آنیلین، الیگو آنیلین، پلی دی فنیلن آمین و پلی آنترانیلیک اسید به‌عنوان بازدارنده‌های خوردگی زیست سازگار در محیط‌های اسیدی در مقالات مختلف گزارش شده است [۲۴-۲۷]. استفاده از

انواع مختلف پلی آنیلین و نانو کامپوزیت‌های بر پایه پلی آنیلین به‌عنوان بازدارنده خوردگی در فاز محلول و یا در پوشش‌های ضد خوردگی توسط محققان مختلف گزارش شده است [۲۸-۳۶]. اما تا کنون گزارش مبنی بر کاربرد این نانو کامپوزیت‌ها به‌عنوان بازدارنده خوردگی در محیط اسیدی منتشر نشده است.

در مقاله قبلی کارایی نانو کامپوزیت پلی آنیلین-کلی (Pani-Clay) به‌عنوان بازدارنده در محیط هیدروکلریک اسید مورد ارزیابی قرار گرفت [۳۷]. در این مقاله نانو کامپوزیت بر پایه پلی آنیلین- شبکه آلی فلزی (Pani-MOF) سنتز شده و کارایی این نانو کامپوزیت در کاهش نرخ خوردگی کربن استیل در محیط اسیدی نیم مولار هیدروکلریک اسید مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش آزمایش

آنیلین، آمونیوم پرسولفات، هیدروکلریک اسید، استات روی، اتانول و ۸- هیدروکسی کینولین ساخت شرکت Merck به‌عنوان مواد اولیه و بدون آماده‌سازی خاص برای سنتز نانو کامپوزیت و تهیه محلول خورنده استفاده شدند.

سنتز شبکه آلی فلزی بر پایه روی، مطابق روش ارائه شده توسط گوا و همکاران انجام شد [۳۸]. برای این منظور، محلول حاوی ۸,۷۴۱۶ گرم زینک استات در ۳۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه تهیه و به داخل یک راکتور شیشه‌ای دو دهانه مجهز به همزن، کندانسور و قیف تزریق فشار ثابت تزریق شد. با استفاده از ژاکت حرارتی، درجه حرارت محتویات راکتور شیشه‌ای به دمای جوش رسانده شد (دمای حدود ۹۷ درجه سانتی‌گراد). سپس محلول حاوی ۳,۷۵۶۴ گرم ۸- هیدروکسی کینولین در ۱۰۰ میلی‌لیتر اتانول نیز تهیه شد و از طریق قیف فشار ثابت و به‌صورت قطره-قطره به راکتور در حال جوش اضافه شد. واکنش به مدت ۴ ساعت در این دما انجام شد و بعد از آن محتویات داخل راکتور شیشه‌ای به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط آزمایشگاه (۲۴ درجه سانتی‌گراد) نگهداری شد. در انتها محصول دوغابی زرد رنگ حاصل که همان Z-MOF می‌باشد

طی چندین مرتبه سانتریفیوژ و شستشو با آب دیونیزه خالص سازی و در آون با دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

برای ساخت نانوکامپوزیت PAni-MOF، سنتز پلی آنیلین در حضور ذرات MOF و به روش پلیمریزاسیون درجا صورت گرفت. برای این منظور، پلیمریزاسیون به روش اکسیداسیون شیمیایی و با استفاده از آمونیوم پرسولفات به عنوان عامل اکسیدکننده انجام شد. نسبت مولی آنیلین به آمونیوم پرسولفات برابر ۸/۰ انتخاب شد. مقدار ۲ گرم مونومر آنیلین و ۰/۲ گرم MOF سنتز شده طبق بند ۲-۲-۱ به ۱۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه اضافه شد. سپس ۱۵۰ میلی لیتر محلول حاوی ۶/۱۲۶ گرم آمونیوم پرسولفات در آب دیونیزه نیز به راکتور شارژ شد. مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۴ درجه سانتی گراد و تحت همزدن مکانیکی قرار گرفت (سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه) تا واکنش کامل شود. بعد از سپری شدن مدت زمان واکنش، محصول حاصله به ۵۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه اضافه شد و سپس فیلتر شده، چندین مرحله با آب دیونیزه شستشو داده شد. پودر سنتز شده به مدت ۲۴ ساعت داخل آون خلأ در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت تا کاملاً خشک شود.

جهت شناسایی ساختار شیمیایی نانوکامپوزیت سنتز شده از روش طیف سنجی مادون قرمز استفاده شد. برای این منظور، قرصی از نمونه در بستر برمید پتاسیم تهیه شد. آزمایش با استفاده از دستگاه مدل Equinox 55 FTIR به روش انتقالی و در محدوده ی اعداد موجی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ انجام گرفت. جهت بررسی توزیع اندازه ذرات و ریخت شناسی نانوکامپوزیت، از روش تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. آزمون SEM با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Philips XL30 انجام گرفت.

برای ارزیابی خواص بازدارندگی خوردگی نانوکامپوزیت سنتز شده، نانو کامپوزیت PAni-MOF به مقدار ۰/۱ گرم بر لیتر به محلول نیم مولار هیدرو کلریک اسید اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط به وسیله همزن مغناطیس با سرعت ۱۰۰ دور بر دقیقه همزده شد و پس از فیلتراسیون از

محلول به دست آمده در آزمون های الکتروشیمیایی استفاده گردید. در بررسی های الکتروشیمیایی از یک سل شیشه ای سه الکترودی دو جداره با حجم ۳۰۰ میلی لیتر استفاده شد. در طول مدت زمان انجام آزمایش با کمک یک حمام لاد ۱ درجه حرارت سل تنظیم گردید و کلیه آزمون ها در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد انجام شد. نمونه فولادی استوانه ای با مساحت سطح ۴ سانتی متر مربع و با ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول ۱ به عنوان الکترود کار، گرافیت میله ای به عنوان الکترود کمکی و الکترود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترود مرجع استفاده شد. آزمون های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/ گالوانواستات اتولب مدل PGSTAT204 انجام و نتایج حاصله با استفاده از نرم افزار Nova 1.11 تفسیر شد. به منظور ارزیابی رفتار ضد خوردگی بازدارنده، ارزیابی اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل ۵ میلی ولت در محدوده ی پتانسیل مدار باز و در فرکانس های بین ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی هرتز و در فواصل زمانی ۱۵ و ۳۰ و ۱۲۰ دقیقه انجام گرفت. بعد از انجام آخرین آزمون EIS (بعد از ۱۲۰ دقیقه) سیگنال های نویز جریان الکتروشیمیایی (ECN^۳)، در محدوده زمانی ۵۱۲ ثانیه و با فواصل زمانی ۰/۵ ثانیه ثبت شد و این داده ها با استفاده از روش انتقال موجی^۳ و هیلبرت-هانگ (HHT^۴) تجزیه و تحلیل گردید. در پایان و بعد از گذشت ۲ ساعت از غوطه وری نمونه ها، آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محدوده ± 250 میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز و با سرعت اسکن $1 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$ انجام شد. به منظور ثبت روند تغییرات پتانسیل نمونه ها، آزمون تعیین پتانسیل مدار باز در طول ۲۴ ساعت غوطه وری بر روی یک سری نمونه ی جدید و به کمک دستگاه مولتی متر مدل DT4811 ساخت شرکت هیوکی انجام شد.

^۱ lauda

^۲ Saturated Calomel Electrode (SCE)

^۳ Wavelet Transform

^۴ Hilbert-Huang Transform (HHT)

جدول ۱- ترکیب شیمیایی کربن استیل استفاده شده

Elements	Fe	C	S	Cr	P	Mn	Mo	Co	Cu	Nb	Si
Wt. %	۹۹/۲	۰/۱۸	۰/۰۰۷۹	۰/۰۰۵۱	۰/۰۰۲۷۹	۰/۰۳۶۶	۰/۰۱۴۶	۰/۰۳۷۰	۰/۰۲۱۰	<۰/۰۱۰	<۰/۰۵۰

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی نمونه‌های سنتز شده

در شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ذرات MOF سنتز شده در بزرگنمایی‌های مختلف نشان داده شده است. چنانکه در شکل ۱ مشاهده می‌شود شبکه آلی فلزی سنتز شده دارای ساختار صفحه‌ای به هم چسبیده به شکل گل کلم بوده و میانگین اندازه ذرات در محدوده ۱۰ میکرومتر می‌باشد. تصاویر مربوط به نمونه‌ی نانوکامپوزیت PAni-MOF نیز در شکل ۲ نشان داده شده است. در مورد نانوکامپوزیت نیز چنانکه در شکل ۲ مشاهده می‌شود صفحات MOF از یکدیگر جدا شده‌اند و نانو ذرات پلی آنیلین در لابلای صفحات و روی آن‌ها سنتز شده است. اندازه ذرات پلی آنیلین نیز در محدوده ۱۰۰ نانومتر و پایین‌تر می‌باشد.

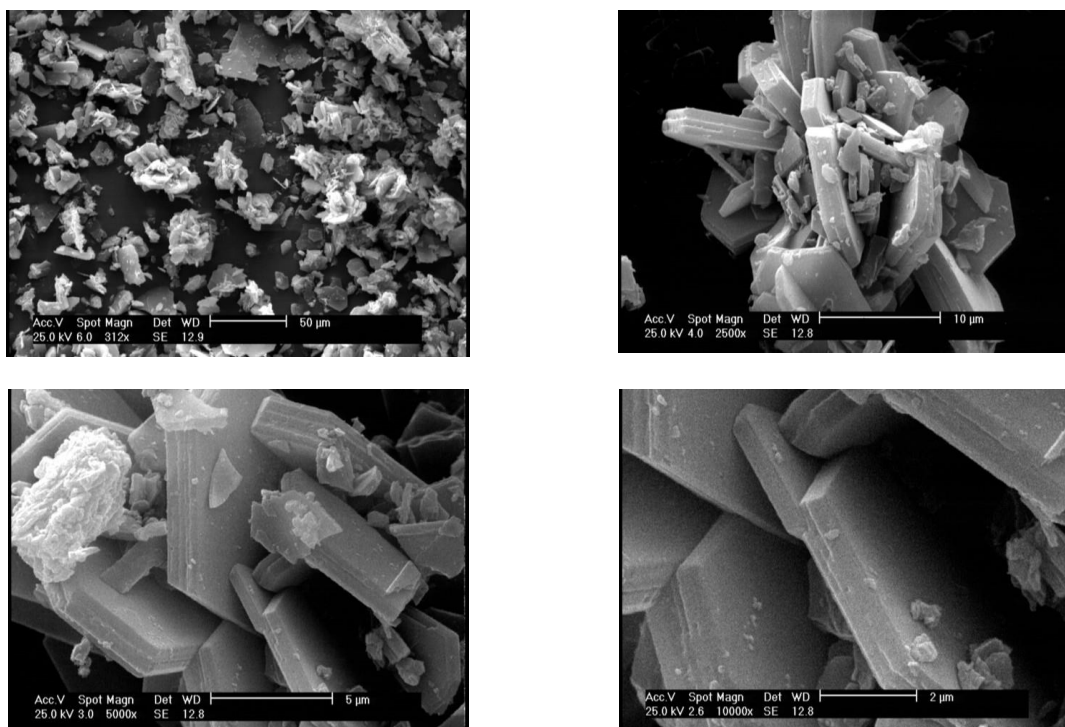
در شکل ۳ طیف FTIR نمونه نانو کامپوزیت PAni-MOF سنتز شده نشان داده شده است. پیک‌های جذبی شاخص پلی آنیلین در اعداد موجی ۱۴۷۰ و ۱۵۷۰ و ۱۱۱۵ و ۱۳۲۰ که در مراجع مختلف ارائه شده‌اند به‌وضوح در شکل ۳ مشاهده می‌شوند [۳۸-۳۹]. در این شکل پیک‌های شاخص مربوط به باندهای دوگانه کربن-کربن بنزنوئیدی و کینونوئیدی به ترتیب در اعداد موجی حدود ۱۴۷۰ و ۱۵۷۰ گروه C-N آروماتیک در ۱۳۲۰ و گروه C-H در ۱۱۱۵ و ۶۴۳ مشاهده می‌شوند [۴۰]. پیک شارپ مشاهده شده در عدد موجی 1500 cm⁻¹ نیز مربوط به ارتعاشات کششی حلقه کینونوئیدی و پیک‌های مشاهده شده در اعداد موجی ۱۲۷۴ و ۱۲۴۰ نشان‌دهنده گروه C-N و C-N⁺ و پیک‌های موجود در ۸۲۰ و ۷۴۶ متعلق به گروه‌های C-H می‌باشد [۳۹]. چنانکه در این شکل مشاهده می‌شود پیک‌های جذبی موجود در محدوده ۱۴۷۰ و

۱۵۷۰ دارای شدت تقریباً برابر می‌باشند که نشان‌دهنده حالت امرالدین پلی آنیلین می‌باشد [۴۱].

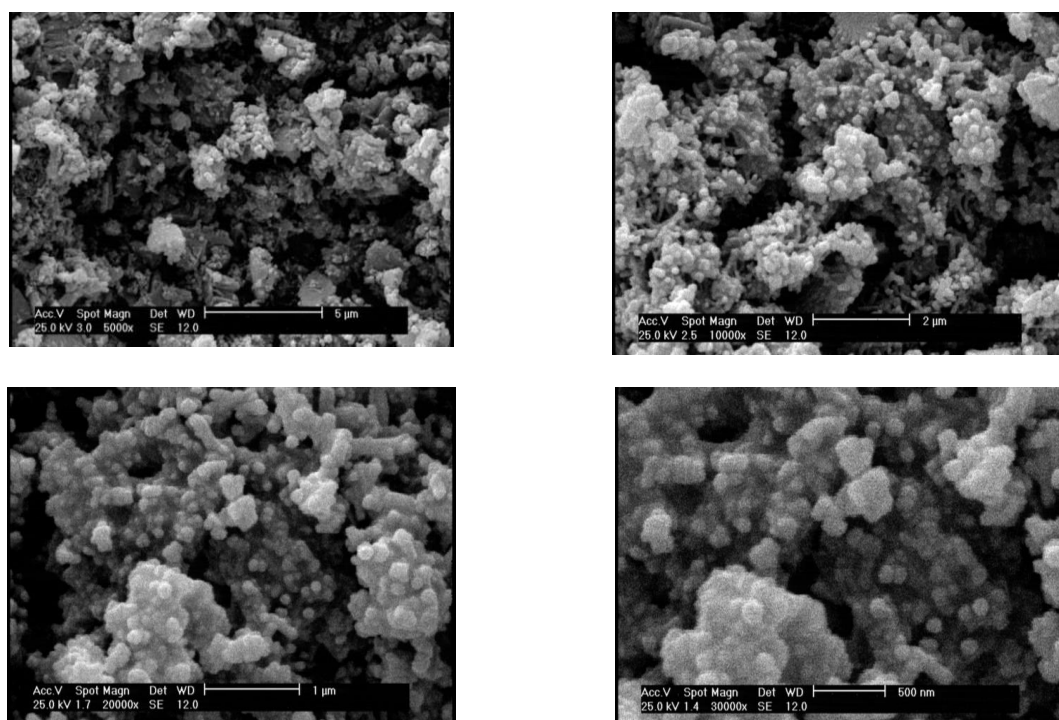
۳-۲- ارزیابی رفتار بازدارندگی خوردگی

منحنی‌های باد و نایکوئیست کربن استیل غوطه‌ور در محیط هیدروکلریک اسید ۰/۵ مولار حاوی ۰/۱ گرم بر لیتر نانوکامپوزیت PAni-MOF و PAni به‌عنوان بازدارنده و محلول اسیدی فاقد بازدارنده در زمان‌های مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به اینکه در منحنی‌های نایکوئیست تنها یک نیم‌دایره مشاهده می‌شود و در نمودارهای باد-فاز نیز فقط یک قله ظاهر شده است می‌توان گفت در هر سه محیط مورد بررسی، واکنش‌های خوردگی تحت کنترل انتقال بار می‌باشد [۴۲]. با توجه به آنچه در مراجع ارائه شده، برای تفسیر این نتایج و تعیین پارامترهای خوردگی نظیر مقاومت و ظرفیت خازنی می‌توان از مدار معادل رندلز که در شکل ۵ نشان داده شده استفاده نمود [۴۳].

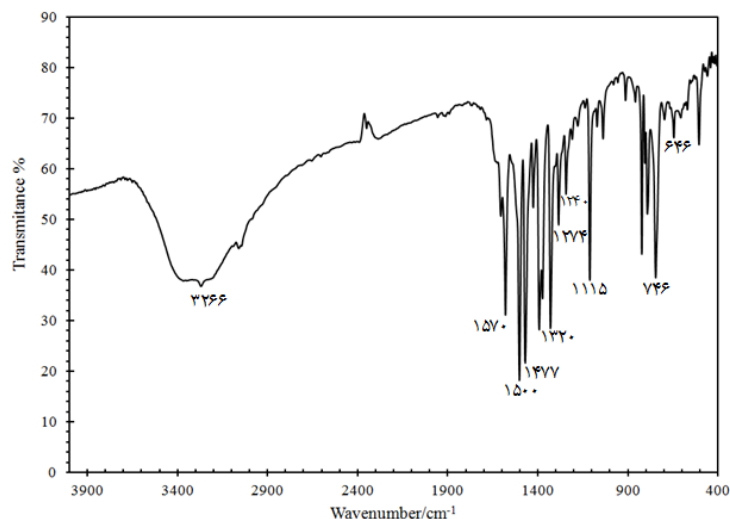
خط مستقیم که خط واربرگ است، به انتقال جرم در واکنش‌های خوردگی شامل انتقال ذرات CuCl₂ از سطح الکتروود به محلول و انتقال اکسیژن حل شده از محلول به سطح مس نسبت داده می‌شود. این خط بیانگر این است که انحلال آندی مس در محلول کلرید سدیم و احیا اکسیژن حل شده، از طریق نفوذ کنترل می‌شوند [۱۶-۱۵]. علاوه بر این، با توجه به این شکل، با کاهش اندازه ذرات قطر منحنی نایکوئیست الکتروشیمیایی افزایش یافته است. شکل ۵-ب و ج منحنی‌های بد حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد. بر اساس این شکل نیز، امپدانس در تمامی بازه فرکانسی با کاهش اندازه ذرات، افزایش یافته است که بیانگر بهبود مقاومت به خوردگی نمونه است.



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه MOF سنتز شده، در بزرگنمایی‌های مختلف



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه نانوکامپوزیت PAni-MOF سنتز شده، در بزرگنمایی‌های مختلف



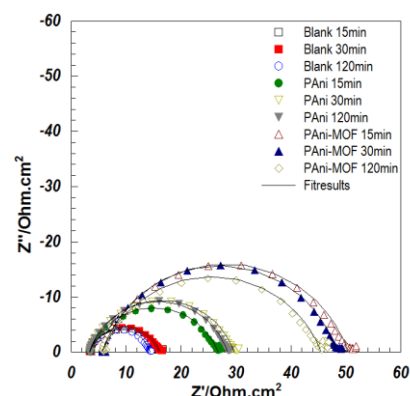
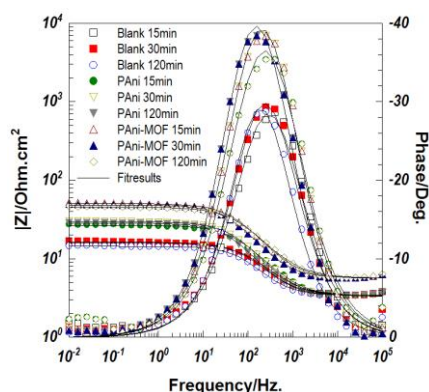
شکل ۳- نمودار طیف FTIR نمونه نانو کامپوزیت PAni-MOF سترز شد

حاصل از شبیه سازی منحنی نایکوئیست نمونه C63 با دو مدار معادل را نشان می دهد. با توجه به این شکل، ظاهراً مدار معادل با دو ثابت زمانی برای نمونه های مورد آزمایش تطابق بهتری نشان می دهد. مقدار پایین ضریب chi-square (00093/0) که در محدوده ۴-۱۰ است، تأییدی بر این موضوع است [۲۱-۲۰]. بنابراین می توان نتیجه گرفت منحنی نایکوئیست الکتروشیمیایی از دو حلقه خازنی که با یکدیگر هم پوشانی داشته و عنصر واربورگ، تشکیل شده است. البته در منحنی بد-فاز ارائه شده در شکل ۵- ب دو ماکزیمم (که با یکدیگر هم پوشانی دارند)، بهتر دیده می شود.

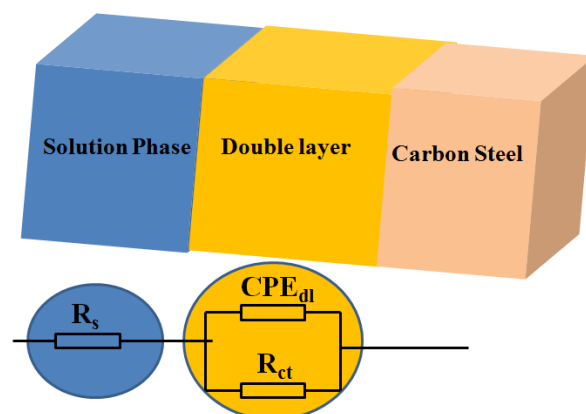
نتایج به دست آمده با کمک دو مدار معادل نشان داده شده در شکل ۶ با نرم افزار Zsim مورد آنالیز قرار گرفته و نتایج حاصل در جدول ۲ ارائه شده است. در این مدار R_s بیانگر مقاومت محلول، R_f بیانگر مقاومت لایه اکسید مس (Cu_2O) تشکیل شده روی سطح نمونه در اثر قرار گرفتن نمونه مس در محلول کلرید سدیم، R_{ct} مقاومت انتقال بار، Q_d و Q_f بیانگر عنصر فاز ثابت هستند که جایگزین خازن ایده آل شده اند و W عنصر واربورگ است. مقادیر عنصر خازن ارائه شده در این جدول بر اساس رابطه [۱۷-۱۹]:

$$C = (CPE(R)1-n)^{1/n}$$

شکل ۷ نتایج



شکل ۴- نتایج منحنی های باد (چپ) و نایکوئیست (راست) نمونه کربن استیل غوطه ور در محلول اسیدی فاقد بازدارنده (Blank) و محلول اسیدی حاوی بازدارنده های PAni و نانوکامپوزیت PAni-MOF در زمان های مختلف غوطه وری (نمودار مربوط به داده های فیت شده با خط نشان داده شده است).



شکل ۵- مدار معادل استفاده شده برای شبیه سازی و آنالیز داده های EIS

$$IE_{EIS}(\%) = \left(\frac{R_p^{inhibit} - R_p^{blank}}{R_p^{inhibit}} \right) * 100 \quad (3)$$

در رابطه فوق R_p^{blank} و $R_p^{inhibit}$ به ترتیب عبارت از مقاومت پلاریزاسیون در غیاب و در حضور بازدارنده می باشند. با توجه به این تعاریف و روابط فوق، در جدول ۲ مقادیر مربوط به مقاومت پلاریزاسیون، ظرفیت خازنی و n تحت شرایط و زمان های مختلف پس از غوطه وری ارائه شده است. چنانکه در جدول ۲ مشاهده می شود مقاومت پلاریزاسیون در حضور PAni و نانوکامپوزیت PAni-MOF به ترتیب بیشتر از ۲ و ۴ برابر افزایش داشته است. نکته دیگر اینکه با افزایش مدت زمان غوطه وری، مقدار مقاومت پلاریزاسیون در محیط اسیدی فاقد بازدارنده کاهش یافته و از ۱۲,۵۹ به ۱۰,۹۸ اهم سانتیمتر مربع رسیده است اما حضور پلی آنیلین و نانوکامپوزیت در محلول اسیدی باعث افزایش مقاومت پلاریزاسیون با گذشت زمان شده است. کاهش مقدار مقاومت پلاریزاسیون در نمونه مرجع بدون بازدارنده به دلیل انحلال محصولات خوردگی و افزایش زبری و در نتیجه افزایش میزان سطح در تماس با محلول خورنده می باشد در حالیکه در حضور پلی آنیلین و نانوکامپوزیت، محصولات خوردگی پایدار بوده و سبب

در این شکل R_p ، R_s و Q یا CPE به ترتیب نماینده ی مقاومت اهمی محلول اسیدی، مقاومت پلاریزاسیون و عنصر فاز ثابت مربوط به انتقال بار در سطح فلز کربن استیل می باشد. با توجه به اینکه نمودارهای نایکوئیست دقیقاً حالت نیم دایره نداشته و حلقه خازنی موجود حالت ایده آل ندارد به جای عنصر خازنی از عنصر فاز ثابت استفاده شده که مقدار امپدانس آن مطابق رابطه ۱ قابل محاسبه است [۴۴].

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

در این رابطه Y_0 ثابت CPE بر حسب $(F.cm^{-2}.Sn^{-1})$ ، $j = \sqrt{-1}$ ، فرکانس زاویه ای و n عددی است بین صفر و یک تحت عنوان نمای CPE . Cdl نیز با استفاده از پارامترهای عنصر فاز ثابت از رابطه ۲ قابل محاسبه است [۴۵].

$$C_{dl} = Y_0(2\pi f_{max})^{n-1} \quad (2)$$

که در این رابطه Y_0 و n مقادیر مربوط به عنصر فاز ثابت است و f_{max} فرکانس مربوط به امپدانس موهومی حداکثر می باشد. درصد بازدارندگی آئیز مطابق رابطه ۳ قابل محاسبه است [۴۶].

خوردگی ایجاد نشده است. از طرفی دیگر، منحنی پلاریزاسیون به سمت چپ و دانسیته جریان‌های پایین‌تر انتقال یافته است.

در شکل ۶ نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه فولادی غوطه‌ور در محیط اسیدی فاقد بازدارنده و حاوی بازدارنده (پلی آنیلین و نانو کامپوزیت) نشان داده شده است. با توجه به شکل ۶ در حضور نانو کامپوزیت، شیف‌ت مقادیر پتانسیل به سمت مقادیر مثبت و مقادیر جریان خوردگی نیز به سمت مقادیر پایین‌تر کاملاً مشهود است و نانو کامپوزیت بیشترین تأثیر را بر روی منحنی آندی داشته است و میزان جریان آندی در حضور نانو کامپوزیت به‌طور محسوسی کاهش یافته است. در جدول ۳ پارامترهای استخراج شده از این نمودارها شامل دانسیته جریان خوردگی (i_{corr})، پتانسیل خوردگی (E_{corr})، شیب خطوط تافل آندی ($a\beta$) و کاتدی ($c\beta$) ارائه شده است. با توجه به مقادیر جدول ۳ شیب منحنی‌های آندی و کاتدی در حضور پلی آنیلین و نانو کامپوزیت تغییر چندانی نداشته است که این نشان می‌دهد مکانیسم کلی خوردگی در حضور بازدارنده تغییر نکرده است اما در حضور نانو کامپوزیت سنتزی، به دلیل رسوب محصولات خوردگی پایدار روی سطح و در نواحی میکرو آندی مقدار جریان خوردگی به میزان زیادی کاهش یافته است. با توجه به مقادیر دانسیته جریان خوردگی محاسبه شده و مطابق رابطه ۴ می‌توان راندمان بازدارندگی $IE(\%)$ را تعیین نمود (جدول ۴).

$$IE_DC(\%) = (1 - i_{inh}/i_0) * 100 \quad (4)$$

که در این رابطه $IE_DC(\%)$ ، i_0 و i_{inh} به ترتیب راندمان بازدارندگی، شدت جریان خوردگی اولیه و شدت جریان خوردگی در حضور بازدارنده می‌باشند.

پوشاندن سطح و کاهش سرعت خوردگی می‌شوند و یا با گذشت زمان، پلی آنیلین و نانوکامپوزیت که دارای نقش بازدارندگی می‌باشند، روی سطح رسوب کرده و باعث کاهش میزان سطح در دسترس و در نتیجه کاهش نرخ خوردگی می‌شوند. چنانکه در جدول ۲ مشاهده می‌شود، در حضور پلی آنیلین و نانوکامپوزیت، نرخ خوردگی به ترتیب در حدود ۵۰ و ۷۵ درصد کاهش یافته است. با توجه به ساختار صفحه‌ای ذرات MOF که در تصاویر SEM ارائه شده در شکل ۱ مشخص است و پخش شدن مناسب آن‌ها در بستر پلی آنیلین (شکل ۲) پیش‌بینی اولیه این بود که نانوکامپوزیت سنتز شده به دلیل دارا بودن همزمان خواص ضد خوردگی فعال و سدکنندگی^۱ خواص ضد خوردگی مناسبی داشته باشد که این نتایج با پیش‌بینی اولیه کاملاً همخوان می‌باشد.

$$C_{dl} = \frac{K\epsilon_0 A}{d}$$

که در این رابطه K ثابت دی‌الکتریک، ϵ_0 ضریب تراوایی خلأ، A سطح نمونه و d ضخامت لایه دی‌الکتریک است. با توجه به این رابطه، کاهش مقادیر ظرفیت خازنی با کاهش تخلل و در پی آن کاهش سطح فصل مشترک محلول و نمونه، قابل توجیه است.

به‌منظور بررسی دقیق‌تر رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌های تهیه‌شده، آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی روی نمونه‌ها انجام گرفت. شکل ۸ منحنی‌های حاصل از این آزمون را نشان می‌دهد. جدول ۳ نیز نتایج حاصل از آنالیز این منحنی‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این نمودار پیداست با کاهش اندازه ذرات تغییرات چندانی در پتانسیل

^۱Barrier effect

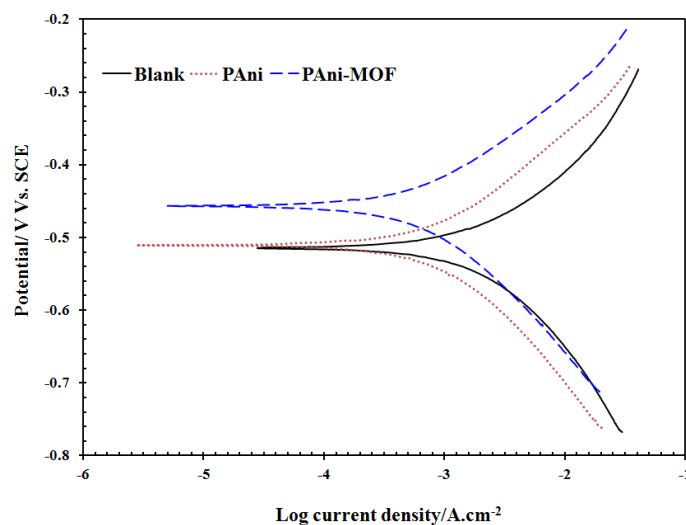
کوچک که در محدوده‌ی زمانی مشخصی رشد کرده و میرا گسسته اورتوگونال (ODWT) انجام شد. در این روش، سیگنال نویز الکتروشیمیایی به صورت مجموعی از موج‌های می‌شوند در نظر گرفته می‌شود [۴۷-۴۸]. انرژی نسبی هر کریستال نسبت به سیگنال اصلی بدون حذف DC trend، از رابطه‌ی ۵ تعیین می‌شود [۴۸].

$$E_j^d = \frac{\sum_{k=1}^n d_{j,k}^2}{\sum_{k=1}^n s_k^2} \quad (5)$$

چنانکه در جدول ۳ مشاهده می‌شود حضور بازدارنده PAni-MOF باعث افت قابل ملاحظه‌ی مقدار جریان در شاخه آندی و در نتیجه کاهش سرعت خوردگی شده است و میزان پتانسیل خوردگی نیز به سمت مقادیر مثبت انتقال یافته است. درصد حفاظت کنندگی نیز در حضور نانوکامپوزیت حدود ۷۴ درصد محاسبه شده است که با درصد حفاظت کنندگی حاصل از روش EIS نیز همخوانی خوبی دارد. تجزیه و تحلیل داده‌های نویز با استفاده از روش آنالیز موج

جدول ۳ - مقادیر مقاومت پلاریزاسیون و سرعت خوردگی محاسبه شده بر مبنای نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

محل غوطه‌وری	$i_{corr.}$ ($\mu A/cm^2$)	$E_{corr.}$ (mV vs. SCE)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	سرعت خوردگی (mm/y)	درصد حفاظت کنندگی $IE_{DC}(\%)$
هیدروکلریک اسید نیم مولار	۱۳۱۶	-۵۱۷	۱۱۳,۹۵	۱۴۰,۱۸	۱۵,۲۹	-
هیدروکلریک اسید نیم مولار حاوی PAni	۷۲۹	-۵۱۱	۱۱۳,۰۹	۱۵۰,۷۸	۸,۴۷	۴۴,۶
هیدروکلریک اسید نیم مولار حاوی PAni-MOF	۳۳۵	-۴۵۶	۱۱۳,۸۱	۱۵۱,۱۹	۳,۸۴	۷۴,۵



شکل ۶- نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه کربن استیل غوطه‌ور در محلول اسیدی فاقد بازدارنده (Blank) و محلول اسیدی حاوی نانوکامپوزیت PAni-MOF

جدول ۲- مقادیر داده‌های امپدانس حاصل از تفسیر منحنی‌های EIS

درصد حفاظت کنندگی $I_{EIS}(\%)$	C_{dl} ($F.cm^{-2}$) $\times 10^4$	CPE		R_p ($\Omega.cm^2$)	زمان غوطه‌وری (دقیقه)	محلول غوطه‌وری
		Y_0 ($S.sec.n.cm^{-2}$) $\times 10^4$	n			
-	۱,۲۱	۵,۵	۰,۷۶۴۵	۱۲,۵۹	۱۵	هیدروکلریک اسید نیم مولار
-	۱,۶۵	۵,۳	۰,۷۸۸۴	۱۲,۸۸	۳۰	
-	۱,۸۹	۵,۴	۰,۸۲۴۱	۱۰,۹۸	۱۲۰	
۴۶,۳	۱,۱۰	۴,۴	۰,۷۶۸۱	۲۳,۴۴	۱۵	هیدروکلریک اسید نیم مولار حاوی پلی آنیلین
۵۱,۱	۱,۲۶	۴,۰	۰,۷۹۰۵	۲۶,۳۵	۳۰	
۵۶,۳	۱,۵۳	۴,۴	۰,۸۰۸۶	۲۵,۱	۱۲۰	
۶۸,۴	۰,۹۰۴	۲,۵	۰,۷۶۸۱	۳۹,۸۴	۱۵	هیدروکلریک اسید نیم مولار PAni- حاوی نانوکامپوزیت MOF
۶۹,۸	۰,۷۲۳	۲,۶	۰,۸۰۸۶	۴۲,۶۷	۳۰	
۷۵,۵	۰,۶۲۴	۲,۳	۰,۷۹۰۵	۴۴,۷۹	۱۲۰	

با توجه به شکل ۷ می‌توان گفت در محلول فاقد بازدارنده به علت وجود یون‌های خورنده کلر و هیدروژن و عدم پایداری محصولات خورنده تمایل به خوردگی موضعی بیشتر خواهد بود.

در شکل ۸ نیز نمودارهای مربوط به انتقال هیلبرت هانگ (HHT) برای سیگنال‌های ECN نشان داده شده است. همانطور که در این شکل و نیز شکل ۹ که نشان‌دهنده بخش از نمودارهای شکل ۸ در محدوده فرکانس پایین می‌باشد، ملاحظه می‌شود در شرایط فاقد بازدارنده، سهم اتفاقات با فرکانس پایین از کل نمودار نسبت به شرایط حاوی بازدارنده، بیشتر می‌باشد که این نشان‌دهنده احتمال بروز خوردگی موضعی در محلول اسیدی فاقد بازدارنده می‌باشد.

در شکل ۱۰ تغییرات پتانسیل مدار باز کربن استیل غوطه‌ور در محلول اسیدی فاقد بازدارنده (Blank) و محلول اسیدی حاوی نانوکامپوزیت سنتزی در طول مدت زمان غوطه‌وری ارائه شده است. نکته قابل توجه در این شکل این است که گرچه در زمان‌های اولیه‌ی غوطه‌وری (چهل دقیقه‌ی اول)،

که در این رابطه dj کریستال موردنظر، n تعداد داده‌های اندازه‌گیری شده و Sk مقدار سیگنال اصلی در هر زمان می‌باشد.

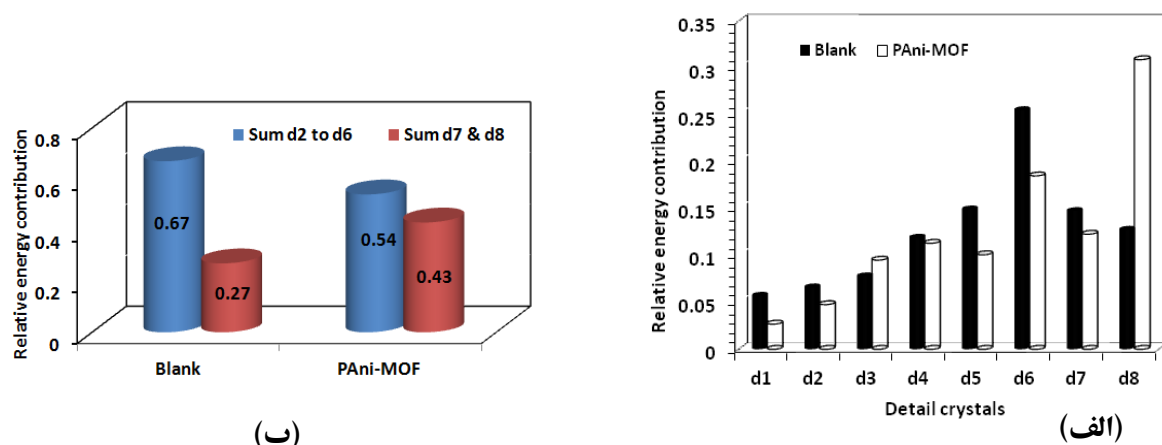
نمودارهای توزیع انرژی نسبی کریستال‌ها در شکل ۷ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل ملاحظه می‌شود در مورد هر دو محلول اسیدی فاقد بازدارنده و محلول حاوی نانوکامپوزیت سنتزی (به‌عنوان بازدارنده)، سهم انرژی نسبی کریستال‌های $d7$ و $d8$ بیشتر از کریستال‌های دیگر می‌باشد. این نتیجه به این معنی است که در هر دو محلول مورد آزمایش، سیگنال‌های ECN به‌وسیله بزرگترین گذارها که مرتبط به خوردگی عمومی است تأمین شده‌اند [۴۸-۴۹]. بنابراین سازوکار اصلی خوردگی برای هر دو محلول از نوع خوردگی عمومی می‌باشد. ولی، سهم کریستال‌های $d2$ تا $d6$ برای نمونه‌های غوطه‌ور در محلول اسیدی فاقد بازدارنده بیشتر از نمونه‌های غوطه‌ور در محلول حاوی بازدارنده می‌باشد. نتایج تحقیقات مرتبط نشان داده که کریستال‌های با محدوده‌ی زمانی کوچک (یعنی $d2$ تا $d6$) شاخصه‌ای از سازوکار خوردگی موضعی و کریستال‌های $d7$ و $d8$ شاخص خوردگی عمومی می‌باشند [۵۰]. بنابراین

¹ Hilbert Huang Transform(HHT)

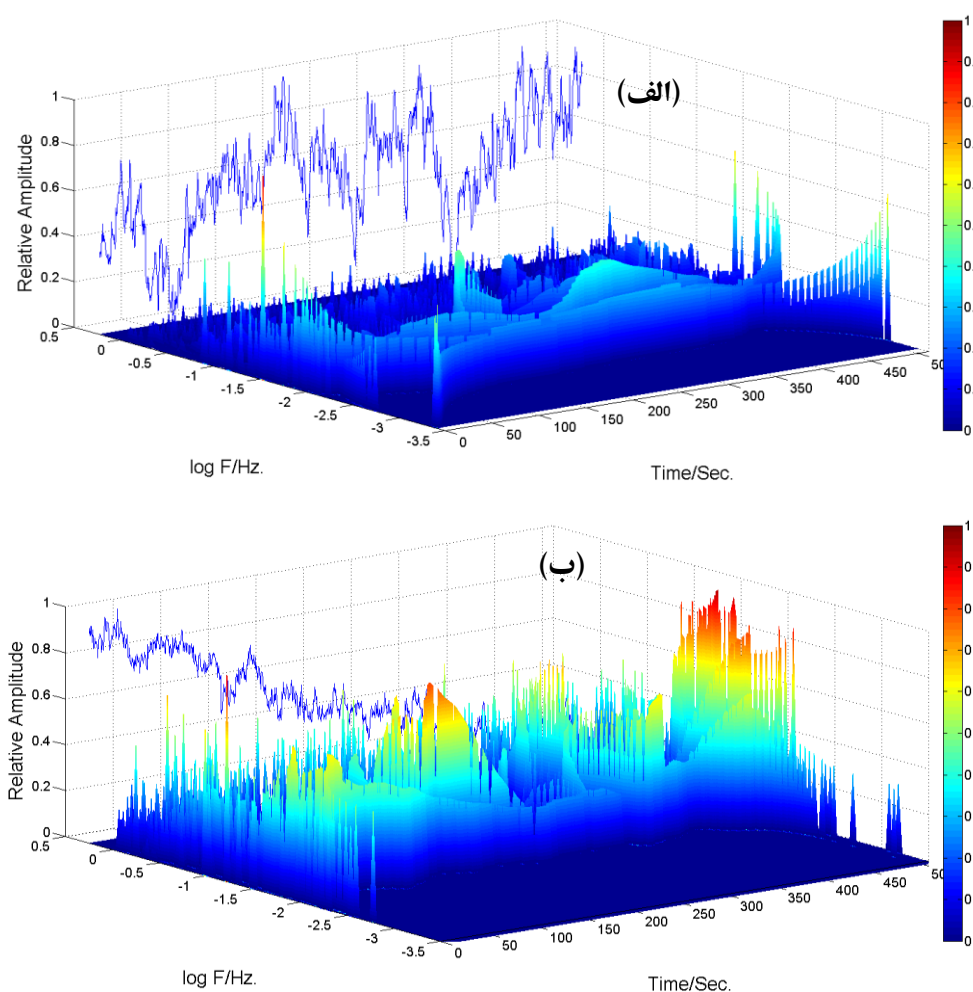
مقادیر پتانسیل مدار باز نمونه‌های حاوی بازدارنده پایین‌تر از نمونه فاقد بازدارنده (نمونه مرجع) است اما در کمتر از یک ساعت پس از غوطه‌وری، مقادیر پتانسیل مدار باز نمونه‌ی حاوی بازدارنده از نمونه مرجع بیشتر شده است. برای توجیه روند تغییرات پتانسیل مدار باز در مورد محلول اسیدی حاوی بازدارنده می‌توان گفت در زمان‌های اولیه‌ی پس از غوطه‌وری حضور پلی آنیلین باعث اکسیداسیون فولاد و تشکیل یون‌های آهن فرو (Fe^{2+}) و در نتیجه کاهش پتانسیل مدار باز می‌گردد اما در ادامه و در حضور یون‌های هیدروکسیل لایه‌ای از اکسید آهن سه ظرفیتی (Fe_2O_3) بر روی سطح فولاد غوطه‌ور تشکیل می‌شود و با توجه به آنچه در مرجع آمده است [۵۱-۵۳]، حضور پلی آنیلین بر روی سطح منجر به پایداری این لایه خواهد شد و با توجه به کاهش سطح فولاد در تماس با محلول خورنده می‌توان انتظار داشت در حضور بازدارنده میزان خوردگی کاهش داشته باشد که آزمون‌های پلاریزاسیون و EIS این مطالب را تأیید کردند. پلی آنیلین در شرایط اسیدی از فرم امرالدین پایه ^۱ به فرم امرالدین نمکی ^۲ تبدیل می‌شود. حضور پلی آنیلین باعث تسهیل واکنش اکسیداسیون آهن و تبدیل آن به کاتیون Fe^{2+} شده و خود به فرم احیاء شده‌ی لوکوامرالدین تبدیل می‌شود (کاهش پتانسیل مدار باز در حضور پلی آنیلین و در مراحل اولیه‌ی غوطه‌وری که در شکل ۱۰ نشان داده شده است نیز به همین دلیل است). سپس در ادامه‌ی فرآیند اکسیداسیون، کاتیون‌های Fe^{2+} تبدیل به کاتیون Fe^{3+} شده و در کنار این واکنش، احیای اکسیژن و تشکیل آنیون‌های هیدروکسیل اتفاق می‌افتد. حضور اکسیژن همچنین سبب اکسیداسیون مجدد فرم لوکوی پلی آنیلین و تبدیل آن به فرم امرالدین پایه می‌شود.

کاتیون‌های Fe^{3+} در حضور آنیون هیدروکسیل تشکیل محصول خوردگی Fe_2O_3 می‌دهند که پایدار بوده و با رسوب بر روی سطح زیر آیند باعث کاهش سطح در تماس با محلول خورنده و در نتیجه کاهش نرخ خوردگی خواهند شد و این فرآیند دائم در حال تکرار می‌باشد. با تشکیل لایه‌ی Fe_2O_3 بر روی سطح، پتانسیل مدار باز نیز به سمت مقادیر مثبت شیف می‌کند (نمودار شکل ۱۰ بعد از یک ساعت غوطه‌وری). اگر فقط از پلی آنیلین به عنوان بازدارنده استفاده شود، مواد خورنده (اکسیژن، آب و یون H^+) به راحتی به داخل فیلم تشکیل شده روی سطح زیر آیند، نفوذ کرده و به سطح می‌رسند اما حضور ذرات MOF با ساختار صفحه‌ای در داخل فیلم تشکیل شده بر روی سطح کربن استیل، فرآیند نفوذ یون‌های خورنده به داخل فیلم و رسیدن آن‌ها به سطح زیر آیند را به تأخیر می‌اندازد و در نهایت، نرخ خوردگی کربن استیل در محیط اسیدی حاوی نانو کامپوزیت سنتزی به عنوان بازدارنده کمتر خواهد شد. تشکیل لایه‌ای از جنس اکسید آهن سه ظرفیتی ($\gamma-Fe_2O_3$) بین فیلم پلی آنیلین و سطح فولاد در مطالعات مختلف با روش طیف‌سنجی فوتوالکترن اشعه ایکس (XPS) گزارش شده است [۵۱-۵۲]. افزایش پتانسیل در حضور نانوکامپوزیت به این دلیل است که پلی آنیلین باعث تسهیل فرآیند اکسیداسیون یون‌های آهن فرو (Fe^{2+}) و تبدیل آن‌ها به فیلم اکسید آهن پایدار می‌شود که در منافذ رسوب می‌کند. مکانیزم تشکیل فرم‌های مختلف پلی آنیلین و هیدروکسید آهن در شکل ۱۱ که برای اولین بار برای توجیه عملکرد ضد خوردگی پلی آنیلین توسط وسلینگ^۳ ارائه شد نشان داده شده است [۵۳] و این مکانیزم در تطابق با آنچه در این پژوهش مشاهده شد نیز می‌باشد.

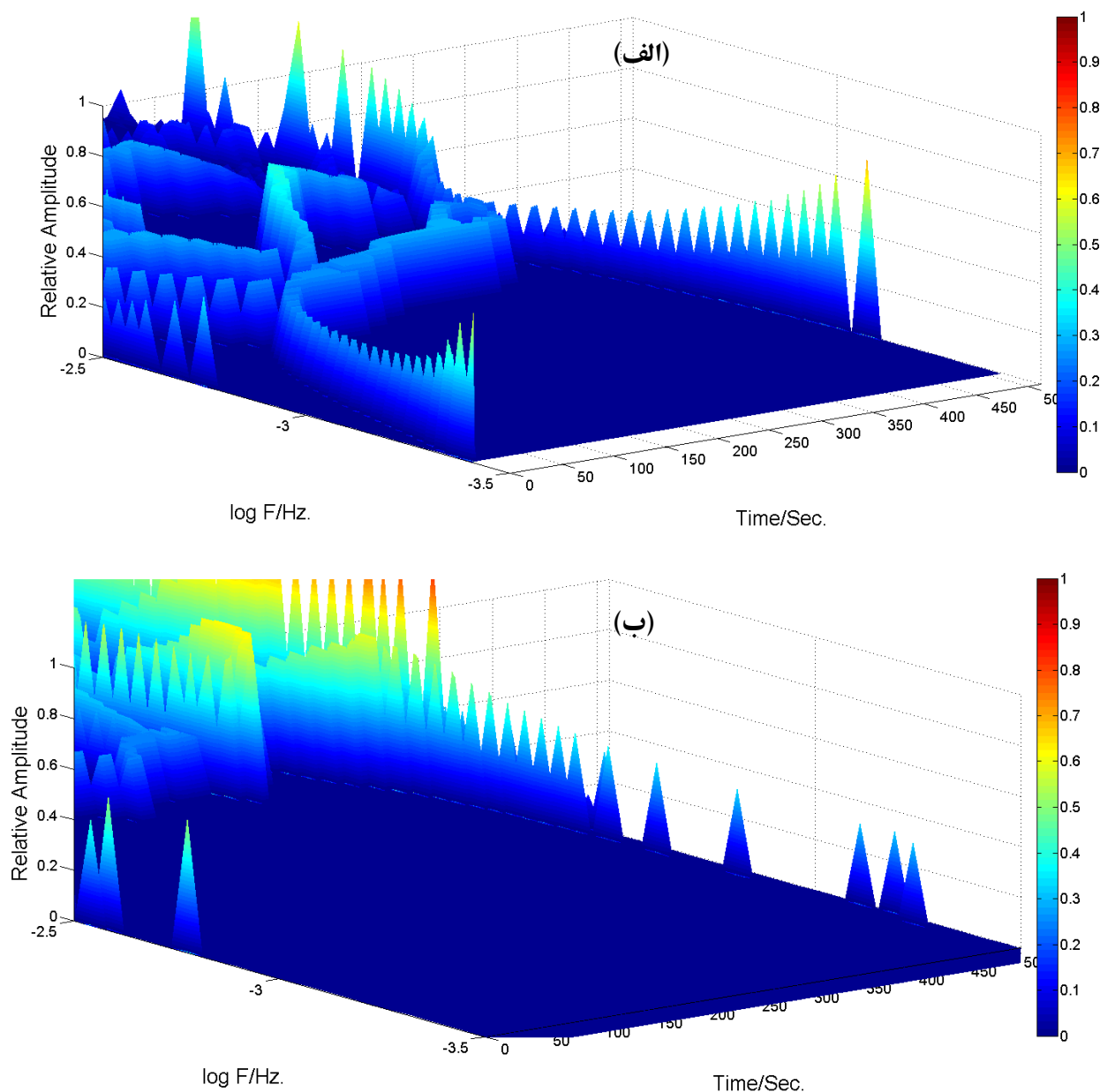
^۱Emeraldine base^۲Emeraldine salt^۳ Wessling



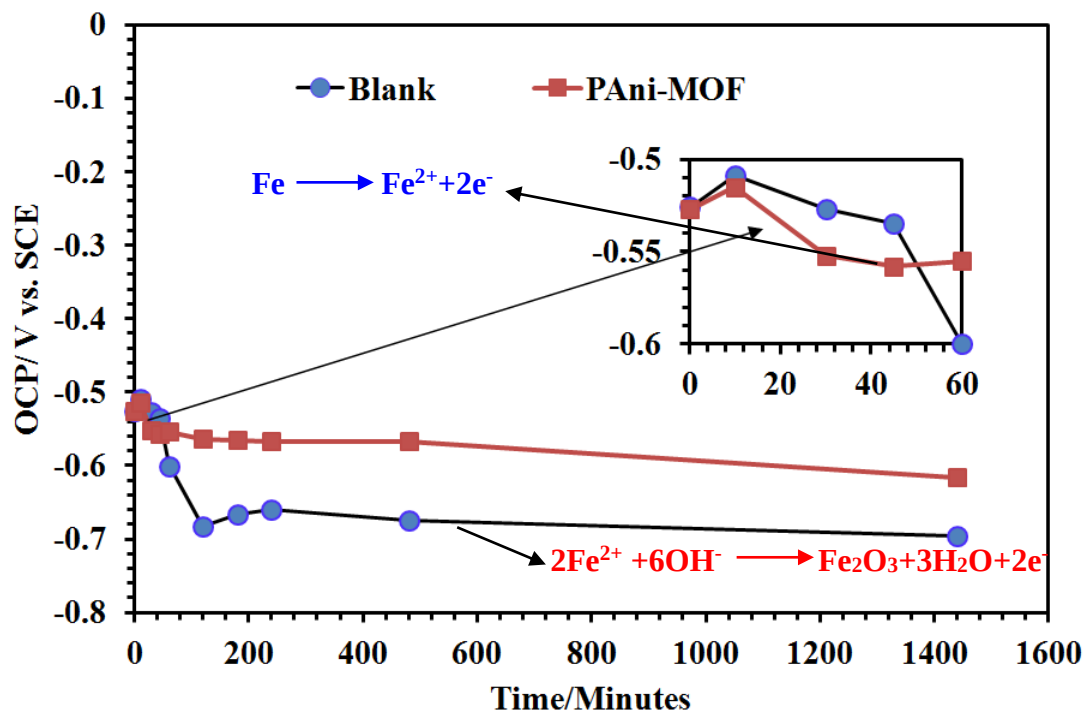
شکل ۷- توزیع انرژی نسبی کریستال‌های مختلف برای سیگنال‌های ECN مربوط به نمونه فولاد کربنی غوطه‌ور در محلول هیدروکلریک اسید و محلول هیدروکلریک اسید حاوی بازدارنده PAni-MOF (الف) و مجموع کریستال‌های d7&d8 و d2-d6 برای این دو محلول (ب)



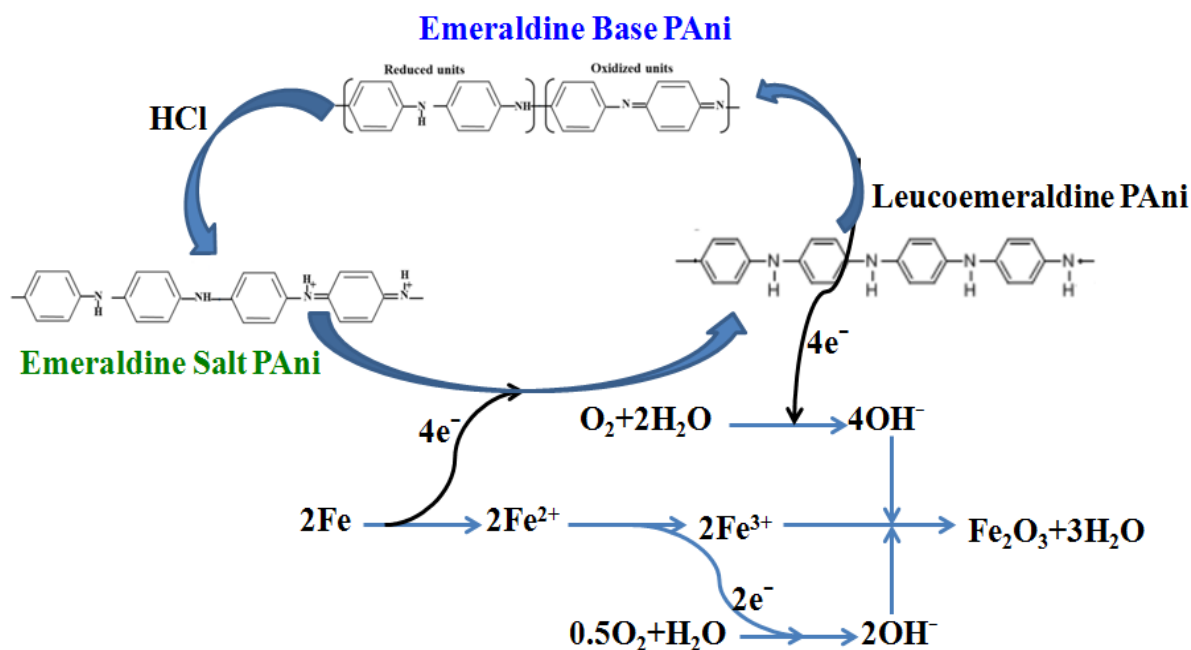
شکل ۸- نمودارهای HHT از سیگنال‌های ECN مربوط به نمونه فولاد کربنی غوطه‌ور در محلول هیدروکلریک اسید (الف) و محلول هیدروکلریک اسید حاوی بازدارنده PAni-MOF (ب)



شکل ۹- بخشی از نمودارهای HHT از سیگنال‌های ECN مربوط به نمونه‌ی فولاد کربنی غوطه‌ور در محلول هیدروکلریک اسید (الف) و محلول هیدروکلریک اسید حاوی بازدارنده PAni-MOF (ب) در محدوده تگاریتم فرکانس بین ۲٫۵- تا ۳٫۵- هرتز که از نمودارهای شکل ۸ جدا شده است.



شکل ۱۰- تغییرات پتانسیل مدار باز نمونه کربن استیل غوطه‌ور در محلول اسیدی فاقد بازدارنده (Blank) و محلول اسیدی حاوی بازدارنده سنتزی PAni-MOF



شکل ۱۱- مکانیسم عملکرد ضد خوردگی پلی آنیلین

نتیجه گیری

سنتر شبکه آلی فلزی و نانو کامپوزیت بر پایه ی PAni-MOF با موفقیت انجام شد. کاربرد نانو کامپوزیت سنتر شده به عنوان بازدارنده سازگار با محیط زیست در محلول نیم مولار هیدروکلریک اسید بررسی و اثبات شد. ارزیابی های الکتروشیمیایی شامل اسپکتروسکوپی امپدانس و پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک نشان داد که در حضور نانو کامپوزیت، نرخ خوردگی فولاد در محیط هیدروکلریک اسید نیم مولار حدوداً به میزان ۷۵ درصد کاهش یافته است. نتایج حاصل از تکنیک های امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک یکدیگر را تأیید کردند. بررسی پتانسیل مدار باز نیز نشان داد در حضور این بازدارنده ها، شیب تغییرات پتانسیل کمتر بوده و با گذشت زمان به سمت پتانسیل های مثبت تر و در نتیجه کاهش نرخ خوردگی حرکت می کند. تجزیه و تحلیل داده های نویز الکتروشیمیایی نیز بیانگر رفتار ضد خوردگی نانو کامپوزیت سنتری بود و در حضور این نانو کامپوزیت احتمال وقوع خوردگی موضعی بر روی کربن استیل غوطه ور در محلول اسیدی کاهش می یابد.

مراجع

- [1] M. Goyal, S. Kumar, I. Bahadur, C. Verma, E. Ebenso, Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review, *Journal of Molecular Liquids*, 2018, Vol.256, Pp.565-573.
- [2] M.A. Deyab, Corrosion inhibition of heat exchanger tubing material (Titanium) in Msf desalination plants in acid cleaning solution using aromatic nitro compounds, *Desalination*, 2018, Vol.439, Pp.73-79.
- [3] J. Fink, Chapter 7 - Pipeline Cleaning', in *Guide to the practical use of chemicals in refineries and pipelines*, ed. by Johannes Fink (Boston: Gulf Professional Publishing, 2016, pp. 109-29.
- [4] A.A. Mouayd, M.E. Orazem, E.M.M. Sutter, B. Tribollet, A. Koltsov, Contribution of electrochemical dissolution during pickling of low carbon steel in acidic solutions, *Corrosion Science*, 2014, Vol. 82, Pp. 362-368.
- [5] M. Finšgar, J. Jackson, Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review', *Corrosion Science*, 2014, Vol.86, Pp.17-41.
- [6] R.W. Revie, H. H. Uhling, *Corrosion and corrosion control, an introduction to corrosion science and engineering*, 4th ed. Wiley, 2007, Pp. 1-3.
- [7] M.A. Chidiebere, E.E. Oguzie, L. Liu, Y. Li, F. Wang, Ascorbic acid as corrosion inhibitor for Q235 mild steel in acidic environments, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, Vol. 26, Pp. 182-192.
- [8] N.D. Nam, Q.V. Bui, M. Mathesh, M.Y.J. Tan, M. Forsyth, A study of 4-carboxyphenylboronic acid as a corrosion inhibitor for steel in carbon dioxide containing environments, *Corrosion Science*, 2013, Vol. 76, Pp. 257-266.
- [9] W. Su, B. Tang, F. Fu, S. Huang, S. Zhao, L. Bin, et al, A new insight into resource recovery of excess sewage sludge: Feasibility of extracting mixed amino acids as an environment-friendly corrosion inhibitor for industrial pickling., *Journal of Hazardous Materials*, 2014, Vol. 279, Pp. 38-45.
- [10] K.K. Alaneme, S.J. Olusegun, A.W. Alo, Corrosion inhibitory properties of elephant grass (*Pennisetum purpureum*) extract: Effect on mild steel corrosion in 1 M HCl solution, *Alexandria Engineering Journal*, 2016, Vol. 55, Pp.1069-1076.
- [11] H. Bentrach, Y. Rahali, A. Chala, Gum arabic as an eco-friendly inhibitor for API 5L X42 pipeline steel in HCl medium, *Corrosion Science*, 2014, Vol.82, Pp.426-431.
- [12] M. Mehdipour, B. Ramezanzadeh, S.Y. Arman, Electrochemical noise investigation of Aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1M H₂SO₄, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, Vol. 21, Pp. 318-327.
- [13] V.V. Torres, R.S. Amado, C.F. de Sá, T.L. Fernandez, C.A.D.S. Riehl, A.G. Torres, E. D'Elia, Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution, *Corrosion Science*, 2011, Vol. 53, Pp.2385-2392.
- [14] C. Verma, E. E. Ebenso, I. Bahadur, M. A. Quraishi, 'An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media', *Journal of Molecular Liquids*, 2018, Vol.288, Pp.577-590.
- [15] G. Salinas-Solano, J. Porcayo-Calderon, L. M. Martinez de la Escalera, J. Canto, M. Casales-Diaz, O. Sotelo-Mazon, John Henao, and L. Martinez-Gomez, Development and evaluation of a green corrosion

- inhibitor based on rice bran oil obtained from agro-industrial waste, *Industrial Crops and Products*, 2018, Vol.119, Pp.111-24.
- [16] A.A. Al-Amiery, M. H. Othman Ahmed, T. A. Abdullah, T. S. Gaaz, A. A. H. Kadhum, 'Electrochemical studies of novel corrosion inhibitor for mild steel in 1M hydrochloric acid', *Results in Physics*, 2018, Vol.9, Pp.978-81.
- [17] B.E. Ibrahimi, A. Jmiai, L. Bazzi, S. E. Issami, Amino acids and their derivatives as corrosion inhibitors for metals and alloys, *Arabian Journal of Chemistry* (2019), in press.
- [18] M.H. Othman Ahmed, A.A. Al-Amiery, Y. K. Al-Majedy, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, T. S. Gaaz, 'Synthesis and characterization of a novel organic corrosion inhibitor for mild steel in 1M hydrochloric acid', . 2018, Vol.8, Pp.728-733.
- [19] A. Fateh, M. Aliofkhazraei, and A. R. Rezvanian, Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors, *Arabian Journal of Chemistry* (2019), in press.
- [20] H.J. Habeeb, H. M. Luaibi, T. A. Abdullah, R. M. Dakhil, A. A. H. Kadhum, A. A. Al-Amiery, Case study on thermal impact of novel corrosion inhibitor on mild steel', *Case Studies in Thermal Engineering*, 2018, Vol.12, Pp.64-68.
- [21] J. Haque, C. Verma, V. Srivastava, M. A. Quraishi, E. E. Ebenso, Experimental and quantum chemical studies of functionalized tetrahydropyridines as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid',. *Results in Physics*, 2018, Vol.9, Pp.1481-1493.
- [22] M. Yadav, Debasis Behera, and Usha Sharma, 'Nontoxic corrosion inhibitors for N80 steel in hydrochloric acid, *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, Vol.9, Pp.1487-1495.
- [23] S. Cao, D. Liu, H. Ding, J. Wang, H. Lu, J. Gui, Task-specific ionic liquids as corrosion inhibitors on carbon steel in 0.5 M HCl solution: An experimental and theoretical study, *Corrosion Science*, 2019, Vol.153, Pp.301-313.
- [24] M.E. Belghiti, S. Bouazama, S. Echihi, A. Mahsoun, A. Elmelouky, A. Dafali, K. M. Emran, B. Hammouti, and M. Tabyaoui, Understanding the adsorption of newly benzyldene-aniline derivatives as a corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid. Solution: Experimental, DFT and molecular dynamic simulation Studies, *Arabian Journal of Chemistry* (2019), in press.
- [25] C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, K. Phani, G. Venkatachari, Investigation of the inhibitive effect of poly(diphenylamine) on corrosion of iron in 0.5M H₂SO₄ solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, Vol. 585, Pp. 250-255.
- [26] S.K. Shukla, M.A. Quraishi, R. Prakash, A self-doped conducting polymer "polyanthranilic acid": An efficient corrosion inhibitor for mild steel in acidic solution, *Corrosion Science*, 2008, Vol. 50, Pp. 2867-2872.
- [27] R. Yang, D. Chao, H. Liu, E.B. Berda, S. Wang, X. Jia, et al, Synthesis, electrochemical properties and inhibition performance of water-soluble self-doped oligoaniline derivative, *Electrochimica Acta*, 2013, Vol. 93, Pp. 107-113.
- [28] S. Qiu, C. Chen, W. Zheng, W. Li, H. Zhao, L. Wang, Long-term corrosion protection of mild steel by epoxy coating containing self-doped polyaniline nanofiber', *Synthetic Metals*, 2017, Vol.229, Pp.39-46.
- [29] Y. Zhang, Y. Shao, X. Liu, C. Shi, Y. Wang, G. Meng, X. Zeng, Y. Yang, A study on corrosion protection of different polyaniline coatings for mild steel, *Progress in Organic Coatings*, 2017, Vol.111, Pp.240-247.
- [30] E.B. Caldona, A. C. C. de Leon, B. B. Pajarito, R. C. Advincula, Novel anti-corrosion coatings from rubber-modified polybenzoxazine-based polyaniline composites, *Applied Surface Science*, 2017, Vol.422, Pp.162-171.
- [31] N.N. Taheri, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, G. Bahlakeh, In situ synthesis of Zn doped Polyaniline on graphene oxide for inhibition of mild steel corrosion in 3.5wt.% chloride solution, *Journal of Industrial and Engineering. Chemistry*, 2018, Vol. 63, Pp.322-39.
- [32] G. Babaladimath, B. Vishalakshi, S. T. Nandibewoor, Electrical Conducting Xanthan Gum-graft-polyaniline as corrosion inhibitor for aluminum in hydrochloric acid environment, *Materials Chemistry and Physics*, 2018, Vol.205, Pp.171-79.
- [33] K.C. Chang, G.W. Jang, C.W. Peng, C.Y. Lin, J.C. Shieh, J.M. Yeh, Comparatively electrochemical studies at different operational temperatures for the effect of nanoclay platelets on the anticorrosion efficiency of DBSA-doped polyaniline/Na⁺-MMT. clay nanocomposite coatings, *Electrochimica Acta*, 2007, Vol. 52, Pp. 5191-5200.
- [34] N. Kalaivasan, S.S. Shafi, Enhancement of corrosion protection effect in mechanochemically synthesized Polyaniline/MMT clay nanocomposites, *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, Vol. 10, Pp. 127-133.
- [35] M.G. Hosseini, M. Jafari, R. Najjar, Effect of polyaniline-montmorillonite nanocomposite powders addition on corrosion performance of epoxy coatings on Al 5000, *Surface and Coatings Technology*,

- 2011, Vol. 206, Pp. 280-286.
- [36] N. Yang, T. Yang, W. Wang, H. Chen, W. Li, Polydopamine modified polyaniline-graphene oxide composite for enhancement of corrosion resistance, *Journal of Hazardous Materials*, 2019, Vol. 377, Pp. 142-151.
- [37] E. Akbarinezhad, Application of polyaniline and polyaniline clay nanocomposite synthesized under supercritical CO₂ condition as corrosion inhibitors in hydrochloric acid solution, *Journal of Corrosion Science and Engineering (Persian language)*, 1396, No. 24, Pp. 43-58.
- [38] S. N. Guo, Y. Zhu, Y. Y. Yan, Y. L. Min, J. C. Fan, Q. J. Xu, H. Yun, (Metal-Organic Framework)-Polyaniline sandwich structure composites as novel hybrid electrode materials for high-performance supercapacitor, *Journal of Power Sources*, 2016, Vol. 316, Pp. 176-182.
- [39] M. Trchová, J. Stejskal, Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report), *Pure Applied Chemistry*, 2011, Vol. 83, Pp. 1803-1817.
- [40] C. Zhang, G. Li, H. Peng, Large-scale synthesis of self-doped polyaniline nanofibers, *Materials Letters*, 2009, Vol. 63, Pp. 592-594.
- [41] Y. Shao, H. Huang, T. Zhang, G. Meng, F. Wang, Corrosion protection of Mg-5Li alloy with epoxy coatings containing polyaniline, *Corrosion Science*, 2009, Vol. 51, Pp. 2906-2915.
- [42] ASTM G 106 - 89, Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements, West Conshohocken (PA): ASTM International, 2018.
- [43] M. P. Desimone, G. Gordillo, S. N. Simison, The effect of temperature and concentration on the corrosion inhibition mechanism of an amphiphilic amido-amine in CO₂ saturated solution, *Corrosion Science*, 2011, Vol. 53, Pp. 4033-4043.
- [44] 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, *Corrosion Science*, 2014, Vol. 85, Pp. 352-363.
- [45] G. Golestani, M. Shahidi, D. Ghazanfari, Electrochemical evaluation of antibacterial drugs as environment-friendly inhibitors for corrosion of carbon steel in HCl solution, *Applied Surface Science*, 2014, Vol. 308, Pp. 347-362.
- [46] A. S. Patel, V. A. Panchal, G. V. Mudaliar, and N. K. Shah, Impedance spectroscopic study of corrosion inhibition of Al-Pure by organic schiff base in hydrochloric acid', *Journal of Saudi Chemical Society*, 2013, Vol. 17, Pp. 53-59.
- [47] J. A. Wharton, R. J. K. Wood, B. G. Mellor, Wavelet analysis of electrochemical noise measurements during corrosion of austenitic and super duplex stainless steels in chloride media, *Corrosion Science*, 2003, Vol. 45, Pp. 97-122.
- [48] M. Sabouri, S. M. Mousavi Khoei, J. Neshati, Plasma current analysis using discrete wavelet transform during plasma electrolytic oxidation on aluminum, 2017, Vol. 792, Pp. 79-87.
- [49] E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh, Fabrication and characterization of layered double hydroxide/silane nanocomposite coatings for protection of mild steel, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, Vol. 80, Pp. 924-934.
- [50] A. M. Homborg, T. Tinga, X. Zhang, E. P. M. van Westing, P. J. Oonincx, G. M. Ferrari, J. H. W. de Wit, and J. M. C. Mol, Transient analysis through Hilbert spectra of electrochemical noise signals for the identification of localized corrosion of stainless steels, *Electrochimica Acta*, 2013, Vol. 104, Pp. 84-93.
- [51] W. K. Lu, R. L. Elsenbaumer, B. Wessling, Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline, *Synthetic Metals*, 1995, Vol. 71, Pp. 2163-2166.
- [52] A. Talo, P. Passiniemi, O. Forsén, S. Yläsaari, Polyaniline/epoxy coatings with good anti-corrosion properties, *Synthetic Metals*, 1997, Vol. 85, Pp. 1333-1334.
- [53] B. Wessling, Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline), *Synthetic Metals*, 1998, Vol. 93, Pp. 143-154.