

کاربرد پلی آنیلین و نانو کامپوزیت پلی آنیلین - کلی سنتز شده در محیط دی اکسید کربن فوق بحرانی به عنوان بازدارنده خوردگی در محیط هیدروکلریک اسید

اسمعیل اکبری نژاد

استادیار، گروه پژوهش پوشش، پژوهشگاه صنعت نفت

* نویسنده مسئول: akbarinezhade@ripi.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۳/۰۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۷/۰۵

چکیده

سنتز پلی آنیلین و نانو کامپوزیت پلی آنیلین - کلی در محیط دی اکسید کربن فوق بحرانی انجام شد. از روش های تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FTIR) به ترتیب برای بررسی مورفولوژی و تعیین ساختار شیمیایی نمونه های سنتز شده استفاده شد. پلی آنیلین و نانو کامپوزیت پلی آنیلین - کلی سنتز شده به عنوان بازدارنده خوردگی زیست سازگار به منظور کاهش نرخ خوردگی فولاد ساده کربنی در محیط هیدروکلریک اسید استفاده شد. برای این منظور، پلی آنیلین و نانو کامپوزیت پلی آنیلین - کلی به صورت جداگانه به محلول آبی نیم مولار هیدروکلریک اسید افزوده شد و خوردگی کربن استیل غوطه ور در محلول حاصل، به کمک روش های پلاریزاسیون تافل و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آزمون پلاریزاسیون تافل نشان داد که در حضور نانو کامپوزیت پلی آنیلین - کلی، سرعت خوردگی از حدود ۱۵ میلیمتر در سال به ۶ میلی متر در سال کاهش یافته است. طبق نتایج آزمون EIS نیز مقاومت پلاریزاسیون در حضور نانو کامپوزیت از ۱۱ اهم. سانتیمتر مربع به ۳۶ اهم. سانتیمتر مربع افزایش یافته است که این میزان افزایش در مقاومت پلاریزاسیون نشان دهنده کاهش نرخ خوردگی فولاد در محیط هیدروکلریک اسید به میزان بیشتر از ۶۰ درصد می باشد.

کلمات کلیدی: نانو کامپوزیت، پلی آنیلین - کلی، فولاد، هیدروکلریک اسید، بازدارنده زیست سازگار، اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون؛

Application of Polyaniline and Polyaniline Clay Nanocomposite Synthesized Under Supercritical CO₂ Condition as Corrosion Inhibitors in Hydrochloric Acid Solution

E. Akbarinezhad

Coating Research Group, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI)

* Corresponding Author: akbarinezhade@ripi.ir

Submission: 2017, 05, 29 Acceptance: 2017, 09, 27

Abstract

Polyaniline and polyaniline-clay nanocomposite were synthesized in supercritical carbon dioxide medium. Scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used to determine the morphology and chemical structure of the synthesized samples, respectively. Synthesized polyaniline and polyaniline-clay nanocomposites were used as biocompatible corrosion inhibitor to reduce the corrosion rate of carbon steel in hydrochloric acid solution. For this purpose, polyaniline and polyaniline-clay nanocomposite was individually added to a 0.5 M hydrochloric acid solution and corrosion of carbon steel immersed in the solution, was evaluated using electrochemical impedance spectroscopy technique (EIS) and Tafel polarization. Tafel polarization results confirmed the corrosion rate reduction from 15 mm/year to 6 mm/year in the presence of polyaniline-clay nanocomposite. Based on EIS Results the polarization resistance increased from 11 ohm.cm² to 36 ohm.cm² when polyaniline-clay nanocomposite was added to the acidic solution, and these results confirmed the reduction of corrosion rate at a rate higher than 60 percent.

Keywords: Nanocomposite, Polyaniline-clay, Steel, Hydrochloric acid, Biocompatible inhibitor, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Polarization;

۱ - مقدمه

امروزه علیرغم در دسترس بودن آلیاژهای فلزی مختلف که دارای مقاومت به خوردگی بسیار بالاتری از فولاد می باشند به دلیل قیمت پایین و در دسترس بودن فولاد از آن در ساخت اغلب ظروف واکنش، برج های خنک کننده و خطوط لوله استفاده می شود. جهت از بین بردن رسوب ها و محصولات خوردگی تشکیل شده روی فولاد به کار رفته در کاربردهای فوق از محلول های اسیدی و به ویژه هیدروکلریک اسید استفاده می شود [۵-۱]. خوردگی یون هیدروژن در محیط های اسیدی فاقد بازدارنده غیر قابل اجتناب است به گونه ای که یون هیدروژن و اکسیژن محلول، تحت عنوان موتورهای طبیعی خوردگی نامیده می شوند. از بین روش های مختلف حفاظت در مقابل خوردگی، استفاده از بازدارنده های خوردگی به دلیل کاربرد آسان، هزینه منطقی و کارایی مناسب یکی از موثرترین روش ها جهت جلوگیری از خوردگی به ویژه در محیط های اسیدی است [۸-۶]. مواد آلی حاوی هترو اتم های با دانسیته الکترون بالا نظیر فسفر، نیتروژن، گوگرد و اکسیژن از جمله بازدارنده های با کارایی مطلوب می باشند [۱۱-۹]. این بازدارنده ها از طریق جذب سطحی و تغییر خواص سطح سبب کاهش نرخ خوردگی می شوند [۱۲]. علیرغم کاربرد و مزایای بالای استفاده از بازدارنده های خوردگی، این مواد اغلب سمی بوده و استفاده از آنها با مشکلات زیست محیطی همراه است [۸، ۱۶-۱۲]. در سال های اخیر با وضع قوانین زیست محیطی کاربرد اغلب بازدارنده ها محدود شده و تلاش های گسترده ای در خصوص معرفی و توسعه ی بازدارنده های زیست سازگار صورت گرفته است [۱۳، ۱۴، ۱۸-۱۶]. از جمله بازدارنده های زیست سازگار گزارش شده توسط محققان مختلف می توان به مواد معدنی استخراج شده از آلوده ورا، تنباکو، حنا و پونه [۱۵]، پنی سیلین، آمپی سیلین و آموکسی سیلین [۱۹]، پلی آسپارتیک اسید، پلی اپوکسی سولفونیک اسید و سدیم گلوکونات [۲۰] اشاره نمود. استفاده از پلی آنیلین و مشتقات آن نظیر پلی دی فیلین آمین، پلی آنترانیلیک اسید و مشتقات الیگو آنیلین نیز به عنوان بازدارنده های خوردگی زیست سازگار در محیط های اسیدی در مقالات مختلف گزارش شده است [۲۳-۲۱]. آنیلین و مشتقات آن در محیط های اسیدی از طریق مکانیزم جذب سطحی و تشکیل فیلم بر روی سطح کربن استیل قادر به افزایش مقاومت به خوردگی هستند [۲۲ و ۲۴]. مطالعات نشان داده اند که خواص حفاظتی پلی آنیلین و مشتقات آن در محلول اسیدی ناشی از حضور اتم نیتروژن در ساختار و اندازه مولکولی بزرگ آنها است که سبب پوشش دهی سطح خواهد شد [۲۵ و ۲۶].

هر چند استفاده از نانو کامپوزیت پلی آنیلین - کلی که باعث ایجاد همزمان دو مکانیزم ضد خوردگی فعال و سدگری^۱ در پوشش های ضد خوردگی می شود توسط محققان مختلف گزارش شده است [۳۱-۲۷] اما تا کنون گزارش مبنی بر کاربرد این نانو کامپوزیت به عنوان بازدارنده ضد خوردگی در محیط اسیدی ارائه نشده است. در این مقاله با بهره گیری از مزایای منحصر به فرد محیط دی اکسید کربن فوق بحرانی در سنتز نانو ذرات و نانو کامپوزیت ها [۳۲]، نانو الیاف پلی آنیلین و نانو کامپوزیت پلی آنیلین - کلی ورقه ورقه^۲ سنتز گردید. ضمن شناسایی نمونه های سنتز شده از آنها به عنوان بازدارنده در محیط هیدروکلریک اسید استفاده و مورد ارزیابی قرار گرفتند. به منظور بررسی کارایی این بازدارنده ها در کاهش نرخ خوردگی فولاد ساده کربنی در محیط اسیدی نیم مولار هیدروکلریک اسید از تکنیک های الکتروشیمیایی نظیر پلاریزاسیون تافل و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده و نتایج با یکدیگر مقایسه شد.

۲ - مواد و روش تحقیق

۲-۱ - مواد

آنیلین، آمونیوم پرسولفات و هیدروکلریک اسید ساخت کمپانی Merck و نانو - کلی نوع ۳۰B Cloisite ساخت کمپانی Southern استفاده شد.

۲-۲ - روش تحقیق

۲-۲-۱ - سنتز در محیط دی اکسید کربن فوق بحرانی

پلیمریزاسیون به روش اکسیداسیون شیمیایی و با استفاده از آمونیوم پرسولفات به عنوان عامل اکسیدکننده انجام شد. نسبت مولی آنیلین به آمونیوم پرسولفات برابر ۰/۸ انتخاب شد. مقدار ۲ گرم مونومر آنیلین تقطیر شده و ۰/۲ گرم نانو - کلی به ۱۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه اضافه و به کمک جریان دی اکسید کربن تحت فشار به داخل راکتور فشار بالا شارژ شد. سپس ۱۵۰ میلی لیتر محلول حاوی ۶/۱۲۶ گرم آمونیوم پرسولفات در آب دیونیزه نیز به راکتور شارژ شد. مخلوط حاصل با تزریق دی اکسید کربن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد و فشار ۱۰۰ بار قرار گرفت تا واکنش کامل شود. بعد از سپری شدن مدت زمان واکنش، فشار داخل راکتور به صورت ناگهانی کاهش داده شد تا در اثر افت فشار ناگهانی، فرآیند جدایش صفحات نانو - کلی از یکدیگر انجام شده و امکان دستیابی به نانو کامپوزیت ورقه ورقه حاصل گردد. محصول حاصله به ۵۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه

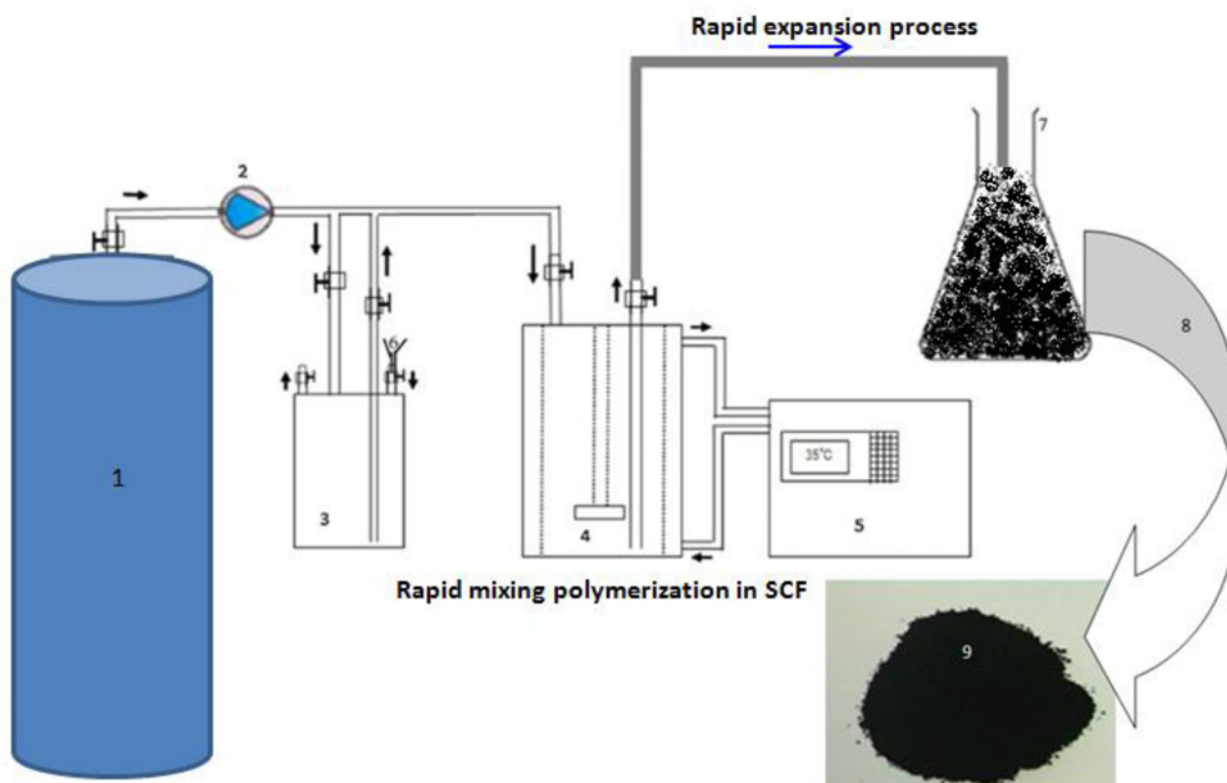
۳-۲-۲- بررسی خواص ضد خوردگی

ارزیابی خواص ضد خوردگی نانو کامپوزیت سنتز شده، در محلول نیم مولار هیدروکلریک اسید انجام شد. برای این منظور مقدار ۰/۱ درصد از پلی آنیلین و نانو کامپوزیت پلی آنیلین - کلی به طور جداگانه به محلول اسیدی اضافه شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط به وسیله همزن مغناطیس مخلوط شده و از این محلول‌ها به طور جداگانه در آزمون‌های الکتروشیمیایی استفاده شد. در بررسی‌های الکتروشیمیایی از یک سل شیشه‌ای سه الکترودی دو جداره با حجم ۳۰۰ میلی لیتر استفاده شد. در طول مدت زمان انجام آزمایش با کمک یک حمام لاد درجه حرارت سل تنظیم گردید و کلیه آزمون‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد انجام شد. نمونه فولادی به شکل استوانه‌ای با مساحت سطح معادل ۴ سانتیمتر مربع و با ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول ۱ به عنوان الکترود کار، گرافیت میله‌ای به عنوان الکترود کمکی و الکترود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترود مرجع استفاده شد. آزمون‌های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیو استات گالوانو استات اتولب مدل ۳۰۲N انجام و نتایج حاصله با استفاده از نرم افزار Nova 1.8 تفسیر شد. به منظور ارزیابی رفتار ضد خوردگی بازدارنده، ارزیابی اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی با اعمال پتانسیل ۵ میلی ولت در محدوده پتانسیل

اضافه شد و سپس فیلتر و چندین مرحله با آب دیونیزه شستشو داده شد. پودر سنتز شده به مدت ۲۴ ساعت داخل آون خلاء در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. طرح واره Set up واکنش پلیمریزاسیون در شکل ۱ نشان داده شده است. سنتز نانو الیاف پلی آنیلین نیز با شرایط مشابه و بدون حضور نانو - کلی انجام شد.

۲-۲-۲- شناسایی نمونه‌ها

جهت شناسایی ساختار شیمیایی نمونه‌ها از روش تعیین طیف مادون قرمز استفاده شد. به منظور تعیین طیف مادون قرمز، قرص‌هایی از نمونه‌ها در بستر برمید پتاسیم تهیه شد. آزمایش با استفاده از دستگاه مدل FTIR ۵۵ Equinox به روش انتقالی و در محدوده‌ی اعداد موجی 500 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} انجام گرفت. جهت بررسی تأثیر محیط دی اکسید کربن فوق بحرانی بر موفولوژی محصول، توزیع اندازه ذرات و نحوه پراکنش نانو ذرات در بستر نانو کامپوزیت، از روش تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد.



شکل ۱ - طرح واره سنتز نانو کامپوزیت پلی آنیلین - کلی در محیط دی اکسید کربن فوق بحرانی (سیلندر دی اکسید کربن (۱)، پمپ (۲)، راکتور شارژ مونومر و آغازگر واکنش (۳)، راکتور اصلی (۴)، حمام آب گرم (۵)، ظرف جمع‌آوری محصول (۷)، مرحله شستشو، خالص سازی و خشک کردن محصول (۸)، محصول نهایی (۹))

فوق بحرانی در بزرگنمایی ۱۰ هزار و ۵۰ هزار برابر نشان داده شده است. چنانکه در شکل ۲- الف و ۲- ج مشاهده می شود پلی آنیلین سنتز شده در محیط دی اکسید کربن فوق بحرانی دارای ساختار لیفی بوده و قطر لیف ها در محدوده ۵۰ تا ۸۰ نانومتر می باشد. در مورد نانو کامپوزیت نیز چنانکه در شکل های ۲- ب و ۲- د مشاهده می شود صفحات نانو - کلی از یکدیگر جدا شده اند و پلیمر در لابلای صفحات و روی آنها تشکیل شده است. نکته دیگر اینکه در حضور ذرات نانو - کلی، پلی آنیلین شکل لیفی خود را از دست داده و به صورت ذرات با اندازه حدوده ۸۰ تا ۱۲۵ نانومتر در بین صفحات و روی آنها تشکیل شده است.

مدار باز و در محدوده فرکانس بین ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰ میلی هرتز و در فواصل زمانی مختلف ۱۵ و ۳۰ و ۱۲۰ دقیقه انجام گرفت. بعد از گذشت ۲ ساعت از غوطه وری نمونه ها، آزمون پلاریزاسیون تاغل در محدوده روبش ± 250 میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز و با سرعت اسکن 1 mV.S^{-1} انجام شد.

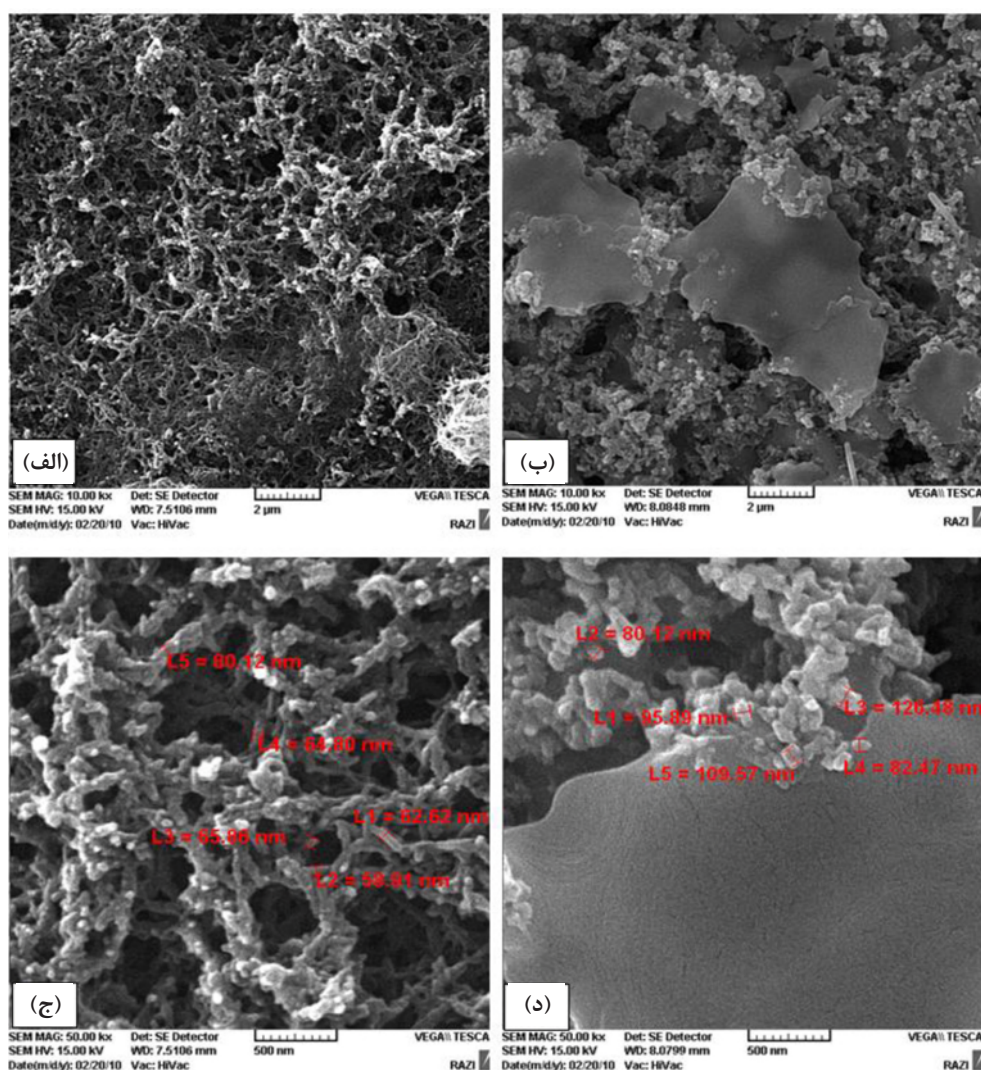
۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی نمونه های سنتز شده

در شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پلی آنیلین و نانو کامپوزیت پلی آنیلین - کلی سنتز شده در محیط دی اکسید کربن

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد کربنی استفاده شده

Elements	Fe	C	S	Cr	P	Mn	Mo	Co	Cu	Nb	Si
Wt. %	۹۹/۲	۰/۱۸	۰/۰۰۷۹	۰/۰۰۵۱	۰/۰۲۷۹	۰/۳۶۶	۰/۰۱۴۶	۰/۰۳۰۷	۰/۰۲۱۰	<۰/۰۱۰	<۰/۰۵۰

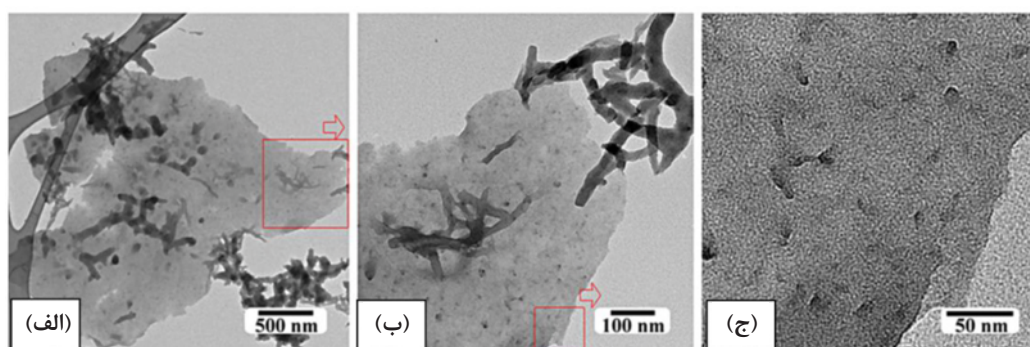


شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه های پلی آنیلین (الف و ج) و پلی آنیلین - کلی (ب و د) سنتز شده در محیط دی اکسید کربن فوق بحرانی

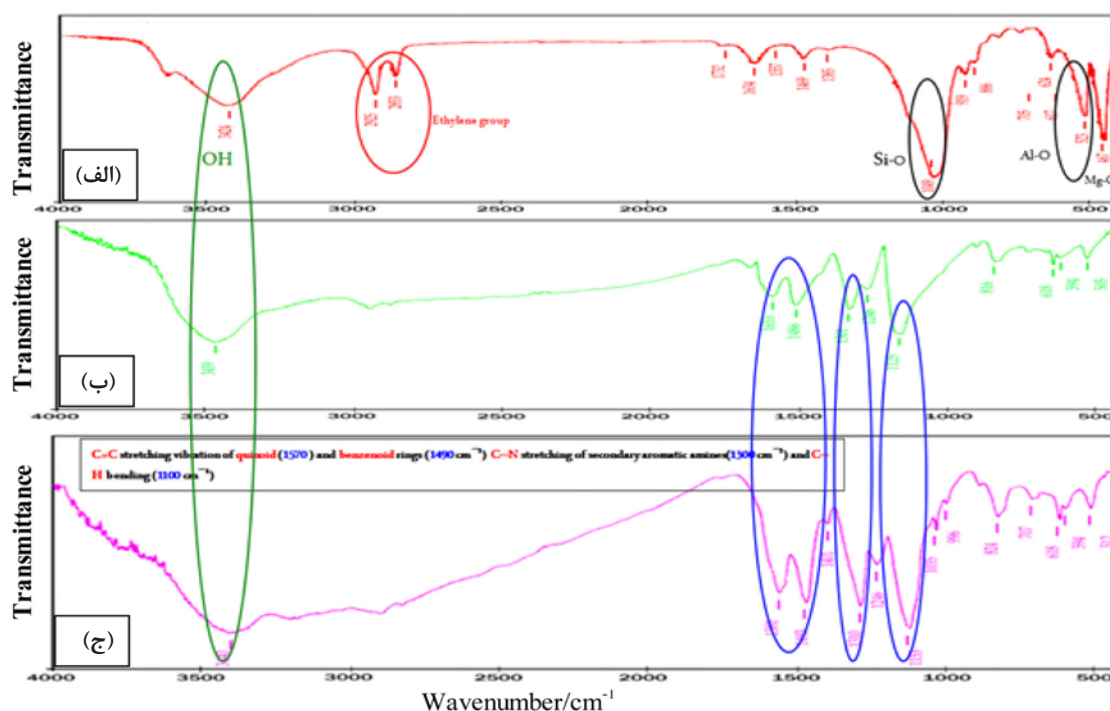
همخوان است [۳۳]. در مورد نمونه ی پلی آنیلین و نانو کامپوزیت نیز پیک های شاخص مربوط به باندهای دوگانه کربن - کربن بنزنوئیدی و کینونوئیدی به ترتیب در حدود 1480 cm^{-1} و 1570 cm^{-1} گروه C-N آروماتیک در 1300 cm^{-1} و گروه C-H در 1124 cm^{-1} و 618 cm^{-1} که در مراجع برای پلی آنیلین گزارش شده اند مشاهده می شوند [۳۴]. چنانکه در این شکل مشاهده می شود پیک های جذبی موجود در محدوده ی 1480 و 1570 دارای شدت تقریباً برابر می باشند که نشان دهنده حالت امرالدین پلی آنیلین می باشد [۳۵]. پهن شدن جزئی پیک های مربوط به گروه OH موجود در نمونه ۳۰B Cloisite و پلی آنیلین (پیک پهن موجود در محدوده 3440 cm^{-1}) در نمونه نانو کامپوزیت می تواند به علت ایجاد باندهای هیدروژنی بین نانو - کلی و پلی آنیلین باشد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به نمونه نانو کامپوزیت نیز به وضوح، تشکیل نانو کامپوزیت ورقه ورقه شده را نشان می دهند (شکل ۳). چنانکه در این تصاویر مشاهده می شود، ذرات نانو - کلی و پلی آنیلین به یکدیگر متصل بوده و طول الیاف پلی آنیلین در حضور صفحات نانو - کلی کاهش یافته اما هیچگونه کلوخه و آگلومره ای در تصاویر مشاهده نمی شود.

در شکل ۴ طیف های FTIR نمونه نانو - کلی، پلی آنیلین و نانو کامپوزیت سنتز شده در شرایط فوق بحرانی نشان داده شده است. با توجه به موارد گزارش شده در مراجع، پیک های جذبی شاخص مربوط به نمونه نانو - کلی ۳۰B Cloisite به ترتیب در 3426 cm^{-1} (مربوط به گروه های OH)، 2925 و 2853 cm^{-1} (مربوط به گروه های اتیلن) و 1049 cm^{-1} (مربوط به گروه های Si-O) مشاهده می شود که با آنچه در شکل ۴ مشاهده می شود کاملاً



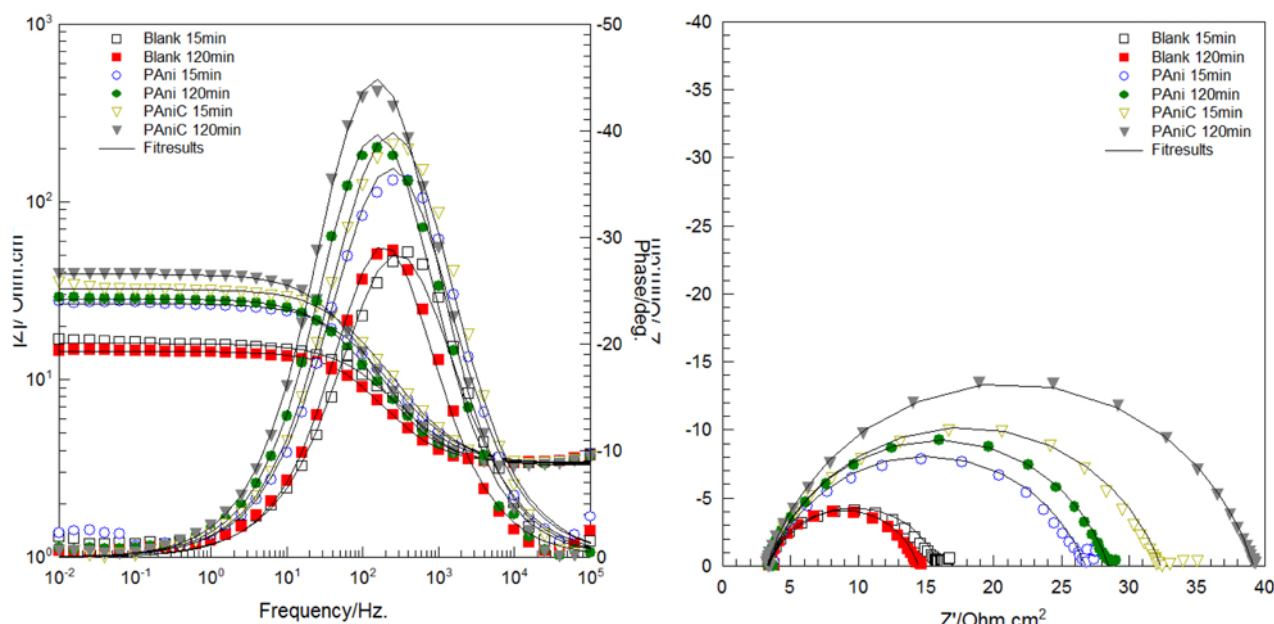
شکل ۳ - تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری نانو کامپوزیت پلی آنیلین - کلی سنتز شده در محیط دی اکسید کربن فوق بحرانی



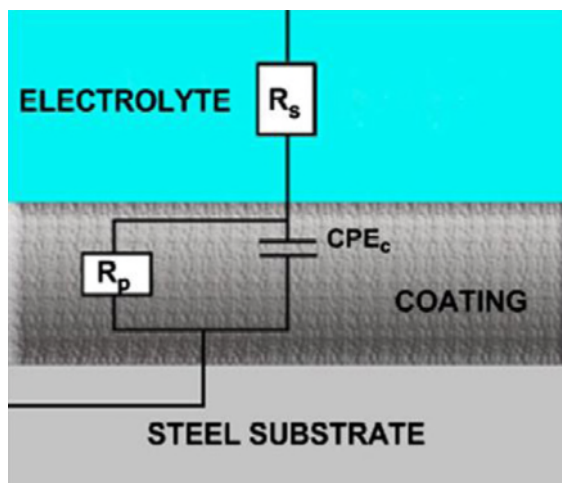
شکل ۴ - نمودارهای طیف FTIR نمونه نانو - کلی (الف) ۳۰B، پلی آنیلین (ب) و نانو کامپوزیت پلی آنیلین - کلی (ج) سنتز شده

۲-۳- ارزیابی خواص ضد خوردگی

با توجه به اینکه صفحات نانو - کلی به طور کامل در بستر پلی آنیلین پخش شده‌اند و نانو کامپوزیت ورقه ورقه شده حاصل شده است پیش‌بینی اولیه این بود که نانو کامپوزیت سنتز شده به دلیل دارا بودن همزمان خواص ضد خوردگی فعال و سدگری، خواص ضد خوردگی مناسبی داشته باشد. بررسی خاصیت ضد خوردگی، در محلول نیم مولار هیدروکلریک اسید و بر روی آلایژ کربن استیل انجام شد. در شکل ۵ به عنوان نمونه، منحنی‌های باد^۱ و نایکوئیست^۲ فولاد ساده‌ی کربنی غوطه‌ور در محیط هیدروکلریک اسید ۰/۵



شکل ۵ - نتایج منحنی‌های باد (چپ) و نایکوئیست (راست) نمونه کربن استیل غوطه‌ور در محلول اسیدی فاقد بازدارنده و محلول اسیدی حاوی پلی آنیلین و پلی آنیلین - کلی بعد از ۱۵ دقیقه و دو ساعت غوطه‌وری (نمودار داده‌های فیت شده با خط نشان داده شده است)



شکل ۶ ت مدار معادل استفاده شده برای آنالیز داده‌های EIS [۳۶]

1 - Bode

2 - Nyquist

در رابطه فوق R_p و R_p^{inh} به ترتیب عبارت از مقاومت پلاریزاسیون در غیاب و در حضور بازدارنده می باشند. با توجه به این تعاریف، مقادیر مربوط به مقاومت پلاریزاسیون، ظرفیت و n مربوط به نمونه کربن استیل تحت شرایط و زمان های مختلف پس از غوطه وری در جدول ۲ ارائه شده است. چنانکه در جدول ۲ مشاهده می شود حضور نانو کامپوزیت پلی آنیلین - کلی تقریباً باعث ۳ برابر شدن مقاومت پلاریزاسیون شده 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 نانو کامپوزیت پلی آنیلین - کلی باعث افزایش مقاومت پلاریزاسیون با گذشت زمان شده است. به عبارت دیگر می توان گفت در حضور بازدارنده، محصولات خوردگی پایدار بوده و سبب پوشاندن سطح و کاهش سرعت خوردگی می شوند اما در غیاب بازدارنده، محصولات خوردگی ناپایدار بوده و با حل شدن لایه اکسیدی و در معرض قرار گرفتن دوباره سطح فولاد، خوردگی تشدید می شود. چنانکه در جدول ۲ مشاهده می شود، افزایش پلی آنیلین به محلول اسیدی باعث کاهش نرخ خوردگی به میزان حدود ۵۰ درصد شده است این در حالی است که در حضور نانو کامپوزیت پلی آنیلین - کلی، نرخ خوردگی در حدود ۶۵ درصد کاهش یافته است. عملکرد بهتر نانو کامپوزیت را می توان به حضور صفحات نانو - کلی نسبت داد که باعث بهبود خواص سدگری فیلم حاصل می شوند.

در این مدار R_s مقاومت محلول، R_p مقاومت پلاریزاسیون و CPE^۱ عنصر فاز ثابت می باشد. استفاده از عنصر فاز ثابت به این دلیل است که حلقه خازنی موجود حالت ایده آل ندارد. مقدار امپدانس عنصر فاز ثابت مطابق رابطه ۱ قابل محاسبه است [۳۷].

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

در رابطه فوق Y_0 ثابت CPE بر حسب $(F.cm^{-2}.S^{n-1})$ ، $j = \sqrt{-1}$ و فرکانس زاویه ای و n عددی است بین صفر و یک تحت عنوان نمای CPE.

برای محاسبه C_{dl} با استفاده از پارامترهای عنصر فاز ثابت از رابطه ۲ استفاده می شود [۱۹].

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

که در این رابطه Y_0 و n مقادیر مربوط به عنصر فاز ثابت است و f_{max} فرکانس در حداکثر امپدانس موهومی می باشد. درصد بازدارندگی^۲ نیز مطابق رابطه ۳ تعیین شده است [۱۲].

$$IE_{EIS}(\%) = \left(1 - \frac{R_p^0}{R_p^{inh}}\right) * 100 \quad (3)$$

جدول ۲ - مقادیر داده های امپدانس حاصل از تفسیر منحنی های EIS

درصد حفاظت کنندگی $IE_{EIS}(\%)$	C_{dl} ($F.cm^{-2}$)	CPE		مقاومت پلاریزاسیون ($\Omega.cm^2$)	زمان غوطه وری (دقیقه)	محلول غوطه وری
		Y ($S.sec^n.cm^{-2}$)	n			
-	$1/21 \times 10^{-4}$	۰/۰۰۰۵۵	۰/۷۶۴۵	۱۲/۵۹	۱۵	هیدروکلریک اسید نیم مولار
-	$1/65 \times 10^{-4}$	۰/۰۰۰۵۳	۰/۷۸۸۴	۱۲/۸۸	۳۰	
-	$1/89 \times 10^{-4}$	۰/۰۰۰۵۴	۰/۸۲۴۱	۱۰/۹۸	۱۲۰	
۴۶/۳	$1/10 \times 10^{-4}$	۰/۰۰۰۴۴	۰/۷۶۸۱	۲۳/۴۴	۱۵	هیدروکلریک اسید نیم مولار حاوی پلی آنیلین
۵۲/۲	$1/26 \times 10^{-4}$	۰/۰۰۰۴	۰/۷۹۰۵	۲۶/۳۵	۳۰	
۴۹/۸	$1/53 \times 10^{-4}$	۰/۰۰۰۴۴	۰/۸۰۸۶	۲۵/۱	۱۲۰	
۵۶/۶	$9/41 \times 10^{-5}$	۰/۰۰۰۳۵	۰/۷۸۰۴	۲۹/۰۱	۱۵	هیدروکلریک اسید نیم مولار حاوی پلی آنیلین - کلی
۶۱/۵	$1/15 \times 10^{-4}$	۰/۰۰۰۳۵	۰/۷۹۸۶	۳۲/۷۱	۳۰	
۶۴/۹	$1/27 \times 10^{-4}$	۰/۰۰۰۳۵	۰/۸۱۷۲	۳۵/۸۷	۱۲۰	

1 - Constant Phase Element (CPE)

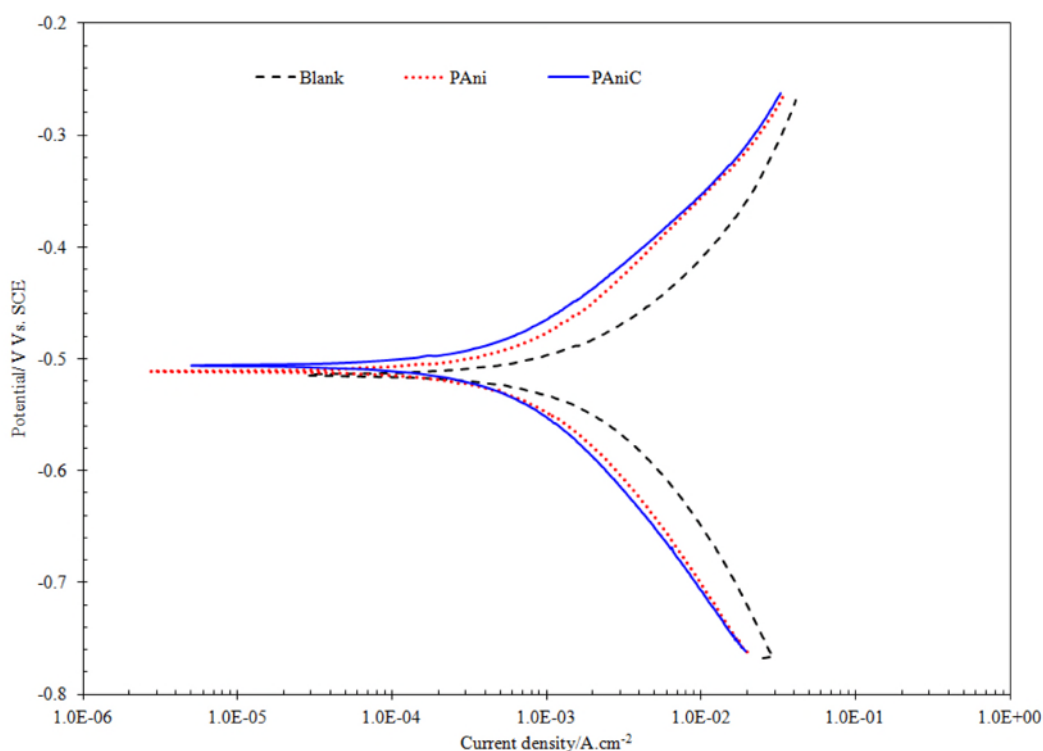
2 - Inhibition Efficiency (IE)

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

چنانکه در جدول ۳ مشاهده می شود حضور بازدارنده های پلی آنیلین و پلی آنیلین - کلی باعث افزایش در شیب منحنی کاتدی و در نتیجه کاهش سرعت خوردگی شده است و میزان پتانسیل خوردگی نیز به میزان جزئی به سمت مقادیر مثبت انتقال یافته است. بعلاوه درصد حفاظت کنندگی نیز در حضور بازدارنده های پلی آنیلین و پلی آنیلین - کلی به ترتیب حدود ۴۵ و ۶۲ درصد محاسبه شده است که با درصد حفاظت کنندگی حاصل از روش EIS نیز همخوانی دارد.

در شکل ۷ نمودارهای پلاریزاسیون تافل نمونه فولادی غوطه ور در محیط اسیدی فاقد بازدارنده و حاوی بازدارنده نشان داده شده است. پارامترهای استخراج شده از این نمودارها شامل دانسیته جریان خوردگی (i_{corr})، پتانسیل خوردگی (E_{corr})، شیب خطوط تافل آندی (β_a) و کاتدی (β_c) نیز در جدول ۳ ارائه شده است. با توجه به مقادیر دانسیته جریان خوردگی محاسبه شده و مطابق رابطه ۴ می توان راندمان بازدارندگی ($IE(\%)$) را تعیین نمود (جدول ۴).

$$IE_{DC}(\%) = \left(1 - \frac{i_{inh}}{i_0}\right) * 100 \quad (4)$$



شکل ۷ - نمودارهای پلاریزاسیون تافلی نمونه کربن استیل غوطه ور در محلول اسیدی فاقد بازدارنده (Blank) و محلول اسیدی حاوی بازدارنده های پلی آنیلین (PANi) و پلی آنیلین - کلی (PANiC)

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

محلول غوطه وری	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	E_{corr} (mV vs. SCE)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	سرعت خوردگی (mm/y)	درصد حفاظت کنندگی $IE_{DC}(\%)$
هیدروکلریک اسید نیم مولار	۱۱۳/۹۵	۱۴۰/۱۸	-۵۱۷	۱۳۱۶	۱۵/۲۹	-
هیدروکلریک اسید نیم مولار حاوی پلی آنیلین	۱۱۳/۰۹	۱۵۰/۷۸	-۵۱۱	۷۲۹	۸/۴۷	۴۴/۶
هیدروکلریک اسید نیم مولار حاوی پلی آنیلین - کلی	۱۱۳/۸۱	۱۵۲/۱۶	-۵۰۷	۵۰۰	۶/۳۴	۶۲/۰

در شکل ۸ تغییرات پتانسیل مدار باز کربن استیل در شرایط غوطه‌وری مختلف ارائه شده است. نکته قابل توجه در این شکل این است که اگرچه در زمان‌های اولیه‌ی غوطه‌وری، مقادیر پتانسیل مدار باز نمونه‌های حاوی بازدارنده کمتر از نمونه فاقد بازدارنده (نمونه مرجع) است اما شیب تغییرات پتانسیل در مورد این نمونه‌ها بیشتر از نمونه‌ی مرجع بوده و در کمتر از یک ساعت پس از غوطه‌وری، مقادیر پتانسیل مدار باز نمونه‌های حاوی بازدارنده از نمونه مرجع بیشتر شده است. نکته دیگر اینکه در مورد محلول اسیدی فاقد بازدارنده، بعد از گذشت ۲۰ دقیقه، مقدار پتانسیل مدار باز کاهش یافته و به سمت مقادیر منفی‌تر و در نتیجه سرعت خوردگی بیشتر حرکت می‌کند اما افزایش بازدارنده باعث ایجاد روند صعودی در مقادیر پتانسیل و در نتیجه کاهش نرخ خوردگی شده است. شیب تغییرات در مورد نمونه حاوی نانو کامپوزیت به دلیل حضور نانو ذرات نانو - کلی و ایجاد خاصیت سدگری آن از نمونه حاوی پلی آنیلین بیشتر است.

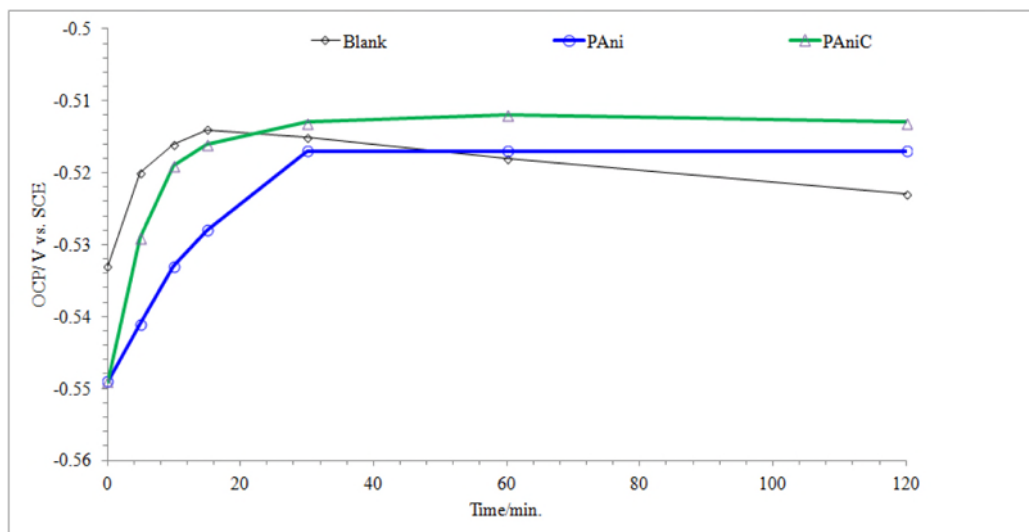
شیفت پتانسیل به سمت مقادیر مثبت در حضور پلی آنیلین به این دلیل است که پلی آنیلین باعث تسهیل فرآیند اکسیداسیون یون‌های آهن و تبدیل آنها به فیلم اکسید آهن پسیو و پایدار می‌شود که در منافذ رسوب می‌کند [۳۶]. در شکل ۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به سطح ورقه‌های کربن استیل بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول نیم مولار هیدروکلریک اسید در حضور و در غیاب بازدارنده نشان داده شده است. در مورد نمونه غوطه‌ور در محلول اسیدی، محصولات خوردگی به وضوح بر روی سطح مشاهده می‌شوند. ولی در مورد نمونه غوطه‌ور شده در محلول حاوی پلی آنیلین و نانو کامپوزیت پلی آنیلین - کلی، فیلم یکنواختی بر روی سطح تشکیل شده است.

با توجه به حضور عناصر آلومینیوم و منیزیم در ساختار نانو - کلی برای اثبات حضور نانو - کلی بر روی فیلم، در اولین قدم اقدام به تهیه تصویر نقشه عنصر آلومینیوم و منیزیم از سطح نمونه‌ها گردید که در هیچ یک از نمونه‌ها بر روی سطح، این عناصر موجود نبود. لذا برای شناسایی ساختار این محصولات و فیلم تشکیل شده، نقشه عنصر کربن مربوط به نمونه‌ها تهیه گردید (شکل ۱۰). در شکل‌های ۱۰ - ب و ۱۰ - ج حضور عنصر کربن در فیلم موجود بر روی نمونه‌های غوطه‌ور در

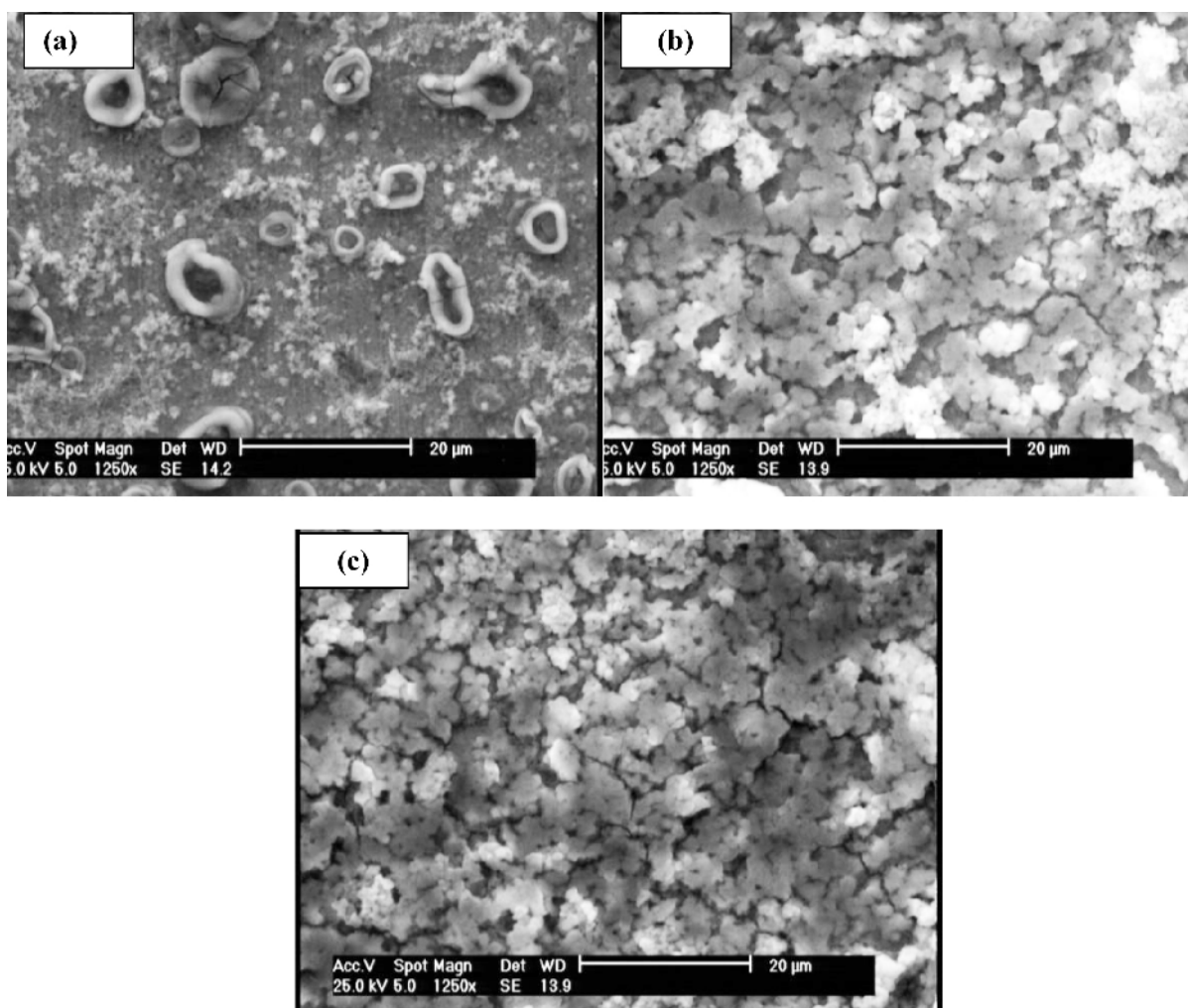
محلول اسیدی حاوی پلی آنیلین و پلی آنیلین - کلی تاییدی بر رسوب پلی آنیلین بر روی سطح و تشکیل فیلم محافظ می‌باشد در حالیکه در مورد نمونه غوطه‌ور در محلول اسیدی، عنصر کربن مشاهده نشد (شکل ۱۰ - الف).

فیلم تشکیل شده بر روی سطح نمونه در حضور پلی آنیلین نانو - کلی (شکل ۹ - ج) در مقایسه با فیلم تشکیل شده در حضور پلی آنیلین (شکل ۹ - ب) متراکم‌تر به نظر می‌رسد که این موضوع در شکل‌های ۱۰ - ب و ۱۰ - ج نیز با نقشه حضور عنصر کربن روی سطح فیلم به وضوح مشاهده می‌شود. با توجه به اینکه در سطح فیلم تشکیل شده بر روی نمونه غوطه‌ور در محلول اسیدی حاوی نانو کامپوزیت پلی آنیلین - کلی اثری از عناصر آلومینیوم و منیزیم دیده نشد می‌توان نتیجه گرفت که ذرات نانو - کلی در سطح فیلم وجود ندارند. بنابراین ایده‌ی حضور ذرات نانو - کلی در داخل فیلم مطرح شد. برای اثبات حضور ذرات نانو - کلی در داخل فیلم، خراش میکرونی بر روی فیلم ایجاد شد و نقشه عناصر آلومینیوم و منیزیم در ناحیه خراش تهیه گردید (شکل ۱۱).

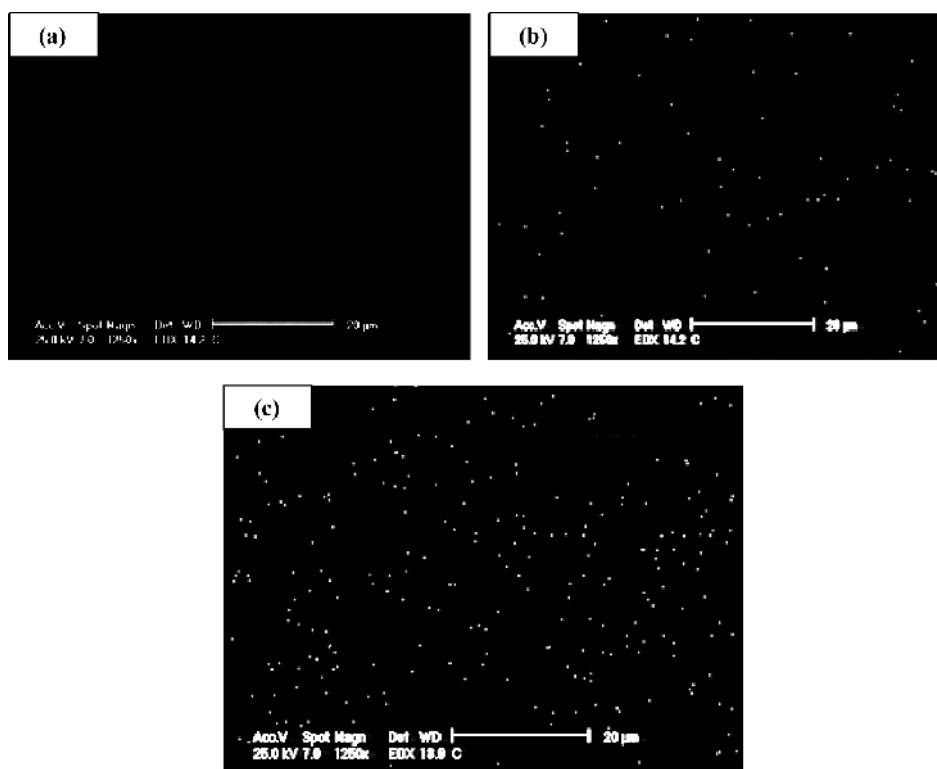
حضور عناصر منیزیم و آلومینیوم در ناحیه خراش در شکل ۱۱ نشان دهنده حضور نانو - کلی در بستر فیلم رسوب کرده بر روی سطح می‌باشد. کشیده شدن صفحات نانو - کلی به داخل فیلم پلیمری رسوب کرده روی سطح می‌تواند به دلیل ورقه ورقه بودن نانو کامپوزیت و وجود اتصال بین ورقه‌های نانو - کلی و پلی آنیلین باشد. الیاف پلی آنیلین جذب شده بر روی سطح، با خود ورقه‌های نانو - کلی را نیز به همراه دارند. با گذشت زمان و افزایش ضخامت لایه پلی آنیلین، ورقه‌های نانو - کلی به دلیل خاصیت آب‌گریزی به سمت داخل فیلم جهت‌گیری نموده و الیاف پلی آنیلین به دلیل آب دوست بودن و امکان تشکیل باند هیدروژنی با آب لایه خارجی فیلم را تشکیل خواهند داد. حضور لایه‌ی اکسید آهن سه ظرفیتی ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) بین فیلم پلی آنیلین و سطح فولاد در مطالعات مختلف با روش طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) اثبات شده است [۳۸-۴۰]. با توجه به تصاویر میکروسکوپی نشان داده شده در شکل‌های ۹ تا ۱۱ و آنچه در مراجع در خصوص مکانیزم عملکرد ضد خوردگی پلی آنیلین ذکر شده است می‌توان مراحل تشکیل فیلم پلیمری و در ادامه آن تشکیل لایه اکسیدی پایدار را به صورت شکل ۱۲ ترسیم نمود.



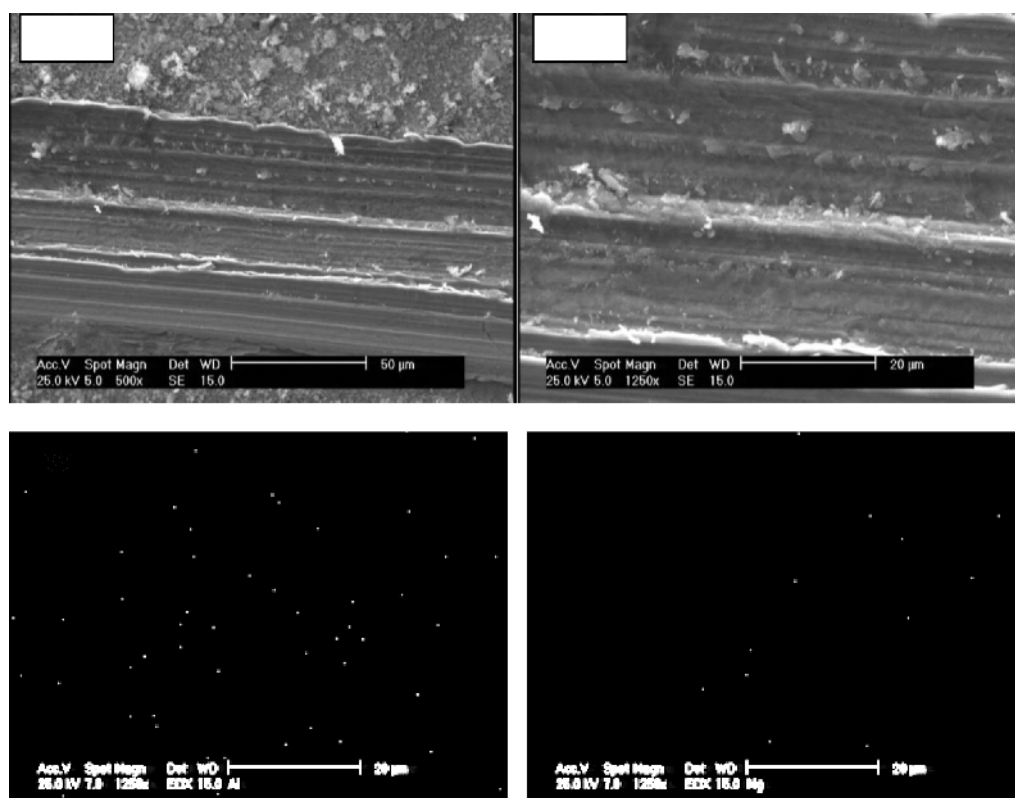
شکل ۸ - تغییرات پتانسیل مدار باز نمونه کربن استیل غوطه‌ور در محلول اسیدی فاقد بازدارنده (Blank) و محلول اسیدی حاوی پلی آنیلین (PANi) و پلی آنیلین-کلی (PANiC)



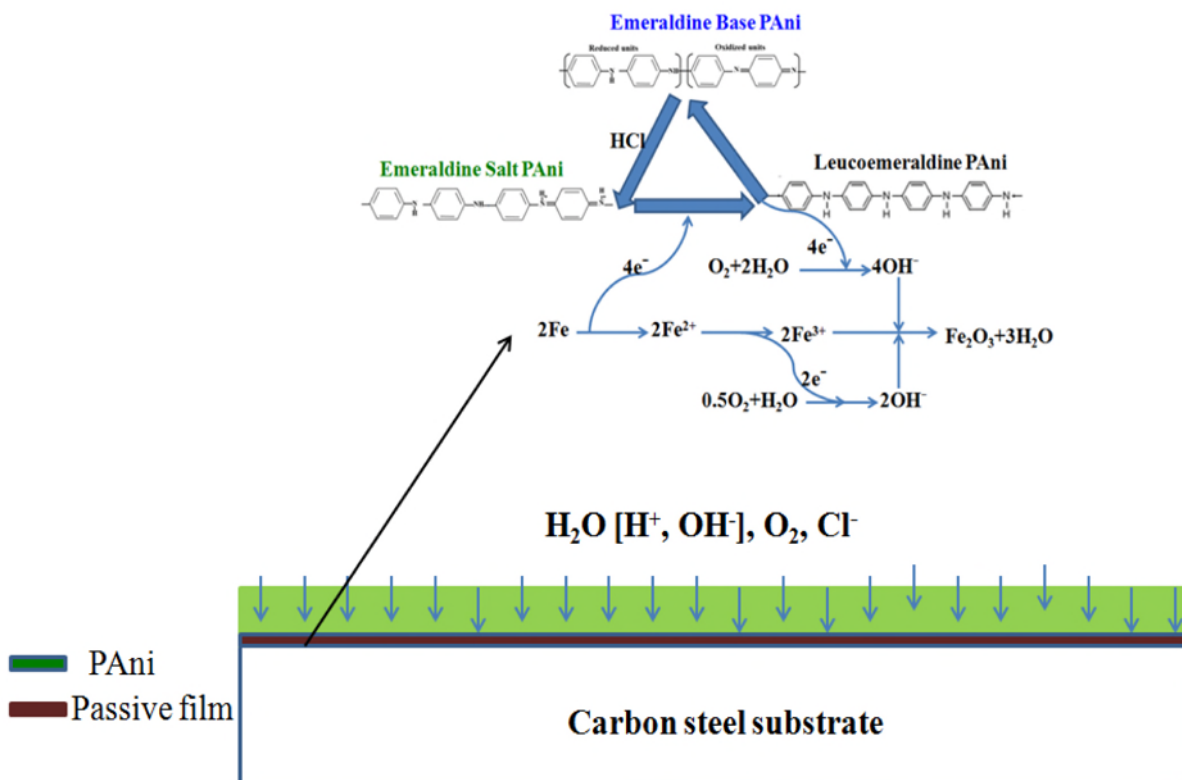
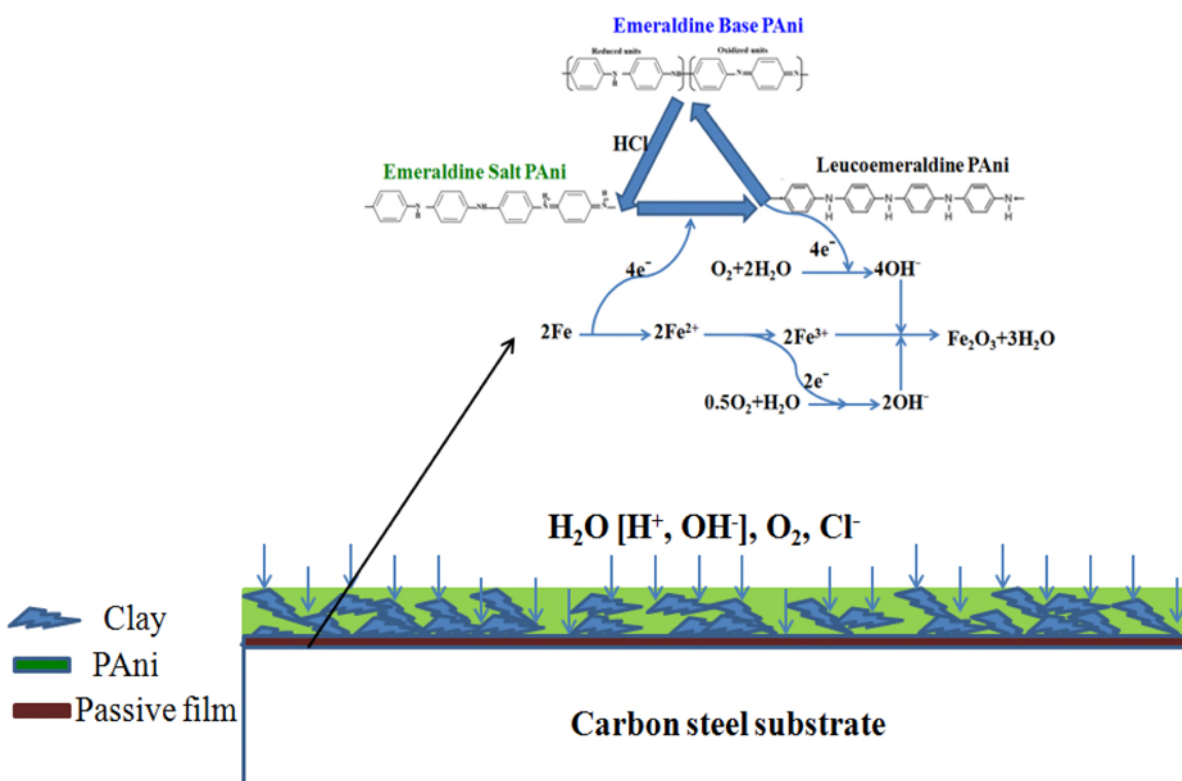
شکل ۹ - تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گرفته شده از سطح نمونه کربن استیل بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول نیم مولار هیدروکلریک اسید (الف) و محلول نیم مولار هیدروکلریک اسید حاوی پلی آنیلین (ب) و نانوکامپوزیت پلی آنیلین - کلی (ج)



شکل ۱۰ - تصویر نقشه عنصر کربن گرفته شده از سطح نمونه کربن استیل بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول نیم مولار هیدروکلریک اسید (الف) و محلول نیم مولار هیدروکلریک اسید حاوی پلی آنیلین (ب) و نانوکامپوزیت پلی آنیلین - کلی (ج)



شکل ۱۱ - تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گرفته شده از خراش میکرونی ایجاد شده بر روی سطح نمونه کربن استیل بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول نیم مولار هیدروکلریک اسید حاوی نانوکامپوزیت پلی آنیلین - کلی (الف و ب) و نقشه عناصر منیزیم و آلومینیوم گرفته شده در ناحیه خراش (ج و د)



شکل ۱۲ - مکانیزم عملکرد ضد خوردگی پلی آنیلین و پلی آنیلین - کلی در محیط اسیدی

بوده و با رسوب بر روی سطح زیرآیند باعث کاهش نرخ خوردگی خواهند شد و این فرآیند دائم در حال تکرار می باشد. با تشکیل لایه ی Fe_3O_4 بر روی سطح، پتانسیل مدار باز نیز به سمت مقادیر مثبت شیف ت می کند. 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 زیرآیند، نفوذ کرده و به سطح می رسند اما حضور نانو - کلی در داخل فیلم تشکیل شده بر روی سطح کربن استیل، فرآیند نفوذ یون های خورنده به داخل فیلم و رسیدن آنها به سطح زیرآیند را به تاخیر می اندازد و به همین دلیل است که مقدار پتانسیل مدار باز در مورد پلی آنیلین نانو - کلی از نمونه پلی آنیلین مثبت تر است و در نهایت نیز به دلیل حضور نانو - کلی و ایجاد خاصیت سدگری، نرخ خوردگی کربن استیل در محیط اسیدی کمتر خواهد شد.

مکانیزم عملکرد فوق، اولین بار برای توجیه عملکرد ضد خوردگی پلی آنیلین توسط وسلینگ^۱ ارائه شد [۴۱]. طبق این تئوری پلی آنیلین در شرایط اسیدی از فرم امرالدین پایه به فرم امرالدین نمکی تبدیل می شود. حضور پلی آنیلین باعث تسهیل واکنش اکسیداسیون آهن و تبدیل آن به کاتیون Fe^{2+} شده و خود به فرم احیا شده ی لوکوامرالدین تبدیل می شود (کاهش پتانسیل مدار باز در حضور پلی آنیلین که در شکل ۸ نشان داده شده است نیز به همین دلیل است). سپس در ادامه ی فرآیند اکسیداسیون، کاتیون های Fe^{2+} تبدیل به کاتیون Fe^{3+} شده و در کنار این واکنش، احیای اکسیژن و تشکیل آنیون های هیدروکسیل اتفاق می افتد. حضور اکسیژن همچنین سبب اکسیداسیون مجدد فرم لوکوی پلی آنیلین و تبدیل آن به فرم امرالدین می شود. کاتیون های Fe^{3+} در حضور آنیون هیدروکسیل تشکیل محصول خوردگی Fe_3O_4 می دهند که پایدار

نتیجه گیری

سنتر نانو الیاف پلی آنیلین و نانو کامپوزیت ورقه ورقه شده پلی آنیلین - کلی در محیط دی اکسید کربن فوق بحرانی با موفقیت انجام شد. کاربرد پلی آنیلین و نانو کامپوزیت پلی آنیلین - کلی به عنوان بازدارنده زیست سازگار در محیط اسیدی اثبات شد. نتایج حاصل از ارزیابی های الکتروشیمیایی حاکی از آن است که در حضور نانو الیاف پلی آنیلین و نانو کامپوزیت پلی آنیلین - کلی، نرخ خوردگی فولاد در محیط هیدروکلریک اسید نیم مولار به ترتیب به میزان ۴۴ و ۶۲ درصد کاهش یافته است. نتایج حاصل از تکنیک های امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون تافل یکدیگر را تایید کردند. بررسی روند تغییرات پتانسیل مدار باز نیز نشان داد در حضور این بازدارنده ها، پتانسیل دارای روند صعودی بوده و با گذشت زمان به سمت پتانسیل های مثبت تر و در نتیجه کاهش نرخ خوردگی حرکت می کند.

مراجع

- [1] N.O. Obi-Egbedi, I.B. Obot, Inhibitive properties, thermodynamic and quantum chemical studies of alloxazine on mild steel corrosion in H_2SO_4 , Corrosion Science, 2011, Vol. 53, Pp. 263-75.
- [2] 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.
- [3] B.J. Goode, R.D. Jones, J.N.H. Howells, Ultrasonic pickling of steel strip, Ultrasonics, 1998, Vol. 36, Pp. 79-88.
- [4] Y. He, T. Jia, X. Liu, G. Cao, Z. Liu, J. Li, Hot-dip Galvanizing of Carbon Steel after Cold Rolling with Oxide Scale and Hydrogen Descaling, Journal of Iron and Steel Research, International, 2014, Vol. 21, Pp. 222-226.
- [5] V.M. Silva, L.F.G. Williams, Pitting of plain carbon steels in acidic solution, Surface Technology, 1977, Vol. 6, Pp. 131-137.
- [6] 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.
- [7] 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.

- [8] 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.
- [9] A. Asan, S. Soylu, T. Kiyak, F. Yıldırım, S.G. Öztaş, N. Ancın, et al, Investigation on some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel, *Corrosion Science*, 2006, Vol. 48, Pp. 3933-3944.
- [10] M. Mahdavian, S. Ashhari, Corrosion inhibition performance of 2-mercaptobenzimidazole and 2-mercaptobenzoxazole compounds for protection of mild steel in hydrochloric acid solution, *Electrochimica Acta*, 2010, Vol. 55, Pp. 1720-1724.
- [11] B. Wang, M. Du, J. Zhang, C.J. Gao, Electrochemical and surface analysis studies on corrosion inhibition of Q235 steel by imidazoline derivative against CO₂ corrosion, *Corrosion Science*, 2011, Vol. 53, Pp. 353-361.
- [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] H. Bentrah, 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.
- [14] 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.
- [15] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review, *Materials Letters*, 2008, Vol. 62, Pp. 113-116.
- [16] V.V. Torres, R.S. Amado, C.F. Desa, T.L. Fernandez, C. Riehl, A.G. Torres, et al, Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution, *Corrosion Science*, 2011, Vol. 53, Pp. 2385-2392.
- [17] N. Asadi, R. Naderi, M. Saremi, Determination of optimum concentration of cloisite in an eco-friendly silane sol-gel film to improve corrosion resistance of mild steel, *Applied Clay Science*, 2014, Vol. 95, Pp. 243-2451.
- [18] K.K. Alaneme, S.J. Olusegun, O.T. Adelowo, Corrosion inhibition and adsorption mechanism studies of *Hunteria umbellata* seed husk extracts on mild steel immersed in acidic solutions, *Alexandria Engineering Journal*, 2016, Vol. 55, Pp. 673-681.
- [19] 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.
- [20] B. Zhang, C. He, C. Wang, P. Sun, F. Li, Y. Lin, Synergistic corrosion inhibition of environment-friendly inhibitors on the corrosion of carbon steel in soft water, *Corrosion Science*, 2015, Vol. 94, Pp. 6-20.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.

- [24] S. Sathiyarayanan, S.K. Dhawan, D.C. Trivedi, K. Balakrishnan, Soluble Conducting Poly Ethoxy Aniline as an Inhibitor for Iron in Hcl, Corrosion Science, 1992, Vol. 33, Pp. 1831-1841.
- [25] T. Grchev, M. Cvetkovska, J.W. Schultze, The Electrochemical Testing of Polyacrylic Acid and Its Derivatives as Inhibitors of Corrosion, Corrosion Science, 1991, Vol.32, Pp.103-112.
- [26] M. A. Quraishi, S.K. Shukla, Poly(Aniline-Formaldehyde): A New and Effective Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid, Materials Chemistry and Physics, 2009, Vol. 113, Pp. 685-689.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] C.H. Chang, T.C. Huang, C.W. Peng, T.C. Yeh, H.I. Lu, W.I. Hung, Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites, Carbon, 2012, Vol.50, Pp. 5044-5051.
- [31] P. Piromruean, S. Kongparakul, P. Prasassarakich, Synthesis of polyaniline/montmorillonite nanocomposites with an enhanced anticorrosive performance, Progress in Organic Coatings, 2014, Vol.77, Pp. 691-700.
- [32] S. Horsch, G. Serhatkulu, E. Gulari, R.M. Kannan, Supercritical CO₂ dispersion of nano-clays and clay/polymer nanocomposites, Polymer, 2006, Vol. 47, Pp.7485-7496.
- [33] A.R. Ramadan, A.M.K. Esawi, A.A. Gawad, Effect of ball milling on the structure of Na⁺-montmorillonite and organo-montmorillonite (Cloisite 30B), Applied Clay Science, 2010, Vol. 47, Pp.196-202.
- [34] C. Zhang, G. Li, H. Peng, Large-scale synthesis of self-doped polyaniline nanofibers, Materials Letters, 2009, Vol. 63, Pp. 592-594.
- [35] 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.
- [36] J. Hu, M. Gan, L. Ma, Z. Li, J. Yan, J. Zhang, Synthesis and anticorrosive properties of polymer-clay nanocomposites via chemical grafting of polyaniline onto Zn-Al layered double hydroxides, Surface and Coatings Technology, 2014, Vol. 240, Pp.55-62
- [37] 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.
- [38] A. Talo, P. Passiniemi, O. Forsén, S. Yläsaari, Polyaniline/epoxy coatings with good anti-corrosion properties, Synthetic Metals, 1997, Vol. 85, Pp.1333-1334.
- [39] B. Wessling, Scientific and Commercial Breakthrough for Organic Metals, Synthetic Metals, 1997, Vol. 85, Pp.1313-1318.
- [40] 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.
- [41] B. Wessling, Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline), Synthetic Metals, 1998, Vol. 93, Pp. 143-154.