



مطالعه خواص ضد خوردگی کامپوزیت پلی پیرول / پلی آنیلین (به عنوان پلیمر هادی) با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی

نیلوفر بهرامی پناه

گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه صنایع رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
تاریخ دریافت: ۱۳۸۶/۳/۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۶/۱۰/۱۶ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۶/۱۲/۲۰

چکیده

در این تحقیق، خواص ضد خوردگی کامپوزیت پلی پیرول / پلی آنیلین (به عنوان پلیمر هادی) با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی (طیف‌سنجی الکتروشیمیایی امپدانس، اندازه‌گیری‌های پتانسیل خوردگی و آزمون‌های پلاریزاسیون آنودی) در محیط خورنده ۳.۵٪ کلرید سدیم بررسی شده است. کامپوزیت پلی پیرول / پلی آنیلین به روش پتانسیواستاتیک (کرنوآمپرومتری) بر روی پنبل کربن استیل سنتز شد. تغییرات مقادیر ظرفیت خازن الکتریکی و مقاومت فیلم‌ها نسبت به زمان غوطه‌وری برای بررسی نفوذپذیری فیلم‌های پوشش‌رنگ در برابر آب مورد مطالعه قرار گرفتند. کامپوزیت پلی پیرول / پلی آنیلین در طی زمان‌های طولانی‌تر دارای نفوذپذیری نسبتاً پایین و رفتار کاتالیستی خوبی برای روئین کردن کربن استیل است. نتایج نشان دادند این کامپوزیت دارای رفتار ضد خوردگی بهتری نسبت به هر کدام از پلیمرهای همگون (پلی پیرول و پلی آنیلین) می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: خواص ضد خوردگی، امپدانس، پلیمر هادی، کامپوزیت پلی پیرول / پلی آنیلین، پلیمرهای همگون.

Study of the Anticorrosive Properties of Polypyrrole/Polyaniline Composite (as a Conductive Polymer) via Electrochemical Techniques

N. Bahrami Panah

Abstract

In this work, protective properties of polypyrrole/polyaniline composite (as a conductive polymer) have been investigated in 3.5% sodium chloride solution via electrochemical techniques (electrochemical impedance spectroscopy, corrosion potential measurements and anodic polarization tests). Polypyrrole / polyaniline composite was deposited on carbon steel substrate by potentiostatic method. The electric capacitance and resistance of the films were monitored with the immersion time to investigate the water permeability of the paint films. Polypyrrole/polyaniline composite had a relatively low permeability and good catalytic behavior on passivation of carbon steel in longer periods. The results showed that the composite had better anticorrosive behavior compared to homopolymers (polypyrrole and polyaniline). J. Color Sci. Tech. 1(2008), 57-65. © Institute for Colorants, Paint and Coatings.

Keyword: Anticorrosive properties, Impedance, Conductive polymer, Polypyrrole / polyaniline composite, Homopolymers.

۱- مقدمه

استیل فلزی است که در صنعت کاربرد زیادی دارد و در محیط‌های خورنده به راحتی تخریب می‌شود، بنابراین لازم است تا با اعمال پوشش‌های مناسب بر روی این بستر فلزی، طول عمر آن را افزایش داد و مانعی مناسب فراهم نمود تا فرآیند خوردگی به تعویق بیافتد. اثر حفاظتی پلیمرهای هادی در برابر خوردگی اولین بار در سال ۱۹۸۵ توسط مک دیارمید^۱ پیشنهاد شد [۱]. تحقیقات زیادی در زمینه کاربرد پلیمرهای هادی به عنوان پوشش‌های محافظ خوردگی انجام شده است. مطالعات نشان داده‌اند که این نوع پوشش‌ها قابلیت حفاظتی بسیار خوبی دارند. پلیمرهای هادی هم به روش شیمیایی و هم الکتروشیمیایی قابل تهیه هستند. بیشتر پلیمرهای هادی به روش الکتروشیمیایی با اکسیداسیون آندی تهیه شده‌اند [۲]. تحقیقاتی نیز در زمینه نقش حفاظتی پلی آنیلین در برابر خوردگی انجام شده است [۳، ۴]. این نتایج نشان داده‌اند که پلی آنیلین الکترو سنتز شده بر روی استیل در محیط خورنده مثل اسیدهای قوی، فلز را در برابر خوردگی محافظت می‌کند. قسمت‌هایی از فلز برهنه که در معرض محیط خورنده است، نشان داده‌اند که دلیل افزایش حفاظت در برابر خوردگی تشکیل یک لایه روئین از اکسید آهن می‌باشد [۵]. فرضیه‌های متعددی در مورد مکانیسم حفاظتی پلیمرهای هادی در برابر خوردگی پیشنهاد شده است که شامل موارد زیر می‌باشند:

۲- پلیمرهای هادی یک فیلم مترامک با تخلخل پایین و چسبندگی قوی مشابه پوشش‌های سدگر بر روی سطح فلز تشکیل می‌دهند.
۳- پلیمرهای هادی سبب تشکیل لایه‌های محافظ از اکسید فلزی بر روی سطح فلز می‌شوند [۶].

مزیت کاربرد پوشش‌های پلیمر هادی برای اهداف حفاظتی این است که این پوشش‌ها معایبی مانند وجود سوراخ‌های بسیار ریز را از طریق روئین کردن برطرف می‌کنند. به علاوه، مطالعات نشان دادند که پلیمرهای هادی وقتی خارج از محلول قرار گیرند آب از دست می‌دهند و بعد از مدتی که دوباره در تماس با محلول قرار گیرند بدون اینکه مشخصات الکتریکی و مکانیکی خود را از دست بدهند دوباره به حالت اصلی خود باز می‌گردند [۷]. تحقیقات نشان دادند که پلیمرهای هادی موجب پایداری پتانسیل فلز در منطقه روئین فلز شده و لایه اکسید محافظتی روی فلز ایجاد می‌کنند. به دلیل طبیعت هادی پوشش، واکنش احیای اکسیژن روی پوشش رخ می‌دهد، در حالی که اکسیداسیون یون‌های آهن و تبدیل آنها به اکسید آهن روی سطح آهنی که در معرض محیط خورنده است در نواحی سوراخ‌های بسیار

ریز و در زیر فیلم در محیط خنثی رخ می‌دهد.

در این تحقیق، کامپوزیتی از پلی پیرول / پلی آنیلین (به عنوان پلیمر هادی) به روش پتانسیواستاتیک بر روی پنل کربن استیل تثبیت شد و سپس خواص ضد خوردگی آن با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی ac امپدانس و روش‌های مستقیم (dc) الکتروشیمیایی در محیط خورنده ۳،۵٪ کلرید سدیم مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

کلیه مواد شیمیایی مصرفی (آنیلین، پیرول، سولفات پتاسیم، اسید اگزالیک و بیکربنات سدیم به استثنای کلرید سدیم) از شرکت مرک تهیه شده و بدون عملیات خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفته است.

۲-۲- روش کار

مطالعات الکتروشیمیایی در یک سل الکتروشیمیایی معمول سه الکترودی انجام شد. از پنل‌های فلزی کربن استیل شن‌پاشی شده به عنوان الکتروکد کار استفاده شد. کربن استیل به این دلیل انتخاب شد که به طور متداول در سازه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد و لازم است که در برابر محیط‌های خورنده حفاظت شود. به همین منظور کامپوزیتی از فیلم‌های پلی پیرول و پلی آنیلین (به صورت دولایه) بر روی کربن استیل به روش الکتروشیمیایی پتانسیواستات تهیه گردید. پتانسیل تشکیل این فیلم‌ها برابر $+900\text{ mV}$ می‌باشد (این پتانسیل منجر به روئین شدن جزئی فلز و کاهش سرعت انحلال آن بدون جلوگیری از الکتروپلیمریزاسیون مونومر می‌گردد). فیلم پلی پیرول در محلول حاوی مونومر پیرول (۰،۱ مولار) و اسید اگزالیک (۰،۱ مولار) سنتز شد که pH آن با افزودن بیکربنات سدیم به ۸ افزایش یافت. فیلم پلی آنیلین در محلول حاوی مونومر آنیلین (۰،۱ مولار) و سولفات پتاسیم ۰،۵ مولار بر روی پلی پیرول نشانده شد. فیلم‌ها پس از شستشوی کامل با محلول الکترولیت سولفات پتاسیم فاقد مونومر و آب مقطر و همچنین بعد از خشک شدن در معرض اتمسفر هوا، تحت شرایط پتانسیل مدار باز در محلول ۳،۵٪ کلرید سدیم قرار داده شدند و خواص ضد خوردگی آنها با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی امپدانس، تافل و روش ثبت نمودارهای پتانسیل / زمان بررسی گردید. با عایق کردن پشت و لبه‌های پنل‌ها با بیژوکس / کلوفونی^۲ از مساحت سطح $1 \times 1\text{ cm}^2$ این پنل‌ها برای انجام آزمایشات الکتروشیمیایی استفاده شد. ضخامت متوسط فیلم‌های خشک با استفاده از ضخامت‌سنج الکترومتر^۳ مدل Phynix Surfex version:FN2.2 ساخت آلمان اندازه‌گیری گردید. ضخامت اندازه‌گیری شده لایه پلی پیرول و پلی آنیلین در کامپوزیت به ترتیب برابر با ۱ و $2,9\text{ }\mu\text{m}$ می‌باشد. تصاویر

2- Beeswax/colophony

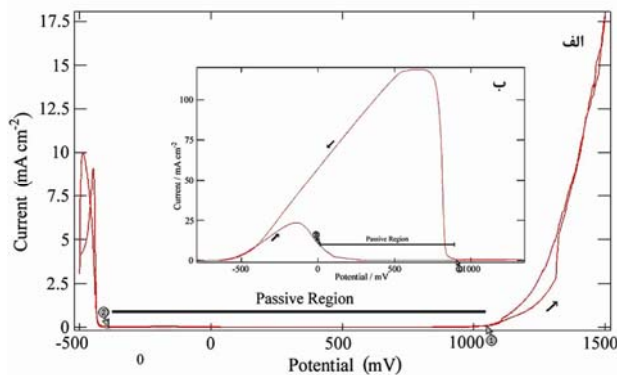
3- Elcometer

1- MacDiarmid

اینکه در کدام منطقه پتانسیل، الکتروود در حالت روئین است به ثبت رسید (شکل ۱). سرعت پوشش پایین در نظر گرفته می شود تا شرایط حالت پایا به دست آید. پوشش آندی پتانسیل بیانگر محدوده‌ای است که در آن الکتروود در حالت فعال است و حل می گردد، سپس با تشکیل اکسیدهای آهن، سطح فلز به حالت روئین در می آید. در پوشش عکس، لایه روئین با رسیدن پتانسیل به $+900$ میلی ولت از بین می رود. پنجره روئین شدن در محدوده صفر تا $+900$ میلی ولت قرار دارد و الکتروپلیمریزاسیون در این محدوده مجاز است.

اخیراً پلیمرهای هادی به عنوان آستر ضد خوردگی مورد توجه قرار گرفته اند. در همین راستا به جای آماده سازی سطح با فسفات کردن یا کرم دار کردن که آلودگی زیست محیطی ایجاد می کنند، از آماده سازی سطح با نشانندن یک لایه فیلم پلی پیرول به روش پتانسیوستات بر روی سطح کربن استیل استفاده شد. این آماده سازی الکتروشیمیایی نسبت به آماده سازی های شیمیایی در زمان بسیار کوتاه تری صورت می گیرند و اثر زیادی روی خواص الکتروشیمیایی بستر می گذارند.

ابتدا اثر ضخامت بهینه هر کدام از پلیمرهای همگون (پلی پیرول و پلی آنیلین) به تنهایی بررسی شد. فیلم پلی پیرول طی زمان های مختلف (۵۰-۸۰۰ s) در پتانسیل ثابت $+900$ میلی ولت در محلول حاوی مونومر پیرول (۰,۱ مولار) و اسید اگزالیک (۰,۱ مولار) با pH برابر ۸ بر روی کربن استیل سنتز شد. در حین اعمال پتانسیل، لایه ای از کریستال های اگزالات آهن (II) بر روی سطح الکتروود کربن استیل می نشیند [۱۰]. بعد از روئین شدن سطح با این لایه، الکتروپلیمریزاسیون شروع می گردد. سپس روند تغییرات جریان خوردگی و پتانسیل مدار باز فیلم های تهیه شده در ضخامت های مختلف در محلول 0.35% کلرید سدیم بررسی شد (شکل ۲).



شکل ۱: ولتاموگرم چرخه ای کربن استیل در محلول (الف) اسید اگزالیک ۰,۱ مولار با $pH=8$ ، (ب) سولفات پتاسیم ۰,۵ مولار در سرعت پوشش $v=2\text{mVs}^{-1}$.

میکروسکوپی با استفاده از یک دستگاه میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مدل LEO 1455VP ثبت گردیدند.

الکتروود کمی، صفحه پلاتینی ($1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$) و الکتروود مرجع در کلیه آزمایش ها، کالومل پر شده با محلول کلرید پتاسیم اشباع (SCE) بود. نمودارهای پلاریزاسیون $I = f(E)$ یک ساعت بعد از فرو بردن نمونه ها در محلول 0.35% کلرید سدیم با سرعت پوشش 2 mV s^{-1} ثبت شدند. از نمودارهای پلاریزاسیون اطلاعات کیفی مربوط به جریان، پتانسیل و سرعت خوردگی فلز پوشش نگار در طی زمان های مختلف غوطه وری در محلول 0.35% کلرید سدیم قابل حصول می باشد. کلیه نمودارهای امپدانس در محدوده فرکانس $10-30 \text{ mHz}$ در پتانسیل خوردگی (پتانسیل مدار باز) به صورت تابعی از زمان غوطه وری در محلول 0.35% کلرید سدیم با استفاده از تحلیل گر پاسخگوی فرکانس و دستگاه پتانسیوستات / گالوانواستات ACM صورت گرفته است. دامنه موج ولتاژ ac اعمالی 10 mV می باشد. کلیه داده های امپدانس با برنامه شبیه سازی با استفاده از نرم افزار بوکمپ^۳ تحلیل شدند [۸]. آزمایش ها در دمای اتاق و حداقل دو بار انجام شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتز الکتروشیمیایی کامپوزیت پلی پیرول / پلی آنیلین

نشانندن الکتروشیمیایی پلی پیرول روی فلزات قابل اکسید مثل آهن آسان نیست، زیرا فلز قبل از اینکه به پتانسیل الکتروپلیمریزاسیون مونومر (پیرول) برسد تمایل به انحلال دارد. پتانسیل اکسیداسیون فلز بسیار منفی تر از پتانسیل اکسیداسیون پیرول است. بنابراین، انحلال فلز رخ می دهد و پتانسیل الکتروود را در یک مقدار منفی پایدار می سازد و مانع از اکسیداسیون مونومر می گردد. بنابراین، برای نشانندن پلی پیرول روی آهن یا سایر فلزات قابل اکسید، لازم است تا شرایط مناسب الکتروشیمیایی مشخص شود که منجر به روئین شدن جزئی فلز و کاهش سرعت انحلال آن بدون جلوگیری از الکتروپلیمریزاسیون گردد. در مورد پلی پیرول و پلی آنیلین به ترتیب الکتروولیت کمی اسید اگزالیک و سولفات پتاسیم در نظر گرفته شد تا از انحلال آندی بستر فلزی جلوگیری شود و در ضمن تشکیل فیلم پلیمری امکان پذیر باشد. ثابت شده است که فیلم پلی پیرول سنتز شده بر روی استیل در محلول اسید اگزالیک در pH قلیایی بسیار چسبنده، فشرده و همگن با معایب کم می باشد [۹]. بدین ترتیب ولتاموگرم چرخه ای مربوط به الکتروود کربن استیل در سرعت پوشش $v=2 \text{ mV s}^{-1}$ در محلول اسید اگزالیک ۰,۱ مولار و سولفات پتاسیم ۰,۵ مولار به منظور تعیین

- 1- Scanning electron microscope
- 2- Saturated calomel electrode
- 3- Boukamp
- 4- Scan rate

ضخیم بیانگر این است که سطح بستر کربن استیل در زمان‌های کم (۵۰s، شکل ۳-ب) سنتز فیلم پلیمری کاملاً پوشانیده نشده است در حالی که در زمان‌های بیشتر (۶۰۰s، شکل ۳-ج) فیلمی دانه‌ای شکل حاصل می‌گردد (شکل ۳).

فیلم پلی‌آنیلین نیز طی زمان‌های مختلف (۱۰۰ و ۵۰۰s) در محلول حاوی مونومر آنیلین ۰.۱ مولار و سولفات پتاسیم ۰.۵ مولار بر روی کربن استیل سنتز شد. در حین سنتز فیلم پلی‌آنیلین طی ۵۰۰s ذرات زنگ آهن بر روی سطح آن تشکیل می‌گردند که با چشم غیر مسلح قابل مشاهده هستند. تصاویر میکروسکوپی فیلم پلی‌آنیلین تهیه شده طی زمان‌های ۱۰۰ و ۵۰۰s به ترتیب بیانگر ساختاری فشرده با سطح ناصاف و حضور محصولات خوردگی به صورت نقاط درخشنده است (شکل ۴). مقدار جریان خوردگی و پتانسیل مدار باز فیلم پلی‌آنیلین تهیه شده طی زمان ۱۰۰s در محلول ۰.۵٪ کلرید سدیم به ترتیب برابر با 0.059 mA cm^{-2} و -710 mV می‌باشد.

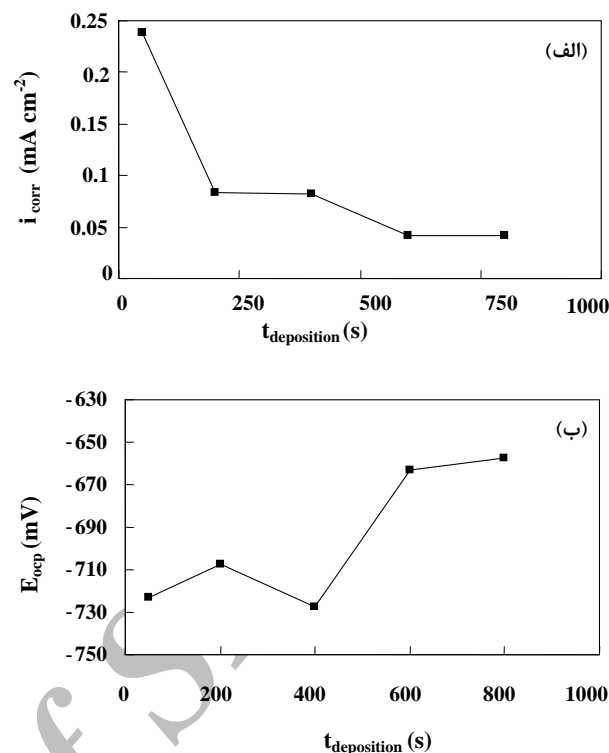
در مرحله تهیه کامپوزیت، فیلم پلی‌پیرول به روش پتانسیوستاتیک (کرونوآمپرومتری) در پتانسیل ثابت $+900$ میلی‌ولت در محلول حاوی مونومر پیرول (۰.۱ مولار) و اسید اگزالیک (۰.۱ مولار) با pH برابر ۸ بر روی کربن استیل سنتز شد (شکل ۵).

فیلم پلی‌پیرول تشکیل شده پس از شستشو در محلول اسید اگزالیک و آب مقطر در مجاورت هوا خشک و سپس بر روی آن لایه‌ای از فیلم پلی‌آنیلین به روش پتانسیوستات (در پتانسیل $+900 \text{ mV}$) در مدت ۱۰۰s الکترو سنتز شد. پلی‌آنیلین به سادگی روی بستر پلی‌پیرول تشکیل می‌گردد. شکل ۶ تصویر SEM فیلم کامپوزیت تهیه شده به روش فوق می‌باشد که ساختاری فشرده با سطح ناصاف شبیه به پلی‌آنیلین را نشان می‌دهد.

در مورد سیستم‌های شامل دولایه مختلف از پلیمرهای هادی ثابت شده است که واکنش‌های الکتروشیمیایی (مثل واکنش‌های الکتروشیمیایی مربوط به فرآیند خوردگی) به جای این که در مرز جدایی بستر فلزی / پلیمر صورت گیرد در مرز جدایی محلول / پلیمر رخ می‌دهد. مشخص می‌شود که بخشی از خواص ضد خوردگی پلیمرهای هادی بخاطر این است که چنین موادی وقتی در حالت هادی خود هستند ممکن است قادر به جابجا کردن مرز جدایی الکتروفعال از جای معمول خود یعنی مرز جدایی محلول / فلز باشند [۱۲].

۳-۲- بررسی رفتار ضد خوردگی کامپوزیت پلی‌پیرول / پلی‌آنیلین در محلول ۰.۵٪ کلرید سدیم

فیلم کامپوزیت تشکیل شده را پس از شستشو با آب مقطر و خشک کردن آن در مجاورت هوا به مدت ۷ روز، در محلول ۰.۵٪ کلرید سدیم قرار داده شد تا رفتار ضد خوردگی آن، در چنین محیطی با استفاده از



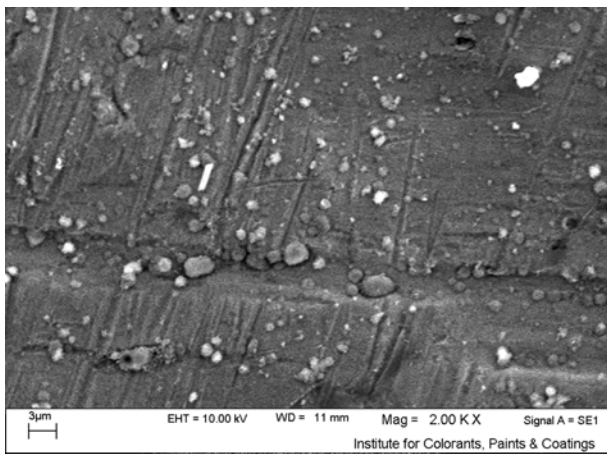
شکل ۲: نمودار (الف) جریان خوردگی و (ب) پتانسیل مدار باز پلی‌پیرول به صورت تابعی از زمان نشان‌دهنده پلیمر بر روی بستر کربن استیل در لحظه اولیه غوطه‌وری در محلول ۰.۵٪ کلرید سدیم.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش زمان سنتز فیلم پلی‌پیرول، میزان جریان خوردگی کاهش یافته و پس از گذشت ۶۰۰s به مقدار ثابتی می‌رسد. از طرفی مقدار پتانسیل مدار باز این سیستم پوششی با افزایش زمان سنتز فیلم به سمت مقادیر مثبت‌تر جابجا می‌شود. این مشاهدات نشان می‌دهند که فیلم پلی‌پیرول سنتز شده طی زمان ۶۰۰s نسبت به این فیلم با ضخامت‌های پایین‌تر دارای رفتار حفاظتی و پایداری بهتری است. جابجایی پتانسیل به سمت مقادیر مثبت‌تر بدلیل ذخیره شدن مقدار بار بیشتر در فیلم‌های ضخیم‌تر می‌باشد که موجب ثابت نگه داشتن پتانسیل کربن استیل در محدوده مثبت‌تر می‌گردد. همان‌طور که بیان شد بخشی از کارایی پلی‌پیرول، به حضور پیوندهای دوگانه مزدوج و بخش دیگر به دلیل وجود گروه قطبی $-NH$ در زنجیر پیرول می‌باشد. این دو عامل به صورت بازدارنده‌های خوردگی عمل می‌کنند. اعتقاد بر این است که ترکیباتی با پیوندهای مزدوج، بهتر روی سطح فلز جذب می‌شوند که دلیل آن تعداد الکترون‌های بیشتر می‌باشد [۷]. به علاوه، هدایت بار در پیرول، عدم استقرار بار را آسان ساخته است که این امر موجب می‌گردد تا تشکیل مناطق آندی یا کاتدی مستقر به تعویق بیفتد. بنابراین، سطح پایدار می‌شود و از واکنش خوردگی که نیازمند استقرار بار است ممانعت می‌گردد [۱۱].

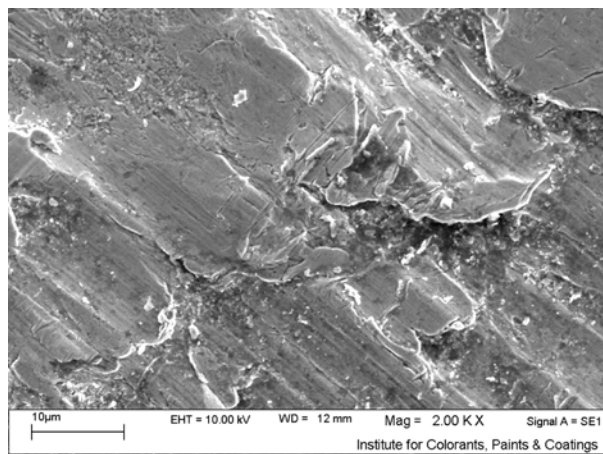
تصاویر میکروسکوپی الکترون پوششی فیلم پلی‌پیرول نازک و

پتانسیل اولیه پایین مشاهده می شود که به دنبال آن در بخش دوم مقدار پتانسیل تا ۲۱ روز بتدریج افزایش یافته است و سپس در بخش سوم یک تنزل نهایی در آن مشاهده می شود.

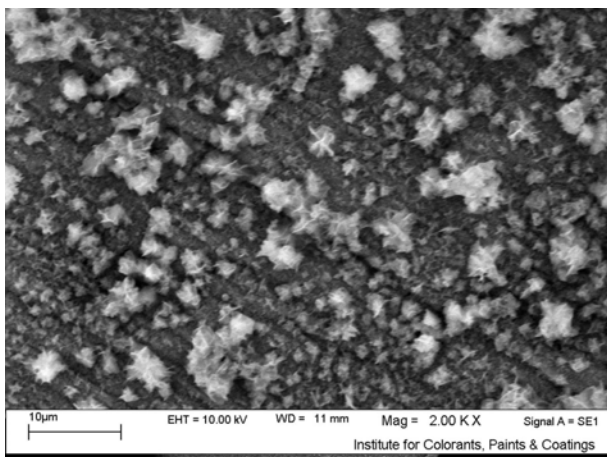
روش های الکتروشیمیایی بررسی گردد. شکل ۷ نمودار پتانسیل مدار باز سیستم پوششی نسبت به زمان غوطه وری در محیط خورنده را نشان می دهد که شامل سه بخش مجزا می باشد: در بخش اول یک



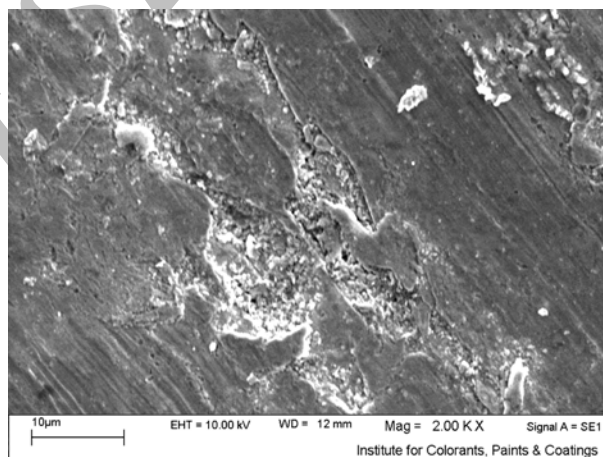
(الف)



(الف)

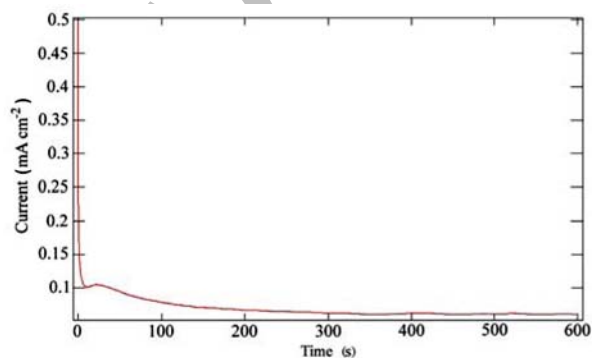


(ب)

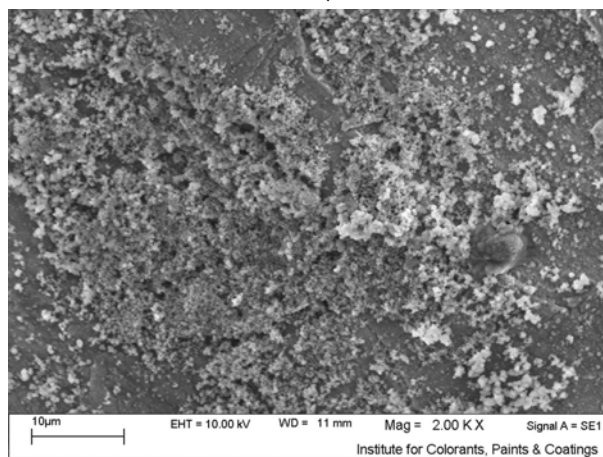


(ب)

شکل ۴: تصاویر SEM فیلم پلی آنیلین سنتز شده روی کربن استیل در زمان های (الف) ۱۰۰ s و (ب) ۵۰۰ s.



شکل ۵: کروآمپروگرام ساخت پلی پیرول بر روی کربن استیل در پتانسیل ثابت +۹۰۰ میلی ولت در محلول حاوی پیرول ۰,۱ مولار و اسید اگزالیک ۰,۱ مولار با pH=۸.

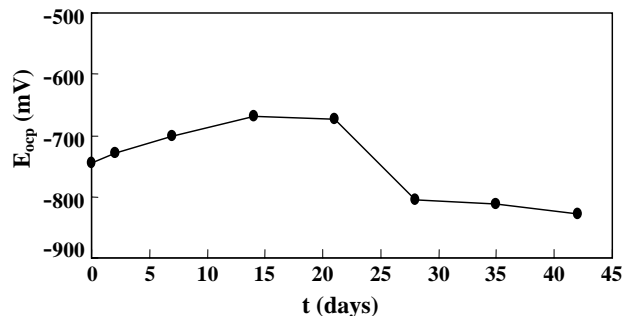


(ج)

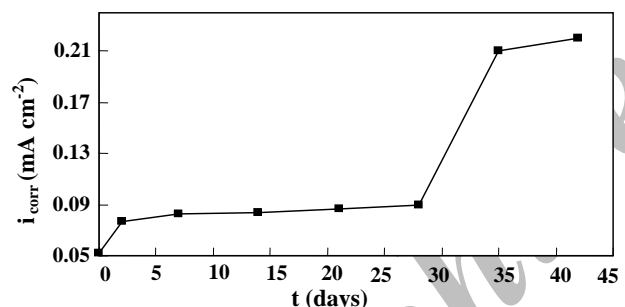
شکل ۳: تصاویر SEM نمونه ها (الف) کربن استیل برهنه، فیلم پلی پیرول سنتز شده روی کربن استیل طی زمان های به ترتیب (ب) ۵۰ s و (ج) ۶۰۰ s.

شده است.

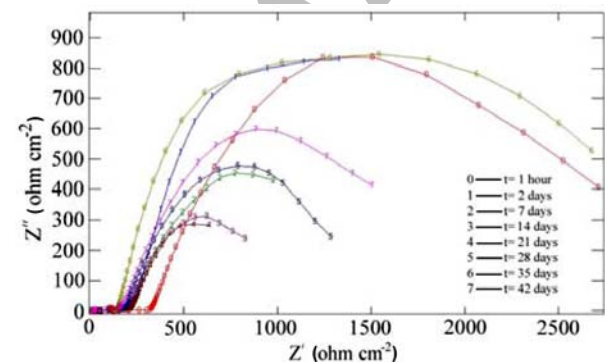
همان طور که در جدول ۱ ملاحظه می شود مقادیر مقاومت انتقال بار که تعیین کننده سرعت خوردگی بستر زیر پوشش می باشد و با سرعت خوردگی نسبت عکس دارد در طی گذشت زمان غوطه‌وری تا ۳۵ روز بعد از غوطه‌وری کاهش می یابد و سپس با تشکیل محصول خوردگی که خود به صورت پوشش بازدارنده خوردگی عمل می کند مقدار این مقاومت زیاد می شود. در مورد مقاومت حفره نیز به دلیل نفوذ الکترولیت به میکرو حفره های پوشش با گذشت زمان غوطه‌وری،



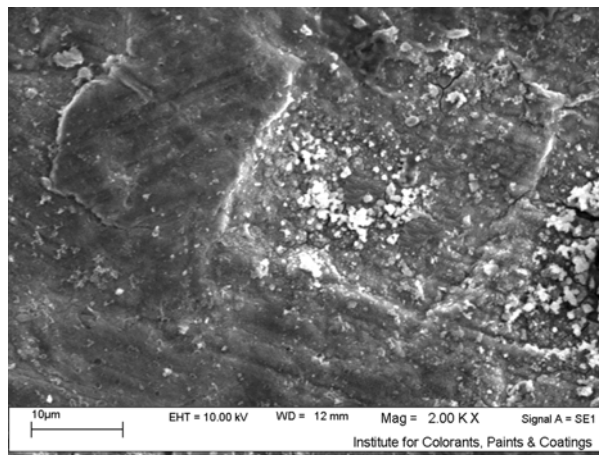
شکل ۷: نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز کربن استیل دارای پوشش کامپوزیت پلی پیرول / پلی آنیلین به صورت تابعی از زمان غوطه‌وری در محلول ۰.۳٪ کلرید سدیم.



شکل ۸: نمودار جریان خوردگی بستر کربن استیل پوشیده شده با کامپوزیت پلی پیرول / پلی آنیلین به صورت تابعی از زمان غوطه‌وری در ۰.۳٪ کلرید سدیم.



شکل ۹: نمودارهای نایکوئیست کربن استیل پوشیده شده با کامپوزیت پلی پیرول / پلی آنیلین ثبت شده در پتانسیل خوردگی طی زمان های غوطه‌وری مختلف در محلول ۰.۳٪ کلرید سدیم.



شکل ۶: تصویر SEM فیلم کامپوزیت روی کربن استیل.

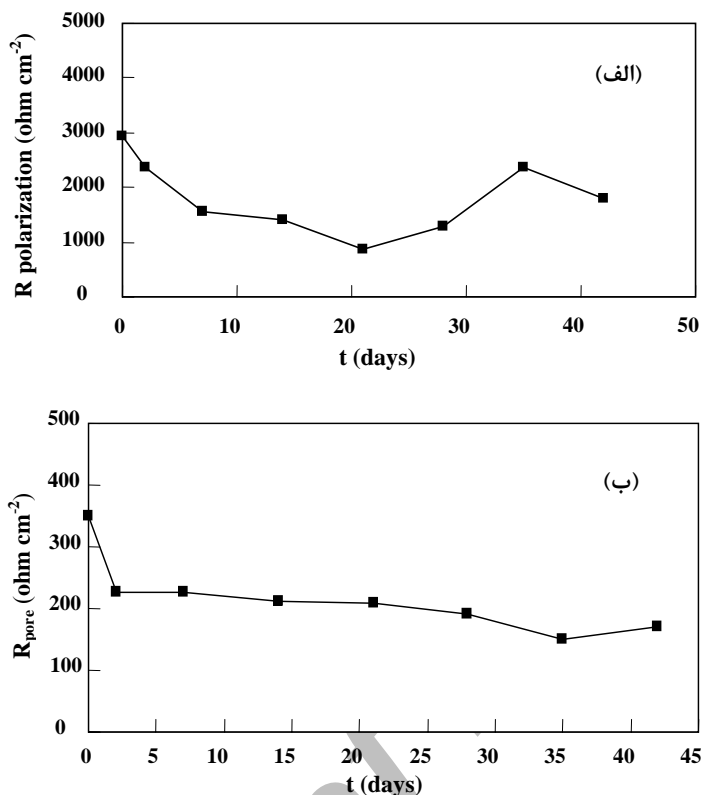
زمانی که طول می کشد تا پتانسیل به حداکثر مقدار خود برسد را به عنوان عمر مفید (۲۱ روز) پوشش در نظر می گیرند. کاهش نهایی پتانسیل مدار باز بعد از ۲۸ روز همراه با ظهور زنگ بر روی سطح فیلم صورت می گیرد.

در مورد این کامپوزیت پلیمر هادی هیچ حفاظت کاتدی مشاهده نمی شود زیرا پتانسیل مدار باز سیستم در لحظه اولیه غوطه‌وری، $mV -745$ میلی ولت نسبت به SCE، از پتانسیل مدار باز آند پیل های موضعی استیل مثبت تر است. شاخص طول عمر حفاظت کاتدی بستر استیل، $mV -860$ vs SCE می باشد [۱۳]. به عبارت دیگر این گونه پوشش ها مانند یک مانع عمل می کنند. با گذشت زمان غوطه‌وری، میزان جریان خوردگی که از نمودارهای تافل این نوع پوشش در سرعت پویش $v = 2 mV s^{-1}$ به صورت تابعی از زمان غوطه‌وری به دست آمده است تقریباً ثابت می ماند و بعد از حدود ۲۸ روز، افزایش می یابد (شکل ۸).

نمودارهای نایکوئیست مربوط به کامپوزیت پلی پیرول / پلی آنیلین شامل یک نیم دایره در فرکانس های بالا و یک نیم دایره در فرکانس های پایین است (شکل ۹). نیم دایره اول (فرکانس بالا) مربوط به مقاومت در برابر نفوذ الکترولیت به درون حفره های پوشش کامپوزیت (R_{pore}) و ظرفیت خازن پوشش ($C_{coating}$) می باشد و نیم دایره دوم (فرکانس پایین) به مقاومت در برابر فرآیند انتقال بار در مرز جدایی پوشش / فلز (R_{ct}) و ظرفیت خازن لایه دوگانه الکتریکی (C_{dl}) مربوط می شود [۱۴]. مدار معادل مورد استفاده برای به دست آوردن پارامترها در امپدانس مدل منسفلد^۲ می باشد [۱۵].

برای به دست آوردن اطلاعات بیشتر، طیف های امپدانس با استفاده از برنامه شبیه سازی بوکمپ تحلیل شدند. جدول ۱ شامل مقادیر تعیین شده برای اجزای مختلف مدار معادل به صورت تابعی از زمان غوطه‌وری با خطاهای نسبی مربوطه می باشد که در پرانتز ارائه

- 1- Paint
- 2- Mansfeld



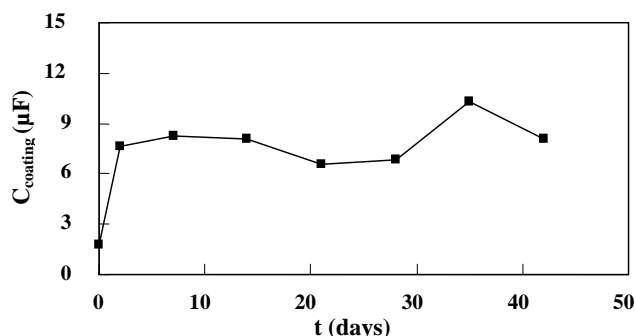
شکل ۱۰: (الف) نمودار مقاومت انتقال بار، (ب) نمودار مقاومت حفره کامپوزیت پلی پیرول / پلی آنیلین به صورت تابعی از زمان غوطه‌وری در ۰.۳۵٪ کلرید سدیم.

جدول ۱: مقادیر اجزای مدار معادل به دست آمده با برازش کردن داده‌های امپدانس مربوط به کامپوزیت پلی پیرول / پلی آنیلین نشانده شده بر روی کربن استیل شن پاشی شده در محلول ۰.۳۵٪ کلرید سدیم و خطاهای نسبی مربوطه در داخل پرانتز.

| زمان غوطه‌وری | ۱ ساعت | ۲ روز | ۷ روز | ۲۱ روز | ۳۵ روز | ۴۲ روز | ۴۹ روز | ۵۶ روز |
|---------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $C_{coating}$ (μF) | ۱,۸۰ | ۷,۵۹ | ۸,۲۲ | ۸,۰۵ | ۶,۵۹ | ۶,۸۳ | ۱۰,۳۳ | ۸,۰۵ |
| | (/۱۲,۶۱) | (/۱۳,۴۶) | (/۱۴,۳۳) | (/۱۴,۰۱) | (/۱۴,۲۷) | (/۱۵,۸۸) | (/۱۲,۴۵) | (/۱۵,۵۱) |
| R_{pore} (ohm) | ۳۵۱,۲۹ | ۲۲۶,۶۲ | ۲۲۵,۷۱ | ۲۱۱,۴۹ | ۲۰۷,۳۹ | ۱۹۲,۰۲ | ۱۵۰,۷۲ | ۱۶۹,۳۷ |
| | (/۲,۴۴) | (/۳,۳۷) | (/۱,۵۵) | (/۱,۵۳) | (/۱,۰۴) | (/۱,۶۹) | (/۲,۲۸) | (/۱,۷۱) |
| R_{ct} (ohm) | ۲۹۳۴ | ۲۳۵۷ | ۱۵۴۸ | ۱۳۹۶ | ۸۸۲ | ۱۳۰۰ | ۲۳۷۲ | ۱۷۹۲ |
| | (/۵,۸۹) | (/۳,۳۷) | (/۸,۸۱) | (/۵,۹۰) | (/۳,۸۱) | (/۳,۱۷) | (/۷,۲۱) | (/۴,۲۲) |

پلیمر (یون‌های سولفات و اگزالات) صورت می‌پذیرد و مقاومت انتقال بار کم می‌شود. در طی این زمان، غلظت یون‌های کلرید در سطح کربن استیل بسیار زیاد می‌گردد و خوردگی رخ می‌دهد. در این حالت مقادیر مقاومت انتقال بار افزایش می‌یابد و از رخداد فرآیند خوردگی به صورت موقتی با

مقاومت حفره کاهش می‌یابد (شکل ۱۰). زمانی که فلز پوشش‌دار در محیط خورنده ۰.۳۵٪ کلرید سدیم غوطه‌ور می‌شود، فرآیند اکسید/ احیا بین پوشش پلیمری و محلول رخ می‌دهد. در این مرحله، تبادل یون بین آنیون‌های کلرید موجود در الکترولیت و یون‌های دوپ‌شونده فیلم



شکل ۱۲: وابستگی زمانی ظرفیت خازن پوشش کامپوزیت در طی غوطه‌وری در محلول ۳٫۵٪ کلرید سدیم.

می‌ماند که منطبق با ثابت بودن مقدار الکترولیت وارد شده به پوشش است. در نهایت یک کاهش در مقدار ظرفیت خازن در منطقه سوم ایجاد می‌شود که در نتیجه انجام فرآیندهای خوردگی در بستر فلزی و ایجاد زنگ در نقاط دارای نقص پوشش (مسدود شدن حفره‌های پوشش با محصول خوردگی) می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، ابتدا الکتروسنتز پلیمرهای همگون پلی‌پیرول و پلی‌آنیلین و کامپوزیتی از این دو پلیمر بر روی بستر کربن استیل بررسی گردید. سنتز پوشش‌های پلیمر هادی با روش الکتروشیمیایی بسیار ساده و با قابلیت کنترل بالا می‌باشد، به نحوی که در حین ساخت فیلم با تشکیل یک لایه محافظ از اکسید فلز بین بستر فلز و پلیمر، از سطح فلز برهنه در حین قرار گرفتن در محیط خورنده محافظت می‌گردد. سپس در بخش بعدی، رفتار ضدخوردگی کربن استیل پوشانیده شده با فیلم کامپوزیت در محیط خورنده ۳٫۵٪ کلرید سدیم بررسی شد. نتایج نشان دادند که خواص ضدخوردگی کامپوزیت پلی‌پیرول / پلی‌آنیلین که به عنوان یک بازدارنده خوردگی عمل می‌کند بهتر از خواص ضدخوردگی هر کدام از پلیمرهای همگون به تنهایی می‌باشد.

1- Brasher-Kingsbury

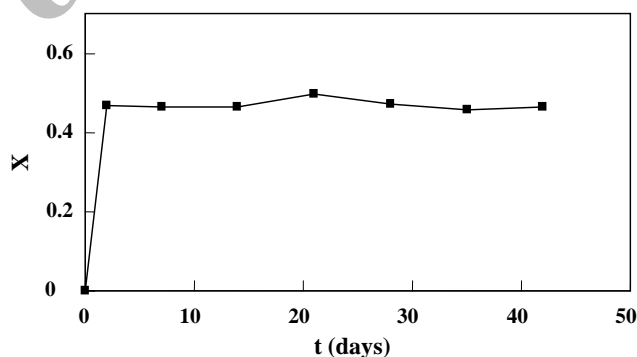
تشکیل کمپلکسی از اگزالات آهن نامحلول در مرز جدایی پلیمر / فلز جلوگیری می‌شود. در نهایت، مقاومت انتقال بار به دلیل افزایش سرعت خوردگی آهن کاهش می‌یابد [۱۶].

مطابق معادله براشر-کینگزبری^۱ (معادله ۱) [۱۷] تغییرات کسر حجمی آب جذب شده (X) در داخل حفره‌های پوشش با گذشت زمان غوطه‌وری به دست آمد (شکل ۱۱).

$$X = \frac{\log(C_t / C_0)}{\log 80} \quad (1)$$

که X تغییرات کسر حجمی آب جذب شده، C_t و C_0 به ترتیب ظرفیت خازن پوشش در زمان صفر و هر لحظه t و $\log 80$ لگاریتم ثابت دی‌الکتریک در دمای ۲۵ °C آب است.

در طی گذشت ۲ روز یک افزایش اولیه در مقدار X مشاهده می‌شود که به دنبال آن مقدار الکترولیت وارد شده به پوشش تقریباً ثابت می‌ماند. این نتایج همخوانی خوبی با تغییرات ایجاد شده در مقدار ظرفیت خازن پوشش با زمان غوطه‌وری دارند (شکل ۱۲). همان‌طور که در شکل ۱۲ ملاحظه می‌شود سه منطقه قابل تشخیص است. در منطقه اول یک افزایش در مقدار ظرفیت خازن پوشش در طی ۲ روز اول مشاهده می‌شود که منطبق با افزایش اولیه مقدار الکترولیت در پوشش می‌باشد. سپس در منطقه دوم، پوشش با آب اشباع می‌شود و مقدار ظرفیت خازن پوشش در طی مدت زمانی طولانی تری ثابت



شکل ۱۱: کسر حجمی آب جذب‌شده در داخل حفره‌های کامپوزیت پلی‌پیرول / پلی‌آنیلین در طی گذشت زمان غوطه‌وری در ۳٫۵٪ کلرید سدیم.

۵- مراجع

1. A. G. MacDiarmid, Short course on electrically conductive polymers, New Paltz, New York, 1985.
2. J. Heinze, Electronically conducting polymers. *Top. Curr. Chem.* 152(1990), 1-47.
3. N. Ahmad, A. G. MacDiarmid, Inhibition of corrosion of steels using conducting polymers. *Bull. Am. Phys. Soc.* 32(1987), 548-555.
4. D. W. Deberry, Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating. *J. Electrochem. Soc.* 132(1985), 1022-1026.
5. B. Wessling, Passivation of metals by coating with polyaniline: Corrosion potential shift and morphological changes. *Adv. Mater.* 6(1994), 226-228.
6. T. P. McAndrew, Corrosion protection with electrically conductive polymers. *TRIP.* 5(1997), 7-12.
7. S. U. Rahman, M. A. Abul-Hamayel, B. J. Abdul Aleem, Electrochemically synthesized polypyrrole films as primer for protective coatings on carbon steel. *Surf. Coat. Technol.* 200(2006), 2948-2954.

8. B. A. Boukamp, Equivalent circuit (ver. 4.51) computer program for Ms-Dos computers and user manual, University of Twente, The Netherlands. 1988.
9. R. Rajagopalan, J. O. Iroh, W. Su, Development of polyaniline-polypyrrole composite coatings on steel by aqueous electrochemical process. *Electrochim. Acta.* 46(2001), 2443-2455.
10. P. Herrasti, F. J. Recio, P. Ocon, E. Fatas, Effect of the polymer layers and bilayers on the corrosion behaviour of mild steel: Comparison with polymers containing Zn microparticles. *Prog. Org. Coat.* 54(2005), 285-291.
11. J. O. Iroh, W. Su, Corrosion performance of polypyrrole coating applied to low carbon steel by an electrochemical process. *Electrochim. Acta.* 46(2000), 15-24.
12. Z. Gao, J. Babacka, A. Ivaska, Electrochemical study of bilayer conducting polymers: Polypyrrole/polyaniline system. *J. Electroanal. Chem.* 364(1994), 127-133.
13. S. Jr. Feliu, R. Barajas, J. M. Bastidas, M. Morcillo, Study of protection mechanisms of zinc-rich paints by EIS, in Electrochemical impedance: Analysis and interpretation *ASTM STP 1188*, J. R. Scully, D. C. Silverman, M. W. Kendig (Eds.), ASTM, Philadelphia. (1993), 438.
14. B. J. Hepburn, K. R. Gowers, J. D. Scantlebuty, Interpretation of low frequency ac impedance data for organic coatings on mild steel. *Br. Corros. J.* 21(1986), 105-108.
15. F. Mansfeld, S. L. Jeanjaquest, The evaluation of corrosion protection measures for metal matrix composites. *Corros. Sci.* 26 (1986), 727-734.
16. T. Dung Nguyen, T. Anh Nguyen, M. C. Pham, B. Piro, B. Normand, H. Takenouti, Mechanism for protection of iron corrosion by an intrinsically electronic conducting polymer. *J. Electroanal. Chem.* 572(2004), 225-234.
17. D. M. Brasher, A. H. Kingsbury, Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water uptake. *J. Appl. Chem.* 4(1954), 62-72.

Archive of SID