

ارزیابی خواص ضد خوردگی پلی آنیلین الکترو سنتز شده بر روی مس در زمان های

غوطه وری مختلف

مهدي شباني نوش آبادي*، فاطمه کریمیان طاهری و یاسر جعفری

گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان

تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۰/۰۸

تاریخ تصحیح: ۹۴/۱۰/۰۶

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۹/۲۳

چکیده

به دلیل کاربردهای فراوان مس و آلیاژهای آن، توجه بسیار زیادی به انواع روش های حفاظت از خوردگی این مواد در محیط های مختلف خورنده شده است. استفاده از پوشش های آلی، راه مناسبی برای حفاظت فلز از خوردگی می باشد بخصوص اگر خواص مکانیکی مناسبی نیز داشته باشد. نشست الکترونیکی پلیمرهای رسانا بر روی سطح یک الکتروده، یک زمینه تحقیقاتی بسیار فعال در الکتروشیمی در طول دو دهه اخیر می باشد. در این پژوهش، پوشش های یکنواخت و چسبنده پلی آنیلین با استفاده از روش کروئوپتانسیومتری تحت شرایط گالوانوستا بر روی فلز مس تهیه شدند. در طول تشکیل پوشش های پلی آنیلین سه مرحله (جذب مونومر و الکترولیت به سطح و شروع تشکیل فیلم غیر فعال، رشد و پس از آن تخریب فیلم غیر فعال و تشکیل پوشش های پلیمری) مشاهده شد. پوشش های تهیه شده با تکنیک های طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی فرابنفش مرئی (UV-Vis) تعیین ساختار شدند. اثر حفاظت از خوردگی برای پوشش پلی آنیلین بعد از ۲۴ ساعت غوطه وری در محلول خورنده سدیم کلرید ۳/۵ درصد با استفاده از یک سری آزمایش های الکتروشیمیایی پتانسیوستا مانند منحنی های تافل و اندازه گیری های امپدانس مانند منحنی های نایکوویست بر روی فلز مس اثبات شد. اثر دانسیته جریان اعمال شده بر روی خواص حفاظتی پوشش های پلی آنیلین مورد بررسی قرار گرفت و نشان داده شد که بازدهی حفاظت به دانسیته جریان اعمال شده وابسته است. مقادیر جریان خوردگی از $14 \mu A$ برای آنیلین بدون پوشش به $0.14 \mu A$ برای فلز مس پوشش داده شده با پلی آنیلین تحت شرایط یکسان کاهش یافت. بر طبق نتایج به دست آمده، پوشش پلی آنیلین اثر حفاظت خوردگی را نسبت به الکتروده بدون پوشش در مقابل محیط خورنده بهبود می بخشد.

واژگان کلیدی: پلی آنیلین، الکترو سنتز، خوردگی، مس

۱ - مقدمه

مس، یک فلز سنگین غیر آهنی است که تراکم آن در پوسته زمین حدود ۵۰ ppm می باشد. مس از جمله فلزات اصلی شناخته می شود. این فلز یکی از قدیمی ترین فلزاتی است که توسط بشر کشف گردیده و حتی گفته می شود که نخستین فلز کشف شده توسط بشر بوده است. به طور کلی ویژگی های مس عبارتند از رسانایی الکترونیسیته و غیرمغناطیسی، ویژگی آلیاژی مناسب، مقاومت در برابر خوردگی، قابلیت بازیافت در بلند مدت، قابلیت انتقال گرما، قابلیت ماشین کاری و شکل پذیری، چکش خواری

و نرم و خاصیت ضد میکروبی می باشد. مس فلزی است که با آب واکنش نمی دهد ولی اکسیژن هوا به تدریج با مس واکنش نشان داده و موجب ایجاد یک لایه قهوه ای-مشکی مس اکسید بر روی فلز می گردد و باعث ایجاد فرایند خوردگی می شود [۱].

یکی از مباحث بسیار مهم علمی، فنی و اقتصادی که بیشتر از یکصد سال است توجه عده ای از دانشمندان و محققان را به خود جلب نموده و مطالعات بسیار زیادی بر روی آن انجام گرفته و می گیرد موضوع خوردگی بویژه "خوردگی فلزات" می باشد. جامع ترین تعریف خوردگی، تخریب مواد در اثر واکنش با محیط اطراف می باشد. به روش های مختلفی مانند کنترل پتانسیل الکترودی به طوری که فلز مصونیت پیدا کرده و یا اثر ناپذیر شود مانند: به کارگیری حفاظت کاتدی یا آندی، کاهش سرعت خوردگی به کمک افزودن بازدارنده های خوردگی به محیط و به کارگیری پوشش پلیمری می توان با خوردگی مبارزه کرد. در سال های اخیر راه های حفاظت از خوردگی زیادی مورد استفاده قرار گرفته است که در بین آنها حفاظت از طریق یک پوشش آلی رسانا و پایدار که با روش های شیمیایی و الکتروشیمیایی سنتز شده باشد بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است. برخی از کاربردهای مفید پلیمرهای رسانا شامل حفاظت از خوردگی، باتری های شارژ شونده، خازن ها، ابزارهای الکتریکی نوری و دستگاه های تابش دهنده نور می باشد [۱ و ۲]. از میان انواع پلیمرهای رسانای به کار برده شده به عنوان محافظ خوردگی، پلی پیرول و پلی آنیلین بیشتر مورد استفاده قرار گرفته اند. اما پلی آنیلین به خاطر خواص الکتریکی، الکتروشیمیایی و نوری مناسب بیشترین تحقیقات در دو دهه اخیر روی آن انجام شده است [۳]. هم چنین پلی آنیلین توجه ویژه ای به خاطر ویژگی های از قبیل سنتز راحت، قیمت پایین، کاربرد وسیع و بازده بالای پلیمریزاسیون به خود جلب کرده است. ساختار پلی آنیلین شامل گروه های تکرار شونده فنیلن دی آمین و گروه های کینوئیدی ایمین است.

با توجه به اینکه پتانسیل خوردگی در اثر حضور پوشش پلیمری به سمت مقادیر مثبت جابجا می شود به نظر می رسد که پلی آنیلین باعث حفاظت آندی می شود. پلی آنیلین هم چنین می تواند با تشکیل یک لایه محافظ سدگونه از نفوذ گونه های مهاجم جلوگیری نماید و با این کار سرعت خوردگی فلز کاهش می یابد [۴].

پلیمرهای رسانا به دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی قابل تهیه اند که روش سنتز الکتروشیمیایی به دلیل ایجاد شرایط مناسب فرآیند تولید و تهیه پوشش طی یک مرحله، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۵ و ۶]. پلیمری شدن الکتروشیمیایی به فرآیندی گفته می شود که طی آن تولید و پوشش دهی پلیمر در یک مرحله و با اعمال پتانسیل یا جریان خارجی ثابت انجام می گیرد. محلول پلیمری شدن الکتروشیمیایی ترکیبی بهینه از مونومر و یون دوپ شونده می باشد. مهم ترین عوامل موثر بر فرآیند پلیمری شدن الکتروشیمیایی، غلظت مونومر و الکتروولت کمکی، نوع الکتروولت، جریان یا پتانسیل اعمالی، زمان انجام فرآیند، وجود گونه یونی و طبیعت فلز پایه می باشد [۷]. در بین روش های سنتز الکتروشیمیایی، سنتز با اعمال چگالی جریان ثابت بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در این روش فرآیند پلیمری شدن الکتروشیمیایی انجام می شود و تغییرات پتانسیل بر

حسب زمان ثبت می‌شود. زمان انجام فرآیند و چگالی جریان اعمالی از مهم‌ترین عوامل موثر در این روش است. درصنعت از این روش برای انجام فرآیند پلیمری شدن الکتروشیمیایی استفاده می‌شود [۸].

با توجه به کارهای پژوهشی قبلی گزارش شده [۹-۱۱] ما موفق به تولید پوشش‌های پلی آنیلین بر روی فلزاتی مانند انواع آلیاژهای آلومینیوم و فولاد زنگ نزن شده بودیم و خواص بازدارندگی از خوردگی آنها مورد بررسی قرار گرفته شد. همانطور که در آن مقالات اشاره شد برای تولید پوشش بر روی فلزات مختلف می‌بایست شرایط خاص آن فلز مشخص و رعایت گردد و در غیر این صورت پوششی بر سطح فلز تشکیل نخواهد شد. هدف از این پژوهش تولید پوشش‌های پلی آنیلین بر روی فلز مس با استفاده از روش الکتروشیمیایی گالواناستات می‌باشد. جهت نیل به این هدف جریان‌های مختلف و زمان‌های مختلف تشکیل پلیمر بر روی سطح فلز مورد بررسی قرار گرفت و سپس منحنی پتانسیل بر حسب زمان رسم گردید. در این مقاله برای اولین بار جزییات مراحل تشکیل پوشش پلی آنیلین بر روی فلز مس با روش الکتروشیمیایی گزارش شده است. پس از تولید پوشش‌های مورد نظر از تکنیک‌های مختلفی مانند طیف‌سنجی FT-IR، UV-Vis و میکروسکوپ الکترونی روبشی برای شناسایی و تعیین ساختار استفاده شد. در نهایت برای بررسی خواص ضدخوردگی این پوشش‌ها از روش‌های الکتروشیمیایی مانند مطالعات قطبی شدن و طیف‌بینی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده و نتایج آن‌ها با یکدیگر مقایسه گردید و برای اولین بار در این مقاله اثر زمانهای غوطه وری مختلف بر روی خواص بازدارندگی از خوردگی پوشش‌های پلیمری گزارش شده است.

۲- تجربی

۲-۱- مواد

آنیلین با درصد خلوص ۹۹/۵٪، سدیم اگزالات با درصد خلوص ۹۹ درصد، سدیم هیدروکسید، استون، اتانول، N-متیل پیرولیدون و سدیم کلرید با درصد خلوص بالا از شرکت مرک (Merck) خریداری شدند. همه مواد شیمیایی به‌کار برده شده دارای خلوص زیاد بوده و بدون خالص‌سازی مصرف شدند، به جز مونومر آنیلین که هر بار پیش از استفاده دوبار تقطیر شد. همچنین، آب مقطر یون زدایی شده برای تهیه محلول‌ها استفاده شد. تمام واکنش‌ها در دمای محیط انجام شدند.

۲-۲- دستگاه‌ها

الکتروسنتر پوشش‌های پلی آنیلین بر روی الکتروود مس با استفاده از دستگاه پتانسیواستا/گالوانواستا SAMA 500 ساخت ایران که به یک دستگاه رایانه مدل (Pentium V) متصل گردیده انجام شد. آزمایش‌های خوردگی با استفاده از دستگاه پتانسیواستا/گالوانواستا MICRO AUTOLAB مدل μ3AUTO71174 ساخت شرکت ECOCHEMIE که به یک دستگاه مدل Pentium V متصل گردیده انجام شد. برای شناسایی و تعیین پوشش‌های تهیه‌شده از دستگاه‌های طیف‌سنج نوری UV-Vis (مدل Lambda2s شرکت Perkin Elmer)، طیف‌سنج FT-IR (مدل Nicolet Magan IR 550) استفاده شد. از

دستگاه حمام فراصوت مدل UC-10200BDT شرکت ChromTech برای یکنواخت کردن محلول‌های مورد نیاز استفاده گردید. از دستگاه Smart 2 pure- TKA ساخت آلمان برای تهیه آب یون زدایی شده جهت تهیه محلول‌ها استفاده شد.

۲-۳-۲- روش‌ها

۲-۳-۲-۱- آماده سازی الکتروود کار

الکتروود کار مورد استفاده شده از جنس فلز مس خالص بوده که برای آماده‌سازی الکتروود کار ابتدا سطح آن با کاغذ سمباده با شماره‌های ۱۸۰ تا ۲۰۰۰ سایس داده شد. سپس آن را با مواد شوینده و آب دوبار تقطیر شستشو داده و با استون و اتانول (به نسبت ۱:۱) و قرار دادن در حمام فراصوت به مدت ۳ دقیقه چربی‌زدایی شد. نکته قابل توجه این است که جهت دستیابی به پوشش یکنواخت و رسیدن به تکرارپذیری مناسب در انجام آزمایشات مرحله آماده‌سازی باید با دقت انجام گردد تا سطح الکتروود به صورت یکنواخت سایس و تمیز گردد.

۲-۳-۲-۲- الکترو سنتز پلی آنیلین به روش گالوانواستاتیک

واکنش‌های الکتروشیمیایی در سل سه الکتروودی با الکتروود مرجع $\text{Ag/AgCl} (\text{Cl}^- 3\text{M})$ ، الکتروود مقابل میله گرافیتی و الکتروود کار مس انجام شد. برای هر آزمایش ۲۰ میلی‌لیتر از محلول‌های حاوی ۰/۲ مولار سدیم اگزالات و ۰/۱۵ مولار آنیلین با $\text{pH}=12/5$ مورد استفاده قرار گرفت. pH محلول‌های تهیه‌شده برای الکترو سنتز پوشش‌های پلی آنیلین در محدوده خنثی بوده و مشخص گردید که در pH خنثی پوششی تشکیل نمی‌شود بنابراین pH محلول تا $\text{pH}=12/5$ با افزایش سود افزایش داده شد [۱۲]. همچنین برای تهیه پوشش پلی آنیلین بر روی مس از روش کروئوپتانسیومتری با اعمال چگالی جریان ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع در زمان ۹۰۰ ثانیه توسط دستگاه پتانسیواستا/گالوانواستا که مجهز به نرم افزار SAMA بود استفاده شد.

۲-۳-۲-۳- ارزیابی مقاومت خوردگی پوشش‌های تهیه‌شده

از یک دستگاه پتانسیواستا/گالوانواستا AUTOLAB که مجهز به یک سل تک قسمتی سه الکتروودی با الکتروودهای مس پوشش داده شده، الکتروود مقابل پلاتین و الکتروود مرجع $\text{Ag/AgCl} (\text{Cl}^- 3\text{M})$ بود، برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی خوردگی استفاده شد. یک حجم ۲۰ میلی‌لیتری از محلول ۳/۵ درصد وزنی-حجمی سدیم کلرید به‌عنوان محیط خورنده استفاده شد. همه آزمایش‌ها در شرایط محیط آزمایشگاه و بدون هم‌زدن محلول انجام شد. برای ارزیابی خوردگی از دو تکنیک پلاریزاسیون Tafلی و طیف سنجی امپدانس استفاده شد. روش پلاریزاسیون Tafلی با استفاده از نرم افزار NOVA انجام شد. ابتدا الکتروود کار پوشش داده شده در محلول خورنده به مدت ۲۴ ساعت غوطه‌ور شد. پتانسیل از ۲۰۰- تا ۲۰۰+ میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) با سرعت روبش ۰/۵ میلی‌ولت بر ثانیه روبش گردیده و سپس منحنی پتانسیودینامیکی پلاریزاسیون رسم شد.

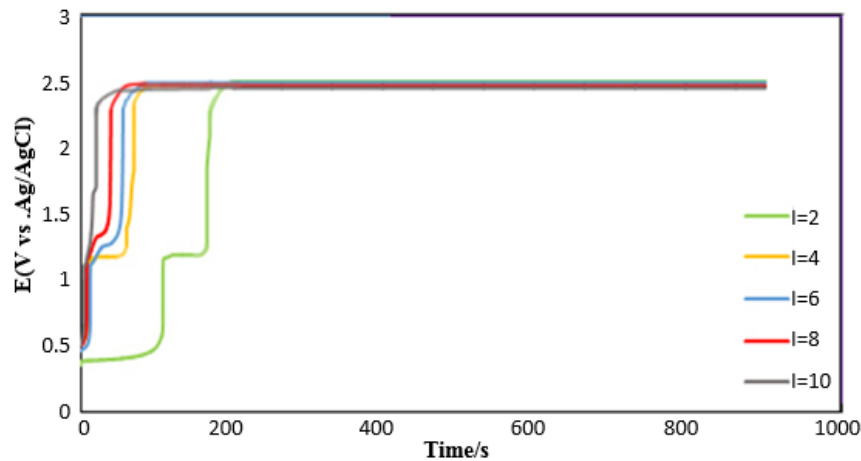
برای اندازه‌گیری‌های سرعت خوردگی به‌روش امپدانس، الکتروود کار مثل روش پلاریزاسیون آماده می‌گردد. پس از قرار گرفتن الکتروود در محلول، اندازه‌گیری‌ها در پتانسیل خوردگی (E_{corr}) در محدوده فرکانس ۰/۰۱ هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز و با اعمال پتانسیل ± 10 میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) انجام می‌گیرد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تهیه پوشش‌های پلی‌انیلین بر روی فلز مس

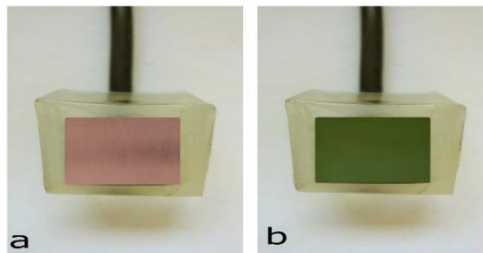
همان‌طور که اشاره شد از محلول حاوی ۰/۲ مولار سدیم اگزالات و ۰/۱۵ مولار آنیلین و از روش گالوانواستا و با اعمال چگالی جریان‌های مختلف برای ایجاد پوشش پلی‌انیلین بر روی فلز مس استفاده شد. محلول تهیه‌شده در محدوده خنثی بوده و مشخص گردید که در pH خنثی پوششی تشکیل نمی‌شود بنابراین pH محلول تا $pH=12/5$ با افزایش سود افزایش داده شد. با توجه به نتایج بدست آمده تحت شرایط گالوانواستا، چگالی جریان‌های ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع در یک دوره زمانی ۹۰۰ ثانیه ای بین الکتروود کار و الکتروود مقابل اعمال شد و پتانسیل سیستم توسط دستگاه گالوانواستا/پتانسیواستا ثبت گردید. شکل ۱ منحنی‌های پتانسیل- زمان مربوط به تهیه پوشش‌های پلی‌انیلین بر روی مس را در چگالی جریان‌های مختلف نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود سه ناحیه جداگانه در همه منحنی‌ها وجود دارد، ناحیه اول مربوط به انحلال فلز مس، ناحیه دوم مربوط به تشکیل لایه محافظ کمپلکس مس اگزالات و ناحیه سوم مربوط به تشکیل و ضخیم شدن پوشش می‌باشد. در چگالی جریان‌های اعمالی بالاتر، مقدار یون‌های مس بیشتری در واحد زمان تولید می‌شود و به‌دنبال آن مس اگزالات بیشتری روی الکتروود تولید می‌شود. بنابراین سطح الکتروود در زمان کوتاه‌تری می‌تواند توسط لایه غیرفعال مس اگزالات پوشش داده شود که این لایه غیرفعال از انحلال بیشتر مس بدون اثرگذاری بر دیگر فرآیندهای الکتروشیمیایی جلوگیری می‌نماید [۹]. اگر آنیلین بخواهد در سطح الکتروود اکسید شود امکان اکسید شدن خود فلز مس زیاد است و حتماً باید به‌شکلی سطح فلز مس غیرفعال گردد که با تشکیل لایه کمپلکس مس اگزالات سطح الکتروود آماده تشکیل پلی‌انیلین خواهد بود. زمان رسیدن به پتانسیل تشکیل پلیمر زمان انگیزش نام دارد [۱۰]. هرچه چگالی جریان اعمالی کمتر باشد زمان انگیزش طولانی‌تر خواهد بود. به‌عبارت دیگر قبل از شروع تشکیل فیلم‌های اولیه پلیمر یک مرحله اولیه که مربوط به نشست آنیون‌های الکتروولیت و انحلال فلز که حاصل آن تشکیل یک لایه نازک کمپلکس مس اگزالات می‌باشد، رخ می‌دهد [۱۳].



شکل ۱- منحنی‌های پتانسیل-زمان مربوط به تهیه پوشش‌های پلی آنیلین در چگالی جریان‌های مختلف

همان‌طور که مشاهده می‌شود هرچه چگالی جریان اعمالی بیشتر می‌شود مقدار زمان لازم برای انحلال فلز و زمان انگیزش کاهش می‌یابد. ناحیه سوم مربوط به تشکیل پلی آنیلین و ضخیم شدن این پوشش بر روی سطح فلز مس می‌باشد. در شکل ۲ نمونه ای از الکتروود مس بدون پوشش و الکتروود مس پوشش داده شده با پلی آنیلین نشان داده شده است.



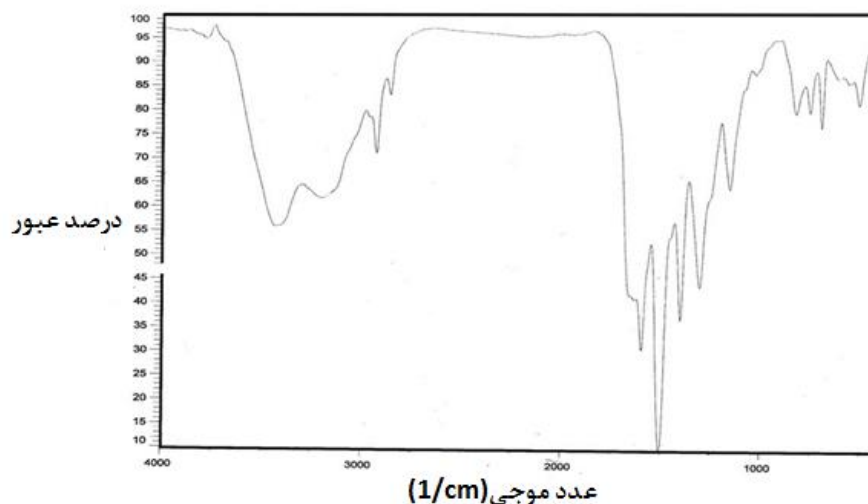
شکل ۲- الکتروود مس بدون پوشش (a) و الکتروود مس پوشش داده شده با پلی آنیلین (b)

پوشش تهیه شده به رنگ سبز بوده که نشان می‌دهد شکل امراالدین پلی آنیلین توسط این روش تهیه شده است [۱۴]. نمک امراالدین از بین تمام حالت‌های پلی آنیلین دارای بیشترین رسانایی الکتریکی بوده و به رنگ سبز می‌باشد و این حالت از پلی آنیلین برای مقاصد مقاومت خوردگی مناسب می‌باشد. بنابراین روش کروئوپتانسیومتری به کار رفته در این پژوهش روش مناسبی برای تهیه پوشش‌های چسبنده، یکنواخت و متراکم پلی آنیلین می‌باشد. تحت شرایط گالوانواستا با اعمال چگالی جریان ثابت ۲ میلی آمپر بر سانتی متر مربع در دوره‌های زمانی ۳۰۰، ۹۰۰ و ۱۸۰۰ ثانیه‌ای پوشش پلی آنیلین بر روی فلز مس تولید شد و خواص ضد خوردگی آن‌ها و همچنین مدت زمان غوطه‌وری مختلف مورد بحث قرار گرفت.

۲-۳- شناسایی و تعیین ساختار پوشش‌های پلی‌آنیلین تهیه‌شده

۱-۲-۳- طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه

برای تهیه طیف FT-IR پوشش پلی‌آنیلین تهیه‌شده مقداری از پوشش پلیمری که با اعمال زمان‌های طولانی‌تر ضخیم‌تر شده بود را توسط تیغ از سطح الکتروود کار مس تراشیده و با آب دوبار تقطیر شستشو داده و در دمای اتاق خشک گردید. با تهیه قرص KBr از پوشش پلی‌آنیلین طیف FT-IR آن گرفته شد (شکل ۳).

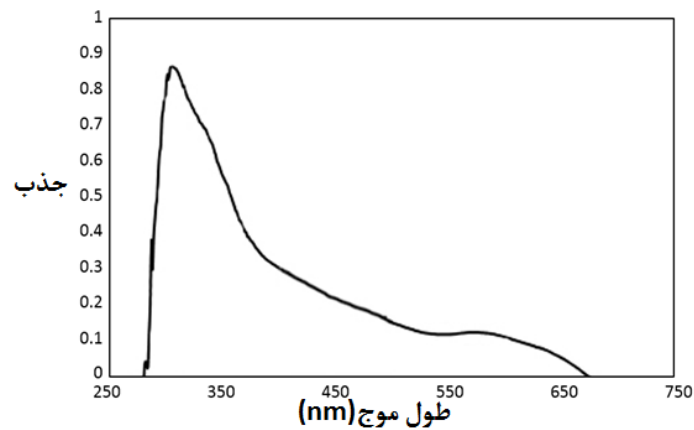


شکل ۳- طیف FT-IR پوشش پلی‌آنیلین تهیه‌شده

پیک مشاهده شده در حدود 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی N-H می‌باشد. پیک پدیدار شده در 2924 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-H آروماتیک می‌باشد. پیک در موقعیت 1304 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-N آمین آروماتیک است. پیک در 1153 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی داخل صفحه C-H حلقه آروماتیک می‌باشد. پیک مشاهده شده در حدود 750 cm^{-1} مربوط به استخلاف حلقه آروماتیک در موقعیت پارا می‌باشد که نشان دهنده تشکیل پلیمر است. پیک‌های در 1503 cm^{-1} و 1594 cm^{-1} مربوط به واحدهای حلقه‌های بنزنوئید و کویینوئید می‌باشند که این نشان می‌دهد پلی‌آنیلین تشکیل شده در شرایط گالوانواستا دارای هر دو جزء بنزنوئید و کویینوئیدی است و تأیید کننده تشکیل حالت امرالدین پلی‌آنیلین می‌باشد [۱۷-۱۵].

۲-۲-۳- طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی

برای تهیه طیف UV-Vis پوشش پلی‌آنیلین تهیه‌شده بر روی فلز مس پس از پوشش‌دهی سطح فلز مس، آن را در حلال NMP حل کرده و پس از صاف کردن از آن طیف UV-Vis گرفته شد. شکل ۴ طیف UV-Vis پلی‌آنیلین تهیه‌شده را نشان می‌دهد.

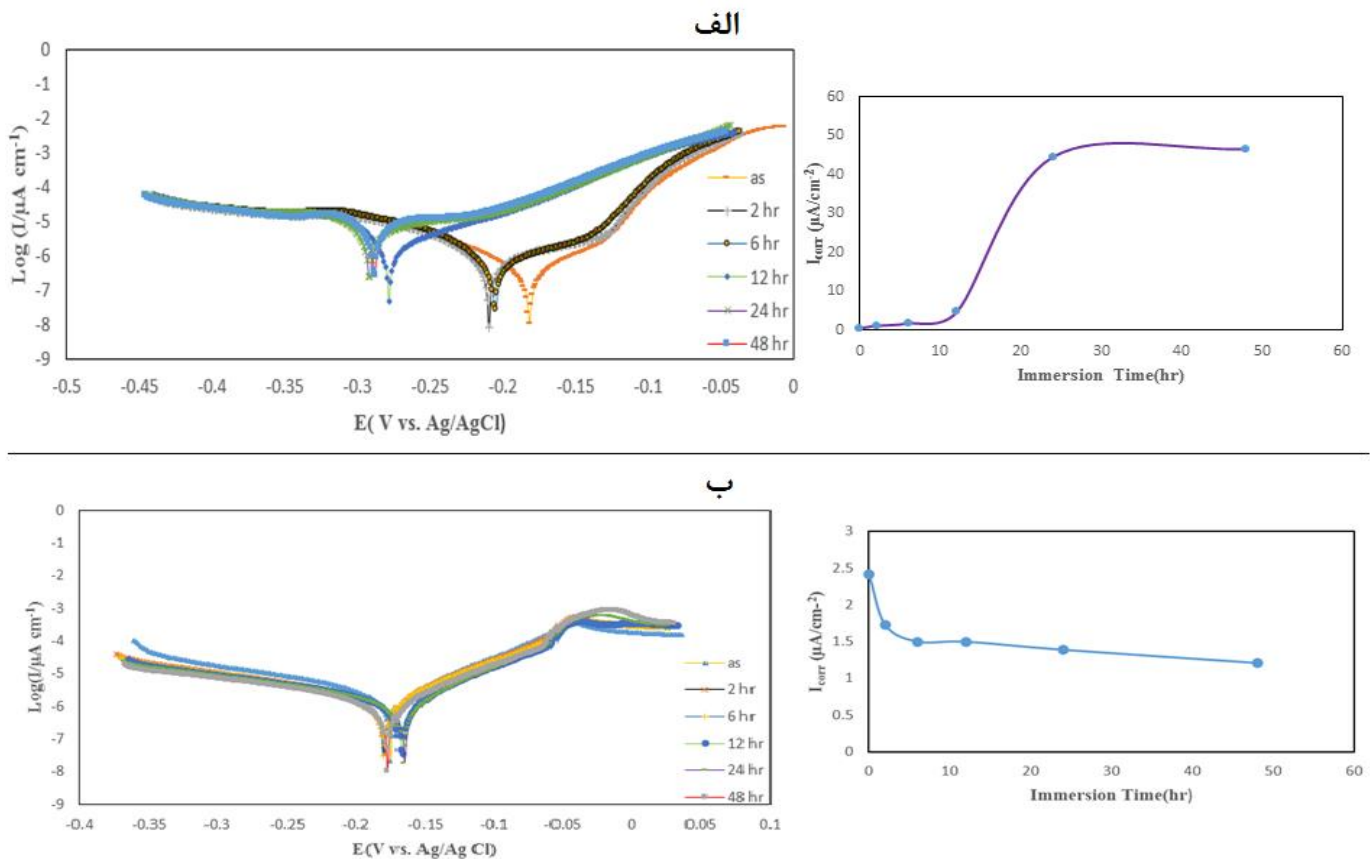


شکل ۴- طیف UV-Vis پلی آنیلین تهیه شده

همان طور که در شکل مشاهده می شود دو پیک پهن در حدود ۳۱۰ و ۵۸۰ نانومتر ظاهر می شود. پیک در ۳۱۰ نانومتر مربوط به انتقال $\pi^* \rightarrow \pi$ در حلقه بنزنویدی پلیمر می باشد و پیک در ۵۸۰ نانومتر مربوط به انتقال درون مولکولی بین واحدهای بنزنویدی و کوپینویدی در پلیمر می باشد [۱۲ و ۱۸].

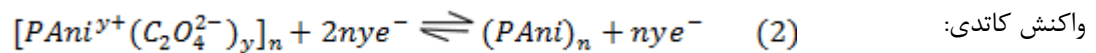
۳-۳- ارزیابی رفتار خوردگی پوشش های پلیمری تهیه شده

به منظور دستیابی به خواص حفاظت خوردگی پوشش پلی آنیلین، منحنی های پلاریزاسیون و امپدانس این پوشش ها و هم چنین منحنی های مربوط به الکتروود بدون پوشش در زمان های غوطه وری مختلف در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد ثبت شدند. منحنی های پلاریزاسیون مربوط به الکتروود بدون پوشش (شاهد) و با پوشش پلی آنیلین در زمان های غوطه وری مختلف در شکل ۵ (الف و ب) آورده شده است. همان طور که در شکل مشاهده می شود با گذشت زمان غوطه وری، مقدار جریان خوردگی برای الکتروود بدون پوشش افزایش پیدا می کند و این نشان می دهد که سطح فلز مس به شدت تحت تاثیر محلول خورنده قرار می گیرد.



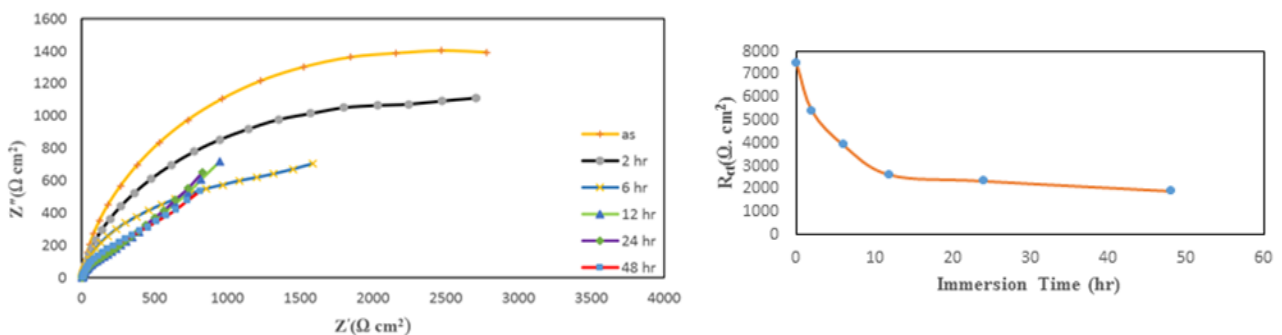
شکل ۵- منحنی‌های پلاریزاسیون برای الکترود مس (الف) بدون پوشش و (ب) با پوشش در زمان‌های غوطه‌وری مختلف

منحنی‌های پلاریزاسیون مربوط به الکترود پوشش داده شده با پلی‌آنیلین در چگالی جریان ۲ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و زمان اعمالی ۹۰۰ ثانیه می‌باشد. همان‌طور که در شکل نیز مشاهده می‌شود مقادیر جریان خوردگی برای الکترود پوشش داده شده با گذشت زمان غوطه‌وری در محلول خورنده سدیم کلرید ۳/۵ درصد در ابتدا کاهش پیدا کرده و سپس ثابت می‌شود و این نشان می‌دهد که سطح الکترود مس در برابر محیط خورنده پس از زمان‌های غوطه‌وری بیشتر حفاظت شده و پوشش تشکیل شده دارای خواص خوردگی مناسبی می‌باشد. هم‌چنین با مقایسه شکل ۵-الف و ۵-ب مشاهده می‌شود که تغییرات مقادیر پتانسیل خوردگی برحسب زمان‌های غوطه‌وری برای الکترود بدون پوشش نسبت به الکترود پوشش داده شده با پلی‌آنیلین بیشتر است. هم‌چنین منحنی‌های نایکویست مربوط به الکترود بدون پوشش و با پوشش پلی‌آنیلین در زمان‌های غوطه‌وری مختلف و تغییرات مقاومت انتقال بار نسبت به زمان غوطه‌وری در شکل ۶ (الف و ب) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقاومت انتقال بار الکترود شاهد با گذشت زمان غوطه‌وری کاهش پیدا کرده و نتایج مربوط به منحنی‌های پلاریزاسیون را تایید می‌کند. هنگامی که پوشش پلی‌آنیلین در تماس با محلول خورنده سدیم کلرید قرار می‌گیرد واکنش‌های آندی و کاتدی زیر رخ می‌دهد [۲۰ و ۱۹]:

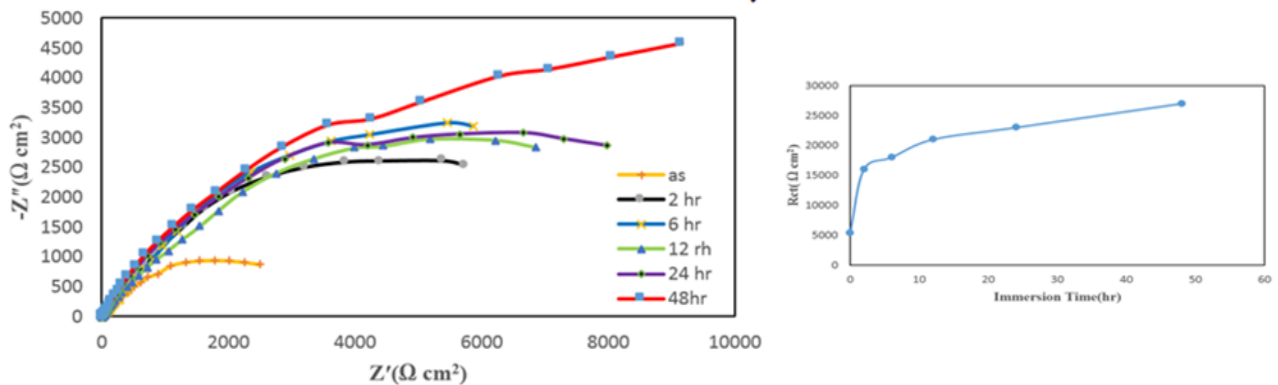


به دلیل خاصیت نادوپ شدن خودبه خودی پوشش پلی آنیلین، مقدار پلی آنیلین در طول غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید افزایش می‌یابد و همچنین یون‌های همراه اگزالات آزاد شده از پوشش باعث حفاظت لایه اثرناپذیر $Cu_2C_2O_4$ تشکیل شده قبل از الکترو سنتز می‌شوند و بنابراین مقدار مقاومت انتقال بار در طول زمان غوطه‌وری افزایش می‌یابد [۲۱].

الف



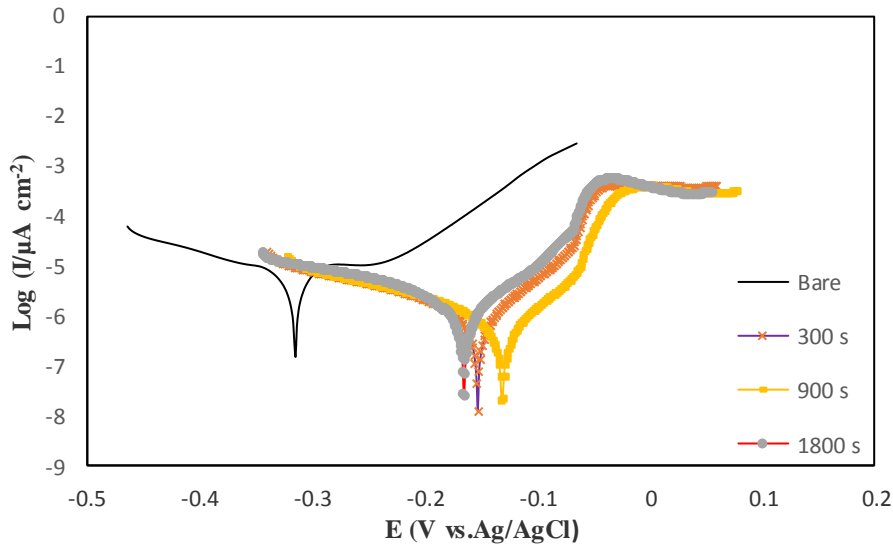
ب



شکل ۶- منحنی‌های نایکوئیست مربوط به الکتروود (الف) شاهد و (ب) با پوشش پلی آنیلین در زمان‌های غوطه‌وری مختلف

مقادیر درصد بازدارندگی پوشش‌های پلی آنیلین بعد از ۴۸ ساعت غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد، نسبت به - مقادیر درصد بازدارندگی این پوشش‌ها بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری افزایش پیدا کرده است. همچنین مقادیر سرعت خوردگی نیز برای این حالت نسبت به ۲۴ ساعت غوطه‌وری کاهش پیدا کرده است که این نشان دهنده حفاظت بهتر پوشش پلی آنیلین در زمان‌های غوطه‌وری بالاتر می‌باشد. بعد از سنتز و شناسایی پوشش‌های پلی آنیلین برای بررسی اثر عوامل زمان و چگالی جریان‌های مختلف اعمال شده در تهیه پوشش‌های مورد نظر بر روی رفتار خوردگی پوشش‌های حاصل، الکتروود بدون پوشش و الکتروود پوشش داده شده قبل از هر اندازه‌گیری به مدت ۲۴ ساعت در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد غوطه‌ور گردید و سپس منحنی‌های پلاریزاسیون و امپدانس آنها ثبت شد.

منحنی‌های پلاریزاسیون برای الکتروود مس پوشش داده شده با پلی‌آنیلین که با اعمال چگالی جریان ۲ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و دوره‌های زمانی ۳۰۰، ۹۰۰ و ۱۸۰۰ ثانیه بدست آمده بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول خورنده سدیم کلرید ۳/۵ درصد در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۷- منحنی‌های پلاریزاسیون برای الکتروود مس پوشش داده شده با پلی‌آنیلین تهیه‌شده با اعمال زمان‌های مختلف بعد از ۲۴ ساعت

غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد

همان‌طور که از شکل مشاهده می‌شود تمام منحنی‌های بدست آمده نسبت به الکتروود شاهد دارای پتانسیل‌های خوردگی مثبت‌تری می‌باشند. این جابجایی مثبت در مقدار پتانسیل خوردگی نشان می‌دهد که سطح فلز مس توسط پوشش پلی‌آنیلین از خوردگی در محیط نمکی حفاظت شده است و نوع حفاظت نیز حفاظت آندی می‌باشد. همان‌طور که از شکل دیده می‌شود هر دو جریان آندی و کاتدی بطور قابل ملاحظه‌ای برای الکتروود مس پوشش داده شده کاهش یافته است و این بدین معناست که پوشش‌های پلی‌آنیلین واکنش‌های کاتدی و آندی را در محیط خورنده نمکی محدود می‌کند. با استفاده از برون‌یابی قسمت‌های خطی شاخه‌های کاتدی و آندی منحنی‌های تافل بدست آمده می‌توان مقادیر پتانسیل و جریان خوردگی را بدست آورد. هم‌چنین مقادیر مقاومت پلاریزاسیون، سرعت خوردگی، میزان درصد بازدارندگی پوشش‌ها و میزان تخلخل پوشش‌ها از روابط زیر قابل محاسبه می‌باشد. تمام مقادیر مذکور بدست آمده از منحنی‌های حاصل از پلاریزاسیون الکتروودهای پوشش داده شده و شاهد در جدول ۱ جمع‌بندی شده است.

$$IE\% = \frac{I_{corr}^{\circ} - I_{corr}}{I_{corr}^{\circ}} \quad [11] \quad \text{۱- درصد بازدارندگی پوشش}$$

I_{corr}° چگالی جریان خوردگی در غیاب پوشش و I_{corr} چگالی جریان خوردگی در حضور پوشش می‌باشد.

$$P = \frac{R_{puc}}{R_{pc}} 10^{-(|\Delta E|/b_a)} \quad [10]$$

در این رابطه P میزان تخلخل پوشش، R_{puc} و R_{pc} به ترتیب مقاومت‌های پلاریزاسیون به دست آمده از داده‌های منحنی‌های تافل برای الکترودهای کار پوشش داده نشده و پوشش داده شده است. ΔE اختلاف مقادیر پتانسیل‌های خوردگی الکترودهای مذکور و b_a مقدار شیب شاخه آندی الکتروود بدون پوشش می‌باشد.

جدول ۱. داده‌های بدست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون الکترودهای پوشش داده شده با پلی آنیلین در زمان‌های مختلف (ثانیه)

| Porosity* (%) | PE (%) | CR (mm.yr ⁻¹) | R _p (KΩ) | I _{corr} (μA.cm ⁻²) | E _{corr} (mV) | داده نمونه |
|---------------|--------|---------------------------|---------------------|--|------------------------|------------|
| - | - | ۰/۵۱ | ۲/۸۳ | ۴۳/۵۶ | -۳۱۴/۱۱ | شاهد |
| ۱/۳۶ | ۹۱/۱۲ | ۰/۰۱۵ | ۱۸/۳۹ | ۱/۲۵ | -۱۵۲/۴۷ | ۳۰۰ |
| ۰/۷۳ | ۹۸/۰۶ | ۰/۰۰۹۸ | ۲۵/۶۷ | ۰/۸۴ | -۱۳۰/۴۱ | ۹۰۰ |
| ۲/۵۲ | ۸۲/۹۲ | ۰/۰۸۶ | ۱۲/۲۶ | ۷/۴۴ | -۱۶۴/۶۹ | ۱۸۰۰ |

با نگاه دقیق به مقادیر جریان خوردگی مشاهده می‌شود که با افزایش زمان اعمال چگالی جریان از ۳۰۰ تا ۹۰۰ ثانیه، مقادیر جریان خوردگی کاهش می‌یابد و با اعمال زمان‌های بیشتر مقادیر جریان خوردگی افزایش می‌یابد. هرچه زمان اعمال چگالی جریان بیشتر شود پوشش حاصل ضخیم‌تر می‌شود. البته همیشه پوشش ضخیم‌تر به معنای پوشش با حفاظت بیشتر نمی‌باشد. در زمان‌های کمتر مانند ۱۰۰ ثانیه هنوز تمام سطح الکتروود به طور کامل توسط پلی آنیلین پوشش داده نشده است و هر چه زمان بیشتر می‌گذرد پوشش کامل‌تر شده و بنابراین جریان خوردگی کمتر می‌شود. پس از پوشش‌دهی کامل سطح الکتروود توسط پلی آنیلین با گذشت زمان‌های طولانی‌تر لایه‌های بعدی پلیمری بر روی لایه‌های اولیه تشکیل می‌شوند و به عبارت دیگر پوشش ضخیم‌تر می‌شود. با ضخیم‌تر شدن پوشش ترک‌ها و نقص‌هایی در پوشش پلیمری ایجاد می‌شود که باعث کاهش کارایی پوشش و افزایش در مقدار جریان خوردگی می‌شود.

منحنی‌های پلاریزاسیون برای الکتروود مس پوشش داده شده با پلی آنیلین که با اعمال چگالی جریان‌های ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع بدست آمده بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول خورنده در شکل ۸ نشان داده شده است.

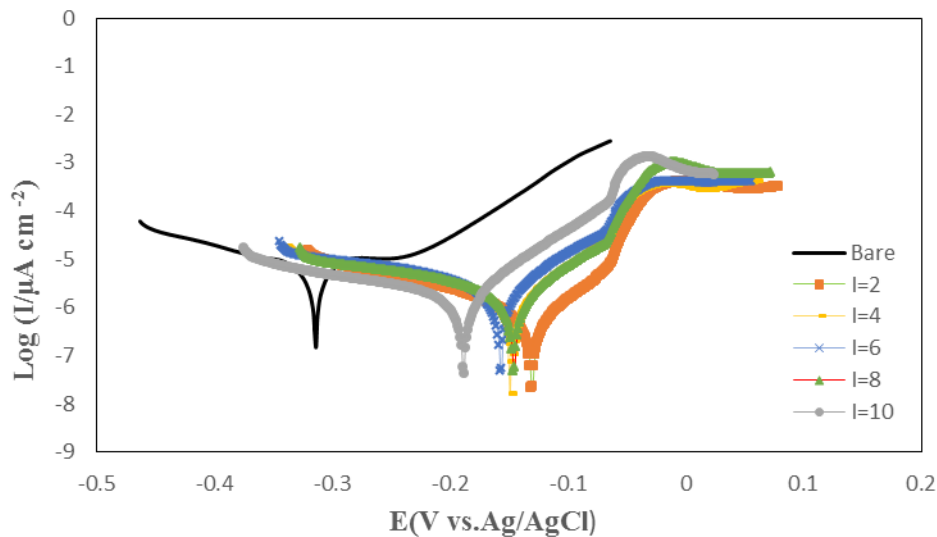
مقادیر مقاومت پلاریزاسیون، سرعت خوردگی، میزان درصد بازدارندگی پوشش‌ها و میزان تخلخل پوشش‌ها در جدول ۲ جمع‌بندی شده است.

جدول ۲. داده‌های بدست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون الکترودهای پوشش داده شده با پلی‌آنیلین در چگالی جریان‌های مختلف بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد (میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع)

| Porosity* (%) | PE (%) | CR (mmyr ⁻¹) | R _p (KΩ) | I _{corr} (μAcm ⁻²) | E _{corr} (mV) | داده / نمونه |
|---------------|--------|--------------------------|---------------------|---|------------------------|--------------|
| - | - | ۰/۵۱ | ۲/۸۳ | ۴۳/۵۶ | -۳۱۴/۱۱ | شاهد |
| ۰/۷۳ | ۹۸/۰۶ | ۰/۰۰۹۸ | ۲۵/۶۷ | ۰/۸۴ | -۱۳۰/۴۱ | ۲ |
| ۲/۰۹ | ۹۵/۶۸ | ۰/۰۲۲ | ۱۱/۸۱ | ۱/۸۸ | -۱۴۹/۴۲ | ۴ |
| ۳/۱۲ | ۹۳/۱۶ | ۰/۰۳۵ | ۸/۷۲ | ۲/۹۸ | -۱۵۶/۹۹ | ۶ |
| ۲/۱۶ | ۹۴/۳۶ | ۰/۰۲۹ | ۱۰/۹۱ | ۲/۵۱ | -۱۴۶/۷۲ | ۸ |
| ۴/۱۰ | ۹۴/۹۲ | ۰/۰۲۵ | ۱۱/۲۴ | ۲/۳۱ | -۱۸۸/۱۰ | ۱۰ |

*: b_a با توجه به شیب شاخه آندی منحنی تافل شاهد برابر ۰/۱۵۶ Vdec⁻¹ در نظر گرفته شد.

همان‌طور که از شکل‌ها مشاهده می‌شوند تمام منحنی‌های به‌دست آمده نسبت به الکترودها دارای پتانسیل‌های خوردگی مثبت‌تری می‌باشند. مقدار پتانسیل خوردگی برای الکترودها مس که در چگالی جریان ۲ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع پوشش داده شده است برابر ۱۳۰/۴۱- میلی‌ولت برای زمان غوطه‌وری ۲۴ ساعت می‌باشد که نسبت به الکترودها شاهد ۰/۱۸ میلی‌ولت به سمت پتانسیل‌های مثبت جابجا شده است. این جابجایی‌های مثبت در مقدار پتانسیل خوردگی حفاظت آندی را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل دیده می‌شود هر دو جریان آندی و کاتدی به‌طور قابل ملاحظه‌ای برای الکترودهای مس پوشش داده شده کاهش یافته است.

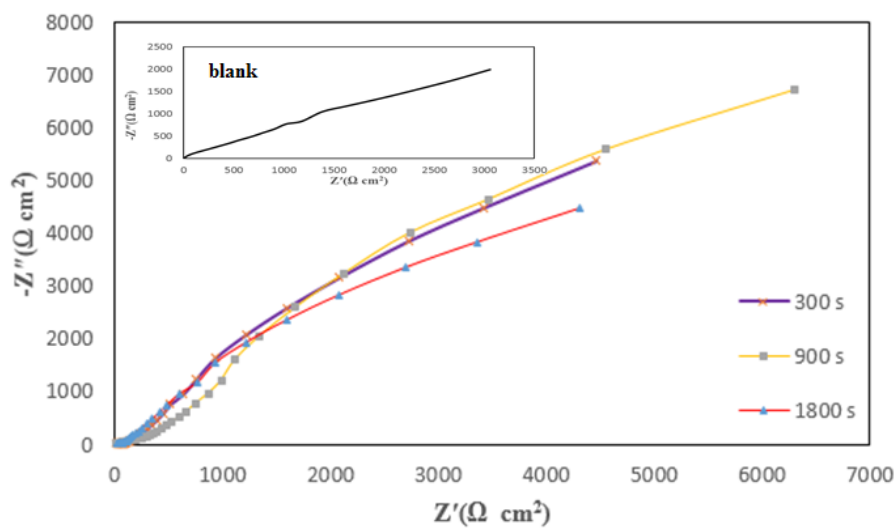


شکل ۸ - منحنی‌های پلاریزاسیون برای الکتروده مس پوشش داده شده با پلی آنیلین تهیه شده با اعمال چگالی جریان‌های مختلف بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد

همان‌طور که مشاهده می‌شود جریان خوردگی الکتروده شاهد از ۴۳/۵۶ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول خورنده به ۷۸/۹۸ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع می‌رسد و این نشان می‌دهد که سطح الکتروده مس به شدت خورده می‌شود. همان‌طور که از شکل دیده می‌شود هر دو جریان آندی و کاتدی بطور قابل ملاحظه‌ای برای الکترودهای مس پوشش داده شده کاهش یافته است و این بدین معناست که پوشش‌های پلی آنیلین، واکنش‌های کاتدی و آندی را در محیط خورنده نمکی محدود می‌کند.

۳-۴- اندازه‌گیری به روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

الکتروده مس پوشش داده شده با پلی آنیلین با روش EIS نیز مورد مطالعه قرار گرفت. برای این کار الکتروده مس پوشش داده شده به مدت ۹۰۰ ثانیه در چگالی جریان‌های مختلف و الکتروده شاهد به مدت ۲۴ ساعت در محلول خورنده سدیم کلرید ۳/۵ درصد قرار گرفت و پس از آن آزمایش EIS انجام شد. شکل ۹ منحنی‌های نایکویست مربوط به الکترودهای پوشش داده شده با پلی آنیلین توسط اعمال چگالی جریان ۲ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و دوره‌های زمانی ۳۰۰، ۹۰۰ و ۱۸۰۰ ثانیه را نشان می‌دهد.



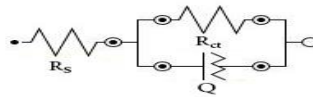
شکل ۹- منحنی نایکویست مربوط به الکتروود شاهد و الکتروود پوشش داده شده با پلی آنیلین بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول سدیم

کلرید ۳/۵ درصد

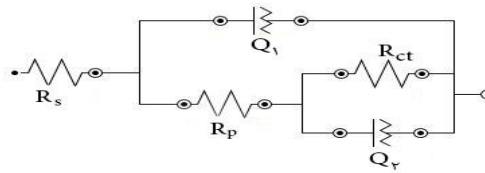
همان‌طور که از شکل مشاهده می‌شود الگوی منحنی نایکویست برای تمام الکتروودهای پوشش داده شده مشابه می‌باشد و مقادیر Z' و Z'' برای الکتروود پوشش داده شده در دوره زمانی ۹۰۰ ثانیه‌ای بیشتر می‌باشد که نتایج بدست آمده از روش پلاریزاسیون را تایید می‌کند. همچنین مقدار امپدانس مربوط به الکتروود شاهد نسبت به الکتروودهای با پوشش پلی آنیلین خیلی کمتر می‌باشد. منحنی نایکویست برای الکتروود بدون پوشش با مدار معادل نشان داده شده در شکل ۱۰ توسط نرم افزار NOVA دستگاه پتانسیواستا/ گالوانواستای مورد استفاده تطبیق داده شد. مدار معادل پیشنهاد شده شامل مقاومت محلول (R_s)، مقاومت انتقال بار (R_{ct}) و عنصر فاز ثابت (CPE) است.

R_s مقاومت محلول بین الکتروود کار و الکتروود مرجع می‌باشد و مقدار R_{ct} بیانگر میزان انتقال الکترون روی سطح بوده و با سرعت خوردگی نسبت عکس دارد. CPE عنصر مداری است که برای پاسخ به سیستم‌های واقعی به کار می‌رود. در منحنی‌های نایکویست در حالت ایده‌آل منحنی به شکل نیم دایره می‌باشد اما در سیستم‌های واقعی شکل نیم دایره معمولاً تغییر می‌کند و از محور X فاصله می‌گیرد که علت آن احتمالاً ناهمگنی در بعضی از خصوصیات فیزیکی مثل خشنی سطح، ناهمگنی سرعت واکنش روی سطح، متفاوت بودن ضخامت یا ترکیب پوشش و توزیع غیریکنواخت جریان می‌باشد.

منحنی‌های نایکویست برای الکتروود پوشش داده شده با پلی آنیلین در چگالی جریان‌های مختلف با مدار معادل نشان داده شده در شکل ۱۱ توسط نرم افزار NOVA دستگاه پتانسیواستا/ گالوانواستای مورد استفاده تطبیق داده شد.



شکل ۱۰- مدار معادل مورد استفاده جهت انطباق با طیف امپدانس بدست آمده برای الکتروکود شاهد



شکل ۱۱- مدار معادل مورد استفاده جهت انطباق با طیف‌های امپدانس به دست آمده برای الکتروکود پوشش داده شده

مدار معادل پیشنهاد شده شامل مقاومت محلول (R_s)، مقاومت پوشش (R_p)، مقاومت انتقال بار (R_{ct}) و عنصر فاز ثابت (Q) است. مقادیر مذکور برای الکترودهای مس بدون پوشش و پوشش داده شده با پلی آنیلین در زمان‌های مختلف در جدول ۳ جمع آوری شده است. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود مقدار مقاومت انتقال بار از ۷/۵ کیلو اهم سانتی‌متر مربع برای الکتروکود شاهد (بدون پوشش) به ۴۵/۱ کیلو اهم سانتی‌متر مربع برای الکتروکود پوشش داده شده با اعمال زمان ۹۰۰ ثانیه (بهترین حالت) افزایش قابل توجهی داشته است و این نشان‌دهنده حفاظت خوب پوشش پلی آنیلین در برابر خوردگی فلز مس در محیط نمکی می‌باشد.

جدول ۳. داده‌های حاصل از روش امپدانس برای الکتروکود مس پوشش داده شده با پلی آنیلین در زمان‌های مختلف بعد از ۲۴

ساعت غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد (ثانیه)

| PE (%) | Q_2 | | R_{ct} ($K\Omega\text{ cm}^2$) | R_p ($\Omega\text{ cm}^2$) | Q_1 | | R_s ($\Omega\text{ cm}^2$) | داده نمونه |
|--------|-------|-----------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-------|-----------------------------|-----------------------------------|------------|
| | n | Y ($\mu\text{F cm}^{-2}$) | | | n | Y ($\mu\text{F cm}^{-2}$) | | |
| - | - | - | ۷/۵ | - | ۰/۴۹ | ۹۸۷/۰ | ۶/۲ | شاهد |
| ۷۶/۵۸ | ۰/۶۹ | ۷۸۱ | ۳۲/۲ | ۳۵/۱ | ۰/۶۴ | ۳۶/۰ | ۱۷/۰ | ۳۰۰ |
| ۸۳/۲۸ | ۰/۶۲ | ۴۸۰ | ۴۵/۱ | ۴۸/۴ | ۰/۵۶ | ۳۰/۸ | ۱۶/۸ | ۹۰۰ |
| ۷۴/۰۰ | ۰/۶۷ | ۹۱۲ | ۲۹/۰ | ۳۱/۲ | ۰/۵۴ | ۴۱/۱ | ۲۲/۶ | ۱۸۰۰ |

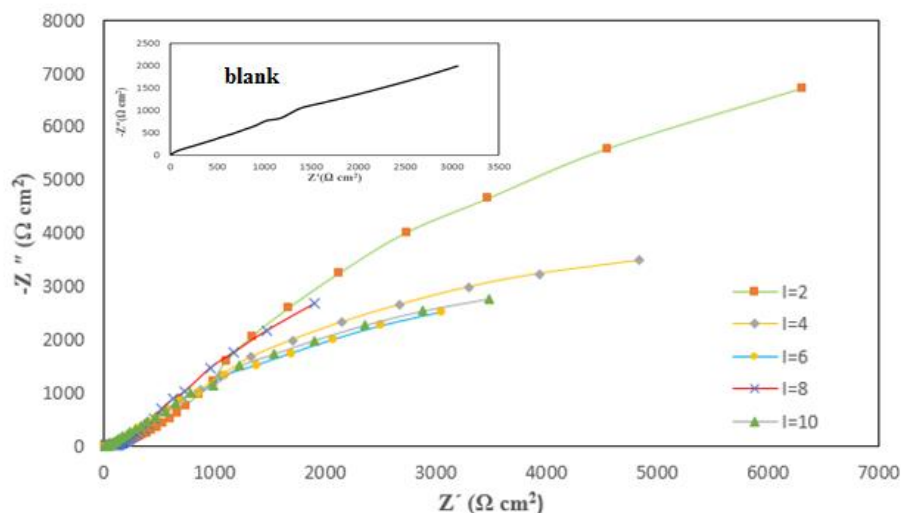
درصد بازدارندگی پوشش با استفاده از مقادیر مقاومت انتقال بار بدست آمده از رابطه زیر قابل محاسبه است.

$$IE\% = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}}$$

۳- درصد بازدارندگی پوشش [۱۱]

در این رابطه، R_{ct} مقاومت انتقال بار یا همان مقاومت خوردگی در حضور پوشش و R_{ct}^0 مقاومت انتقال بار یا همان مقاومت خوردگی در غیاب پوشش است.

همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود میزان درصد بازدارندگی پوشش‌های تهیه‌شده با افزایش زمان اعمال چگالی جریان ثابت برای تهیه پوشش تا ۹۰۰ ثانیه، افزایش می‌یابد که روند بدست آمده از مطالعات پلاریزاسیون را تایید می‌کند. برای زمان‌های بالاتر از ۹۰۰ ثانیه درصد بازدارندگی کاهش می‌یابد که این روند در بررسی منحنی‌های تافل نیز مشاهده شد. همچنین مقاومت پوشش از ۳۱/۲ کیلو اهم سانتی‌متر مربع برای زمان اعمال ۱۸۰۰ ثانیه به ۴۸/۴ کیلو اهم سانتی‌متر مربع برای زمان اعمال ۹۰۰ ثانیه (بهترین حالت) افزایش می‌یابد. شکل ۱۲ منحنی‌های نایکویست مربوط به الکترودهای پوشش داده شده با پلی‌آنیلین توسط اعمال چگالی جریان‌های ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع در یک دوره زمانی ۹۰۰ ثانیه بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقادیر امپدانس مربوط به الکترودهای پوشش داده شده با پلی‌آنیلین در چگالی جریان‌های مختلف خیلی بیشتر از مقدار امپدانس مربوط به الکترودهای پوشش داده شده با پلی‌آنیلین در چگالی جریان‌های مختلف توسط نرم افزار NOVA دستگاه پتانسیواستا / گالوانواستای مورد استفاده با مدار معادل نشان داده شده در شکل ۱۰ مدل‌سازی شد و مقادیر داده‌های مختلف امپدانس به دست آمد. مقادیر مذکور برای الکترودهای پوشش داده شده با پلی‌آنیلین در چگالی جریان‌های مختلف در جدول ۴ جمع‌آوری شده است.



شکل ۱۲- منحنی‌های نایکویست مربوط به الکترودهای پوشش داده شده با پلی‌آنیلین در چگالی جریان‌های مختلف بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد

جدول ۴. داده‌های حاصل از روش امیدانس برای الکتروود مس پوشش داده شده با پلی آنیلین در چگالی جریان‌های اعمالی مختلف بعد از ۲۴

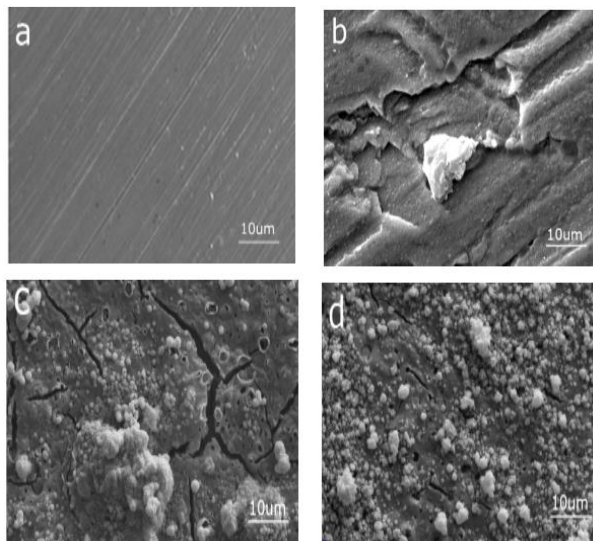
ساعت غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد (میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع)

| PE (%) | Q ₂ | | R _{ct} (KΩ cm ²) | R _p (Ωcm ²) | Q ₁ | | R _s (Ωcm ²) | داده نمونه |
|--------|----------------|-------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|----------------|-------------------------|------------------------------------|------------|
| | n | Y(μF cm ⁻²) | | | n | Y(μF cm ⁻²) | | |
| - | - | - | ۷/۵ | - | ۰/۴۹ | ۹۸۷/۰ | ۶/۲ | شاهد |
| ۸۳/۲۴ | ۰/۶۲ | ۴۸۰/۰ | ۴۵/۱ | ۴۸/۴ | ۰/۵۷ | ۳۰/۸ | ۱۶/۸ | ۲ |
| ۷۳/۶۳ | ۰/۶۸ | ۸۶۶/۲ | ۲۸/۶ | ۳۱/۱ | ۰/۲۵ | ۹۹/۰ | ۲۹/۲ | ۴ |
| ۴۰/۱۵ | ۰/۵۸ | ۹۹۳/۰ | ۱۲/۶ | ۱۳/۵ | ۰/۹۵ | ۱۸۷/۰ | ۲۳/۵ | ۶ |
| ۵۷/۱۵ | ۰/۵۶ | ۹۸۱/۰ | ۱۷/۶ | ۱۹/۸ | ۰/۷۴ | ۱۶۴/۰ | ۲۳/۵ | ۸ |
| ۶۱/۱۳ | ۰/۵۴ | ۹۱۵/۴ | ۱۹/۴ | ۲۳/۰ | ۰/۸۵ | ۱۲۰/۰ | ۱۲/۰ | ۱۰ |

همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار مقاومت انتقال بار از ۷/۵ کیلو اهم سانتی‌متر مربع برای الکتروود شاهد به ۴۵/۱ کیلو اهم سانتی‌متر مربع برای الکتروود پوشش داده شده در چگالی جریان ۲ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع افزایش قابل توجهی داشته است و این نشان دهنده حفاظت خوب پوشش پلی آنیلین در برابر خوردگی فلز مس در محیط نمکی می‌باشد. همان‌طور که از نتایج جدول مشاهده می‌شود داده‌های بدست آمده از منحنی پلاریزاسیون تایید می‌شود و جریان ۲ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع و زمان اعمال ۹۰۰ ثانیه، شرایط بهینه تهیه پوشش می‌باشد.

۳-۵- تجزیه و تحلیل تصاویر SEM بدست آمده از سطح الکتروود مس

شکل ۱۳ چهار تصاویر مربوط به سطوح الکتروود را نشان می‌دهد. شکل ۱۳-الف سطح الکتروود مس را که فقط سایش داده شده است را نشان می‌دهد. شکل ۱۳-ب سطح الکتروود مس را بعد از غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود حفرات بزرگی در سطح الکتروود ایجاد شده است که نشان دهنده خوردگی سطح الکتروود می‌باشد. شکل ۱۳-ج سطح الکتروود مس پوشش داده شده با پلی آنیلین را نشان می‌دهد همان‌طور که در شکل دیده می‌شود پوشش یکنواختی تشکیل شده است. شکل ۱۳-د سطح الکتروود مس پوشش داده شده با پلی آنیلین بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول خوردنده سدیم کلرید را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود پوشش‌های ایجاد شده در سطح الکتروود پس از غوطه‌وری در محلول خوردنده تغییر چندانی نکرده است و نمایانگر مقاومت خوب پوشش در مقابل خوردگی می‌باشد.



شکل ۱۳- تصاویر SEM گرفته شده از سطح الکترودهای مختلف: الف- الکتروده ساییده شده، ب- الکتروده مس بعد از غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد، ج- الکتروده مس پوشش داده شده با پلی‌آنیلین و د- الکتروده مس پوشش داده شده با پلی‌آنیلین بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول خورنده سدیم کلرید

۴- جمع‌بندی نتایج

نتایج بدست آمده از انجام این پژوهش در زیر به طور خلاصه جمع‌بندی شده است.

- ۱- برای تهیه الکتروشیمیایی مستقیم پوشش‌های پلی‌آنیلین بر روی فلز مس، روش کروئوپتانسیومتری روش مناسبی می‌باشد.
- ۲- بررسی منحنی‌های پتانسیل-زمان برای تهیه پوشش‌های مورد نظر نشان داد که قبل از تشکیل پلیمر، زمانی برای غیرفعال‌سازی سطح الکتروده در پی انحلال مس و تشکیل فیلم نازکی از کمپلکس مس اگزالات لازم می‌باشد که هر چه چگالی جریان اعمالی بیشتر شود زمان لازم برای شروع تشکیل پلیمر کوتاه‌تر می‌باشد.
- ۳- با بررسی طیف FT-IR پوشش‌های پلی‌آنیلین معلوم شد که پوشش بواسطه حضور ساختارهای بنزنویدی و کوپینویدی، پلی‌آنیلین در حالت امرالدین قرار دارد که این حالت از پلیمر رساناترین حالت می‌باشد که برای مقاصد خوردگی مناسب‌تر است. رنگ سبز پوشش‌های تهیه‌شده نشان دهنده تولید نمک امرالدین پلی‌آنیلین نیز می‌باشد.
- ۴- مطالعات پلاریزاسیون و امپدانس نشان داد که پوشش‌های پلی‌آنیلین در زمان‌های غوطه‌وری بالا عملکرد محافظتی بهتری را نشان می‌دهند.

۵- مطالعات پلاریزاسیون و امپدانس نشان داد که پوشش پلی آنیلین به عنوان یک لایه محافظ خوردگی عمل می کنند. سرعت خوردگی با حضور پوشش پلی آنیلین بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد در حدود ۵۱ برابر کاهش می یابد.

۶- با افزایش زمان اعمال چگالی جریان ثابت برای تولید پوشش پلی آنیلین تا ۹۰۰ ثانیه مقادیر جریان خوردگی کاهش می یابد ولی با اعمال زمان های بیشتر از ۹۰۰ ثانیه به دلیل تولید پوشش های ضخیم تری که دارای ترک ها و نقص هایی شده است و از کارایی آن کاسته شده است، مقادیر جریان خوردگی دوباره افزایش یافته و درصد بازدارندگی پوشش کاهش می یابد.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه کاشان (۴۳۴۰۶۶-۱۰) صمیمانه تشکر می نمایند.

۶- مراجع

- [1] G. Kear, B. Barker, F. Walsh, *Corros. Sci.*, **46** (2004) 109.
- [2] Y. Agari, T. Uno, *J. Appl. Poly. Sci.*, **32** (1986) 5705.
- [3] R. Maggio, L. Fedrizzi, S. Rossi, P. Scardi, *Thin. Sol. Film.*, **286** (1996) 127.
- [4] J. C. Lacroix, J. L. Camalet, S. Aeiyaich, K. Chane Ching, J. Petitjean, E. Chauveau, P. C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.*, **481** (2000) 76.
- [5] D. E. Tallman, G. Spinks, A. Dominis, G. G. Wallace, *J. Sol. Stat. Electrochem.*, **6** (2002) 73.
- [6] M. Dinari, M. M. Momeni, M. Goodarzi-rad, *J. Appl. Chem. (Semnan University)*, **10** (36) (2015) 113.
- [7] M. F. Weber, L. C. Schumacher, M. J. Dignam, *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982) 2022.
- [8] R. Córdova, M. Del Valle, A. Arratia, H. Gómez, R. Schrebler, *J. Electroanal. Chem.*, **377** (1994) 75.
- [9] M. Shabani-Nooshabadi, S. M. Ghoreishi, M. Behpour, *Electrochim. Acta.*, **54** (2009) 6989.
- [10] S. M. Ghoreishi, M. Shabani-Nooshabadi, M. Behpour, Y. Jafari, *Prog. Org. Coat.*, **74** (2012) 502.
- [11] M. Shabani-Nooshabadi, S. M. Ghoreishi, Y. Jafari, N. Kashanizadeh, *J. Poly. Res.*, **21** (2014) 1.
- [12] M. Shabani-Nooshabadi, M. Mollahoseiny, Y. Jafari, *Surf. Inter. Anal.*, **46** (2014) 472.
- [13] N. M. Martyak, *Mater. chem. phys.*, **81** (2003) 143.
- [14] Y. Lei, N. Sheng, A. Hyono, M. Ueda, T. Ohtsuka, *Prog. Org. Coat.*, **77** (2014) 774.
- [15] N. P. Özçiçek, K. Pekmez, R. Holze, A. Yildiz, *J. Appl. Poly. Sci.*, **90** (2003) 3417.
- [16] K. Kamaraj, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, *Prog. Org. Coat.*, **64** (2009) 67.
- [17] K. C. Chang, S. T. Chen, H. F. Lin, C. Y. Lin, H. H. Huang, J. M. Yeh, Y. H. Yu, *Eur. Poly. J.*, **44** (2008) 13.
- [18] L. Dao, J. Bergeron, J. Chevalier, M. Nguyen, R. Paynter, *Synth. Met.*, **41** (1991) 655.

- [19] A. T. Ozyilmaz, T. Tuken, B. Yazici, M. Ebril, *Prog. Org. Coat.*, **52** (2005) 92.
- [20] E. Altunbaş, R. Solmaz, G. Kardaş, *Mater. Chem. Phy.*, **121** (2010) 354.
- [21] B. Duran, G. Z. Bereket, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51** (2012) 5246.

