

بررسی مقاومت به خوردگی پوشش پلی آنیلین بر روی تیتانیوم گرید ۲ اعمال شده به روش الکتروپلیمریزاسیون

شیدا داودی^۱، احسان صائب‌نوری^۲، سید علی حسن‌زاده تبریزی^۳

۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۲ استادیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۳ دانشیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران



چکیده

پوشش‌های از جنس پلیمرهای به دلیل سهولت در سنتز و خواص الکتریکی و شیمیایی خود مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند. در این پژوهش پوشش پلی آنیلین به روش الکتروپلیمریزاسیون با دانسیته جریان‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و 40 mA/cm^2 طی مدت ۶۰ دقیقه بر روی سطح تیتانیوم تجاری سنتز گردید. جهت ارزیابی مورفولوژی و ساختار سطحی از میکروسکوپ استریوگرام و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی انعکاسی (FTIR) برای بررسی پیوندهای شیمیایی ایجاد شده و آزمون‌های خوردگی پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نیز برای بررسی رفتار خوردگی پوشش‌های ایجاد شده استفاده گردید. نتایج آزمون‌های به عمل آمده نشان داد که مورفولوژی پوشش‌ها دارای ساختار گل کلمی با اندازه ذرات حدود ۱ میکرون می‌باشد و یک پوشش یکنواخت بر روی سطح ایجاد می‌شود. آزمایش تبدیل گردیده است. نتایج پلاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز نشان داد که رفتار خوردگی تیتانیوم در حضور پوشش پلی آنیلین نسبت به حالت بدون پوشش بهبود داشته است به طوری که در نمونه پوشش داده شده با دانسیته جریان 30 mA/cm^2 ، دانسیته جریان خوردگی ۲۱۷ برابر نسبت به حالت بدون پوشش در محلول خورنده ۳/۵٪ کلرید سدیم کاهش داشته است.

تاریخ دریافت:

۹۷/۱۱/۱۴

تاریخ پذیرش:

۹۷/۱۲/۲۸

پوشش دهی، پلی آنیلین، تیتانیوم، الکتروپلیمریزاسیون، خوردگی.

واژگان کلیدی

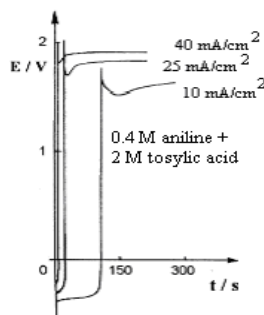
۱- مقدمه

یکی از روش‌های رایج و شناخته شده جهت دستیابی به ویژگی‌های گوناگون، پوشش دهی فلزات می‌باشد که کاربرد بسیاری در صنایع مختلف دارد [۱و۲]. پلیمرهای ذاتاً رسانا گروه جدیدی از پلیمرها، با کاربردهای وسیع و متنوع می‌باشند. استفاده از این پلیمرها در کاربردهای حفاظت از خوردگی به حدود دو دهه قبل برمی‌گردد [۳]. در اکثر کشورهای پیشرفته، سازمان‌های حفاظت از محیط زیست و بهداشت به دلیل اثرات نامطلوب پوشش‌های حاوی فلزات سنگین نظیر پوشش‌های کروماته و پوشش‌های حاوی فلز روی بر محیط زیست و سلامت انسان، قوانین محدودکننده‌ای در تولید و استفاده از این پوشش‌ها اتخاذ کرده‌اند [۴]. همین موضوع سبب شده تا پژوهشگران علوم و مهندسی سطح به دنبال جایگزینی برای پوشش‌های مذکور باشند که در این راستا، پلیمرهای ذاتاً رسانا یکی از بهترین گزینه‌های پیشنهادی مطرح می‌شد. پلیمرهای هادی از ساختار باز برخوردار بوده و قادرند با محیط اطراف خود به تبادل یون بپردازند [۳]. پلی آنیلین به علت خواص ویژه مانند خواص شیمیایی پایدار و هدایت الکتریکی مناسب در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۵]. پس از کشف پلیمرهای هادی [۶] استفاده از این پلیمرها و به خصوص پلی آنیلین برای حفاظت فلزات در برابر خوردگی مورد مطالعه قرار گرفت [۷]. محصول پلیمری حاصل از بسپارش مونومر آنیلین در شرایط اسیدی پلی آنیلین می‌باشد که دارای خاصیت رسانایی، سنتز آسان و هزینه پایین می‌باشد [۸]. از پلی آنیلین هم به عنوان بازدارنده خوردگی و هم به صورت پوشش‌های محافظ می‌توان استفاده کرد. در صورت استفاده به صورت بازدارنده پیوند $C=N$ پلی آنیلین جذب سطح فلز شده و از خوردگی جلوگیری می‌کند [۹]. یکی از مدل‌هایی که مطالعات زیادی روی آن انجام گرفت مکانیزم محافظت کنندگی است. این مدل بر اساس این فرضیه است که پلیمر به عنوان یک اکسید کننده عمل می‌کند و فلز را در منطقه پسیو نگه می‌دارد. مکانیزم دیگر این است که الکترون‌های تولید شده در حین فرآیند خوردگی فلز در عیوب، می‌توانند به داخل شبکه پلیمر رفته و محل احیای اکسیژن را از فصل مشترک پلیمر/فلز جایجا کنند. خاصیت سدکنندگی پلیمر و همچنین پوشش‌های خود ترمیم شونده دیگر مکانیزم‌های پیشنهادی برای محافظت از خوردگی توسط پلیمرهای هادی هستند. پوشش‌های پلیمری هادی علاوه بر خاصیت سدکنندگی که همه انواع پوشش‌ها آن را دارا هستند، پتانسیل فلز را در منطقه روئین نگه می‌دارند [۱۰]. فرایندهای پوشش‌دهی طیف وسیعی از روش‌ها را در بر می‌گیرند به طوری که می‌توان بر اساس نیازها و امکانات موجود، بهترین روش را انتخاب نمود. پلیمرهای ذاتاً رسانا با دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی قابل سنتز بوده که مورد اخیر به دلیل ایجاد شرایط مناسب فرآیند سنتز و تهیه پوشش طی یک مرحله، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۱۱]. روش الکتروشیمیایی یکی از ساده‌ترین و در عین حال بهترین روش‌های موجود جهت پوشش‌دهی می‌باشد و از

آن جهت پوشش‌دهی نانو کامپوزیت‌های دارای خاصیت رسانایی بر روی سطوح فلزی استفاده می‌شود. در این روش علاوه بر سادگی فرایند، زمان مورد نیاز اندک و هزینه پایین، فرایند پوشش‌دهی به خوبی انجام می‌گیرد. روش‌های اعمال جریان ثابت، پتانسیل ثابت و روش پتانسیل (اعمال پله پتانسیل)، سه روش الکتروشیمیایی مورد استفاده برای تهیه پلیمرهای ذاتاً رسانا محسوب می‌شود. در بین سه روش مذکور، روش‌های اعمال جریان ثابت و پله پتانسیل (ولتامتری چرخه‌ای) به ترتیب متداول‌ترین روش‌های صنعتی و آزمایشگاهی تولید این پلیمرهاست [۱۲و۱۱و۱۲]. پوشش‌دهی فولاد به روش جریان ثابت در شکل ۱ نشان داده شده است. تغییرات پتانسیل از مقادیر منفی شروع شده و با گذشت مدت زمانی خاص به صورت ناگهانی به مقادیر مثبت تغییر می‌یابد و دوباره با یک انتقال جزئی در جهت مقادیر منفی، وارد یک منطقه هموار مثبت شده و بدون تغییر باقی می‌ماند. محققین در توضیح نمودار، منطقه اول را به اکسیداسیون فلز کار، منطقه دوم (انتقال ناگهانی) را به تشکیل لایه محافظ و منطقه هموار را به الکتروپلیمریزاسیون مونومر نسبت می‌دهند [۱۳].

تیتانیوم و آلیاژهای آن به علت خواص مکانیکی بسیار خوب، مقاومت به خوردگی، زیست سازگاری و غیر سمی بودن، کاربرد وسیعی در ارتوپدی و دندانپزشکی دارند [۱۴و۱۵]. مزایای پلیمرهای هادی نظیر پلی‌پیرول و پلی آنیلین برای کاربردهای بیوپزشکی شامل زیست سازگاری، توانایی برای به تله انداختن و رهایش مولکول‌های بیولوژیکی (دوپه شدن برگشت پذیر)، توانایی برای انتقال بار از واکنش‌های بیوشیمی و تغییر آسان خواص الکتریکی، شیمیایی و فیزیکی باعث بکارگیری آن‌ها در بسیاری از کاربردهای بیوپزشکی مانند حسگرهای زیستی، داربست‌های مهندسی بافت، کاوشگرهای عصبی، ابزارهای رهایش دارو و محرک‌های زیستی شده است [۱۶].

اگرچه تاکنون پوشش پلی آنیلین بر روی زیر لایه‌های فولادی [۱۷و۱۸] اعمال شده است اما تاکنون تحقیقات زیادی بر روی پوشش‌دهی پلی آنیلین بر روی زیر لایه تیتانیوم صورت نگرفته است. به طور مثال در تحقیقی این پوشش بر روی تیتانیوم



شکل ۱: الکتروپلیمریزاسیون آنیلین بر روی فولاد ساده کربنی با استفاده از روش جریان ثابت [۱۳].

اسید سولفوریک ۰/۵ مولار به محلول اضافه شده است. فرایند پوشش دهی با استفاده از اعمال جریان‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و mA/cm² ۴۰ و به مدت زمان ۶۰ دقیقه در دمای محیط برای هر نمونه انجام گردید. همچنین در تمام مدت زمان پوشش دهی سرعت همزن مغناطیسی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه بود. پس از اتمام پروسه برای هر نمونه فلز پوشش داده شده از محلول خارج شده و در دمای محیط خشک گردید.

۲-۳- آنالیز پوشش ایجاد شده

به منظور مشخص نمودن یکنواختی سطح پوشش‌ها از دستگاه میکروسکوپ استریو Olympus مدل 8ZX18 ساخت کشور ژاپن استفاده گردید، این دستگاه دارای بزرگنمایی ۱۰ تا ۰/۵ میلی‌متر می‌باشد. همچنین از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل LEO 435VP جهت بررسی مورفولوژی و عکسبرداری در بزرگنمایی‌های بالاتر استفاده گردید. آنالیز FTIR بر روی پوشش به دست آمده با استفاده از دستگاه طیف سنجی انعکاسی شیمادزو مدل ۶۳۰۰ ساخت کشور ژاپن، به منظور شناسایی پیوندهای ایجاد شده بر روی سطح صورت گرفته است. ارزیابی رفتار خوردگی نمونه‌ها در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ در دمای محیط بوسیله دستگاه پتانسیوستات/گالوانوستات EG&G مدل PARSTAT 2273 انجام شد. از الکترومد مرجع کالومل اشباع، الکترومد کمی گرافیت و الکترومد کاری به عنوان مجموعه سل الکتروشیمیایی استفاده گردید. میزان سرعت روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه بود، شاخه کاتدی تقریباً از ۲۵۰ میلی‌ولت منفی‌تر از پتانسیل مدار باز نمونه شروع شد و تا حدود ۱۰۰۰ میلی‌ولت به سمت مقادیر نجیب در شاخه آندی ادامه یافت. آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در ۳۰ نقطه در محدوده ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz در پتانسیل مدار باز و با دامنه پتانسیل ۱۰ mV+ در تحریک سینوسی پتانسیل، انجام و نتایج حاصل از آن به وسیله نرم‌افزار ZView® تحلیل گردید. تعدادی از نمونه‌ها به صورت تصادفی به منظور اطمینان از نتایج رفتار خوردگی، مجدداً مورد بررسی قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

فرایند الکتروپلیمریزاسیون با اعمال دانسیته جریان ثابت انجام گرفت و تغییرات پتانسیل بر حسب زمان ثبت شد. زمان فرایند و دانسیته جریان اعمالی مهم‌ترین فاکتورها در بکارگیری این روش است. شکل ۲ نمودار ولتاژ- زمان را برای نمونه‌های پوشش داده شده با دانسیته جریان‌های مختلف نشان می‌دهد. در منطقه یک از نمودار V-t برای هر ۴ نمونه، ولتاژ به صورت خطی با

به روش الکتروپلیمریزاسیون و به صورت ولتامتری چرخه‌ای ایجاد شده است [۱۹]. با این حال گزارشی در مورد ساخت این پوشش به روش گالوانوستاتیک وجود ندارد. روش گالوانوستاتیک نسبت به روش ولتامتری چرخه‌ای از نظر مکانیزم تشکیل پوشش و ساختار پوشش متفاوت می‌باشد. بنابراین هدف از این تحقیق اعمال پوشش پلی‌آنیلین بر روی زیرلایه تیتانیوم تجاری به روش الکتروپلیمریزاسیون و به صورت گالوانوستاتیک می‌باشد و سپس خواص و رفتار خوردگی نمونه‌ها مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

محلول‌های آزمایش از مواد با خلوص آزمایشگاهی شامل اسید اگزالیک ۹۹٪، اسید سولفوریک ۹۸٪، از شرکت مرک (MER-CK) آلمان تهیه گردید. آنیلین از شرکت یونیکم (UNI-CHEM) با خلوص ۹۹/۵٪ تهیه شده و مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۱- آماده سازی نمونه‌های فلزی

در این تحقیق، از نمونه‌های تیتانیوم خالص تجاری (گرید ۲) با ترکیب شیمیایی (بر اساس نتایج کوانتومتری) مطابق جدول ۱ استفاده شد.

نمونه‌ها به ابعاد ۱×۱ سانتی‌متر برش داده شدند سپس با استفاده از جوش نقطه‌ای با سیم رابط مسی به نمونه‌ها اتصال داده شدند و قسمت‌های پشت و کنار نمونه‌ها با استفاده از چسب پوشانده شدند. به وسیله کاغذ سمباده با شماره‌های ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۵۰۰ به ترتیب پرداخت شدند. سپس نمونه‌ها توسط آب مقطر و استون شستشو گردیدند و برای پوشش دهی و آزمایش‌های خوردگی آماده شدند در پایان نیز بعد از خشک کردن به عنوان الکترومد کار مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- تهیه حمام پوشش دهی

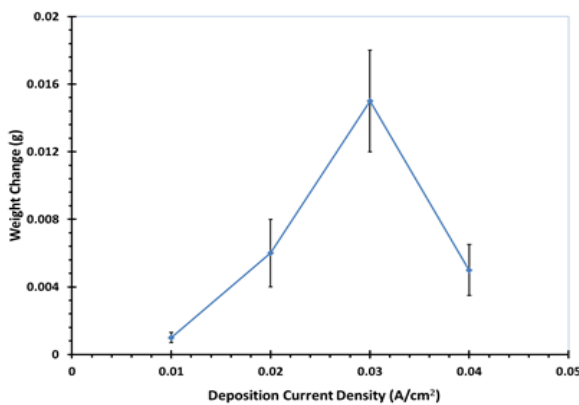
برای تهیه محلول‌های الکتروپلیمریزاسیون، ابتدا اسید اگزالیک ۰/۳ مولار با ترازوی دیجیتال (با دقت ۰/۰۰۰۱) به مقدار مشخص توزین و به آب مقطر افزوده می‌شود. پس از آن به منظور حل نمودن اسید اگزالیک، محلول هم زده می‌شود. پس از انحلال اسید اگزالیک، آنیلین ۰/۱ مولار به محلول جدید افزوده شده و دوباره محلول را هم زده تا مونومرهای موجود حل شوند. سپس

جدول ۱: ترکیب شیمیایی تیتانیوم گرید ۲ (wt%).

Fe	C	N	H	O	سایر عناصر	Ti
۰/۱۲	۰/۰۰۹	۰/۰۱۳	۰/۰۰۱۸	۰/۱	۰/۴	باقی‌مانده

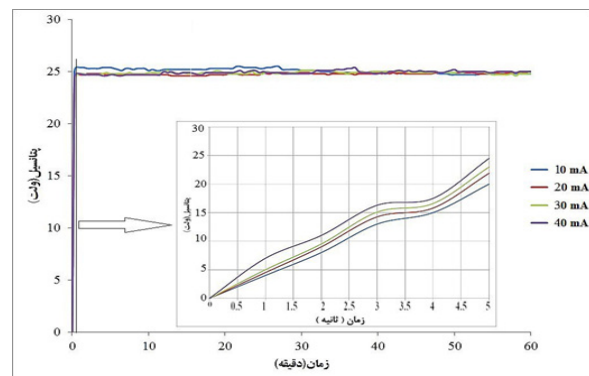
بالایی قرار می‌گیرد (و یا اینکه اکسید تیتانیوم از قبل بر روی فلز شکل گرفته است). به دلیل مقاومت بالای لایه اکسیدی انتقال جریان با مقاومت زیادی همراه است لذا برای حفظ جریان (در حالت جریان ثابت) لازم است تا پتانسیل افزایش یابد. مشاهدات نیز نشان می‌دهد که روند تشکیل پوشش به صورت یکنواخت صورت می‌گیرد. محققین در توضیح نمودارهای زیر منطقه اول را به اکسیداسیون فلز کار و تشکیل لایه محافظ و منطقه هموار (۲) را به الکتروپلیمریزاسیون مونومر نسبت می‌دهند [۱۳].

شکل ۳ نمودار وزن قبل و پس از پوشش‌دهی در دانسیته جریان‌های مختلف ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ mA/cm² را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه حین پوشش‌دهی از یک طرف انحلال زیر لایه رخ می‌دهد وزن کاهش می‌یابد و از طرف دیگر پوشش بر روی زیر لایه می‌نشیند وزن افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر با شروع فرآیند پوشش‌دهی در ابتدا با اعمال جریان فلز پایه در الکترولیت شروع به انحلال می‌نماید و با گذشت زمان و رسوب پلیمر بر روی سطح نمونه، فرآیند پلیمریزاسیون صورت می‌پذیرد. برآیند این دو وزن حاصل از قبل از عملیات و بعد از فرآیند پوشش‌دهی، وزن نهایی را مشخص می‌نماید. بنابراین برای این نمونه‌ها باید گفت که وزن پوشش تشکیل شده در مقایسه با زیر لایه حل شده بیشتر می‌باشد، زیرا وزن نمونه‌ها افزایش پیدا کرده است. همانطور که

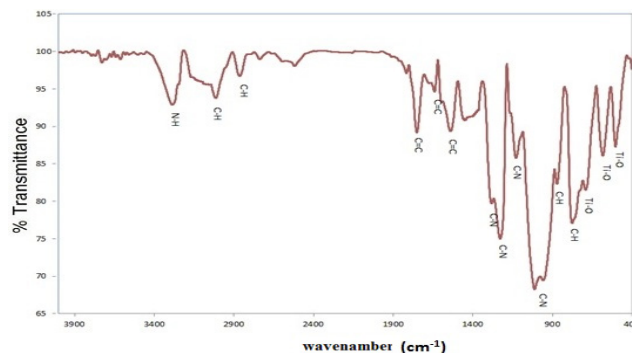


شکل ۳: نمودار تغییر وزن برحسب جریان.

نرخ و شیب زیاد در حال افزایش است و فیلم اکسیدی بر سطح تیتانیوم شروع به تشکیل شدن می‌نماید. با گذشت ۱۰ ثانیه از شروع فرایند ولتاژ در بازه ۲۴ تا ۲۵ ولت قرار می‌گیرد ولی بعد از ۱۰ ثانیه دامنه تغییرات ولتاژ کم می‌شود. در این منطقه ابتدا فرآیند آندایز معمولی همراه با تشکیل یک لایه دی‌الکتریک محافظ با مقاومت بالا روی سطح ایجاد می‌گردد به طوری که قبل از تشکیل پوشش پلی آنیلین، از سطح تیتانیوم مقداری حباب اکسیژن آزاد می‌شود؛ سطح تیتانیوم در طی کمتر از ۲۰ s از طیف رنگ طلایی به آبی تبدیل می‌شود که نشان دهنده آندایز رنگی تیتانیوم با افزایش ولتاژ است. با مقایسه نتایج بدست آمده بر روی تیتانیوم با فولاد (شکل ۱) ملاحظه می‌شود که تغییرات اولیه پتانسیل به صورت سریع رخ داده، به عبارتی می‌توان گفت که پس از این تغییر ناگهانی، پتانسیل در محدوده نسبتاً ثابتی قرار گرفته است. محدوده تغییرات پتانسیل برای نمونه فولادی حدود ۲ ولت و برای نمونه تیتانیومی حدود ۲۵ ولت بوده است؛ این تفاوت را می‌توان به مکانیزم پلیمریزاسیون نسبت داد. در ابتدا بر روی سطح فولاد خوردگی رخ داده که پس از رسوب قسمتی از محصولات خوردگی، پلیمر بر روی این محصولات تشکیل می‌گردد در نتیجه می‌توان گفت تغییرات جریان نیز به همین سبب است. در حالی که برای تیتانیوم در ابتدا عمل آندایز رخ می‌دهد و پتانسیل از ابتدا در مقادیر



شکل ۴: نمودار ولتاژ-زمان در دانسیته جریان ۳۰ mA/cm².



شکل ۵: منحنی آنالیز FTIR به دست آمده از پوشش پلی آنیلین تشکیل شده روی سطح تیتانیوم.

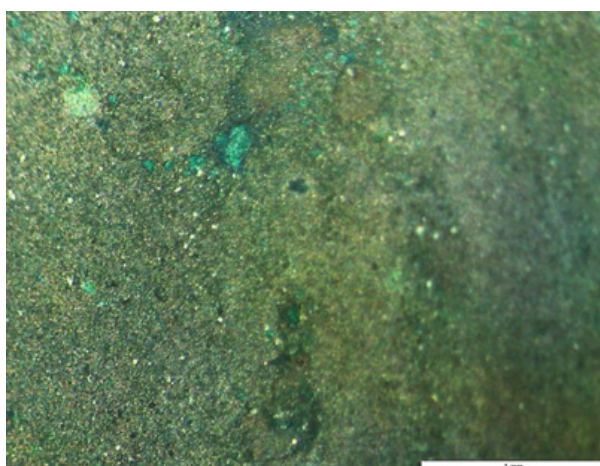
۱۰۱۲ مشاهده می‌شود. پیک‌های کمتر از 700 cm^{-1} هم مربوط به زیر لایه می‌باشند [۲۱ و ۲۰]. همانطور که ملاحظه می‌شود وجود پیوندهای کربن- هیدروژن و نیتروژن- هیدروژن نشان از تشکیل پوشش آلی پلی‌آنیلین بروی زیر لایه تیتانیومی می‌باشد.

شکل ۵ تصویر میکروسکوپ نوری نمونه پوشش داده شده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود سطح نمونه تیتانیومی به رنگ سبز تیره درآمده که نشان دهنده تشکیل پوشش پلی‌آنیلین بر روی زیر لایه می‌باشد. پوشش دارای پستی و بلندی می‌باشد و همچنین وجود حفرات در پوشش ایجاد شده مشاهده می‌شود.

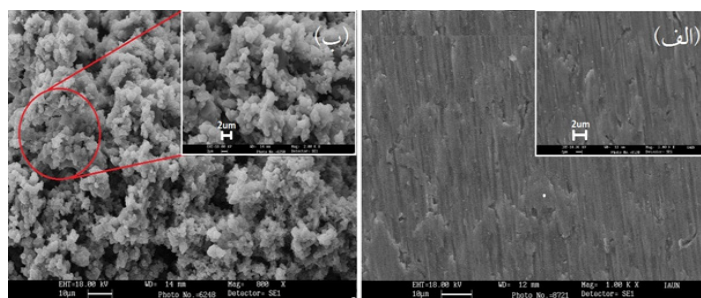
شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه بدون پوشش و پوشش داده شده با پلی‌آنیلین در دانسیته جریان 30 mA/cm^2 را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است نمونه بدون پوشش دارای سطحی صاف و ناهموار می‌باشد که در اثر فرایند سنباده‌زنی و پولیش ایجاد شده است. پس از پوشش‌دهی سطح نمونه زبر شده که نشان دهنده تشکیل پوشش آنیلین بر روی سطح تیتانیوم است. ذرات ایجاد شده دارای مورفولوژی نامنظم با ساختار گل‌کلمی بوده که متوسط اندازه ذرات تجمع یافته شده آن حدود 1 میکرومتر می‌باشد. تشکیل خوشه‌های تجمع یافته، در تحقیقات دیگری که پلی‌آنیلین به روش الکتروشیمیایی تشکیل شده گزارش

ملاحظه می‌شود کمترین تغییرات وزن مربوط به نمونه 30 mA/cm^2 می‌باشد و با افزایش جریان تا مقدار 30 mA/cm^2 تغییرات وزن به صورت افزایشی بوده و نمونه‌ها افزایش وزن داشته‌اند و بیشترین افزایش وزن مربوط به نمونه 30 mA/cm^2 است. دلیل افزایش وزن را می‌توان به آندایز شدن نمونه و پس از آن تشکیل پوشش پلیمری نسبت داد. با مشاهده نمودار در می‌یابیم که نمونه 30 mA/cm^2 پوشش بیشتری نسبت بقیه نمونه‌ها تشکیل شده است. در دانسیته جریان های بالاتر (40 mA/cm^2) شرایط پلیمریزاسیون از حالت بهینه فاصله می‌گیرد و بخشی از پوشش به صورت غیر چسبنده ایجاد می‌شود. بنابراین می‌توان 30 mA/cm^2 را جریان بهینه برای سنتز پوشش در این شرایط دانست.

شکل ۴ منحنی حاصل از آنالیز FTIR پوشش نانوکامپوزیتی به دست آمده روی تیتانیوم را نشان می‌دهد. مطابق نتایج به دست آمده از ارتعاشات کششی، پیوند N-H در محدوده 3287 cm^{-1} مشاهده می‌شود. همچنین ارتعاشات کششی پیوند C-H مربوط به حلقه آروماتیک پارا در محدوده 3014 cm^{-1} و 2963 cm^{-1} و 870 cm^{-1} و 776 cm^{-1} می‌باشد. ارتعاشات کششی پیوند C=C مربوط به حلقه‌های بنزوئیدی و کینوئیدی در نواحی 1751 cm^{-1} و 1540 cm^{-1} است همچنین ارتعاشات کششی پیوندهای C-N در محدوده 1281 cm^{-1} و 1228 cm^{-1} و 1 cm^{-1}



شکل ۵: تصویر میکروسکوپ استریو از سطح پوشش پلی‌آنیلین ایجاد شده در دانسیته جریان 30 mA/cm^2 .

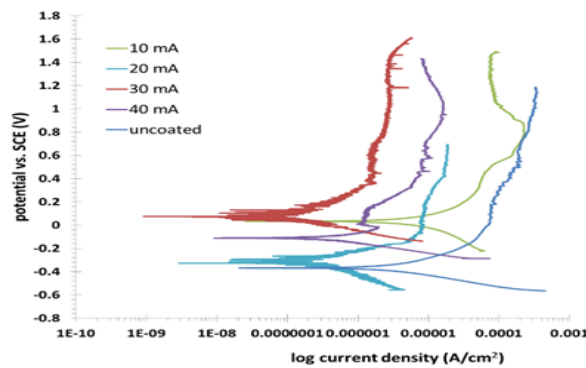


شکل ۶: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های: (الف) نمونه بدون پوشش و (ب) پوشش داده شده با پلی‌آنیلین در دانسیته جریان 30 mA/cm^2 .

شده است [۲۲-۲۴].

خوردگی کمتر می‌باشد. کاهش چگالی جریان خوردگی نیز می‌تواند به دلیل کاهش تماس الکترولیت با سطح تیتانیوم در حضور پوشش باشد که این موضوع باعث کاهش جریان ورودی به واحد سطح تیتانیوم می‌گردد. نمونه‌ای که پوشش‌دهی آن با استفاده از دانسیته جریان 30 mA/cm^2 انجام گرفته است دارای دانسیته جریان خوردگی کمتری نسبت به سایر نمونه‌ها می‌باشد. دانسیته جریان خوردگی ۲۱۷ برابر نسبت به حالت بدون پوشش در محلول خورنده ۳/۵٪ کلرید سدیم کاهش داشته است. دانسیته جریان ناحیه پسیو به کمک مماس بر شاخه آندی منحنی در ناحیه‌ای که با افزایش پتانسیل جریان خوردگی تغییر محسوسی ندارد اندازه‌گیری شد و مشخص گردید که نمونه A3 (30 mA/cm^2) دارای دانسیته پسیو کمتری نسبت به سایر نمونه‌ها بوده است. بیشترین مقاومت به خوردگی در نمونه A3 با دانسیته جریان 30 mA/cm^2 مشاهده می‌شود که به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد.

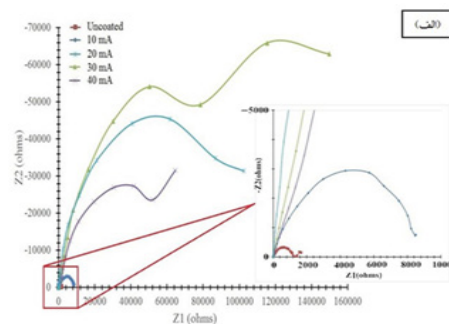
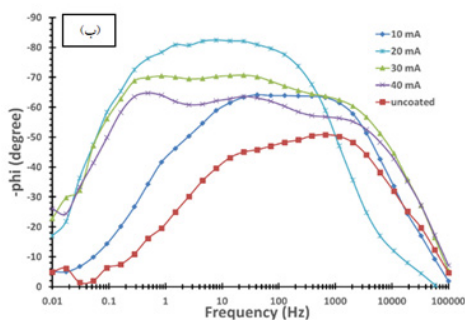
آزمایش‌های خوردگی جهت بررسی خواص مربوط به خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی پلی آنیلین، به دو روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم انجام شده است. شکل ۷ و جدول ۲ به ترتیب نمودارهای مربوط به آزمایشات پلاریزاسیون و داده‌های آن‌ها را نمایش می‌دهد. با توجه به داده‌های جدول ۲ شیب شاخه آندی پوشش‌ها در نمودار نسبت به شاخه کاتدی تغییرات بیشتری داشته است و می‌توان نتیجه گرفت که احتمالاً پوشش با اثرگذاری بیشتر بر واکنش‌های آندی نسبت به واکنش‌های کاتدی، از خوردگی زیر لایه جلوگیری نموده است. E_{corr} نشان دهنده (تمایل ترمودینامیکی) و i_{corr} نشان دهنده (تمایل سینتیکی) واکنش‌های خوردگی هستند. پتانسیل نمونه‌های پوشش داده شده نسبت به نمونه بدون پوشش مثبت شده است. این افزایش پتانسیل نسبت به حالت بدون پوشش به معنای پایداری شیمیایی بیشتر و تمایل به



شکل ۷: نمودارهای پلاریزاسیون الکتروشیمیایی مربوط به نمونه‌ها.

جدول ۲: نتایج استخراج شده از نمودارهای پلاریزاسیون نمونه‌ها.

نمونه	current density of deposition (mA/cm^2)	E_{corr} (mV vs. SCE)	i_{corr} ($\mu\text{A/cm}^2$)	β_a (mV/decades)	β_c (mV/decades)	$I_{\text{passive @ } E=400 \text{ mV}}$ ($\mu\text{A/cm}^2$)
A1	۱۰	۳۳	۲/۱۷	۴۳۱	۴۷۳	۵۷/۲۲
A2	۲۰	-۳۱۸	-/۲۸	۱۴۴	۳۰۵	۱۵/۱۰
A3	۳۰	۷۱	-/۰۸	۲۱۹	۱۱۲	۱/۴۷
A4	۴۰	-۱۱۱	-/۵۳	۱۳۸	۱۰۳	۶/۵۷
uncoated	-	-۳۶۸	۱۷/۴۱	۱۳۵	۹۶	۱۳۵/۲۸



شکل ۸: منحنی‌های نایکوئیست و بد فاز به دست آمده برای نمونه‌های پوشش داده شده.

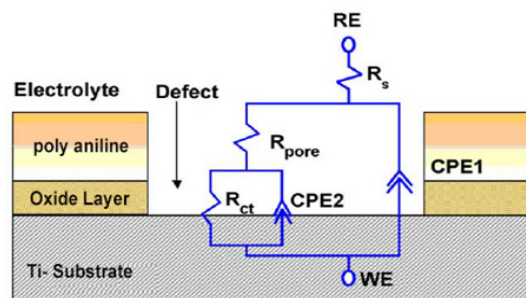
[۲۵]. همانطور که در نمودار بد فاز (شکل ۸-ب) دیده می‌شود، وجود لایه محافظ سطحی در نمودارهای امپدانس به صورت دو ثابت زمانی بروز می‌یابد. ثابت زمانی اول که معمولاً در فرکانس‌های بالا است، می‌تواند نماینده فیلم سطحی باشد و ثابت زمانی دوم نشانگر انتقال بار در فصل مشترک یا همان لایه دوگانه الکتریکی است. لازم به ذکر است که این حالت یعنی دو ثابت زمانی در حالتی بروز می‌یابد که فیلم محافظ دارای ضخامت قابل توجهی بوده و در نتیجه به صورت یک لوپ مستقل مشخص می‌گردد. از آنجا که در فرآیند پوشش‌دهی تیتانیوم توسط پلی آنیلین، اکسید تیتانیوم تشکیل می‌گردد، مقاومت مشاهده شده در نمودارهای امپدانس به این لایه تعلق دارد.

برای توجیه فیزیکی مدار پیشنهادی، مکانیزم ارائه شده در شکل ۹ پیشنهاد شده است. در مدار معادل این شکل، R_s نماینده مقاومت جبران ناپذیر محلول، R_{pore} نشان‌دهنده مقاومت الکتریکی حفرات و R_{ct} مقاومت انتقال بار و خوردگی می‌باشد. همانطور که در نمودارهای نایکوئیست مشاهده گردید این نمودارها دارای یک له شدگی می‌باشند به گونه‌ای که نشانگر یک لوپ خازنی ایده‌آل نیستند در نتیجه در مدار معادل ارائه شده، کلیه خازن‌ها از نظر ریاضی با استفاده از المان فازی ثابت (CPE) شبیه سازی شده‌اند. مقادیر CPE با استفاده از رابطه (۱) محاسبه گردید:

$$CPE = Y_0 (\omega)^{n-1} \quad (1)$$

که در آن Y_0 ثابت CPE، ω فرکانس زاویه‌ای در شرایط حداکثر امپدانس موهومی و n توان CPE می‌باشد. انطباق نمودارهای امپدانس در مدار معادل شکل ۸ با استفاده از نرم افزار ZView® انجام گرفت. نتایج داده‌های امپدانس بدست آمده از انطباق با مدار

برای نمونه‌های پوشش داده شده که از طریق آزمایش‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) انجام گرفته است را نشان می‌دهد. این طیف‌ها دارای دو ثابت زمانی هستند، که این رفتار بیانگر وجود پوشش دو لایه است. شکل (الف) در دیاگرام نایکوئیست مربوط به تیتانیوم با پوشش پلی آنیلین، می‌توان بخش خطی را به امپدانس واربرگ نسبت داد. بخش خطی این ایده را تقویت می‌کند که پوشش به صورت یک مانع عمل می‌کند. دیاگرام نایکوئیست حاصل شامل دو نیم دایره است که نشان می‌دهد پوشش برای حفاظت زمینه به صورت مانع نفوذی و انتقال بار عمل می‌کند. در شکل (ب) هر چقدر که نقطه ماکزیمم این نمودار به سمت راست میل پیدا کند بیانگر بالاتر بودن خواص حفاظتی پوشش در برابر خوردگی است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت نمونه A3 دارای خواص حفاظتی بهتری نسبت به بقیه نمونه‌ها است. پهن‌تر بودن قله این منحنی بیانگر جذب مطلوب‌تر پوشش بر زیر لایه است. نمونه A3 مقاومت به خوردگی بیشتری نسبت به بقیه نمونه‌ها دارد. دلیل این امر تشکیل لایه محافظ (پسیو) روی سطح تیتانیوم است که از ورود یون‌های خورنده به سطح Ti جلوگیری می‌کند. جهت ارزیابی و تفسیر داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی از مدار معادل الکتریکی استفاده می‌شود. مدار انتخاب شده می‌بایست ضمن دارا بودن قابلیت انطباق با منحنی‌های امپدانس، بیانگر خصوصیت‌های فیزیکی سطح الکتروود (یکنواختی فیلم، خواص لایه دوگانه الکتریکی، لایه‌های مختلف فیلم و...) نیز باشد [۲۴]. در این تحقیق از مدار معادل $R_s(CPE_1(R_{pore}(R_{ct}(CPE_2))))$ استفاده شده است. این مدار معادل در تحقیقات متعدد برای توجیه رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌های پوشش‌دار مورد استفاده قرار گرفته است



شکل ۹: مدار معادل پیشنهادی و توجیه فیزیکی بر اساس خوردگی پوشش دارای تخلخل

جدول ۳: نتایج حاصل از تطابق منحنی‌های نایکوئیست آزمایشات طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS).

نمونه	current density of deposition (mA/cm ²)	R _s (Ω.cm ²)	CPE1-T (μFcm ⁻²)	CPE1-P	R _{pore} (Ω.cm ²)	CPE2-T (μFcm ⁻²)	CPE2-P	R _{ct} (kΩ.cm ²)
A1	۱۰	۵/۸	۱۰/۴	-/۹۰	۸۷/۵	۴۵/۶	-/۶۴	۹/۰
A2	۲۰	۶/۵	۱۹/۹	-/۸۹	-/۵	۱۳/۴	-/۹۴	۱۰۹/۰
A3	۳۰	۴/۵	۱۵/۳	-/۸۳	۲۲۳/۶	۱۰/۹	-/۷۸	۱۸۵/۰
A4	۴۰	۵/۶	۱۸/۲	-/۷۹	۱۸۴/۵	۳۶/۳	-/۷۰	۹۳/۳
uncoated	-	۵/۴	۲۴/۰	-/۸۱	۳۷/۲	۳۷۳/۵	-/۵۱	۱/۵

معادل پیشنهادی در جدول ۳ ارائه شده است.

همان طور که در جدول ۳ ملاحظه می‌شود، میزان مقاومت انتقال بار که نماینده میزان مقاومت به خوردگی می‌باشد از نمونه بدون پوشش با ایجاد پوشش افزایش می‌یابد. افزایش مقاومت با افزایش دانسیته جریان پوشش‌دهی افزایش می‌یابد و پس از رسیدن به مقدار بیشینه در نمونه A3، در نمونه A4، با دانسیته جریان 40 mA/cm^2 کاهش می‌یابد. این نتایج در تطابق کامل با نمودارهای پلاریزاسیون (شکل ۷) و نیز افزایش وزن ناشی از پوشش‌دهی (شکل ۳) می‌باشد. بر این اساس می‌توان اینگونه استدلال کرد که در اثر اعمال جریان آندی به نمونه‌های تیتانیومی در ابتدا لایه اکسید تیتانیوم تشکیل شده و بر روی آن پلیمرهای پلی آنیلین شکل می‌گیرند. عملاً به دلیل رسانا بودن ماده پوشش، بیشترین سهم از مقاومت نمونه‌های پوشش داده شده از لایه اکسیدی است و تفاوت در میزان مقاومت را نیز می‌توان به تداخل‌ها و منافذ نفوذ الکتروولیت در لایه پلیمری و اکسیدی نسبت داد. نتایج حاصل در اینجا تا حدودی نزدیک به پوشش پلی آنیلین بر روی فولاد زنگ‌نزن نیز می‌باشد که مقاومت به خوردگی زیرلایه با اعمال پوشش پلی آنیلین به روش ولتامتری چرخه‌ای با افزایش تعداد سیکل‌ها و افزایش ضخامت پوشش‌ها افزایش یافته و عنوان شده است که به علت تداخل کمتر پوشش عملکرد بهتری دیده می‌شود [۱۸]. باید در نظر داشت که باری که در طول احیای پلیمر آزاد می‌شود میزان توانایی پوشش در محافظت در برابر خوردگی است. علاوه بر این باید به این نکته توجه داشت که فقط آن قسمتی از پلیمر که در کوپل گالوانیک با حفره است در فرآیند پسیو کردن نقش دارد. بنابراین مقدار باری که برای پسیو کردن در دسترس است، محدود می‌باشد. این بدین معنی است که ممکن است در مواردی که این حفره‌ها بزرگ هستند بار آزاد شده برای پسیو کردن کافی نباشد. بنابراین عقیده بر این است که این مکانیزم در مورد حفره‌های کوچک نسبت به حفره‌های بزرگ عملکرد بهتری دارد [۱۸].

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش پوشش پلی آنیلین بر سطح تیتانیوم به روش الکتروپلیمریزاسیون در دانسیته جریان‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و 40 mA/cm^2 اعمال شد. بر اساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی ساختار پوشش مشابه گل کلم می‌باشد همچنین نتایج آزمایش FTIR تشکیل پلی آنیلین تایید می‌نماید. بر اساس نتایج پلاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مشاهده شد که رفتار خوردگی تیتانیوم در حضور پوشش پلی آنیلین بهتر است و نمونه پوشش داده شده با دانسیته جریان 30 mA/cm^2 ، مقاومت بیشتری

در محلول خورنده ۳/۵٪ کلرید سدیم دارد. نتیجه‌گیری شد که در فرآیند الکتروپلیمریزاسیون آنیلین، اکسیداسیون مونومر اولین مرحله انجام فرآیند بوده و برای رشد پلیمر ضروریست. همچنین پوشش پلی آنیلین به عنوان یک اکسید کننده عمل می‌کند و فلز را در منطقه پسیو نگه می‌دارد و باعث کاهش سرعت خوردگی می‌شود.

۵- مراجع

- 1843-1847, 2008.
- [۱۶] ف. فرشی ازهر، "ارتقا نانو کامپوزیت‌های بر پایه پلیمرهای زیست تخریب پذیر طبیعی وهیبرید آنها با پلی‌انیلین، بررسی خصوصیات و کاربرد آنها"، رساله دکترای تخصصی، دانشگاه تبریز، دانشکده مهندسی شیمی، ۱۳۹۲.
- [17] S. Sathiyarayanan, S. Devi, G. Venkatachari. "Corrosion protection of stainless steel by electropolymerised pani coating", *Progress in Organic Coatings*, 56, 114–119, 2006.
- [۱۸] محمد فتاحی امیردهی، جواد فصیحی، محمد ماهانی، سجاد کاظمی ممینی، "ایجاد پوشش پلی‌انیلین روی فولاد زنگ نزن ۶۱۳ و مطالعه خواص خوردگی آن در محیط اسیدی"، دومین همایش بین‌المللی و هفتمین همایش مشترک انجمن مهندسی متالورژی ایران و انجمن ریخته‌گری ایران، دانشگاه سمنان، سمنان، ۱۳۹۲
- [19] B. Rakovska, A. Valiuniene, A. Malinauskas, V. Kubilius, R. Valiunas. "Electrochemical formation of polyaniline on Ti and electrochemically oxidized Ti electrodes", *chemija*, vol. 23. No. 1. P. 12–17, 2012.
- [20] T.K. Rout, G. Jha, A.K. Singh, N. Bandyopadhyay, O.N. Mohanty, "Development of conducting polyaniline coating: a novel approach to superior corrosion resistance", *Surface and Coatings Technology*, 167, 16–24, 2003.
- [۲۱] ح. غلامی، ع. شاکری، ح. موسوی، "تهیه و بررسی خواص نانو کامپوزیت های رسانا پلی‌انیلین - نانو ذرات اکسید روی"، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری کامپوزیت، جلد ۲، ۷-۱۲، ۱۳۹۴.
- [22] A. Gök, M. Omastová, J. Prokes. "Synthesis and characterization of red mud/polyaniline composites: Electrical properties and thermal stability", *European Polymer Journal*, 43, 2471–2480, 2007.
- [23] A. Gemeay, A. Mansour, G. El-Sharkawy, A. Zaki, "Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites via oxidative polymerization: Effect of acids", *European Polymer Journal* 41, 2575–2583, 2005.
- [24] S. Liu, L. Liu, H. Guo, E.E. Oguzie, Y. Li, F. Wang, "Electrochemical polymerization of polyaniline-reduced graphene oxide composite coating on 5083 Al alloy: Role of reduced graphene oxide", *Electrochemistry Communications* 98, 110–114. 2019.
- [۲۵] م. حسینی "طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS): مبانی و کاربردها" انجمن خوردگی ایران، ۱۳۹۰.
- [1] Z. Ahmad, "Corrosion Engineering and Corrosion Control". New York, Elsevier Science & Technology Books Publishing, 4-16, 2006.
- [2] D. Talbot, "Corrosion Science and Technology". New York, CRC Press, 18-39, 1998.
- [3] H. Hammache, L. Makhloufi and B. Saidani, "Corrosion protection of iron by polypyrrole modified by copper using the cementation process", *Sci*, 45, 2031-2042, 2003.
- [4] D. Sazou, C. Georgolios, "Formation of conducting polyaniline coatings on iron surfaces by electropolymerization of aniline in aqueous solutions", *J. Electroanal. Chem.* 429, 81-93, 1997.
- [5] P. Sanjeeta Devi, N. Jadon, R. Jain, "Titanium silicon oxide nanoflower coated polyaniline nanocomposite for enhancement of corrosion protection performance on mild Steel". *Science Journal of Analytical Chemistry*. Vol. 6, No. 3, p. 25-31.2018,
- [6] D.W. DeBerry, "synthesis of polyaniline", *J. Electrochem. Soc.*, 132, pp. 1022, 1985.
- [7] B. Wessling, and S. Posdorfer, "Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): corrosion test results", *J. Electrochim. Acta*, 44, p. 2139, 1999.
- [8] S. Elakkiya, G. Arthanareeswaran, A.F. Ismail, Diganta B Das, R. Suganya, "Polyaniline coated sulfonated TiO₂ nanoparticles for effective application in proton conductive polymer membrane fuel cell", *European Polymer Journal*. 3057(18)31083-8, 2018.
- [9] M. Quraishi and S. K. Shukla, "Poly (anilineformaldehyde): A new and effective corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid", *Materials Chemistry and Physics*, vol. I 13, p. 685-689, 2009.
- [10] C. Tan and D. Blackwood, "Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings", *Corrosion Science*, vol. 45, p. 545557, 2003.
- [11] T. A. Skootherm, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Decker, New York, 48-76, 1986.
- [12] M. Golmohammad, F. Golestanifard, A. Mirhabibi, "Electrochemical properties of iron oxide nanoparticles as an anode for Li-ion batteries", *Journal of Advanced Materials and Processing*, 3, 25-32(2015).
- [13] J. C. Lacroix, K. I. Chane-Ching, E. Chauveau and P.-C. Lacaze, "Aniline electropolymerization on mild steel and zinc in a two-step process J". *Electroanal. Chem* 481, 76-81, (2000).
- [14] L. Mohan, D. Durgalakshmi, M. Geetha, T. S. N. Sankara Narayanan & R. Asokaman, "Electrophoretic deposition of nanocomposite (HAp + TiO₂) on titanium alloy for biomedical applications", *Ceramics International*, Vol. 38, p. 3435-3443, 2012.
- [15] C. Kaya, "Electrophoretic deposition of carbon nanotube-reinforced hydroxyapatite bioactive layers on Ti-6Al-4V alloys for biomedical applications", *Ceramics International*, Vol. 34, p.