

بهینه‌سازی pH و چگالی جریان برای الکتروپلیمریزاسیون پلی پیرول جهت تشکیل فیلم محافظ به خوردگی بر سطح فولاد زنگ‌زن ۳۱۶

محمدعلی صرغه‌جو^۱، علیرضا محمودیان^{۲*}، داریوش افصلی گروه^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مواد دانشگاه تحصیلات تکمیلی و فناوری پیشرفته کرمان

^۲ استادیار پژوهشکده مواد، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی‌های پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی و فناوری پیشرفته کرمان

^۳ دانشیار بخش شیمی دانشگاه تحصیلات تکمیلی و فناوری پیشرفته کرمان

* نویسنده مسئول: mahmoudian.ali56@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۴/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۰۹

چکیده

در دهه‌های اخیر، پلیمرهای هادی در صنعت برای جلوگیری از خوردگی کاربرد زیادی پیدا کرده‌اند. در این بین، پلی پیرول از اهمیت بسیاری برخوردار است که به روش‌های مختلف، از جمله سنتز الکتروشیمیایی، بر روی سطح فلزات ایجاد لایه محافظ در برابر خوردگی می‌کند. عوامل زیادی از قبیل pH، دما، زمان، غلظت و چگالی جریان بر خواص و مورفولوژی پوشش پلی پیرول تشکیل شده بر سطح تأثیر دارند. در این تحقیق، اثر pH و چگالی جریان بر پوشش پلی پیرول تشکیل شده بر روی فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ در محیط ۰/۵ مولار هیدروکلریک اسید مورد بررسی قرار گرفت. آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون، EDS، مطالعه میکروسکوپی نوری و الکترونی روبشی مورد استفاده قرار گرفت. مشخص شد که در pH ۱۲ و چگالی جریان ۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، بهترین پوشش پلی پیرول بر سطح فولاد ۳۱۶ تشکیل می‌شود. پوشش بدست آمده در این شرایط، دارای ضخامت یکنواخت و بدون ترک بود و تمام سطح را پوشانده بود و بیشترین تأثیر را در افزایش پتانسیل خوردگی و مقاومت الکتریکی پوشش داشت.

کلمات کلیدی: پلیمر هادی، پوشش، پلی پیرول، فولاد زنگ‌زن ۳۱۶، سنتز الکتروشیمیایی؛

Optimization of pH and Current Density for Polypyrrole Electropolymerization to Form Corrosion Protective Film on the Surface of 316 Stainless Steel

M. A. Sarfejoo ¹, A. R. Mahmoudian ^{2*}, D. Afzali Gorouh ³

¹ M. Sc. Student, Department of Materials, Graduate University of Advanced Technology, Kerman

² Assistant Professor, Department of Materials, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology Kerman

³ Associate Professor, Department of chemistry, Graduate University of Advanced Technology, Kerman

* Corresponding Author: mahmoudian.ali56@gmail.com

Submission: 2017, 07, 10 Acceptance: 2018, 02, 28

Abstract

In recent decades, conductive polymers have been widely used to prevent corrosion in many industries. In this regard, polypyrrole is of great importance that creates a protective layer against corrosion on the surface of metals in various ways, including electrochemical synthesis. Many parameters, such as pH, temperature, time, concentration and current density, affect the properties and morphology of the polypyrrole coating. In this study, the effect of pH and current density on the polypyrrole coating formed on 316 stainless steel immersed in 0.5 molar hydrochloric acid was investigated. Electrochemical impedance spectroscopy, polarization, EDS, optical microscopy and scanning electron microscopy were used. It was found that at pH 12 and a current density of 5 mA / cm², the best polypyrrole coating is formed on the surface of the 316 steel. The formed coating in these conditions had a uniform thickness, without any crack and it was spread all over the sample's surface and it had the most increase in the corrosion potential and coating electrical resistance.

Keywords: Conductive polymers, Coating, Polypyrrole, 316 Stainless steel, Electrochemical synthesis;

۱- مقدمه

سرعت خوردگی فولادهای زنگ‌زن در حضور یون کلر با سرعت آن در محیط فاقد این یون متفاوت است که این تفاوت به دلیل نفوذ یون کلر به درون لایه‌ی چسبنده اکسید کروم در سطح فولاد است که باعث به وجود آمدن دو مکانیسم خوردگی حفره‌ای در غلظت‌های پایین و فرا روینگی در غلظت‌های بالا می‌شود. راهکارهای بسیار زیادی برای مقابله با خوردگی فلزات وجود دارد. استفاده از بازدارنده‌ها، تغییر ماهیت فلز مورد استفاده، تغییر در محیط خورنده موجود تا حد امکان و استفاده از پوشش‌ها از این جمله می‌باشند.

در دهه‌ی اخیر پلیمرهای هادی در میان پوشش و رنگ‌ها، بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند که این پلیمرها در صنایع مختلف از جمله صنایع نوری، الکترونیکی و در سال‌های اخیر در صنعت خوردگی کاربرد زیادی یافته‌اند [۱]. در عرصه‌ی پوشش‌های پلیمری هادی، پلی آنیلین و پلی پیرول از مهم‌ترین پلیمرها هستند که به روش‌های شیمیایی [۲]، الکتروشیمیایی [۳]، فتوشیمیایی [۴] و پلاسما [۵] قابلیت پلیمریزاسیون دارند. سنتز الکتروشیمیایی پلی پیرول بر سطح فلز می‌تواند به سه روش مختلف اعمال جریان ثابت، اعمال پتانسیل ثابت و ولتاژتری چرخه‌ای صورت پذیرد و به عنوان یک مانع فیزیکی در مقابل نفوذ عامل خورنده به سطح فلز بکار می‌رود و هم‌چنین به دلیل دارا بودن قطبش الکتریکی در ساختار، مانند یک بازدارنده‌ی پلیمری که بر سطح جذب می‌شود عمل می‌کند و پتانسیل خوردگی فلز را به مقادیری که نرخ خوردگی کمتری دارند انتقال می‌دهد که نشانگر تأثیر نحوه چیدمان و ساختار الکتریکی پلی پیرول در محافظت در برابر خوردگی است [۶]. پلی پیرول به دلیل دارا بودن خواصی از جمله واحد هیدروسیکلیک مونومر مشابه با بازدارنده‌ها، غیرقابل انحلال بودن در بیشتر محیط‌های خورنده شیمیایی و قابلیت رسانایی الکتریکی که امکان ایجاد پوشش‌های لایه‌ای به روش الکتروشیمی را امکان‌پذیر می‌سازد می‌تواند برای مقابله با خوردگی تأثیر بسزایی داشته باشد [۷]. هم‌چنین خواص مختلفی از جمله رسانندگی بالای الکتریکی، قدرت ذخیره‌سازی بالای الکتریسته، انرژی یونش کم، انرژی کم انتقال نور و چگالی کم را داراست [۸-۱۱] که موجب شده است پلی پیرول پرکاربردترین پلیمر رسانا باشد و در صنایع تولید خازن [۸ و ۱۱]، بیو سنسور [۱۲]، سنسورهای pH متر [۹]، غشاهای تراوا [۱۳]، پوشش خوردگی [۱۴] و ... مورد استفاده قرار گیرد. الکتروپلیمریزاسیون پلی پیرول نسبت به روش‌های دیگر پلیمریزاسیون در تولید فیلم یکنواخت بر روی سطح فلز از تأثیر بیشتری برخوردار است [۴].

در روش لایه نشانی پلی پیرول بر روی سطوح از کامپوزیت این پلیمر به همراه دیگر مواد پلیمری چون آنیلین، تیوفن و فرمیل پیرول استفاده شده است [۱۵ و ۱۶] که برخی از این کامپوزیت‌ها حتی تا میزان ۹۹/۹۹٪ سطح را در مقابل خوردگی محافظت می‌کنند [۹]. هم‌چنین در برخی دیگر از تحقیقات از ایجاد کامپوزیت پلی پیرول و نانو ذرات سرامیکی، گرافن و نانولوله کربنی برای افزایش خواص این پوشش استفاده شده است [۱۴ و ۱۹-۱۶].

عواملی چون دما، غلظت مونومر پیرول مورد استفاده در محلول پوشش دهی، چگالی جریان و پتانسیل اعمالی به سطح نمونه، pH و زمان بر خواص و مورفولوژی پیرول تشکیل شده بر روی سطح مؤثر هستند [۲۰-۲۳]. در این تحقیق بررسی‌های جهت تعیین چگالی جریان و pH بهینه توسط روش‌های مورفولوژیکی و آزمون‌های الکتروشیمیایی صورت پذیرفته است. در آزمون‌های الکتروشیمیایی برای به دست آوردن درصد بهره‌وری (PE٪) پوشش‌ها در آزمون پلاریزاسیون خطی از رابطه (۱) و بر اساس چگالی جریان خوردگی از آزمون محاسبه می‌شود و در آزمون امپدانس الکتروشیمیایی از رابطه (۲) که بر اساس مقاومت معادل است استفاده می‌شود [۲۴].

در این پژوهش سعی شده است یک روش ساده‌ی تک مرحله‌ای برای پلیمریزاسیون پیرول و هم‌زمان اعمال آن بر روی سطح فلز استفاده شود و شرایط بهینه برای ایجاد یک فیلم محافظ به خوردگی از پلی پیرول بدست آید.

$$PE\% = \frac{I_{corr} - I_{corr}}{I_{corr}} \times 100 \quad (1)$$

$$PE\% = \frac{R_{ct} - R_{ct}}{R_{ct}} \times 100 \quad (2)$$

۲- مواد و روش‌ها

پیرول استفاده شده، با فرمول C_4H_5N و جرم حجمی 0.987 gr/cm^3 از خلوص تقریبی ۱۰۰٪ از شرکت مرک خریداری شد. در شرایطی که بین انجام آزمایش‌ها وقفه زمانی طولانی ایجاد می‌شد، قبل از مصرف پیرول، ابتدا دو بار تقطیر می‌شد. سایر مواد مصرفی شامل اسیدسولفوریک، با خلوص ۹۸٪ و جرم حجمی ۱/۸۴، اسید کلریدریک با غلظت ۳۷٪ و سود خالص همگی از شرکت مرک تهیه شدند. ورق فولاد زنگ‌زن آستنیتی ۳۱۶ به ضخامت ۳ میلی‌متر مورد استفاده قرار گرفت. برای حصول اطمینان از ترکیب شیمیایی نمونه، آنالیز کوانتومتری انجام شد که نتیجه آن در جدول شماره ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد زنگ‌زن آستنیتی ۳۱۶ پایه به دست آمده از آنالیز کوانتومتر

Other elements	W	V	Co	Ni	Mo	Cr	Mn	Si	C	Fe	Element Concentration
≤۰/۷	۰/۰۵	۰/۰۶	۰/۱۹۲	۱۰/۱	۱/۷۹	۱۶/۷	۱/۷۳	۰/۲۴۱	۰/۰۵۶۲	۶۸/۴	

ساخت الکتروود کار از فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ ابتدا با برش ورق فولادی به شکل مربع‌هایی با ابعاد $1 \times 1 \text{ cm}^2$ آغاز شد و با لحیم کردن سیم مسی به آن و عایق کردن همه وجوه به جز وجه اصلی ادامه یافت و با پولیش سطح توسط سمباده‌های ۵۰۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۰۰۰ به پایان رسید. برای چربی زدایی از سطح الکتروود کار در مرحله پایانی از محلول ۱ به ۱ استون اتانول استفاده شد. برای پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی پلی پیرول از دستگاه پتانسیواستات / گالوانواستات Autolab مدل PGSTAT 302 هماهنگ شده با نرم‌افزار NOVA نسخه ۱/۸ استفاده شد. پوشش دهی طبق روش اعمال جریان ثابت صورت پذیرفت. آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی نیز توسط همین دستگاه در محیط ۰/۵ مولار هیدروکلریک اسید انجام شد. در این تحقیق ابتدا مونومر پیرول با غلظت ۰/۱ مولار (۲۲ و ۲۵)، در محلول ۰/۳ مولار اسیدسولفوریک حل شد و سپس توسط سود pH آن تنظیم شد. ولودارکزیکی و همکارانش pH=۹ را بهینه محلول پوشش دهی برای فولاد ساده کربنی اعلام نمودند [۲۲] لذا برای به دست آوردن pH بهینه بر روی فولاد زنگ‌زن آنتیتی معیار اولیه بر مبنای pH=۹ واقع شد و سپس در pHهای ۳، ۷ و ۱۲ نیز آزمایش‌ها صورت پذیرفت. برای تعیین pH بهینه از چگالی جریان ۴ میلی آمپر بر سانتی متر مربع در یک بازه زمانی ۱۰۰۰ ثانیه‌ای استفاده گردید [۲۶]. فرآیند الکتروپلیمریزاسیون و آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی در یک سل سه الکترودی الکتروشیمیایی شامل الکتروود کار فولاد زنگ‌زن ۳۱۶، الکتروود مرجع کالومل (نقره/کلراید نقره در محلول اشباع پتاسیم کلراید) و الکتروود کمکی یا شمارنده پلاتین در دمای محیط انجام شد. پلیمریزاسیون در طول یک بازه زمانی ۱۰۰۰ ثانیه‌ای و با اعمال چگالی‌های جریان ۲، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ میلی آمپر بر سانتی متر مربع صورت پذیرفت. ولودارکزیکی و همکارانش زمان‌های بالای ۱۲۰۰ ثانیه را زمان طولانی برای تشکیل فیلم پوششی در نظر گرفتند و اعلام نمودند که پیرول در زمان‌های خیلی زیاد اعمال چگالی جریان به صورت غیر پایدار رشد می‌کند [۲۲].

۳ - نتایج و بحث

pH به عنوان یک پارامتر مؤثر بر مورفولوژی و نحوه پوشش دهی و در نتیجه، خواص نهایی محافظتی خوردگی است، لذا نیاز به تعیین یک مقدار بهینه دارد. در این تحقیق از محلول‌های الکتروپلیمریزاسیون در pHهای ۳، ۷، ۹ و ۱۲ در دمای محیط و تحت چگالی جریان ۴ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و در یک بازه زمانی ۹۰۰ ثانیه‌ای پوشش دهی استفاده شد.

از شکل ۱ مشخص است که مورفولوژی پیرول در حالت پوشش دهی در محلول اسیدی به صورت دانه‌ای بسیار ریز است

که با نتیجه تحقیقات فریرا^۱ و همکارانش هم خوانی دارد [۲۷]. فرآیند جوانه‌زنی در محیط‌های اسیدی به سرعت اتفاق می‌افتد و منجر به تشکیل دانه‌های ریز می‌شود این امر می‌تواند بدلیل غلظت کاتیون‌های هیدروژن باشد که خود باعث اکسایش در مونومرهای پیرول می‌شوند. سطح الکتروود کار از این دانه‌ها پوشیده شده است و در مرز دانه‌ها، به دلیل پلیمریزاسیون ناقص و عدم وجود پیوند کامل بین پیرول موجود در دو دانه مجاور هم، مکان‌هایی حاوی ترک و میکرو ترک به وجود آمده است. در pH خنثی مورفولوژی پوشش از حالت دانه‌ای به شکل فیلمی تبدیل شد، اما میزان چروک‌های به وجود آمده در این فیلم بسیار زیاد بود و ترک‌هایی در لبه این چروک‌ها مشاهده شد که در شکل ۱ - ب با فلش نمایش داده شده است. با افزایش بازسیته محلول الکتروپلیمریزاسیون، از میزان این چروک‌ها کاسته شد، به گونه‌ای که در pH=۹ میزان این چروک در پوشش حاصل کمتر از pH خنثی بود و با افزایش بیشتر pH و رسیدن به مقدار ۱۲ یک پوشش یکنواخت بر سطح تشکیل شد (شکل ۱ - د).

چگالی جریان پوشش دهی بر خواص نهایی پوشش تأثیرگذار است. ولودارکزیکی^۲ و همکارانش چگالی جریان‌های بالای ۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع را چگالی جریان بسیار بالا برای فولاد ساده کربنی اعلام نمودند و دلیل آن را رشد غیر تعادلی پیرول در چگالی جریان‌های بالاتر از آن بیان نمودند [۲۲]. بهینه‌سازی این عامل در این تحقیق در دمای محیط و در یک بازه زمانی ۱۰۰۰ ثانیه‌ای پوشش دهی در pH بهینه صورت پذیرفت. پوشش دهی نمونه‌های فولادی در چگالی جریان‌های ۲، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ میلی آمپر بر سانتی متر مربع پوشش دهی صورت پذیرفت. سپس نمونه‌های پوشش داده شده، برای رسیدن به تعادل، در محلول ۰/۵ مولار HCl به مدت ۲ ساعت قرار داده شد و بعد از آن، آزمون امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون انجام شد.

شکل ۲ نمودارهای پتانسیل - زمان پوشش دهی در چگالی جریان‌های ۲، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ را نشان می‌دهد. در نمونه پوشش داده شده با چگالی جریان ۲ میلی آمپر بر سانتی متر مربع پتانسیل تا زمان ۵۰۰ ثانیه با شیب کمی افزایش می‌یابد و بعد از آن تقریباً ثابت می‌شود. در نمونه پوشش داده شده با چگالی جریان ۴ میلی آمپر بر سانتی متر مربع پتانسیل ابتدا با سرعت بیشتری نسبت به حالت قبل افزایش می‌یابد و پس از گذشت زمان ۱۵۰ ثانیه به یک مقدار ثابت می‌رسد و ادامه می‌یابد. در سایر نمونه‌ها تقریباً پتانسیل بلافاصله پس از شروع به یک مقدار خیلی زیاد افزایش می‌یابد و پس از مدت کوتاهی به یک حد بالایی می‌رسد اما در برخی از این نمونه‌ها (نمونه‌های پوشش داده شده با چگالی‌های جریان ۶، ۷ و ۸ میلی آمپر بر سانتی متر مربع) پس از نشان دادن نوساناتی به یک مقدار ثابت رسیده و ادامه پیدا می‌کنند که میزان این نوسانات در نمونه پوشش

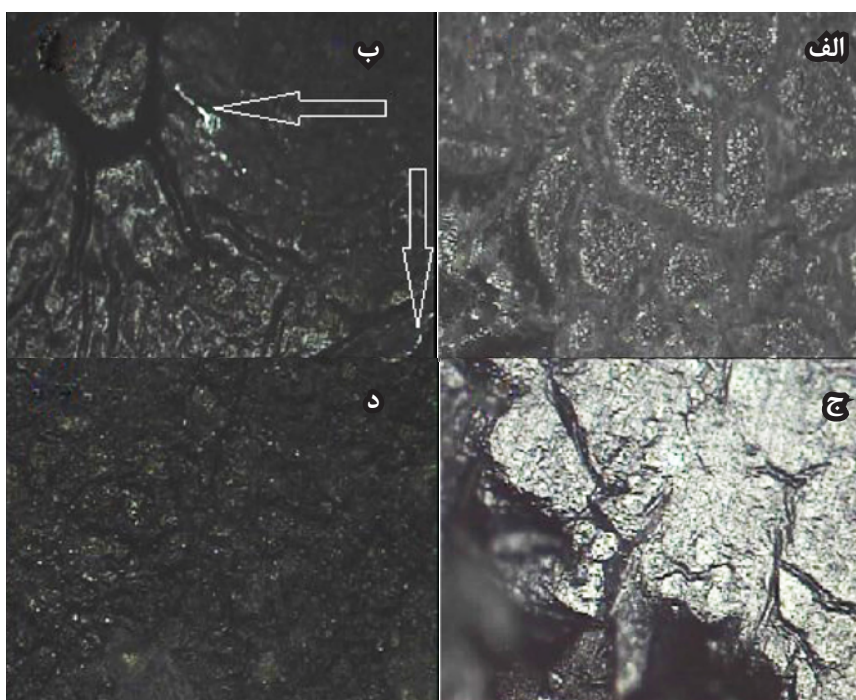
1 - Ferreira

2 - Włodarczyk

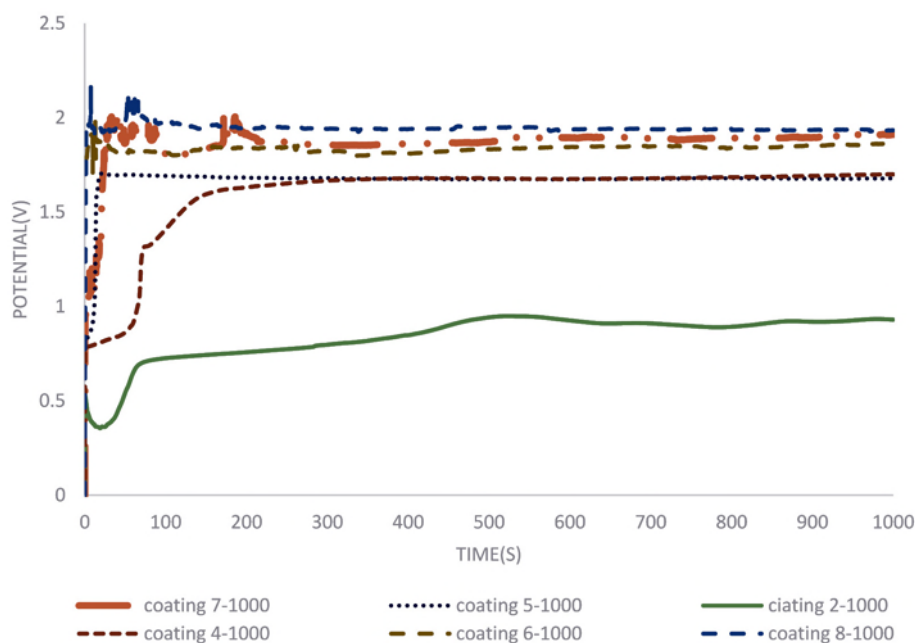
بدون تغییر در پتانسیل ادامه می‌یابد؛ اما در چگالی‌های جریان ۶، ۷ و ۸ میلی آمپر بر سانتی متر پتانسیل خیلی بالا می‌رود و پس از انجام نوسانات پی‌درپی بالاخره ثابت می‌شود و ادامه می‌یابد. بنابراین، از نتایج فوق می‌توان دانسته جریان ۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع را، به‌عنوان دانسته جریان بهینه برای پوشش دهی فولاد زنگ‌زن

داده شده با چگالی جریان ۸ میلی آمپر بر سانتی متر مربع از بقیه بیشتر است.

همان‌گونه که در شکل ۲ به‌وضوح دیده می‌شود در چگالی جریان ۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع در مدت زمان خیلی کوتاهی، پتانسیل به حد بالایی رسیده و بدون هیچ نوسانی تثبیت می‌شود و ادامه فرآیند



شکل ۱ - تصویر میکروسکپ نوری در بزرگ‌نمایی ۵۰ برای (الف) pH=۳، (ب) pH=۷، (ج) pH=۹، (د) pH=۱۲

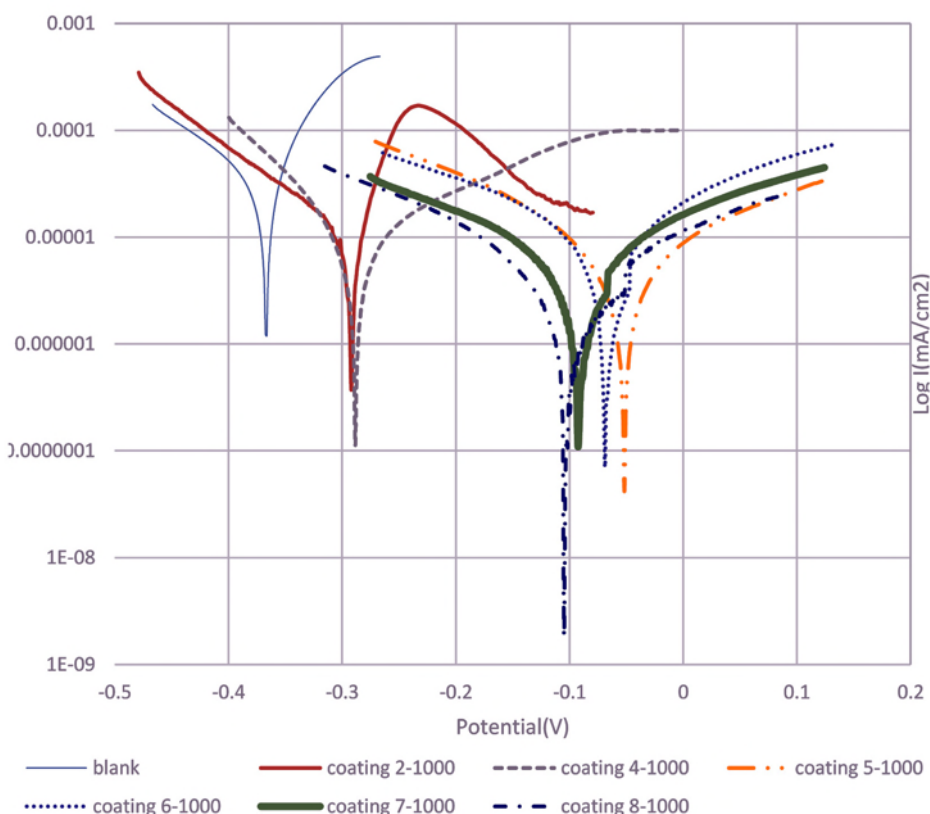


شکل ۲ - نمودار پتانسیل - زمان پوشش دهی مربوط به چگالی‌های جریان مختلف (عدد اول بیانگر چگالی جریان پوشش دهی بر حسب میلی آمپر بر سانتی متر مربع است و ۱۰۰۰ مدت زمان پوشش دهی بر حسب ثانیه است)

نمونه‌های پوشش داده‌شده با چگالی‌های جریان ۶، ۷ و ۸ میلی آمپر بر سانتی متر مربع در شکل ۳، که آزمون پلاریزاسیون روی این نمونه‌ها، ۳ بار تکرار شد، شکستگی در شاخه آندی نمودار مشاهده شد. این شکستگی به دلیل ایجاد ترک در پوشش، در حین اعمال جریان است که به محض ایجاد ترک، محلول الکترولیت به سطح نمونه رسیده و رسانایی مدار الکتریکی افزایش یافته و یک جهش در شاخه آندی رخ می‌دهد. همان‌گونه که از شکل ۳ به‌وضوح مشخص است در شاخه آندی نمودار پلاریزاسیون خطی نمونه پوشش داده‌شده با چگالی جریان ۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع هیچ‌گونه شکستی چه در راستای کاهش چگالی جریان خوردگی (نمونه بدون پوشش و نمونه‌های پوشش داده‌شده با چگالی‌های جریان کمتر) و چه افزایش چگالی جریان (نمونه‌های پوشش داده‌شده با چگالی‌های جریان بالاتر) رخ نداده است که دلیلی برای یکنواختی پتانسیل سطح در این چگالی جریان است. نمودار امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به نمونه‌های پوشش داده‌شده، در محلول ۰/۵ مولار HCl در شکل ۴ نشان داده‌شده است. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، بیشترین مقاومت آستیته ۳۱۶ در نظر گرفت.

در شکل ۳ نمودار پلاریزاسیون پوشش‌های تشکیل‌شده در چگالی جریان‌های ۲، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ میلی آمپر بر سانتی متر مربع در مقایسه با نمونه بدون پوشش آورده شده است. همان‌گونه که در جدول شماره ۲ نشان داده شده است، نمونه پوشش داده‌شده با چگالی جریان ۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع در شکل ۳ دارای بیشترین پتانسیل خوردگی و کمترین دانسیته جریان خوردگی است. در نمودار پلاریزاسیون مربوط به نمونه‌ای که با چگالی جریان ۲ پوشش‌دهی شده است، در شاخه آندی، چگالی جریان کاهش یافته است. همان‌طور که در ادامه ذکر خواهد شد، پوشش ایجادشده در این چگالی جریان، به‌طور کامل سطح را نپوشانده است و با اعمال پتانسیل و ایجاد محصولات خوردگی روی فولاد، به‌نوعی حفاظت آندی از سطح انجام می‌گیرد که منجر به کاهش چگالی جریان در شاخه آندی می‌گردد.

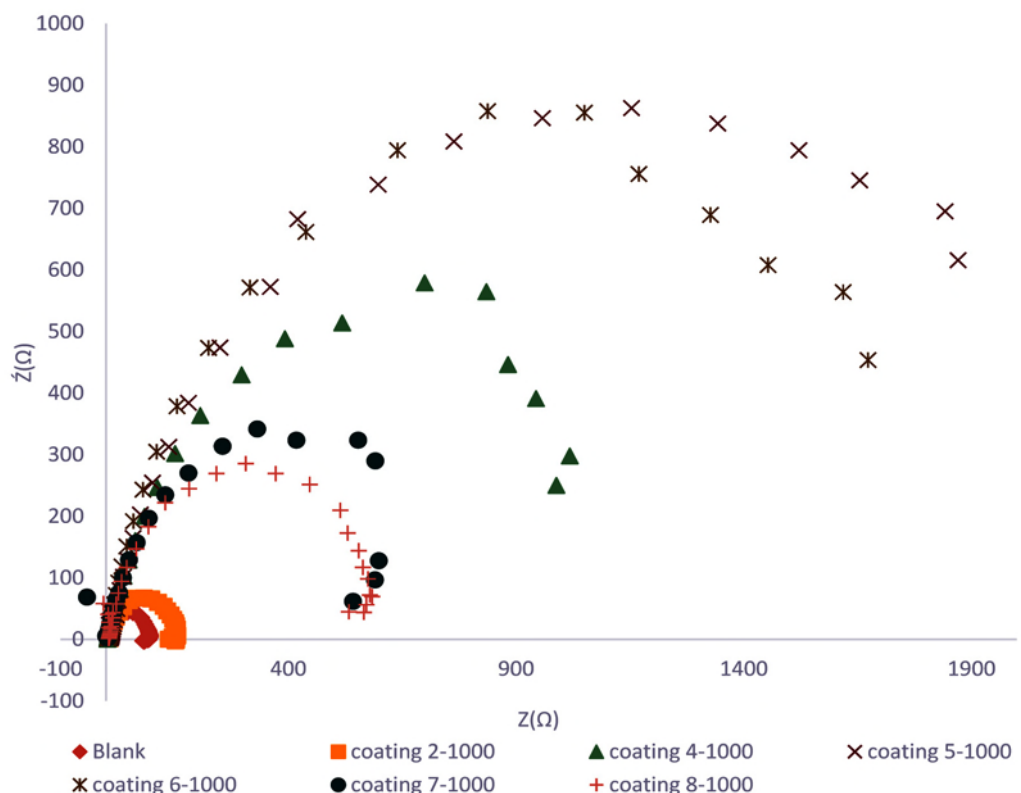
نمودار پلاریزاسیون خطی برای نمونه بدون پوشش در شکل ۳ نشان داده شده است. به‌وضوح دیده می‌شود که پتانسیل خوردگی این نمونه، از نمونه‌های پوشش داده‌شده کمتر است. هم‌چنین، چگالی جریان خوردگی این نمونه، از نمونه‌های پوشش داده‌شده بیشتر است. این نتایج، تأثیر پوشش در بهبود خواص خوردگی فولاد ۳۱۶ را تأیید می‌کنند.



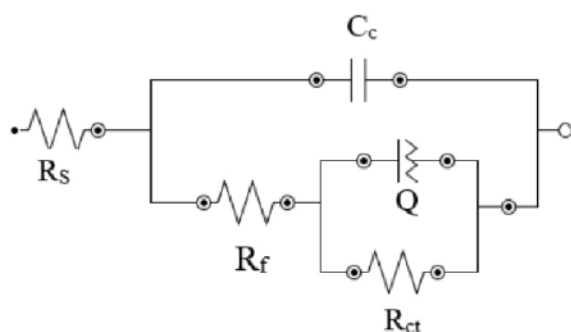
شکل ۳ - نمودار پلاریزاسیون خطی برای نمونه بدون پوشش به همراه نمونه‌های پوشش داده‌شده با چگالی‌های جریان مختلف (عدد اول بیانگر چگالی جریان پوشش‌دهی برحسب میلی آمپر بر سانتی متر مربع است و ۱۰۰۰ مدت زمان پوشش‌دهی برحسب ثانیه)

مربوط به هر جزء در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقاومت انتقال بار از $147/5 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$ برای نمونه بدون پوشش به $1817 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$ برای نمونه پوشش داده‌شده با چگالی جریان $5 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$ افزایش قابل توجهی داشته است، همچنین مقاومت پوشش برای این نمونه $20/22 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$ است که از تمامی نمونه‌های پوشش داده‌شده بالاتر است. تغییرات R_{ct} و R_f مربوط به خوردگی فلز پایه است. افزایش اولیه R_{ct} و R_f عمدتاً به سرعت تشکیل لایه‌ی اکسیدی بر سطح با توجه

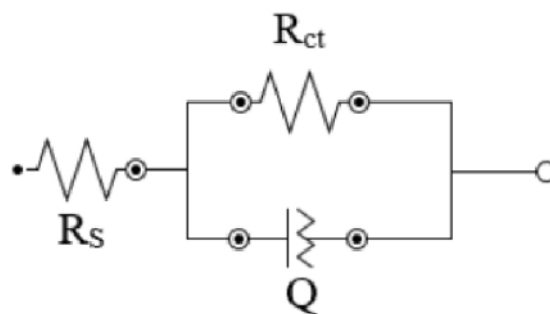
پلاریزاسیون مربوط به نمونه پوشش داده‌شده با چگالی جریان ۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع است. منحنی نایکوئیست برای نمونه‌ی بدون پوشش و نمونه‌ی پوشش داده‌شده به ترتیب با مدارات معادل نشان داده‌شده در شکل ۵ و شکل ۶ که در آن R_s : مقاومت محلول، R_{ct} : مقاومت انتقال بار، Q : عنصر فاز ثابت، R_f : مقاومت پوشش و C_c : خازن لایه پوشش است با نرم‌افزار Z Simp Win تطبیق داده شد. با بررسی اجزای مدار معادل ارائه‌شده توسط نرم‌افزار عوامل



شکل ۴ - نمودار امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های پوشش داده‌شده با چگالی‌های جریان مختلف در کنار نمونه بدون پوشش فولاد زنگ‌زن آستنیتی ۳۱۶ (عدد اول بیانگر چگالی جریان پوشش دهی بر حسب میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع است و ۱۰۰۰ مدت‌زمان پوشش دهی بر حسب ثانیه)



شکل ۶ - مدار معادل مورد استفاده جهت انطباق با طیف‌های امپدانس بدست آمده برای نمونه‌های پوشش داده‌شده



شکل ۵ - مدار معادل مورد استفاده جهت انطباق با طیف امپدانس بدست آمده از نمونه شاهد

میلی آمپر بر سانتی متر مربع قسمتی از سطح بدون پوشش است که آنالیز EDS صورت پذیرفته (شکل ۸) حضور اکسیژن را در کنار عناصر فلز پایه بر روی سطح بدون پوشش نشان می‌دهد که نشانگر اکسید شدن سطح در حین فرآیند الکتروپلیمریزاسیون است. در قسمت b شکل ۷ مشخص است که در چگالی جریان ۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع تمام سطح از پیرول پوشیده شده است و قسمت c شکل ۷ تصویر پوشش با چگالی جریان ۷ میلی آمپر بر سانتی متر مربع را نشان می‌دهد که قسمتی از سطح الکتروکود کار بدون پوشش است. تفاوت بین قسمت a و c در توانایی جداسازی مرز مشترک بین قسمت پوشش داده شده و بدون پوشش است که در قسمت c بسیار بالاتر است. آنالیز EDS صورت پذیرفته از سطوح بدون پوشش در چگالی جریان ۷ میلی آمپر بر سانتی متر مربع حضور اکسید را در سطح نمونه تأیید می‌کند (شکل ۷). تغییر رنگ سطح نمونه در چگالی جریان ۲ میلی آمپر بر سانتی متر مربع نسبت به چگالی جریان ۷ میلی آمپر بر سانتی متر مربع بسیار بیشتر است که می‌تواند ناشی از اکسید شدن بیشتر سطح در چگالی جریان ۲ میلی آمپر بر سانتی متر مربع باشد. هم‌چنین ترکیب شیمیایی نقاطی که از سطح آن‌ها آنالیز EDS گرفته شده است بیانگر حضور میزان اکسیژن بیشتر در نمونه‌ی پوشش

به افزایش چگالی جریان است و کاهش آن‌ها بعد از چگالی جریان بهینه عمدتاً مربوط به از دست رفتن حفاظت پوشش و ناشی از خوردگی الکتروشیمیایی فولاد است. هم‌چنین ظرفیت خازنی پوشش C_c یک پارامتر مهم در اندازه‌گیری یکپارچگی پوشش است و به توانایی جذب آب توسط پوشش مربوط می‌گردد. نفوذ یون‌های کلرید به درون لایه‌ی پوشش باعث کم شدن R_p و افزایش C_c می‌گردد. همان‌طور که از جدول ۲ مشخص است، کمترین ظرفیت خازنی مربوط به نمونه‌ی پوشش داده شده با چگالی جریان $5 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ است که بیانگر یکپارچگی بیشتر این پوشش و وجود مکان‌های نفوذ کمتر الکترولیت برای آن است که با نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی - روبشی و میکروسکوپ نوری مطابقت دارد. افزایش مجدد ظرفیت خازنی بیانگر از بین رفتن حفاظت پوشش و نفوذ الکترولیت به درون پوشش است.

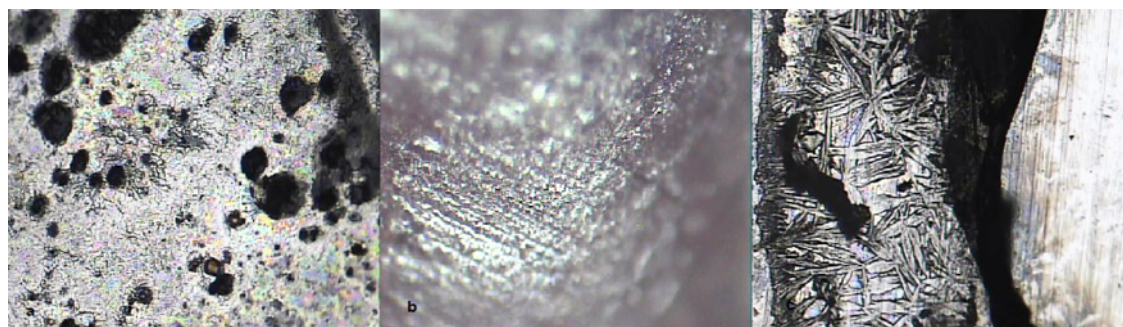
برای بررسی‌های مورفولوژیکی از پوشش‌های اعمال شده با چگالی‌های جریان ۲ (نماینده چگالی‌های پایین)، ۵ (چگالی جریان بهینه) و ۷ (نماینده چگالی‌های جریان بالا) میلی آمپر بر سانتی متر مربع تصاویر میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی گرفته شد. همان‌گونه که در شکل ۷ مشاهده می‌گردد در چگالی جریان ۲

جدول ۲ - عوامل اجزاء مدار معادل بدست آمده از نمونه‌ی شاهد و نمونه‌های پوشش داده شده با چگالی جریان‌های مختلف

	$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_c (\text{f} \cdot \text{cm}^2)$	$R_f (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct} (\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Q		$\text{PE} (\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct0}}{R_{ct}} \times 100$
					n	Y ($\mu\text{f} \cdot \text{cm}^2$)	
Blank sample	۱۴/۷	-	-	۱۴۷/۵	۰/۸	$8/27 \times 10^{-5}$	-
۲mA/cm ²	۱۳/۲۳	$6/6 \times 10^{-8}$	۱۵/۸۴	۳۹۵/۸	۰/۸	$6/67 \times 10^{-5}$	۶۲/۷
۵mA/cm ²	۱۲/۵	$۵/۴۸ \times 10^{-8}$	۱۶/۴۵	۱۳۳۴/۱	۰/۸۹	$36/4 \times 10^{-5}$	۸۸/۰۴
۵mA/cm	۱۱/۱۲	$۴/۵۹ \times 10^{-8}$	۲۰/۲۲	۱۸۱۷	۰/۸	$۱۵/۹ \times 10^{-5}$	۹۱/۸۸
۷mA/cm ²	۱۱/۸	$3/96 \times 10^{-8}$	۱۷/۶۹	۱۴۳۲	۰/۸	$۱۸/۸ \times 10^{-5}$	۹۸/۷
۷mA/cm ²	۱۲/۹۲	$۸/۲۳ \times 10^{-8}$	۷/۴۵	۱۰۴۹	۰/۸۴	$۴۰/۴ \times 10^{-5}$	۸۵/۹۳
۸mA/cm ²	۱۱/۵۶	$۱/۹۲ \times 10^{-7}$	۹/۷۶	۵۹۹/۷	۰/۸۱	$۹/۹۱ \times 10^{-5}$	۷۵/۴

جدول ۳ - ترکیب شیمیایی سطوح بدون پوشش در دو چگالی جریان ۲ و ۷ میلی آمپر بر سانتی متر مربع بدست آمده از آنالیز EDS

	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	O
۲mA/cm ²	۵۷/۸ - ۵۸/۲	۱۴/۹ - ۱۵/۳	۶/۵ - ۶/۷	۱/۲ - ۱/۲۵	۰/۵۸ - ۰/۶	۱۸/۱ - ۱۸/۷
۷mA/cm ²	۶۷/۵ - ۷۰/۲	۱۷/۵ - ۱۸	۷/۴ - ۷/۸	۱/۳ - ۱/۴	۰/۷ - ۰/۸	۲ - ۴/۵



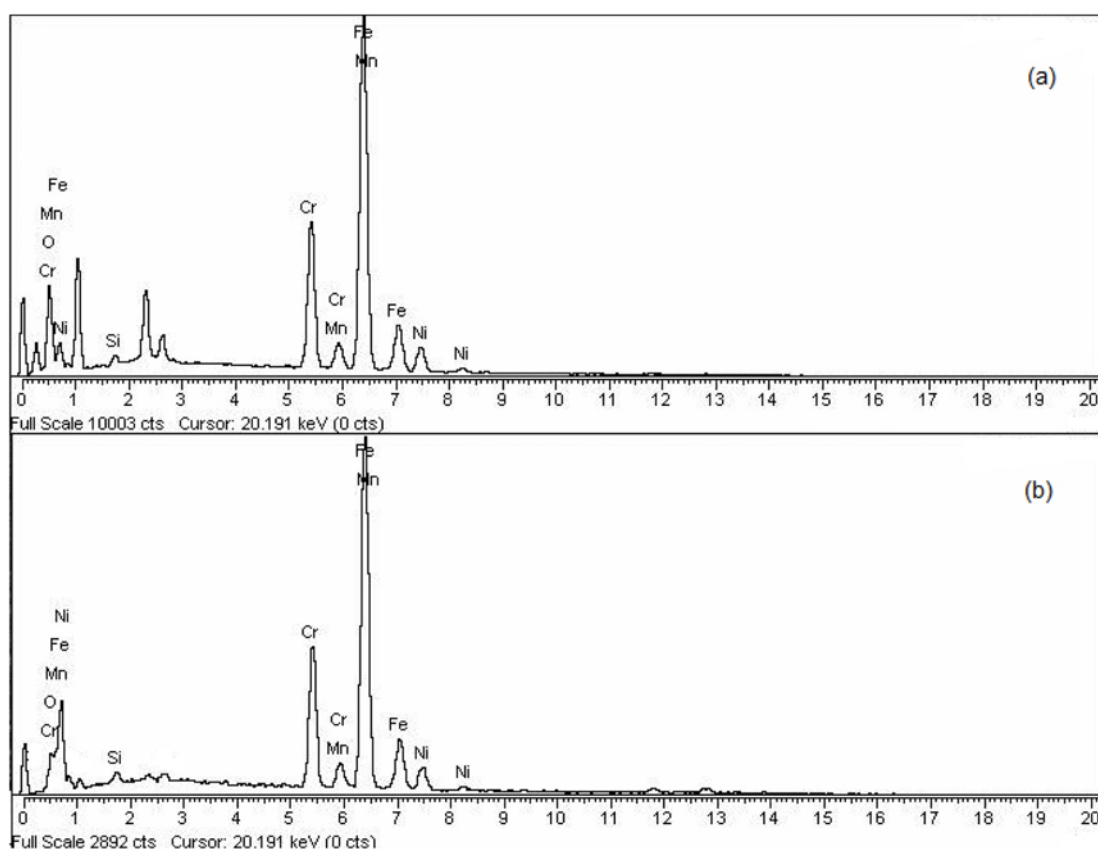
شکل ۷ - تصویر میکروسکوپ نوری با بزرگ‌نمایی ۱۰۰ برای (a) ۲mA/cm²، (b) ۵mA/cm² و (c) ۷mA/cm² را در pH=۱۲ برای یک بازه زمانی ۱۰۰۰ ثانیه‌ای پوشش دهی نشان می‌دهد

مربع، یک پوشش کاملاً یکنواخت و با کمترین میزان تخلخل در چگالی جریان ۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، و یک پوشش دارای تخلخل‌های بسیار زیاد و میکرو ترک در چگالی جریان ۷ میلی آمپر بر سانتی متر مربع را نشان می‌دهد.

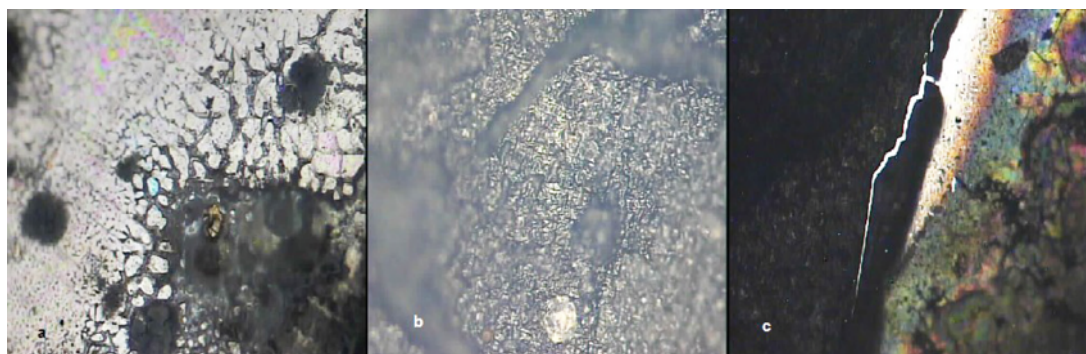
شکل ۱۱ نمودار پتانسیل مدار باز (OCP) را برای نمونه‌های پوشش داده‌شده با چگالی‌های جریان ۲، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ را در کنار نمونه بدون پوشش نشان می‌دهد. نمونه‌های پوشش داده‌شده دارای OCP بالاتری نسبت به نمونه بدون پوشش هستند و با افزایش چگالی جریان پوشش دهی ابتدا میزان OCP افزایش می‌یابد و در

داده‌شده با چگالی جریان ۲ است که نتایج تغییر رنگ مشاهده‌شده از تصویر میکروسکوپ نوری را تأیید می‌کند (جدول ۳).

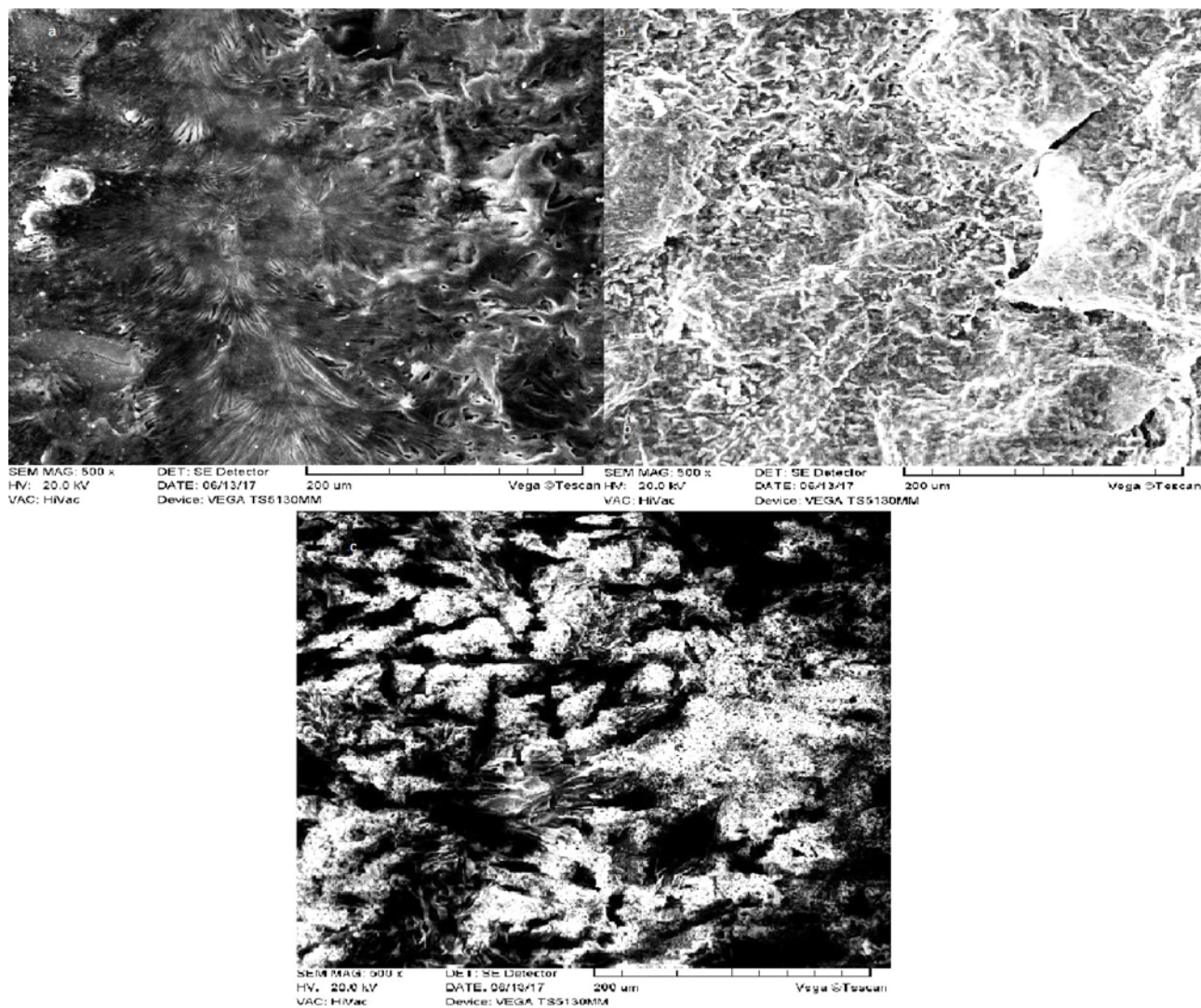
در شکل ۹ تصویر میکروسکپ نوری در بزرگنمایی ۲۰۰ برای سه چگالی جریان ۲، ۵ و ۷ آورده شده است که به وضوح پیرول در حال رشد را در قسمت a، پوشش کاملاً یکنواخت در قسمت b و شکست ایجادشده در پوشش را در قسمت c نشان می‌دهد. تصاویر میکروسکپ الکترونی روبشی از سطح پوشش‌های اعمال‌شده بر سطح الکتروود کار در شکل ۱۰ به خوبی مطالب فوق را تأیید می‌کند و نشانگر پیرول در حال رشد در چگالی جریان ۲ میلی آمپر بر سانتی متر



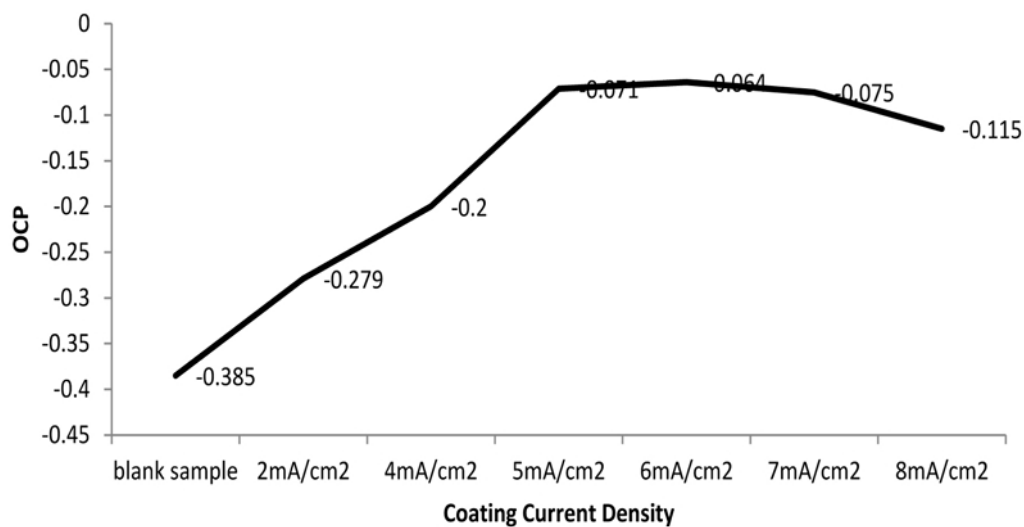
شکل ۸ - گراف آنالیز EDS انجام‌شده از سطوح بدون پوشش در چگالی‌های جریان پوشش دهی (a) ۲ mA/cm² و (b) ۵ mA/cm²



شکل ۹ - تصویر میکروسکپ نوری در بزرگنمایی ۲۰۰ برای (a) ۲ mA/cm²، (b) ۵ mA/cm² و (c) ۷ mA/cm² را در pH=۱۲ برای یک بازه زمانی ۱۰۰۰ ثانیه‌ای پوشش دهی نشان می‌دهد



شکل ۱۰ - تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی SEM در بزرگ‌نمایی ۵۰۰× را برای سه چگالی جریان پوشش دهی (a) 2 mA/cm^2 ، (b) 5 mA/cm^2 و (c) 7 mA/cm^2 را در pH=۱۲ برای یک بازه زمانی ۱۰۰۰ ثانیه‌ای پوشش دهی نشان می‌دهد



شکل ۱۱ - نمودار OCP برای چگالی‌های جریان مختلف پوشش دهی به همراه فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ بدون پوشش

مختلف در جدول شماره ۴ نشان داده شده‌اند. همان گونه که در این جدول نشان داده شده است، نمونه‌ای که در چگالی جریان ۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع پوشش داده شده است، بهترین وضعیت را دارد.

چگالی جریان‌های ۵، ۶ و ۷ میلی آمپر بر سانتی متر به بیشترین مقدار خود رسیده و با ادامه افزایش چگالی جریان، کاهش می‌یابد. عوامل خوردگی نمونه‌های فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ بدون پوشش و پوشش داده شده در چگالی‌های جریان

جدول ۴ - عوامل خوردگی بدست آمده از آزمون پلاریزاسیون خطی نمونه‌های فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ بدون پوشش و پوشش داده شده در چگالی‌های جریان مختلف در محلول ۰/۵ مولار هیدروکلریک اسید که از نرم افزار NOVA بدست آمده‌اند

	$E_{\text{corr}}(\text{mV})$	$I_{\text{corr}}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	Corrosion rate (mpy)	Polarization resistance ($K\Omega$)	PE%
Blank sample	-۳۸۵/۱۹۰	۹۰/۲۰۴	۱/۰۴۸	۰/۴۱۲	۰
۲(mA/cm^2)	-۲۹۱/۲۶۰	۲۳/۶۶۷	۰/۲۷۵	۱/۰۷۵	۷۳/۷۶۶
۴(mA/cm^2)	-۲۸۷/۳۴۰	۳۰/۳۷۴	۰/۳۵۲	۲/۳۲۶	۶۶/۳۲۷
۵(mA/cm^2)	-۵۳/۹۵۰	۳/۹۵۲	۰/۰۴۵	۵/۵۴۲	۹۵/۶۱۸
۶(mA/cm^2)	-۷۲/۶۹۰	۴/۳۶۳	۰/۰۵۰	۴/۷۵۹	۹۵/۱۶۳
۷(mA/cm^2)	-۸۸/۲۰۹	۶/۳۳۹	۰/۰۷۳	۶/۲۶۲	۹۲/۹۷۲
۸(mA/cm^2)	-۹۷/۲۱۶	۷/۰۰۴	۰/۰۸۱	۸/۸۹۸	۹۲/۲۳۵

نتیجه گیری کلی

در پوشش دهی فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ با پلی پیرول، با تغییر pH محلول الکتروستنتز از حالت اسیدی به سمت بازی، پلیمریزاسیون پلی پیرول نیز به سمت تغییر مورفولوژی از حالت دانه‌ای به فیلمی تبدیل می‌شود. بهینه pH برای تولید یک فیلم یکنواخت پلی پیرول بر روی سطح فولاد زنگ‌زن ۳۱۶، ۱۲ است. تصاویر میکروسکوپ نوری و میکروسکپ الکترونی روشی SEM نشان داد که پوشش پلی پیرول در چگالی جریان پوشش دهی پایین به طور کامل تشکیل نمی‌شود و در چگالی جریان‌های بالا دارای تخلخل و شکست است. در چگالی جریان ۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع فیلم پلی پیرول تشکیل شده بر روی سطح به صورت یکنواخت و بدون تخلخل است. آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی تأثیر بسزای پوشش پلی پیرول بر روی سطح فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ در محافظت از خوردگی را نشان دادند و پوشش ایجاد شده در چگالی جریان ۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، بهترین خواص الکتروشیمیایی، در محافظت در برابر خوردگی را از خود نشان داد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فن آوری‌های پیشرفته کرمان به دلیل حمایت مالی از این تحقیق تقدیر و تشکر می‌نمایند.

مراجع

- [1] A. Olad and B. Naseri, "Preparation, characterization and anticorrosive properties of a novel polyaniline/clinoptilolite nanocomposite," Prog. Org. Coatings, Vol. 67, 2010, No. 3, pp. 233–238.
- [2] J. Duchet, R. Legras, and S. Demoustier-champagne, "Chemical synthesis of polypyrrole : structure – properties relationship," No. July, 1998, pp. 113–122.
- [3] G. Lu, C. Li, and G. Shi, "Polypyrrole micro-and nanowires synthesized by electrochemical polymerization of pyrrole in the aqueous solutions of pyrenesulfonic acid," Vol. 47, 2006, pp. 1778–1784.
- [4] W. Schuhmann, "Mikrochimica Acta Conducting Polymer Based Amperometric Enzyme Electrodes," Vol. 29, 1995.
- [5] J. Wang, K. G. Neoh, and E. T. Kang, "Comparative study of chemically synthesized and plasma polymerized pyrrole and thiophene thin films," Vol. 446, 2004, pp. 205–217.

- [6] O. Grari, L. Dhouibi, F. Lallemand, C. C. Buron, A. Et Taouil, and J. Y. Hihn, "Effects of high frequency ultrasound irradiation on incorporation of SiO₂ particles within polypyrrole films," *Ultrason. Sonochem.*, Vol. 22, 2015, pp. 220–226.
- [7] W. Su and J. O. Iroh, "Electrodeposition mechanism, adhesion and corrosion performance of polypyrrole and poly(N-methylpyrrole) coatings on steel substrates," *Synth. Met.*, Vol. 114, 2000, pp. 225–234.
- [8] A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, and J. P. Ferraris, "Conducting polymers as active materials electrochemical capacitors," Vol. 47, 1994.
- [9] M. Gholami, P. Moozarm, and Y. Alias, "Applied Surface Science Morphology and electrical properties of electrochemically synthesized pyrrole – formyl pyrrole copolymer," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 357, 2015, pp. 806–813.
- [10] U. Abaci, H. Y. Guney, and U. Kadiroglu, "Electrochimica Acta Morphological and electrochemical properties of PPy, PANi bilayer films and enhanced stability of their electrochromic devices (PPy / PANi – PEDOT, PANi / PPy – PEDOT)," *Electrochim. Acta*, Vol. 96, 2013, pp. 214–224.
- [11] M. Tsai, P. Chen, and J. Do, "Preparation and characterization of Ppy / Al₂O₃ / Al used as a solid-state capacitor," Vol. 133, 2004, pp. 302–311.
- [12] S. T. Navale, G. D. Khuspe, M. A. Chougule, and V. B. Patil, "Room temperature NO₂ gas sensor based on PPy / α -Fe₂O₃ hybrid nanocomposites," *Ceram. Int.*, Vol. 40, No. 6, 2014, pp. 8013–8020.
- [13] F. Zhao, L. Liu, F. Yang, and N. Ren, "E-Fenton degradation of MB during filtration with Gr / PPy modified membrane cathode," *Chem. Eng. J.*, Vol. 230, 2013, pp. 491–498.
- [14] M. G. Hosseini, R. Bagheri, and R. Najjar, "Electropolymerization of Polypyrrole and Polypyrrole-ZnO Nanocomposites on Mild Steel and Its Corrosion Protection Performance," Vol. 121, 2011, pp. 3159–3166.
- [15] V. Vickackaite and V. Ciukasovaite, "Polyaniline-polypyrrole coating for solid phase microextraction," Vol. 5, No. 3, 2007, pp. 727–738.
- [16] T. Tüken, B. Yazıcı, and M. Erbil, "Polypyrrole/polythiophene coating for copper protection," *Prog. Org. Coatings*, Vol. 53, No. 1, 2005, pp. 38–45.
- [17] C. Republic, C. Republic, C. Republic, and C. Republic, "Thermal Properties of Conducting Polypyrrole Nanotubes," vol. 128, No. 4, 2015, pp. 730–736.
- [18] G. Ruhi, H. Bhandari, and S. K. Dhawan, "Progress in Organic Coatings Designing of corrosion resistant epoxy coatings embedded with polypyrrole / SiO₂ composite," *Prog. Org. Coatings*, Vol. 77, No. 9, 2014, pp. 1484–1498.
- [19] R. Alam, M. Mobin, and J. Aslam, "Surface & Coatings Technology Polypyrrole / graphene nanosheets / rare earth ions / dodecyl benzene sulfonic acid nanocomposite as a highly effective anticorrosive coating," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 307, 2016, pp. 382–391.
- [20] X. Sun, Q. Li, and Y. Mao, "Understanding the Influence of Polypyrrole Coating over V₂O₅ Nanofibers on Electrochemical Properties," *Electrochim. Acta*, Vol. 174, 2015, pp. 563–573.
- [21] S. Metals, P. Rougeot, and N. Sup, "Morphological and adhesive properties of polypyrrole films synthesized by sonoelectrochemical technique," No. January 2014, 2010.
- [22] K. Włodarczyk, F. Singer, P. Jasiński, and S. Virtanen, "Solid State Conductivity of Optimized Polypyrrole Coatings on Iron Obtained from Aqueous Sodium Salicylate Solution Determined by Impedance Spectroscopy," Vol. 9, 2014, pp. 7997–8010.

- [23] S. Carquigny, O. Segut, B. Lakard, F. Lallemand, and P. Fievet, "Effect of electrolyte solvent on the morphology of polypyrrole films: Application to the use of polypyrrole in pH sensors," *Synth. Met.*, Vol. 158, No. 11, 2008 pp. 453–461.
- [24] M. Sharifirad, A. Omrani, A. A. Rostami, and M. Khoshroo, "Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on copper," *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 645, No. 2, 2010, pp. 149–158.
- [25] H. Mao, "In Situ Measurement of the Conductivity of Polypyrrole and Poly[1-methyl-3-(pyrrol-1-ylmethyl)pyridinium]⁺ as a Function of Potential by Mediated Voltammetry. Redox Conduction or Electronic Conduction ?," No. 8, 1990, pp. 1776–1782.
- [۲۶] فاطمه زمانی بایگهری، بررسی اثر پوشش نانوکامپوزیت پلی پیروول گرافن اکسید - اکسید روی بر رفتار خوردگی فولاد زنگ زن AISI ۳۰۴ در محیط هیدروکلریک اسید ۰/۵ مولار، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، ۱۳۹۵.
- [27] S. Aeiyaich, J. J. Aaron, and D. Diderot, "of Strongly Adherent Coatings on Iron and Mild Steel in Aqueous Media," Vol. 41, No. 1, 1996, pp. 1801–1809.

