

بررسی تاثیر pH محیط بر رفتار ضد خوردگی نانوپوشش هوشمند بر پایه رزین اپوکسی استر و نانوذرات پلی آنیلین

رضا عارفی نیا*^۱، اکبر شجاعی^۲، حمیرا شریعت پناهی^۳، جابر نشاطی^۴

^۱ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف

^۲ استاد، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف

^۳ استادیار، گروه پژوهش خوردگی فلزات، پژوهشگاه صنعت نفت

* نویسنده مسئول: reza_arefinia@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۹/۰۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۱۱/۱۰

چکیده

پوشش هوشمند ضد خوردگی بر اساس ترکیب نانو ذرات سنتز شده پلی آنیلین و رزین اپوکسی استر با موفقیت ساخته شد. عملکرد ضد خوردگی این پوشش در محیط‌های با pH مختلف (HCl و NaOH برای ساخت به ترتیب محیط اسیدی و قلیایی) با استفاده از روش الکتروشیمیایی امپدانس EIS در مدت زمان ۹۵ روز مورد ارزیابی قرار گرفته است. مکانیزم ضد خوردگی پوشش با استفاده از نتایج اندازه گیری به صورت نمودارهای نایکوئیست، در محیط‌های مختلف بررسی شده است. برای مقایسه کمی تاثیر pH محیط بر عملکرد ضد خوردگی پوشش، با استفاده از مدارهای الکتریکی فرایند خوردگی مدل سازی شده است. نتایج حاصل تایید کننده مکانیزم هوشمند نانوذرات پلی آنیلین و توانایی بالای پوشش در جلوگیری از خوردگی در همه محیط‌ها است. در این مکانیزم عوامل بازدارنده آزاد شده از ذرات پلی آنیلین با یون‌های فلزی واکنش داده و یک لایه نانویه پایدار در نقاط آسیب دیده تشکیل می دهد که سبب افزایش مقاومت پوشش در برابر یون‌های خورنده می شود. کارایی پوشش در محیط‌های با غلظت کمتر عوامل خورنده بیشتر است.

کلمات کلیدی: پلی آنیلین، خوردگی، نانو ذرات، مکانیزم هوشمند.

Investigation of pH Effect on the Anticorrosion Behavior of Smart Nanocoating Based on the Epoxy Ester/Nanopolyaniline Particles

Reza Arefinia¹, Akbar Shojaei², Homeyra Shariatpanahi³, Jaber Neshati³

¹. Ph. D. Student, Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology

². Professor, Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology

³. Assistant professor, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI)

* Corresponding Author: reza_arefinia@yahoo.com

Submission: November 23, 2011 Acceptance: January 30, 2012

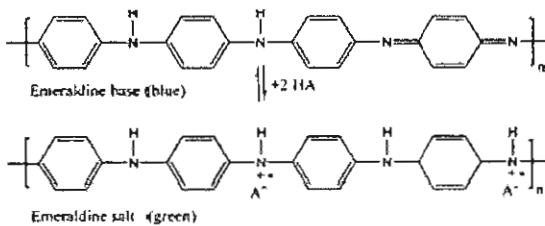
Abstract

Anticorrosive coating has been prepared through incorporation of synthesized nanopolyaniline into the epoxy ester resin. Anticorrosive performance of the manufactured coating was evaluated in the environments with different pH values based on the HCl and NaOH for acidic and basic environments, respectively. The anticorrosion measurements were performed by the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique during 95 days of immersion time. Corrosion mechanism of coating was determined by the Nyquist plots analysis in different environments. The influence of pH variations on the anticorrosion performance of coating was quantitatively investigated by the electrochemical modeling. The obtained results showed smart corrosion inhibition mechanism of nanopolyaniline particles and high anticorrosive ability of the coating. Where, the reaction between released anionic inhibitor and metallic cations causes to formation of a second barrier layer in the defected situations and enhancement of coating resistance against the corrosive ions. In addition, the coating showed better performance in the environments with less corrosive ions concentration.

Keywords: Polyaniline, Corrosion, Nanoparticles, Smart mechanism.

۱- مقدمه

یک اسید عمدتاً آلی به ساختار EB سبب تبدیل به ساختار ES می‌شود. بنابراین سنتز پلی آنیلین نوع هادی در یک محیط اسیدی انجام و تغییر pH محیط سبب تغییر حالت اکسیداسیونی پلی آنیلین و تاثیر بر خواص ضد خوردگی پوشش نیز می‌شود.



شکل ۱: دو ساختار اکسیداسیونی اصلی پلی آنیلین.

تحقیقات زیادی درباره اثر ضد خوردگی پلی آنیلین در ترکیب با رزین‌های مختلف و در محیط‌های مختلف خوردگی انجام شده است [۸ و ۹]، ولی تاکنون تحقیق کاملی درباره تاثیر pH محیط بر عملکرد ضد خوردگی پوشش‌های دارای پلی آنیلین خصوصاً در حالت ES انجام نشده است. در یکی از جدیدترین کارهای علمی، نیکو^۵ و همکارانش [۱۰] رفتار ضد خوردگی پوشش بر پایه پلی وینیل استات و ES را در شرایط مختلف اسیدی، نمکی و بازی مورد بررسی قرار دادند. در کار آنها روش سنتز ذرات ES و اعمال پوشش بر اساس روش الکتروشیمیایی و بررسی خواص ضد خوردگی به روش پلاریزاسیون بوده است، اما در مقیاس صنعتی عموماً روش سنتز شیمیایی و اعمال دستی دارای مطلوبیت بیشتری است.

در این تحقیق سنتز ذرات ES به روش شیمیایی و در مقیاس نانو انجام شده و خواص ضد خوردگی پوشش بر پایه اپوکسی استر (حاصل از واکنش گروه‌های اپوکسی با گروه‌های کربوکسیلیک اسیدهای چرب) و نانوذرات حاصل از سنتز پلی آنیلین نمکی (nES) با استفاده از روش EIS در محیط‌های

پلی آنیلین به‌عنوان یک پلیمر هادی در کاربردهای ضد خوردگی مورد توجه محققین قرار گرفته است. نخستین بار دبری^۱ [۱] در سال ۱۹۸۵ خواص ضد خوردگی یک لایه نازک پلی آنیلین روی فولاد را بررسی کرد. از آن به بعد تحقیقات بسیار زیادی بر روی خواص ضد خوردگی پلی آنیلین انجام شده است [۵-۲]. به‌طور کلی، خواص فرایندی پلی آنیلین به دلیل عدم انحلال در حلال‌ها و ذوب‌نشدن، ضعیف است. برای غلبه بر این مشکل، استفاده از ذرات پلی آنیلین در ابعاد نانو و اختلاط آن با سایر رزین‌ها به‌عنوان پوشش مورد توجه قرار گرفته است [۶].

مکانیزم ضد خوردگی بسیاری از پوشش‌ها عموماً به واسطه خواص ممانعتی^۲ آنها است. در این نوع پوشش‌ها سعی بر این است تا با افزایش نفوذ ناپذیری از حرکت اجزای خورنده الکترولیت به سمت فلز جلوگیری شود، ولی وجود میکرو حفرات و یا صدمات مکانیکی پوشش امری اجتناب‌ناپذیر است. برای رفع این مشکل از پوشش‌های دارای بازدارنده (حفاظت فعال) استفاده می‌کنند. ذرات پلی آنیلین نیز دارای عوامل بازدارنده‌ای در ساختار خود هستند که با آزادسازی آنها از پیشرفت خوردگی جلوگیری و سبب افزایش طول عمر و کاهش هزینه‌های اعمال مجدد می‌شوند. علاوه بر این، مکانیزم حفاظت پلی آنیلین را هوشمند (آزادسازی کنترل‌شده بازدارنده) نیز می‌گویند، زیرا آزادسازی بازدارنده با تحریک الکتروشیمیایی پلی آنیلین از طریق واکنش‌های خوردگی صورت می‌گیرد [۷]. این ویژگی پلی آنیلین بیشتر مربوط به خواص هدایت الکتریکی آن است و از میان حالت‌های مختلف اکسیداسیونی پلی آنیلین تنها نوع نمکی^۳ (ES) آن دارای ویژگی هدایت الکتریکی است. شماتیک و واکنش تهیه ES از پلی آنیلین پایه^۴ (EB) در شکل ۱ نشان داده شده است. در این فرایند با اتصال گروه عاملی آنیونی (A⁻) و کاتیونی (H⁺) برای جبران بار از طریق

1. DeBerry

2. Barrier

3. Emeraldine salt

4. Emeraldine base

رزین اپوکسی استر (ساخت شرکت شیمیایی سمن با کد ساخت ALE 381 X 50) و اختلاط با روش مافوق صوت به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. این رنگ سوسپانسیونی همگن بر روی ورقه‌های فولاد کربنی سندبلاست و شسته شده با استون به ابعاد $2 \times 150 \times 100$ میلی‌متر به روش پاشش به کمک کمپرسور هوا اعمال شد. ضخامت نهایی پوشش بعد از یک هفته خشک شدن در دمای محیط حدود 10 ± 70 میکرون بود. رنگ سبز نهایی پوشش با توجه به رنگ شفاف اولیه رزین، بیانگر عدم تاثیر اپوکسی استر و فرایند خشک شدن آن بر تغییر ساختار NES است. پوشش ساخته شده دارای چسبندگی مناسب (5B براساس تست کراس کات^۴) و ضربه‌پذیری بالا (۸۰ سانتی‌متر براساس تست فالینگ بال^۵) بود.

آزمایش‌های بررسی رفتار خوردگی پوشش در محیط‌های با مقدار pH مختلف شامل pH 1، pH 4، pH 7، pH 10 و pH 13 با استفاده از دست‌گاه اتولاب (Aoutolab Potetiostat/Galvanostat PGST30) انجام شد. برای تهیه محلول‌هایی با pH فوق از HCl و NaOH به ترتیب برای محیط‌های اسیدی و بازی استفاده شد. برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی، از یک سل الکتروشیمیایی دارای سه الکترود شامل فلز پوشش داده شده (به مساحت $12/56$ سانتی‌متر مربع) به عنوان الکترود کار، کالومل اشباع به عنوان الکترود مرجع و توری پلاتینی به عنوان الکترود کمکی استفاده شد و اندازه‌گیری‌های امپدانس در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز با دامنه ۱۰ میلی‌ولت به مدت ۹۵ روز انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی مکانیزم خوردگی

با استفاده از روش الکتروشیمیایی EIS اطلاعات زیادی درباره مکانیزم خوردگی در طول زمان بدون ایجاد آثار تخریبی بر روی پوشش به دست می‌آید. نتایج حاصل از این روش

خوردگی دارای pH مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. مکانیزم ضد خوردگی پوشش با استفاده از نتایج اندازه‌گیری شده و مدارهای الکتریکی مناسب مدل‌سازی شده است.

۲- روش تحقیق

ذرات NES براساس روش میکرومولسیون معکوس سنتز شد. در این روش ۱۰۰ میلی‌لیتر حلال هگزان (خالص، ساخت شرکت Merck) در یک راکتور دارای سیستم چرخش آب برای ثابت نگه‌داشتن دما ریخته شد. سپس سورفکتانت دودسیل بنزن سولفونیک اسید^۱ (DBSA) ساخت شرکت‌های داخلی با غلظت ۰/۲ مولار به سیستم اضافه و به مدت ۱۰ دقیقه توسط اشعه مافوق صوت مخلوط شد. در اینجا DBSA علاوه بر نقش سورفکتانت برای عامل‌دار کردن ذرات پلی آنیلین نیز استفاده شده است. مونومرهای آنیلین^۲ (با خلوص ۹۹/۵ درصد، ساخت شرکت Merck) با غلظت ۰/۱ مولار به ظرف واکنش اضافه و سیستم به مدت ۱۵ دقیقه تحت اختلاط مافوق صوت قرار گرفت. در این مرحله میکرو مایسل‌های تشکیل شده، محلی برای انجام واکنش‌های پلیمریزاسیون بوده و اختلاط مافوق صوت تاثیر بسزایی در اندازه کوچک این مایسل‌ها دارد. برای شروع پلیمریزاسیون، اکسیدکننده آمونیوم پراکسی دی سولفات^۳ (APS) (خالص، ساخت شرکت Merck) با غلظت ۰/۱ مولار در ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل و سپس به صورت قطره قطره به سیستم واکنش در مدت ۲۰ دقیقه اضافه و در تمام این مدت از اختلاط مافوق صوت استفاده شد. تغییر رنگ ظرف واکنش به صورت آبی کم رنگ، آبی پر رنگ و سپس سبز بود که رنگ سبز نهایی نشان‌دهنده سنتز ذرات پلی آنیلین در فرم ES است. تصویر برداری از ذرات نشان دهنده سنتز نانو ذرات با مورفولوژی کروی و ابعاد کمتر از ۵۰ نانومتر بود [۱۱]. ساخت پوشش براساس اضافه کردن ۱ درصد وزنی NES به

¹ - Dodecylbenzenesulfonicacid

² - Aniline

³ - Ammonium peroxydisulfate

⁴ - Cross cut

⁵ - Falling ball

کنند. برای سیستم های خوردگی دارای سرعت نفوذ کمتر از سرعت واکنش های انتقال بار، مکانیزم خوردگی تحت کنترل پدیده نفوذ قرار می گیرد.

نتایج بررسی نمودارهای نایکوئیست در سایر محیط های خوردگی نشان داد که به جز در pH 13، مکانیزم خوردگی در سایر محیط ها از نوع پوشش intact است. در محیط pH 13 مکانیزم خوردگی در فاصله زمانی کوتاهی از شروع غوطه وری (بعد از ۵ ساعت) به خوردگی با مکانیزم تحت کنترل سینتیک تبدیل می شود.

۲-۳- نحوه مدل سازی فرایند خوردگی

برای بررسی کمی فرایند خوردگی از شبیه سازی سیستم توسط مدارهای معادل الکتریکی استفاده می شود. بدین منظور المان های الکتریکی مقاومت، خازن و سلف با استفاده از فیزیک سیستم خوردگی و شکل نمودارهای نایکوئیست به گونه ای به یکدیگر متصل می شوند که انطباق مناسبی بین نتایج اندازه گیری شده و مدل سازی بوجود آید. در این تحقیق، از سه مدار معادل الکتریکی در شکل های ۳-الف تا ۳-ج به ترتیب برای شبیه سازی رفتار خوردگی برای پوشش intact، پوشش defected با مکانیزم کنترل سینتیک و نفوذی استفاده می شود. در همه این مدل ها المان های مقاومتی پوشش (R_c) و عنصر فاز ثابت (CPE_c) مربوط به امیدانس پوشش است. المان CPE_c برای پیش بینی بهتر رفتار خازنی پوشش های دارای انحراف از رفتار خازنی ایده آل استفاده می شود. مقدار امیدانس این المان از رابطه زیر محاسبه می شود:

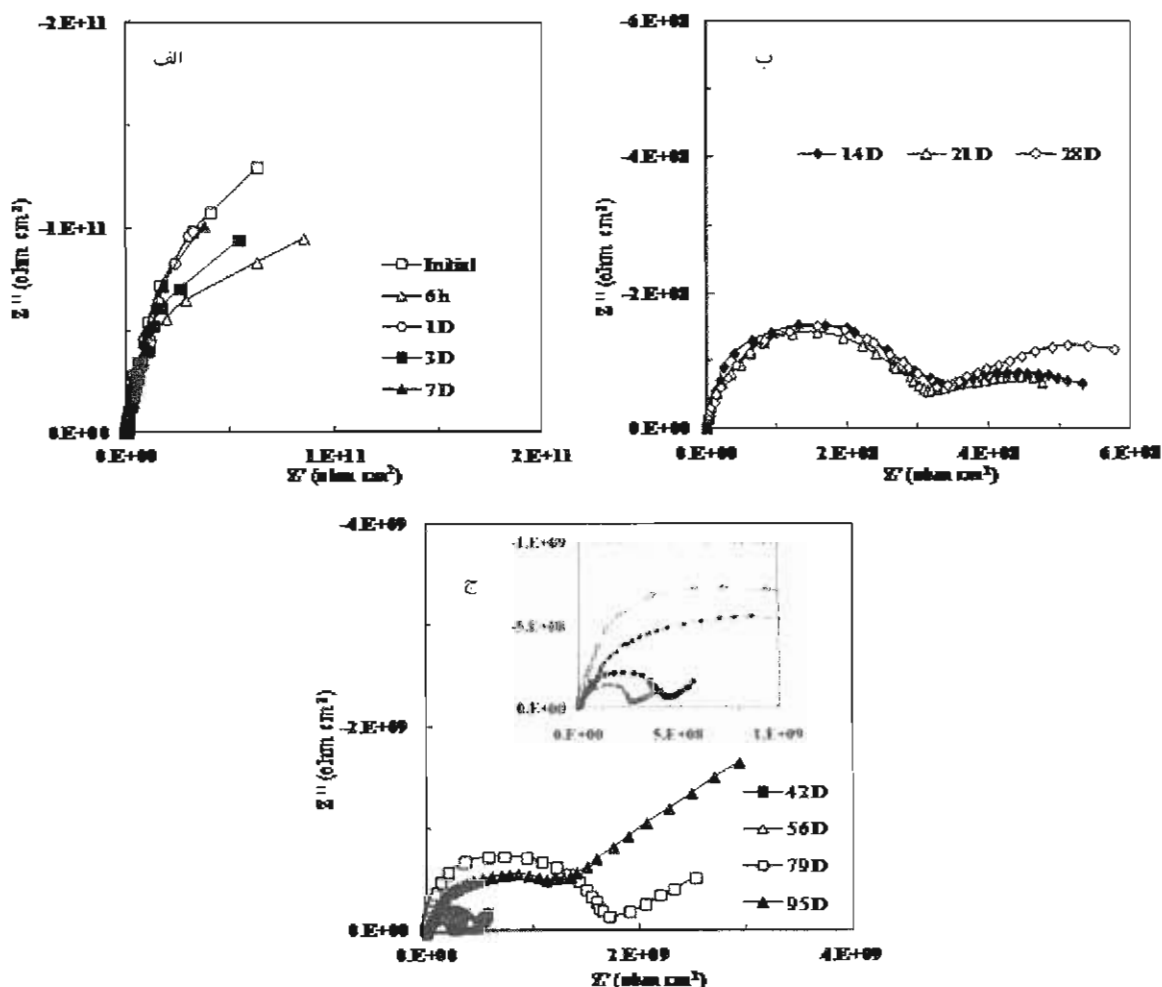
$$Z_{CPE}(\omega) = 1/(Y_0(\omega j)^n) \quad (1)$$

در این رابطه Y_0 ضریب ادمیتانس (معادل هدایت الکتریکی)، ω فرکانس زاویه ای بر حسب رادیان بر ثانیه، n عدد مبهم و مقدار آن برابر $\sqrt{-1}$ و n توان ثابت زمانی است. با توجه به این رابطه، ظرفیت خازنی خالص پوشش از رابطه زیر محاسبه می شود:

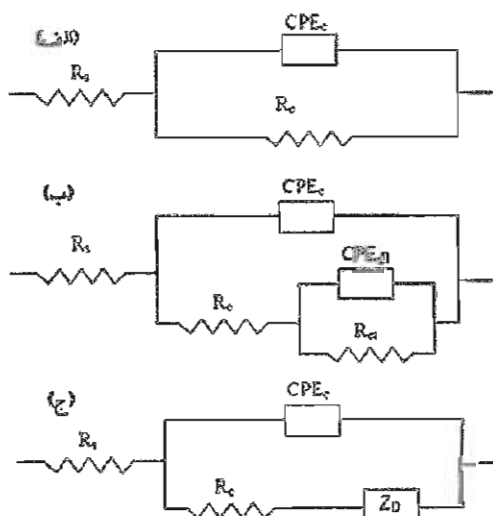
$$C = Y_0(\omega_m)^{n-1} \quad (2)$$

به صورت نمودارهای نایکوئیست و بود نشان داده می شود که در مقایسه نمودارهای نایکوئیست اطلاعات بیشتری درباره مکانیزم خوردگی ارائه می دهد. در این مقاله نتایج اندازه گیری های EIS برای پوشش های غوطه ور در محیط های با pH مختلف مورد بررسی قرار گرفت که به صورت نمونه این نمودارها برای پوشش غوطه ور در محیط اسیدی با pH 1 در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می شود در طول ۹۵ روز غوطه وری، سه نوع نمودار نایکوئیست با شکل متفاوت برای پوشش به دست آمده است. شکل این نمودارها بیان گر مکانیزم های متفاوت خوردگی برای پوشش در طی زمان غوطه وری است. شکل منحنی نایکوئیست در نمودار ۲-الف (یک شبه نیم دایره غیر کامل) تا ۷ روز پس از غوطه وری، بیان گر عدم آسیب دیدگی پوشش (intact stage) است، به عبارتی دیگر در این بازه زمانی یون های خورنده قادر به نفوذ از درون پوشش و رسیدن به سطح فلز نیستند و عملکرد ضد خوردگی پوشش بیشتر به خاطر خواص مانع آن است. از روز چهاردهم تا بیست و هشتم غوطه وری شکل نمودار نایکوئیست (دو شبه نیم دایره) در نمودار ۲-ب نشان دهنده مرحله آسیب دیده (defected) پوشش است. در این نمودار نیم دایره اول در فرکانس های بالا و دوم در فرکانس های پایین به ترتیب مربوط به مقاومت پوشش و مقاومت انتقال بار واکنش های خوردگی است. با عبور یون های خورنده از پوشش و رسیدن به سطح فلز، واکنش خوردگی و انحلال یون های فلزی شروع می شود و پیشرفت خوردگی تحت کنترل مکانیزم سینتیک است. پس از روز بیست و هشتم دو قسمتی بودن شکل منحنی های نایکوئیست (یک شبه نیم دایره همراه یک خط راست) در نمودار ۲-ج نشان دهنده قرار گرفتن پوشش در مرحله defected است که خط راست در قسمت دوم این نمودار بیان گر تاثیر پدیده نفوذ^۱ بر خوردگی است. به عبارتی دیگر برای پیشرفت خوردگی، یون های خورنده باید از مرز پوشش - الکترولیت به مرز پوشش - فلز برسند و از طرفی دیگر محصولات خوردگی نیز این مسیر را برعکس طی

^۱ - Diffusion

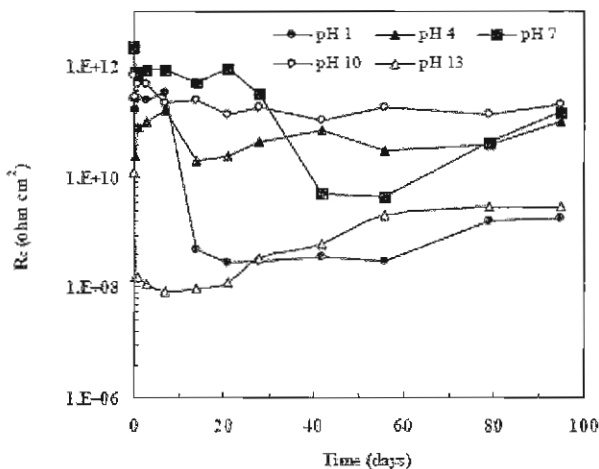


شکل ۲: نمودارهای نایکوئیست پوشش در محیط pH 1 برای بازه (الف) پوشش سالم، پوشش آسیب دیده تحت کنترل مکانیزم (ب) سینتیکی و (ج) نفوذی.



شکل ۳: مدل های مدار معادل برای پوشش (الف) سالم، آسیب دیده تحت کنترل مکانیزم (ب) سینتیکی و (ج) نفوذی.

شدید، در محیط‌های pH 4، pH 7 و pH 10 به دلیل پایین بودن غلظت عوامل خوردنده و توانایی پوشش در حفاظت فعال، نقایص پوشش جبران شده و پوشش مانند یک پوشش intact عمل می‌کند.



شکل ۴: تغییرات مقاومت پوشش (R_c) در محیط‌های خوردگی با pH مختلف.

باتوجه به شکل ۴، در ابتدای غوطه‌وری ترتیب تغییر مقاومت پوشش برحسب pH به صورت زیر است:

$$pH 7 > pH 10 > pH 4 > pH 1 > pH 13$$

این نوع تغییرات می‌تواند به صورت مستقیم به نوع و غلظت عوامل خوردنده مربوط شود، به طوری که در محیط خنثی (pH 7)، با گذشت ۲۸ روز از شروع غوطه‌وری، اندازه مقاومت پوشش در محدوده 10^{11} اهم در سانتی متر مربع قرار دارد که نشان دهنده مقاومت بسیار خوب پوشش به دلیل عدم حضور یون‌های خوردنده قوی مانند هیدروکسید و یا کلر است. در محیط pH 13، مقاومت پوشش در بازه زمانی بسیار کوتاهی (حدود ۵ ساعت) با ۴ مرتبه توانی کاهش شدید به حدود 10^8 اهم در سانتی متر مربع می‌رسد که مطابق با مشاهدات نیکو و همکارانش [۱۰] است. این رفتار به تاثیر محیط قلبایی بر ساختار پوشش و تبدیل ساختار ES به حالت پایه ای EB مربوط می‌شود. این تغییر ساختاری در پوشش با نفوذ یون‌های خوردنده هیدروکسید و کاهش چسبندگی پوشش همراه است. در محیط pH 10 به دلیل غلظت بسیار

در این رابطه ω_m فرکانس زاویه‌ای در مقدار حداکثر قسمت موهومی امپدانس (Z'') است که از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\omega_m = \left(\frac{1}{R Y_0} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

در مدار مربوط به فرایند خوردگی تحت کنترل سینتیک (شکل ۳-ب)، المان‌های R_{ct} و CPE_{dl} به ترتیب مربوط به مقاومت انتقال بار و ثابت دی الکتریک لایه دوگانه در مرز پوشش-فلز است که مقدار ظرفیت خازنی لایه دوگانه به صورت مشابه از معادلات ۱ تا ۳ محاسبه می‌شود. در مدار مربوط به کنترل نفوذی فرایند خوردگی (شکل ۳-ج)، مقاومت مربوط به المان Z_D بر اساس قانون دوم انتقال جرم فیک و با توجه به نوع شرط مرزی محاسبه می‌شود.

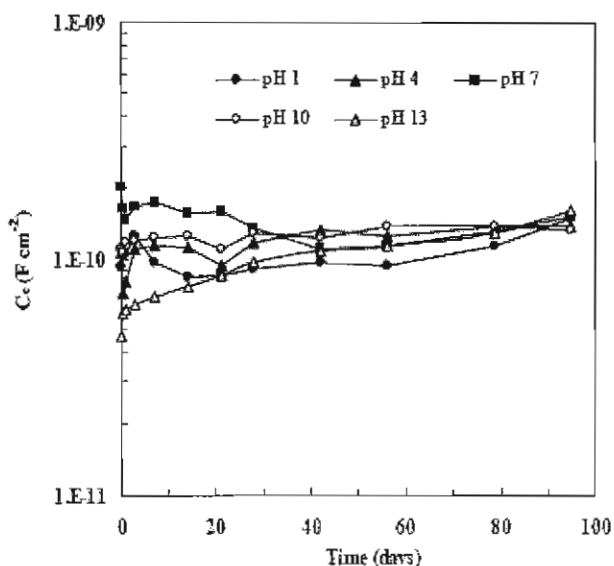
المان مقاومتی R_s مربوط به مقاومت الکترولیت است که در این تحقیق با توجه به کوچک بودن مقدار آن در مقایسه با سایر المان‌های مقاومتی از آن صرف نظر شده است. بر اساس نمودارهای نایکوئیست و مدل‌های الکتریکی، رفتار ضد خوردگی پوشش‌های غوطه‌ور در محیط‌های با pH مختلف با استفاده از نرم افزار ZView مدل‌سازی شد و نتایج به دست آمده در قسمت بعد بررسی خواهد شد.

۳-۳- تحلیل کمی نتایج مدل‌سازی خوردگی

همان‌طور که قبلاً بحث شد به جز در محیط‌های خوردگی pH 1 و pH 13 در سایر محیط‌ها پوشش در تمام زمان غوطه‌وری در مرحله intact قرار دارد. بنابراین، در اینجا نتایج کمی خوردگی تنها با استفاده از پارامترهای مقاومت (R_c) و ظرفیت (C_c) پوشش مقایسه شده است.

تغییر مقاومت پوشش در pH های مختلف برحسب زمان در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود پس از شروع غوطه‌وری، مقاومت پوشش در همه محیط‌ها به دلیل نفوذ عوامل خوردنده به درون پوشش با یک کاهش نسبتاً شدید همراه است. بر این اساس تا قبل از این افت شدید مقاومت، پوشش intact بوده و مکانیزم حفاظت بیشتر به خواص ممانعتی پوشش مربوط می‌شود. بعد از این افت

است و امکان افزایش تا مقادیر بیشتر از مقدار آن در محیط pH 10 نیز با افزایش زمان اندازه گیری وجود دارد، ولی این افزایش با یک شیب کند نسبت به زمان انجام شده است. دلیل این رفتار را می توان به کم بودن عوامل خورنده در الکترولیت مرتبط دانست، زیرا عوامل خورنده علاوه بر تاثیر منفی بر خوردگی فلزات می توانند سبب تحریک الکتروشیمیایی بیشتر ذرات NES در آزادسازی بازدارنده DBSA و افزایش مقاومت پوشش شود.



شکل ۵: تغییرات ظرفیت پوشش (C_c) در محیط های خوردگی با pH مختلف.

تغییرات ظرفیت خازنی پوشش (C_c) نسبت به زمان در محیط های خوردگی با pH مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است. بررسی نتایج نشان می دهد که در محیط های خوردگی مختلف، رابطه اندازه C_c با مقاومت یک رابطه مستقیم است، یعنی در محیط دارای مقاومت بیشتر، ظرفیت خازنی آن نیز بیشتر است. عوامل مختلفی مانند تاثیر pH بر ذرات NES، خواص ممانعتی، حفاظت فعال، میزان جذب اجزای الکترولیت درون پوشش و خواص فیزیکی پوشش بر تغییرات ظرفیت خازنی پوشش موثر است که به صورت کمی با رابطه زیر بیان می شود:

$$C_c = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d} \quad (4)$$

کم یون های هیدروکسید اثر آن بر پوشش و تغییرات ساختمانی ES چندان موثر نیست.

شکل ۴ نشان می دهد در همه محیط ها مقاومت پوشش بعد از یک کاهش شدید تا انتهای زمان غوطه وری افزایش می یابد، در حالی که به طور معمول انتظار این است که مقاومت پوشش به طور پیوسته با زمان کاهش یابد. این رفتار جالب به وضوح تایید کننده نقش حفاظت فعال ذرات NES در برابر خوردگی است. عبور مولکول های الکترولیت از پوشش و رسیدن به سطح فلز سبب تحریک الکتروشیمیایی ذرات NES و آزادسازی بازدارنده می شود. در این فرایند ES به دلیل داشتن خاصیت هدایت الکتریکی، الکترون را در مرز فلز - پوشش از فلز دریافت و در مرز پوشش - الکترولیت در اختیار عوامل خورنده قرار می دهد و در جهت عکس عامل بازدارنده را در سطح فلز و یا مناطق آسیب دیده از پوشش رها می کند [۱۳ و ۱۴]. واکنش شیمیایی آنیون های بازدارنده DBSA با کاتیون های فلزی Fe^{2+} سبب ایجاد یک لایه پایدار ثانویه در سطح فلز و جلوگیری از خوردگی بیشتر آن می شود. در این مرحله ترتیب تقریبی مقاومت پوشش بر حسب pH به صورت زیر است:

$$pH 10 > pH 4 > pH 7 > pH 13 > pH 1$$

بنابراین می توان گفت با کاهش غلظت یون های خورنده توانایی پلی آنیلین در حفاظت از فلز افزایش می یابد، اما بیشتر بودن مقاومت پوشش در محیط های بازی نسبت به اسیدی (با غلظت یکسان عوامل خورنده) را می توان به ویژگی لایه های اکسید فلزی در این محیط ها مرتبط دانست، زیرا بر اساس نمودارهای پوربه^۱ اکسید آهن در محیط بازی پایدار و در محیط های اسیدی ناپایدار است [۱۵]. علاوه بر این، به دلیل حفاظت ذرات NES در بستر رزین، تاثیر منفی محیط بازی بر ساختار آن جز در شروع غوطه وری چندان زیاد نیست و احتمالاً غلظت یون های هیدروکسید به دلیل خنثی شدن با ذرات NES نیز کاهش یافته است.

با توجه به شکل ۴ می توان فهمید که مقاومت پوشش در محیط pH 7 در انتهای غوطه وری بیشتر از محیط pH 4 شده

یک درصد از ذرات NES به رزین اپوکسی استر ساخته شد. تاثیر pH محیط بر رفتار ضد خوردگی این پوشش با استفاده از مدل سازی توسط مدارهای معادل الکتریکی نشان می دهد: با افزایش غلظت عوامل خورنده در محیط خوردگی مقاومت پوشش به دلیل کاهش خواص ممانعتی کاهش یافته است. بنابراین، بیشترین و کمترین مقاومت پوشش به ترتیب مربوط به محیط های pH 7 و pH 13 است. تاثیر محیط های بازی در غلظت های یکسان عوامل خورنده بر کاهش مقاومت پوشش بیشتر است. با شروع فرایند خوردگی، مکانیزم حفاظت فعال ذرات NES به صورت هوشمند سبب آزادسازی بازدارنده DBSA شده است. این پدیده سبب افزایش و یا جلوگیری از کاهش بیشتر مقاومت پوشش از طریق ایجاد یک لایه محافظ ثانویه شده است. تغییرات ظرفیت خازنی پوشش در محیط های مختلف به خوبی تایید کننده رفتارهای ضد خوردگی پوشش در طی زمان غوطه وری است. نتایج نشان دهنده مقاومت بالای پوشش در محیط های pH 4، pH 7 و pH 10 است.

در این رابطه، A مساحت موثر خازنی پوشش، E ثابت دی الکتریک پوشش، ϵ_0 یک ثابت با مقدار $8/85 \times 10^{-14}$ فاراد بر سانتی متر و d ضخامت پوشش است. وجود ذرات NES سبب افزایش انتقال بار در پوشش و افزایش ثابت دی الکتریک و در نتیجه ظرفیت خازنی پوشش می شود. بر این اساس به دلیل تاثیر محیط های خوردگی بر ذرات NES، در زمان های اولیه کمترین ظرفیت پوشش در محیط pH 13 و بیشترین در محیط pH 7 ایجاد شده است (شکل ۵). علاوه بر این، ظرفیت پوشش در زمان های انتهایی در بیشتر محیط ها افزایش یافته است که دو عامل می تواند بر آن موثر باشد: اولاً نفوذ اجزای الکترولیت درون پوشش سبب افزایش ثابت دی الکتریک می شود [۱۶] و ثانیاً مکانیزم حفاظت فعال NES سبب ترمیم منافذ پوشش و افزایش سطح آن و در نتیجه افزایش ظرفیت پوشش با توجه به معادله ۴ می شود.

۴- نتیجه گیری

ذرات پلی آنیلین در حالت ES و در ابعاد کمتر از ۵۰ نانومتر با موفقیت سنتز شد. نانو پوشش هوشمند بر اساس اضافه کردن

مراجع

1. D.W. DeBerry, Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless-steels with anelectroactive coating, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 132, 1985, Pp. 1022–1026.
2. J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid, Polyaniline: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime, Synthetic Metals, Vol. 13, 1986, Pp. 193–205.
3. B. Wessling, Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline), Synthetic Metals, Vol. 93, 1998, Pp. 143–154.
4. S. Souza, J.E. Pereira da Silva, S.I. Córdoba de Torresi, M.L.A. Temperini, R.M. Torresia, Polyaniline based acrylic blends for iron corrosion protection, Electrochemical and Solid-State Letters, Vol. 4, No. 8, 2011, B27-B30.
5. L. Zhong, S. Xiao, J. Hu, H. Zhu, F. Gan, Application of polyaniline to galvanic anodic protection on stainless steel in H_2SO_4 solutions, Corrosion Science, Vol. 48, 2006, Pp. 3960–3968.
6. Y. Chen, X.H. Wang, J. Li, J.L. Lu, F.S. Wang, Long-term anticorrosion behaviour of polyaniline on mild steel, Corrosion Science, Vol. 49, 2007, Pp. 3052–3063.
7. M. Kendig, M. Hon, L. Warren, Smart corrosion inhibiting coatings, Progress in Organic Coating, Vol. 47, 2003, Pp. 183–189.

8. J.E. Pereira da Silva, S.I. Co'rdoba de Torresi, R.M. Torresi, Polyaniline acrylic coatings for corrosion inhibition: the role played by counter-ions, *Corrosion Science*, Vol. 47, 2005, Pp. 811–822.
9. E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, H.R. Faridi, Corrosion inhibition of steel in sodium chloride solution by undoped polyaniline epoxy blend coating, *Progress in Organic Coating*, Vol. 64, 2009, Pp. 361–364.
10. M.E. Nicho, H. Hu, J.G. Gonzalez-Rodriguez, V.M. Salinas-Bravo, Protection of stainless steel by polyaniline films against corrosion in aqueous environments, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 36, 2006, Pp. 153–160.
11. Y.G. Han, T. Kusunosea, T. Sekinob, One-step reverse micelle polymerization of organic dispersible polyaniline nanoparticles, *Synthetic Metals*, Vol. 159, 2009, Pp. 123–131.
12. R. Arefinia, A. Shojaei, H. Shariatpanahi, J. Neshati, Anticorrosion properties of smart coating based on polyaniline nanoparticles/epoxy-ester system, *Progress in Organic Coating*, submitted article.
13. P.J. Kinlen, D.C. Silverman, C.R. Jeffreys, Corrosion protection using polyaniline coating formulations, *Synthetic Metals*, Vol. 85, 1997, Pp. 1327–1332.
14. G. Williams, A. Gabriel, A. Cook, H.N. McMurraya, Dopant effects in polyaniline inhibition of corrosion-driven organic coating cathodic delamination on iron, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 153, 2006, Pp. 425–433.
15. A.J. Dominis, G.M. Spinks, G.G. Wallace, Comparison of polyaniline primers prepared with different dopants for corrosion protection of steel, *Progress in Organic Coating*. Vol. 48, 2003, Pp. 43–49.
16. D.M. Brasher, A.H. Kingsbury, Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake, *Journal of Applied Chemistry*, Vol. 4, 1954, Pp. 62–72.