

بررسی عملکرد حفاظتی پوشش پلی‌وینیل استر بر پایه بیس فنول A حاوی کامپوزیت پلی‌آنیلین با چارچوب آلی - فلزی مس در خوردگی فولاد ST37

امیر جعفری بلغاری^۱، امیر مصطفی پور^۲، پریا یاردانی سفیدی^۳، میرقاسم حسینی^{۴*}

^۱ کارشناسی ارشد، ^۲ استاد تمام، دانشگاه تبریز، دانشکده مکانیک، تبریز، ایران.

^۳ پژوهشگر پسا دکترا، ^۴ استاد تمام، دانشگاه تبریز، گروه شیمی فیزیک، آزمایشگاه پژوهشی علوم و تکنولوژی الکتروشیمی، تبریز، ایران.

* نویسنده مسئول: mg-hosseini@tabrizu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۲۱

چکیده

مسئله خوردگی فولاد و کنترل خسارات ناشی از آن یکی از مسائل چالش برانگیز بوده که توجه بسیاری از محققان و صنعتگران را جلب کرده است. مابین روشهای کنترل خوردگی، پوشش‌های محافظ از قبیل اپوکسی، وینیل استر، پلی‌یورتان و بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند. علی‌رغم کاربردهای گسترده، این پوشش‌ها با گذشت زمان آب و گونه‌های خوردنده را جذب کرده و باعث خورده شدن بستر فلزی و کاهش چسبندگی پوشش می‌شوند. بنابراین پژوهشگران درصدد یافتن راهکارهایی جهت افزایش طول عمر و کارایی آن‌ها می‌باشند. در پژوهش حاضر، پلی‌آنیلین (PANI) و کامپوزیت آن با چارچوب آلی - فلزی مس (Cu-MOF) با استفاده از روش پلیمریزاسیون اکسایشی درجا سنتز شده و با استفاده از روش‌های پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو X (EDX) شناسایی شدند. سپس ۵ wt.% از PANI و PANI-Cu-MOF به رزین وینیل استر (VE) بر پایه بیس فنول A اضافه شده و با روش قلم مویی روی فولاد ST37 مانع شده پوشش داده شدند. عملکرد حفاظتی پوشش‌های تهیه شده در خوردگی فولاد ST37 در محلول ۳/۵ wt.% NaCl در دمای محیط با استفاده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون تافلی به مدت ۲۴۰ ساعت مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج EIS نشان داد که مقاومت خوردگی (R_{corr}) پوشش VE/PANI-Cu-MOF در پایان غوطه‌وری $10^8 \times 1/04 \Omega \text{ cm}^2$ بوده که در مقایسه با VE/PANI ($10^5 \times 1/31 \Omega \text{ cm}^2$) و VE ($10^5 \times 1/08 \Omega \text{ cm}^2$) بیشتر است.

کلیدواژه: پلی‌آنیلین، ST37، چارچوب آلی - فلزی، فلز مس، وینیل استر، EIS.

Investigating the Protective Performance of Polyvinyl Ester Coating Based on Bisphenol A Containing Polyaniline Composite with Copper Metal-Organic Framework in ST37 Corrosion

A. Jafari Bolghari¹, A. Mostafapour², P. Yardani Sefidi³, M. Gh. Hosseini^{4*}

¹ MS.c, ² Assistant Professor University of Tabriz, Mechanical Faculty, Tabriz, Iran.

³ Postdoctoral Researcher, ⁴ full professor, University of Tabriz, Physical Chemistry department, Electrochemistry Research Laboratory, Tabriz, Iran.

* Corresponding Author: mg-hosseini@tabrizu.ac.ir

Submission: 2023, 03, 21 Acceptance: 2023, 07, 22

Abstract

The steel corrosion and the control of the damages caused by it is one of the challenging issues that has attracted the attention of many researchers and industrialists. Among corrosion control methods, protective coatings such as epoxy, vinyl ester, polyurethane, etc. are used more. Despite their wide applications, these coatings absorb water and corrosive species over time and cause the metal substrate to corrode and reduce the adhesion of the coating. Therefore, researchers are trying to find solutions to increase their lifespan and efficiency. In the present study, polyaniline (PANI) and its composite with copper metal-organic framework (Cu-MOF) were synthesized using in situ oxidation polymerization method. The X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and X-ray energy diffraction spectroscopy (EDX) were used for characterization. Then, 0.5 wt. % of PANI and PANI-Cu-MOF were added to vinyl ester (VE) resin based on bisphenol A and coated on mounted ST37 steel with a brush method. The protective performance of the prepared coatings was studied in 3.5 wt. % NaCl solution at ambient temperature using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Tafel polarization for 240 hours. The EIS results showed that the corrosion resistance (R_{corr}) of the VE/PANI-Cu-MOF coating at the end of immersion was $1.04 \times 10^8 \Omega \text{ cm}^2$, which compared to VE/PANI ($1.31 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$) and VE ($1.08 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$) is more. The results of Tafel polarization also indicate that the corrosion current density of VE coating is reduced in the presence of PANI-Cu-MOF composite.

Keywords: Polyaniline, ST37, metal-organic framework, copper metal, vinyl ester, EIS.

۱- مقدمه

فولاد ST37 یکی از انواع فولادهای کم کربن بوده و به دلیل دارا بودن انعطاف‌پذیری بالا، استحکام خوب و خواص جوش‌پذیری مطلوب به طور گسترده در صنایع مختلف از جمله سازه‌های ساختمانی، ساخت مقاطع فولادی، بدنه خودرو، ساخت دستگاه‌های صنعتی و مورد استفاده قرار می‌گیرد. علی‌رغم مزایای ذکر شده، آسیب‌پذیری فولاد ST37 در برابر خوردگی سبب تخریب تدریجی آن و ایجاد شدن مشکلاتی می‌گردد. خوردگی، واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی بین یک ماده (معمولاً فلز) و محیط اطراف آن می‌باشد که منجر به تغییر خواص ماده خواهد شد. هدر رفتگی مواد، آلودگی ناشی از خوردگی و هزینه‌های آن سبب نتایج جبران‌ناپذیری در زمینه اقتصادی و محیط زیست می‌شود [۱، ۲]. بنابراین مقابله با خوردگی فلزات به ویژه فولاد ST37، توجه دانشمندان و پژوهشگران را به خود جلب کرده است. خوردگی در محیط‌های آبی عمدتاً از نوع فرآیندهای الکتروشیمیایی بوده و ساده‌ترین حالتی که می‌توان خوردگی الکتروشیمیایی را توضیح داد، تشکیل پیل‌های گالوانیکی می‌باشد. آند، کاتد، الکترولیت و هادی الکترونی چهار جزء ضروری در ایجاد پیل‌های خوردگی محسوب می‌شوند. لذا جهت کاهش صدمات خوردگی و کنترل آن، حذف نسبی یکی از این پارامترها لازم به نظر می‌رسد. بر این اساس راهکارهای مختلفی برای کنترل خوردگی وجود دارند که مهمترین آن‌ها عبارتند از: اعمال پوشش‌های محافظ، استفاده از بازدارنده‌های خوردگی، حفاظت آندی و حفاظت کاتدی [۳، ۴]. مابین روش‌های فوق، پوشش‌های محافظ خوردگی، بیشترین و مقرون به صرفه‌ترین کاربرد را دارند. پوشش‌های محافظ، اغلب از طریق ایجاد سدی مانع از نفوذ آب و گونه‌های خورنده به سطح فلز زیرین شده و از آن محافظت به عمل می‌آورند [۵، ۶].

رزین‌های وینیل استر^۱ (VE) بر پایه بیس فنول^۲ A، از نوع رزین‌های پلیمری ترموست بوده و ویژگی‌های اپوکسی و استری را توأمأً دارا می‌باشند [۷]. بنابراین، در برابر محیط‌های شیمیایی مختلف (اسیدی، قلیایی، اکسیدکننده و محلول‌های نمک)، مقاومت بالایی داشته و قدرت چسبندگی مطلوبی دارند. این ویژگی‌ها باعث شده است که رزین‌های وینیل استر بر پایه بیس فنول A به عنوان پوشش محافظ خوردگی در مخازن ذخیره‌سازی مواد شیمیایی، خطوط لوله، سیستم‌های گوگردزدایی گازهای فوم^۳ (FGD)، سیستم‌های تصفیه فاضلاب و مورد استفاده قرار بگیرند [۸]. علی‌رغم کاربردهای وسیع رزین‌های وینیل استر بر پایه بیس فنول A، این رزین‌ها با گذشت زمان ممکن است دچار آسیب شده و حفرات موضعی در پوشش ایجاد گردد که باعث کاهش خواص مکانیکی و تخریب پوشش می‌شوند. این حفرات می‌توانند به صورت مسیرهای نفوذ جدید عمل کرده و سبب افزایش میزان نفوذ آب، اکسیژن و گونه‌های خورنده به سطح بستر فلزی شده و منجر به خوردگی موضعی^۴ شوند [۸، ۹].

به منظور بهبود کارایی و افزایش طول عمر پوشش‌های محافظ، ترکیبات مختلف از قبیل نانوذرات اکسید فلزی [۱۰، ۱۱]، ترکیبات پایه کربن [۱۲، ۱۳]، پلیمرهای رسانا [۱۴، ۱۵]، نانو کامپوزیت‌های آلی - معدنی [۱۶، ۱۷] و چارچوب‌های آلی - فلزی^۵ [۱۸، ۱۹] را به عنوان افزودنی ضد خوردگی به پوشش اضافه می‌کنند. پلیمرهای رسانا^۶ از قبیل پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول، پلی‌تیوفن و ترکیباتی هستند که حاوی زنجیره‌هایی شامل الکترون‌های π غیر مستقر در امتداد ساختار پلیمری می‌باشند که این غیر مستقر بودن باعث ایجاد رسانایی در پلیمر می‌شود. این پلیمرها به دلیل دارا بودن خواص بی نظیری از قبیل قدرت مکانیکی بالا، رسانایی خوب، مقاومت مناسب در برابر خوردگی و امکان سنتز آن‌ها به هر دو روش شیمیایی و

1 - Vinyl ester

2 - Bisphenol

3 - Foam gas desulfurization

4 - Localized corrosion

5 - Metal-organic frameworks

6 - Conducting polymers

پرسولفات^۲ (Merck, APS)، ۹۹/۵٪، نیترات مس ۶ آبه
 $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، ترفتالیک اسید^۳ (Merck)،
 $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ ، استون (Merck, TPA, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$)، دکتر مجلی،
 Extra pure)، دی متیل فرم آمید (Merck, DMF)

۲-۲- سنتز پلی آنیلین

در ابتدا ۰/۲۵ g کامفورسولفونیک اسید (CSA) به عنوان
 دوپانت پلیمر و سورفاکتانت) در ۵۰ mL به مدت ۶۰ min در
 دمای محیط همزده شد. سپس، مخلوط واکنش داخل حمام یخ
 گذاشته شد و ۱/۲ mL مونومر آنیلین تقطیر شده به آن اضافه
 شده و به مدت ۲ h همزده شد. جهت انجام واکنش
 پلیمریزاسیون، ۱۲/۵ mL محلول آمونیوم پرسولفات (حاوی ۰/۲۵
 از APS) به عنوان آغازگر و به صورت قطره قطره افزوده
 شده و به مدت ۴ h تحت همزدن شدید قرار گرفت. در نهایت
 پلیمر سنتز شده صاف شده و با آب مقطر شستشو داده شده و
 خشک گردید.

۲-۳- سنتز Cu-MOF

برای سنتز Cu-MOF، ۰/۳ g از نمک $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 همراه با ۰/۱۲۴۶ g از ترفتالیک اسید داخل ۲۰ mL DMF تا
 شفاف شدن کامل تحت همزن قرار گرفت. در ادامه به داخل
 اتوکلاو انتقال داده شده و در دمای ۱۱۰ °C به مدت ۱۶ h تحت
 حرارت قرار داده شد. در نهایت با مخلوط آب و اتانول شستشو
 داده شده و خشک گردید.

۲-۴- سنتز کامپوزیت پلی آنیلین با Cu-MOF

روش سنتز کامپوزیت پلی آنیلین با Cu-MOF مشابه روش سنتز
 پلی آنیلین می باشد با این تفاوت که در مرحله اول همراه CSA
 مقادیر مشخصی از پودر Cu-MOF اضافه گردید.

۲-۵- شناسایی ترکیبات سنتز شده

آنالیز پراش پرتو ایکس^۴ در محدوده ۶۰° - ۱۰° با دستگاه
 PW1730 و تابش $\text{CuK}\alpha$ صورت گرفته است. مورفولوژی

الکتروشیمیایی کاربردهای فراوانی در زمینه های مختلف به ویژه
 در زمینه حفاظت سازه های فولادی در برابر خوردگی دارند.
 چارچوب های آلی - فلزی (MOFs)، ساختارهای کریستالی
 آلی - معدنی و بسیار متخلخلی هستند که در آنها مراکز فلزی
 به مولکول های آلی به عنوان لیگند (اتصال دهنده) متصل شده و
 ساختارهای دوبعدی و سه بعدی حاوی حفره های کوچک و یا
 کانالهای باز را تشکیل می دهند. وجود گروه های آلی در
 ساختارهای MOF باعث توزیع تقریباً یکنواخت آن در
 پوشش های محافظ آلی شده و سبب افزایش عملکرد حفاظتی
 پوشش می گردد. MOF های دارای خاصیت آبگریزی مانند
 ZIF-7، ZIF-8، MOF-5، MOF های پایه مس (Cu-MOF)،
 MOF های پایه روی (Zn-MOF)، MOF های پایه Ce برای
 استفاده به عنوان افزودنی در پوشش های ضد خوردگی مطلوب
 هستند. مطالعات انجام یافته نشان داده است که حضور
 کامپوزیت های پلیمرهای رسانا با ترکیبات معدنی در
 پوشش های آلی سبب بهبود خواص حفاظتی آنها در
 محیط های خورنده می گردد. تاکنون پژوهش های مختلفی در
 مورد تقویت پوشش های مختلف از قبیل اپوکسی، پلی یورتان،
 پلی آکریلیک اسید با استفاده از افزودنی های ضد خوردگی
 گزارش شده است. در حالی که گزارش های انجام شده در مورد
 بهبود خواص حفاظتی رزین وینیل استر بر پایه بیس فنول A
 بسیار اندک می باشد. در این راستا، نوآوری کار پژوهشی
 حاضر، تقویت و اصلاح خواص حفاظتی رزین وینیل استر بر
 پایه بیس فنول A بر روی بستر فولاد ST37 با استفاده از افزودن
 پلی آنیلین و کامپوزیت آن با چارچوب های آلی - فلزی مس به
 عنوان افزودنی به رزین می باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مشخصات مواد اولیه مصرفی

مواد به کار رفته در این پژوهش عبارتند از:

رزین وینیل استر بر پایه بیس فنول A (کد محصول VE-375)
 شرکت رزیتان، مونومر آنیلین دوبار تقطیر شده (۹۹٪، Fluka)،
 کامفورسولفونیک اسید^۱ (۹۹٪، Fluka، CSA)، آمونیوم

^۱ - Camphor sulfonic acid

^۲ - Ammonium persulphate

^۳ - Terephthalic acid

^۴ - X-ray diffraction

ترکیبات سنتز شده با استفاده از میکروسکوپی الکترونی عبوری نشر میدانی^۱ (FESEM) و دستگاه Tescan مدل MIRA 3 مطالعه شده است.

۲ - ۶ - تهیه پوشش‌ها (الکترودهای کار) و بررسی رفتار آن‌ها

ابتدا نمونه‌های فولادی در ابعاد $1 \times 1 \text{ cm}^2$ تهیه و پس از اتصال به سیم، الکترودها با استفاده از رزین پلی‌استر مانت شدند به طوریکه فقط یک طرف آن‌ها در تماس با محلول قرار گیرند. سپس با استفاده از کاغذهای سنباده شماره ۲۲۰ تا ۳۰۰۰ سنباده‌زنی شد تا سطح صاف و یکنواختی برای پوشش‌دهی به دست آید. برای چربی‌زدایی، الکترودها در استون به مدت min ۱۰ در داخل اولتراسونیک قرار داده شد. برای تهیه پوشش‌ها، ۵ wt.% پلی‌آنیلین و کامپوزیت پلی‌آنیلین با Cu-MOF با ۱۰ رزین وینیل استر بر پایه بیس فنول A مخلوط و به مدت ۲۴ ساعت در همزن قرار گرفت و سپس افزودنی‌های پخت (کاتالیزور کبالت، دی‌متیل‌آنیلین و آغازگر متیل‌اتیل‌کتون پروکساید) به آن اضافه شد. در ادامه، پوشش‌های مدنظر با استفاده از روش قلم‌مویی روی الکترودها پوشش داده شد. برای

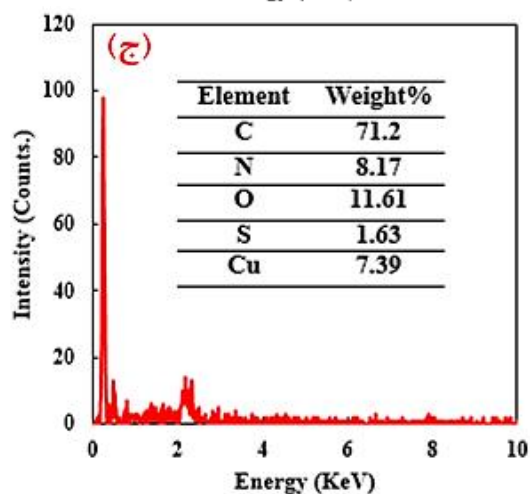
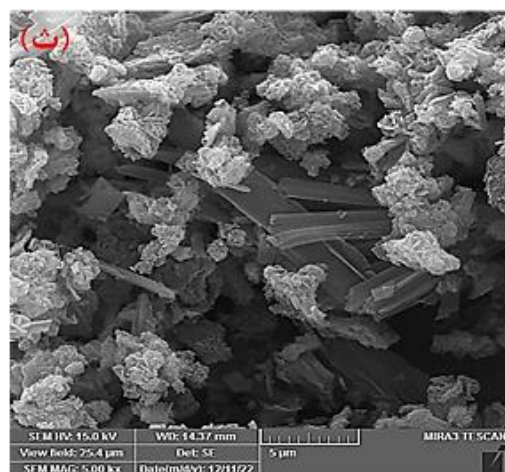
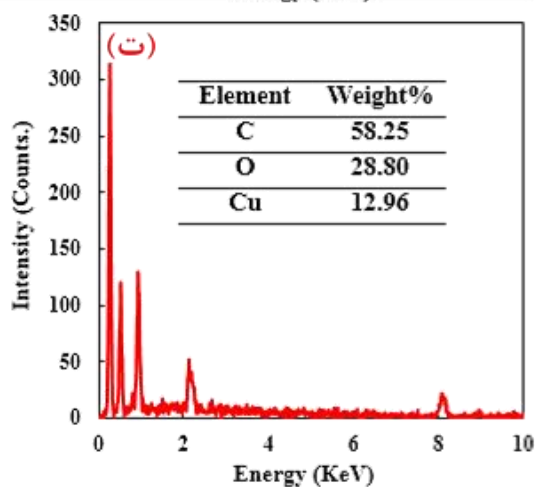
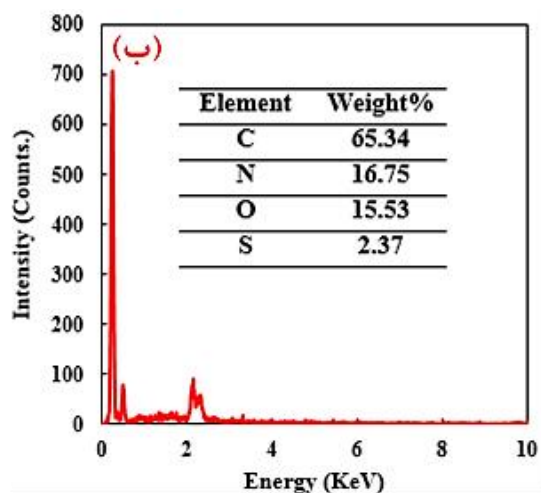
مطالعه رفتار حفاظتی پوشش‌ها، الکترودهای موردنظر در محیط خورنده حاوی ۳/۵ wt.% NaCl و دمای اتاق غوطه‌ور شده و در زمان‌های مختلف با استفاده از روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محدوده فرکانس $10 \text{ mHz} - 1 \text{ kHz}$ با دامنه تناوبی $10 \text{ mV} \pm$ با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات (Orignalys فرانسه) به صورت سه الکترودی (الکترودهای تهیه شده: الکترود کار، SCE: الکترود شاهد و صفحه پلاتینی: الکترود کمکی) انجام شدند. ضخامت پوشش‌ها با استفاده از دستگاه ضخامت‌سنج الکومتر اندازه‌گیری شده و برابر $5 \pm 70 \mu\text{m}$ به دست آمد.

۳ - نتایج و بحث

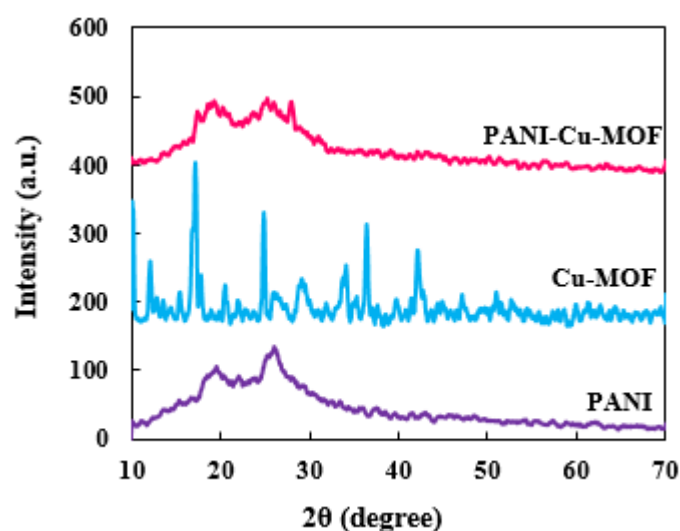
تصاویر FESEM همراه با نمودارهای EDX مربوط به PANI، Cu-MOF و PANI-Cu-MOF در شکل (۱) نشان داده شده است.

ساختار کریستالوگرافی PANI، Cu-MOF و کامپوزیت PANI-Cu-MOF، با استفاده از XRD بررسی شده و نتایج به دست آمده در شکل (۲) نشان داده شده است.

¹ - Field emission scanning electron microscopy



شکل - تصاویر FESEM و نمودار EDX مربوط به (الف و ب) PANI (پ و ت) Cu-MOF (ث و ج) کامپوزیت PANI-Cu-MOF



شکل ۲ - الگوی XRD مربوط به PANI، Cu-MOF، و کامپوزیت PANI-Cu-MOF.

CPE_{dl} : عنصر فاز ثابت لایه دو گانه الکتریکی و R_{corr} : مقاومت به خوردگی (مقاومت انتقال بار) می‌باشند. با توجه به انحراف رفتار عنصر خازنی از حالت ایده‌آل، به جای آن از عنصر فاز ثابت (CPE) در مدار معادل استفاده شده است. α و Y_0 اجزای CPE هستند.

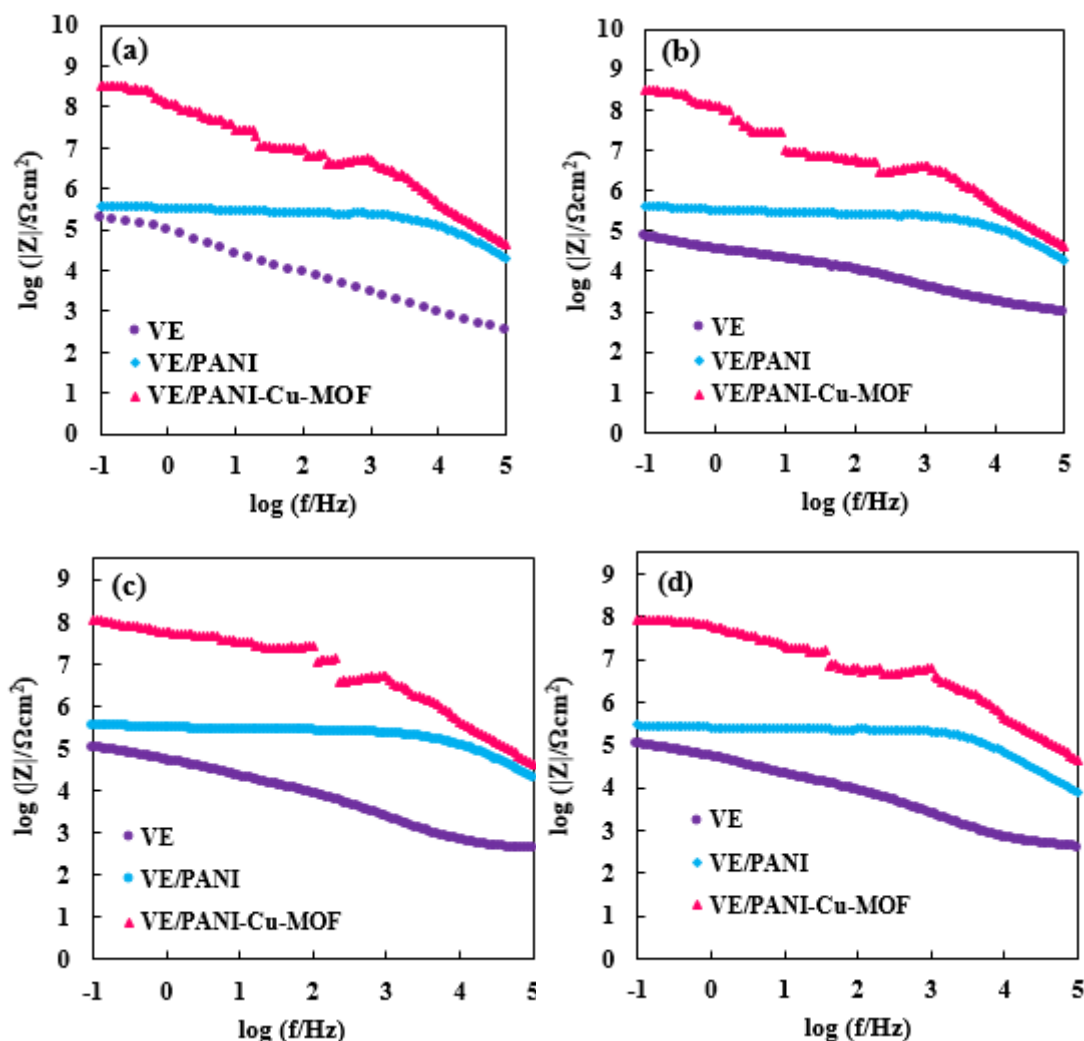
نتایج حاصل از برازش داده‌های امپدانس در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در جدول (۱) گزارش شده است. همانطور که ملاحظه می‌گردد مقاومت پوشش VE/PANI-Cu-MOF در مقایسه با VE/PANI و VE بزرگتر است. در حالت کلی، مقاومت پوشش معیاری از مقاومت حفره‌های موجود در پوشش در مقابل نفوذ الکترولیت می‌باشد. این حفرات یا به صورت واقعی در پوشش وجود دارند یا مناطقی از شبکه پلیمری هستند که درجه شبکه‌ای شدن در آن جا کم است. بنابراین می‌توان گفت که پوشش در حضور PANI، مقاومت بیشتری نسبت به VE دارد. افزایش مقاومت پوشش VE در حضور PANI را می‌توان چنین توجیه کرد که در اثر نفوذ الکترولیت و تماس آن با سطح فلز، آهن اکسید شده و سبب تولید یون‌های Fe^{+2} می‌شود. الکترون‌های حاصل از اکسیداسیون آهن توسط PANI به دام انداخته شده و در اثر احیای PANI، آنیون‌های دوپانت آزاد شده و با کاتیون‌های Fe^{+2} تشکیل $FeODOP$ را می‌دهند. همزمان با واکنش‌های اکسیداسیون-احیای موجود در

پیک‌های پهن ظاهر شده در $19/66^\circ$ و $26/28^\circ$ مربوط به صفحات (۰۱۰) و (۲۰۰) PANI هستند که نشان‌دهنده ساختار آمورف آن می‌باشند. پیک‌های مربوط به Cu-MOF در مقادیر 2θ $12/08^\circ$ ، $14/17^\circ$ ، $24/94^\circ$ ، $36/48^\circ$ و $42/08^\circ$ ظاهر شده و تأییدکننده سنتز موفقیت‌آمیز آن می‌باشد. در الگوی XRD مربوط به کامپوزیت PANI-Cu-MOF پیک‌های PANI همراه با پیک‌های Cu-MOF مشاهده می‌شوند. همانطور که ملاحظه می‌گردد شدت پیک‌های Cu-MOF در الگوی XRD مربوط به کامپوزیت به دلیل وجود برهمکنش بین PANI و Cu-MOF کاهش یافته است.

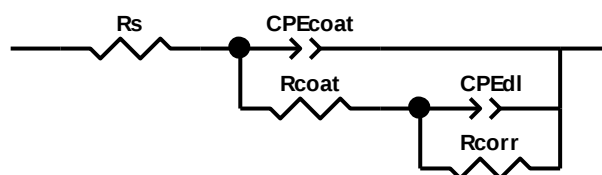
منحنی‌های بد مربوط به پوشش‌های VE، VE/PANI و VE/PANI-Cu-MOF در زمان‌های ۲ h، ۹۶ h و ۱۹۲ h و ۲۴۰ غوطه‌وری در ۳/۵ wt.% NaCl در شکل (۳) نشان داده شده است. برای برازش داده‌های حاصل از امپدانس از نرم افزار Zview II و مدار معادل الکتریکی دو ثابت زمانی نشان داده شده در شکل (۴) استفاده شده است. ثابت زمانی اول در فرکانس‌های بالا ظاهر شده و به ویژگی‌های الکتروشیمیایی پوشش مربوط می‌شود. ثابت زمانی دوم در فرکانس‌های پایین ظاهر شده و به فرآیندهای الکتروشیمیایی زیر پوشش مربوط می‌شود. در مدار معادل به کار رفته، R_s : مقاومت الکترولیت، CPE_{coat} : عنصر فاز ثابت پوشش، R_{coat} : مقاومت پوشش،

ناحیه روین قرار داده و از طریق تشکیل اکسیدهای فلزی و پرشدن خلل و فرج پوشش توسط این اکسیدها سدی در برابر نفوذ الکترولیت ایجاد کرده و سبب افزایش مقاومت پوشش می‌گردد. در اصطلاح گفته می‌شود که PANI سبب حفاظت آندی فلز زیرین می‌شود.

سطح مشترک فلز/پوشش، در سطح مشترک پوشش/الکترولیت نیز احیای H_2O به یون‌های OH^- و اکسیداسیون PANI صورت می‌گیرد. در نهایت با تشکیل لایه روین Fe_2O_3 و آزاد شدن دوپانت، PANI به حالت اولیه خود برمی‌گردد. در حقیقت می‌توان چنین بیان کرد که PANI فلز زیرین خود را در



شکل ۳ - منحنی‌های بد مربوط به پوشش‌های VE، VE/PANI و VE/PANI-Cu-MOF در زمان‌های (a) ۲ h (b) ۹۶ h (c) ۱۹۲ h (d) ۲۴۰ h غوطه‌وری در ۳ wt.% NaCl.



شکل ۴ - مدار معادل الکتریکی دو ثابت زمانی مورد استفاده برای برازش داده‌های امپدانس.

Cu-MOF، نفوذ الکترولیت به داخل پوشش به تأخیر افتاده و در نتیجه مقاومت پوشش و همچنین مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد.

افزایش بیشتر مقاومت پوشش VE/PANI در حضور Cu-MOF نیز به این دلیل است که کامپوزیت PANI-Cu-MOF امتزاج‌پذیری خوبی با رزین VE داشته بنابراین به طور تقریباً یکنواخت در رزین توزیع می‌شود. با توجه به خاصیت آبگریزی

جدول ۱ - پارامترهای امپدانس به دست آمده برای VE، VE/PANI و VE/PANI-Cu-MOF در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در ۳/۵ wt.% NaCl.

پوشش	زمان (h)	R_s (Ωcm^2)	R_{coat} (Ωcm^2)	α_{coat}	$Y_{0\text{ coat}}$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^n$)	R_{corr} (Ωcm^2)	α_{dl}	$Y_{0\text{ dl}}$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^n$)
VE	۲	۵۹۳	$1/37 \times 10^4$	۰/۶۱	$1/45 \times 10^{-6}$	$1/95 \times 10^5$	۰/۷۴	$1/03 \times 10^{-6}$
	۹۶	۵۹۸	$3/31 \times 10^4$	۰/۵۲	$3/09 \times 10^{-6}$	$2/13 \times 10^5$	۰/۷۴	$1/45 \times 10^{-5}$
	۱۹۲	۵۶۷	$9/55 \times 10^3$	۰/۵۵	$6/24 \times 10^{-7}$	$1/32 \times 10^5$	۰/۷۴	$7/30 \times 10^{-6}$
	۲۴۰	۵۷۳	$8/83 \times 10^3$	۰/۵۷	$5/38 \times 10^{-7}$	$1/08 \times 10^5$	۰/۷۵	$7/23 \times 10^{-6}$
VE/PANI	۲	۹۴۳	$2/56 \times 10^5$	۰/۹۶	$4/49 \times 10^{-10}$	$2/05 \times 10^5$	۰/۴۸	$4/68 \times 10^{-6}$
	۹۶	۷۷۸	$2/74 \times 10^5$	۰/۹۵	$5/06 \times 10^{-10}$	$2/81 \times 10^5$	۰/۵۹	$7/73 \times 10^{-6}$
	۱۹۲	۷۷۱	$2/16 \times 10^5$	۰/۹۴	$5/46 \times 10^{-10}$	$1/58 \times 10^5$	۰/۶۴	$1/31 \times 10^{-5}$
	۲۴۰	۷۵۳	$1/86 \times 10^5$	۰/۹۴	$5/35 \times 10^{-10}$	$1/31 \times 10^5$	۰/۵۹	$1/28 \times 10^{-5}$
VE/PANI-Cu-MOF	۲	۸۶۲	$1/45 \times 10^7$	۰/۹۷	$4/45 \times 10^{-10}$	$1/13 \times 10^8$	۰/۷۲	$9/79 \times 10^{-10}$
	۹۶	۴۳۹	$6/43 \times 10^7$	۰/۹۷	$1/69 \times 10^{-10}$	$6/62 \times 10^8$	۰/۶۸	$5/68 \times 10^{-10}$
	۱۹۲	۵۶۵	$2/56 \times 10^7$	۰/۹۸	$9/01 \times 10^{-11}$	$4/02 \times 10^8$	۰/۷۵	$2/51 \times 10^{-10}$
	۲۴۰	۶۳۶	$1/29 \times 10^7$	۰/۹۸	$8/21 \times 10^{-11}$	$1/04 \times 10^8$	۰/۷۳	$1/13 \times 10^{-10}$

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پوشش‌های VE، VE/PANI و VE/PANI-Cu-MOF با روش قلم مویی روی بستر فولاد ST37 اعمال شده و عملکرد حفاظتی آن‌ها در خوردگی ST37 با استفاده از EIS مطالعه شده است. سنتز PANI و PANI-Cu-MOF با استفاده از پلیمریزاسیون اکسایشی درجا انجام شده است. نتایج به دست آمده نشان دادند که مقاومت پوشش (R_{coat}) VE/PANI-Cu-MOF بعد از ۲۴۰ ساعت غوطه‌وری در ۳/۵ wt.% NaCl برابر $10^7 \times 1/29 \Omega \text{cm}^2$ بوده که به ترتیب ۷۰ و ۱۴۶۰ برابر بزرگتر از VE/PANI و VE می‌باشد. توزیع یکنواخت کامپوزیت PANI-Cu-MOF در رزین VE و خاصیت آبگریزی آن به دلیل حضور Cu-MOF سبب تأخیر در نفوذ الکترولیت به داخل پوشش شده بنابراین سبب افزایش مقاومت به خوردگی فولاد می‌گردد.

مراجع

- [1] AP. Alwi Mohd Yunus, M. Ridwan Kamarulzaman, AP. Ir Mokhtar Che Ismail. The Application of Knowledge Management Practices in Corrosion Management for Oil and Gas Industry: A Review. In: Ahmad F, Al-Kayiem HH, King Soon WP, editors. ICPER 2020. Singapore : Springer Nature Singapore; 2023. Pp. 861.
- [2] M. Daniyal, S. Akhtar. Corrosion assessment and control techniques for reinforced concrete structures: a review. Journal of Building Pathology and Rehabilitation. Vol. 5, 2019, Pp. 1.
- [3] S. Zehra, M. Mobin, R. Aslam. CHAPTER 2 - Corrosion prevention and protection methods. In: Guo L, Verma C, Zhang D, editors. Eco-Friendly Corrosion Inhibitors: Elsevier; 2022.
- [4] HMH. Farh, MEA. Ben Seghier, T. Zayed. A comprehensive review of corrosion protection and control techniques for metallic pipelines. Engineering Failure Analysis. Vol. 143, 2023, Pp.106885.
- [5] MG. Hosseini, PY. Sefidi. Electrochemical impedance spectroscopy evaluation on the protective properties of epoxy/DBSAdoped polyaniline-TiO₂ nanocomposite coated mild steel under cathodic polarization. Surface and Coatings Technology. Vol. 331, 2017, Pp. 66.
- [6] MG. Hosseini, K. Aboutalebi. Improving the anticorrosive performance of epoxy coatings by embedding various percentages of unmodified and imidazole modified CeO₂ nanoparticles. Progress in Organic Coatings. Vol. 122, 2018, Pp. 56.
- [7] J. Hodgkin. Thermosets: Epoxies and Polyesters. In: Buschow KHJ, Cahn RW, Flemings MC, Ilshner B, Kramer EJ, Mahajan S, et al., editors. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Oxford: Elsevier; 2001.
- [8] G. Li, H. Fang, Y. Hu, X. Chen, Z. Chu, Z. Yang. Construction of vinyl ester resins composite coatings via introducing silane-functionalized graphene oxide for enhancing comprehensive performance. Composites Science and Technology. Vol. 28, 2022, Pp. 109670.
- [9] K. Labani Motlagh, J. Seyfi, HA. Khonakdar, S. Mortazavi. Vinyl ester/silica aerogel nanocomposite coatings with enhanced hydrophobicity and corrosion protection properties. Polymers for Advanced Technologies. Vol. 32, 2021, Pp. 2176.
- [10] VS. Benitha, K. Jeyasubramanian, GS. Hikku. Investigation of anti-corrosion ability of nano mixed metal oxide pigment dispersed alkyd coating and its optimization for A36 steel. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 721, 2017, Pp. 563.
- [11] M. Ziganshina, S. Stepin, S. Karandashov, V. Mendelson. Complex oxides – non-toxic pigments for anticorrosive coatings. Anti-Corrosion Methods and Materials. Vol. 67, 2020, Pp. 395.

- [12] DS. Chauhan, MA. Quraishi, KR. Ansari, TA. Saleh. Graphene and graphene oxide as new class of materials for corrosion control and protection: Present status and future scenario. *Progress in Organic Coatings*. Vol. 147, 2020, Pp.105741.
- [13] PSS. Ratna Kumar, S. Jyothi, SJ. Alexis. Chapter 4 - Corrosion behavior of aluminum alloy reinforced with MWCNTs. In: Rajendran S, Nguyen TANH, Kakooei S, Yeganeh M, Li Y, editors. *Corrosion Protection at the Nanoscale*: Elsevier; 2020.
- [14] H. Chen, H. Fan, N. Su, R. Hong, X. Lu. Highly hydrophobic polyaniline nanoparticles for anti-corrosion epoxy coatings. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 42, 2021, Pp. 130540.
- [15] C. Garcia-Cabezon, C. Garcia-Hernandez, Rodriguez-Mendez ML, Martin-Pedrosa F. A new strategy for corrosion protection of porous stainless steel using polypyrrole films. *Journal of Materials Science & Technology*. Vol. 37, 2020, Pp. 85.
- [16] N. Jadhav, S. Kasisomayajula, VJ. Gelling. Polypyrrole/metal oxides-based composites/nanocomposites for corrosion protection. *Frontiers in Materials*. Vol. 7, 2020, Pp. 95.
- [17] N. Yang, T. Yang, W. Wang, H. Chen, W. Li. Polydopamine modified polyaniline-graphene oxide composite for enhancement of corrosion resistance. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 377, 2019, Pp. 142.
- [18] M. Ramezanzadeh, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, G. Bahlakeh. Development of metal-organic framework (MOF) decorated graphene oxide nanoplateforms for anti-corrosion epoxy coatings. *Carbon*. Vol. 161, 2020, Pp. 231.
- [19] SM. Lashgari, H. Yari, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, M. Ramezanzadeh. Application of nanoporous cobalt-based ZIF-67 metal-organic framework (MOF) for construction of an epoxy-composite coating with superior anti-corrosion properties. *Corrosion Science*. Vol. 178, 2021, Pp.109099.

