

## مقاومت به خوردگی پوشش کامپوزیتی پلی‌آنیلین / میکروکپسول اوره فرمالدئید حاوی عامل ترمیم‌کننده

ایمان بادپیما<sup>۱\*</sup>، علی اشرفی<sup>۲</sup>، مجتبی نصرافهانی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> گروه مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

<sup>۲</sup> دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، ایران

<sup>۳</sup> گروه شیمی، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۵/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۱۰/۱۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۱۱/۲۰

**چکیده:** در این پژوهش، عملکرد ترمیم شونده میکروترک‌ها توسط میکروکپسول‌های حاوی روغن بزرک در پوشش پلی‌آنیلین به عنوان پلیمر رسانا بررسی گردید. پلیمرزاسیون درجای رزین اوره-فرمالدئید جهت تهیه کپسول روغن بزرک انجام پذیرفت. کپسول‌های سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت و همچنین میزان روغن آن‌ها ۷۵٪ تعیین شد. آزمون (FTIR) نیز برای اثبات موفقیت میکروکپسوله کردن انجام شد. فرآیند پوشش دهی پلی‌آنیلین با استفاده از روش الکتروشیمیایی گالوانواستاتیک در چگالی جریان‌های ۰/۷، ۰/۹، ۱، ۲ و ۳ آمپر بر دسی متر مربع انجام شد. عملکرد مقاومت به خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی حاوی میکروکپسول‌ها، توسط آزمون پارایزاسیون پتانسیوداینامیک در محلول ۳/۵ درصد و غوطه‌وری در محلول خورنده ۵ درصد کلریدسدیم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشانگر خواص خودترمیم‌کنندگی و مقاومت به خوردگی بسیار خوب نمونه پوشش داده شده با چگالی جریان ۱ آمپر بر دسی متر مربع کامپوزیت شده با ۰/۰۱ درصد وزنی میکروکپسول بود و راندمان حفاظت آن ۹۵٪ تعیین شد.

**کلمات کلیدی:** میکروکپسول، روغن بزرک، پلی‌آنیلین، پلیمرزاسیون درجا، خودترمیم شونده، گالوانواستاتیک

## The corrosion resistance of the composite coatings Polyaniline/Urea-formaldehyde microcapsules containing healing agent

Iman Badpeyma<sup>\*1</sup>, Ali Ashrafi<sup>2</sup>, Mojtaba Nasr Esfahani<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najaf Abad, Iran

<sup>2</sup> Isfahan University of Technology, Department of Material Engineering, Isfahan, Iran

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Najaf Abad Branch, Islamic Azad University, Najaf Abad, Iran

**Abstract:** In this study the healing performance of micro-cracks by microcapsules containing linseed oil in the coating of polyaniline as conducting polymer were investigated. The In situ polymerization in the urea - formaldehyde resin was done to produce linseed oil capsules. The synthesized capsules were studied by Scanning Electron Microscope and contents were determined 75% of their oil. The (FTIR) test was performed to verify the success of being microcapsule. The process of Polyaniline coating was performed by using the electrochemical galvanostatic method in 0.7, 0.9, 1, 2 and 3 A/dm<sup>2</sup> current densities. The performance of corrosion resistance of the composite coating containing microcapsules was studied by potentiodynamic polarization test in the 3.5 percent solution and immersion in the 5 percent sodium chloride corrosive solution. The results showed that sample coated with a current density of 1 A/dm<sup>2</sup> composite with 0/01 weight of microcapsules had very good self-healing and corrosion resistance properties and Efficiency of 95% was determined to protect it.

**Keywords:** Microcapsules, Linseed oil, Polyaniline, In situ polymerization, Self-healing, Galvanostatic.

\*عهده‌دار مکاتبات

## ۱- مقدمه

خارج به سطوح زیرلایه نفوذ کرده و فرآیند خوردگی را تسریع می‌کند [۹]. نسل جدیدی از پوشش‌های هوشمند، پنجره‌ای را در جهت ساخت سطوح با تکنولوژی بالا و کاربردهای مختلف گشوده است. این پوشش قابلیت انجام پاسخ هوشمند به تغییرات محیطی و در برخی از آن‌ها قادر به ترمیم خسارت‌های مکانیکی از قبیل ترک‌های ایجاد شده در پوشش هستند [۱۰]. مواد خودترمیم، از طبیعت و قابلیت ترمیم بافت‌های زنده پس از آسیب دیدن الهام گرفته شده‌اند. از روش‌های مختلفی برای ترمیم پوشش‌های آسیب دیده استفاده می‌شود، اما روش‌های سنتی ترمیم وقت‌گیر و هزینه‌بر بوده و نیاز به روش‌های شناسایی و مهارت بالا دارند. از طرف دیگر این روش‌ها فقط قادر به ترمیم آسیب‌های خارجی هستند و نمی‌توانند برای ترمیم آسیب‌های داخلی و میکروتورک مورد استفاده قرار گیرند. یکی از روش‌های جدید ترمیم میکروتورک، استفاده از پلیمرهای خودترمیم شونده است. با استفاده از مواد پلیمری خودترمیم شونده می‌توان آسیب‌های داخلی و خارجی را به‌طور هم‌زمان ترمیم کرد [۱۱]. رایج‌ترین روش تهیه پوشش‌های خودترمیم شونده، قرار دادن مواد ترمیم کننده در قالب‌هایی شکننده و تعبیه کردن آن‌ها درون پلیمر می‌باشد. قالب‌های به‌کار گرفته شده به شکل‌های میکروکپسول [۱۲-۱۴]، فیبرهای توخالی [۱۵-۱۷] و شبکه‌های آوندی [۱۸-۱۹] می‌باشند. استفاده از کپسول‌های حاوی مواد ترمیم‌کننده، تلاشی است در جهت تهیه پوشش‌های هوشمند که از این طریق، پوشش، قابلیت خودترمیم‌شوندگی پیدا می‌کند. هنگامی که ترک ناشی از استرس‌های داخلی و یا خسارت‌های فیزیکی درون پوشش رشد می‌کند، کپسول‌های تعبیه شده در پوشش شکسته شده و مواد ترمیم‌کننده حاوی آن بر اثر نیروی موینگی وارد سطح ترک شده و آن را ترمیم می‌کند [۲۰].

در تحقیق حاضر، میکروکپسول‌های اوره- فرمالدئید حاوی روغن بزرک<sup>۵</sup>، به عنوان پرکاربردترین روغن تجاری خود خشک شونده به عنوان مواد ترمیم‌کننده با موفقیت سنتز شد. همچنین برای اولین بار، از یک پلیمر رسانا به نام پلی‌آنیلین به دلیل قیمت پایین و کارایی ضدخوردگی بسیار بالا

خوردگی سازه‌های فلزی یک پدیده مهم جهانی از نظر اقتصادی است که موجب ضررهای مالی قابل توجهی می‌شود. نتایج یک مطالعه نشان می‌دهد در بسیاری از کشورها بین ۵-۲ درصد درآمد خالص سالیانه صرف هزینه‌های خوردگی می‌گردد. این ثابت می‌کند علی‌رغم توسعه روش‌های جلوگیری از خوردگی در دهه‌های اخیر هنوز نیاز به روش‌های بهتر برای کنترل خوردگی وجود دارد [۱]. از روش‌های پرکاربرد محافظت از خوردگی می‌توان به استفاده از پوشش‌های پلیمری بر روی سطوح فلزی اشاره کرد. از میان این پوشش‌ها، پوشش‌های پلیمری رسانا دارای قابلیت‌ها و کاربردهای ویژه‌ای می‌باشند. پلیمرهای رسانا گروه نسبتاً جدیدی از مواد هستند که اولین گزارش در زمینه خاصیت رسانایی آن‌ها در حد فلزات، به سال ۱۹۷۷ باز می‌گردد. این گزارش مربوط به رسانایی فوق‌العاده زیاد در پلی‌استیلن<sup>۱</sup> بود [۲]. از زمان کشف پلیمر رسانای پلی‌استیلن، تحقیقات گسترده‌ای در زمینه گسترش پلیمرهایی از این نوع صورت گرفته است. از مهم‌ترین و پرکاربردترین این پلیمرها می‌توان به پلی‌پیرول<sup>۲</sup> (PPy)، پلی‌تیوفن<sup>۳</sup> (PTh) و پلی‌آنیلین<sup>۴</sup> (PAn) اشاره کرد. از جمله کاربردهای پلیمرهای رسانا می‌توان به استفاده از این پلیمرها در ساخت حسگرها [۳]، تجهیزات الکتروکرومیک [۴]، باتری‌های پلیمری [۵]، خازن‌های الکتروشیمیایی [۶] و از همه مهم‌تر ممانعت کننده‌های خوردگی [۷] و پوشش‌های مقاوم به خوردگی [۸] اشاره کرد.

اگرچه استفاده از پوشش، انتخابی مناسب در جهت حل مشکلات خوردگی می‌باشد، اما همواره صحت عملکرد آن‌ها مورد بحث می‌باشد. چهار دلیل عمده برای شکست یک پوشش وجود دارد: کاربرد نامناسب پوشش، پوشش معیوب، انتخاب نادرست پوشش و یا قرار گرفتن در یک محیط پیش‌بینی نشده. پوشش سطوح با گذشت زمان دستخوش تغییر خواص مکانیکی می‌شود که به صورت ایجاد و انتشار میکروتورک‌ها و یا پوسته‌شدن بخشی از پوشش نمایان می‌گردد. با ایجاد و انتشار میکروتورک‌ها رطوبت و اکسیژن از محیط

1- Polyacetylene

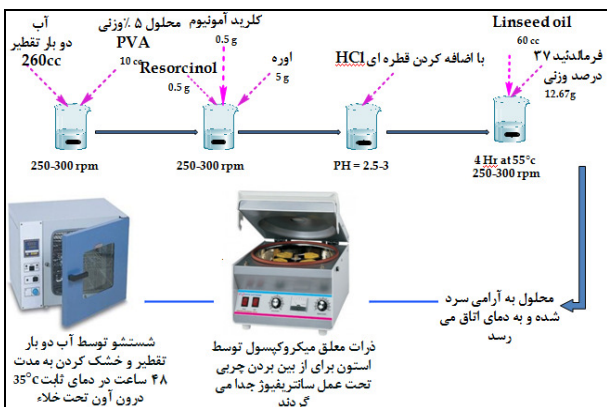
2- Polypyrrole

3- Polythiophene

4- Polyaniline

5- Linseed oil

عنوان هسته این کپسول‌ها است و پلیمر اوره- فرمالدئید به صورت یک پوسته اطراف این مرکز را احاطه خواهد نمود. قبل از اضافه کردن ماده‌ای که نقش هسته را ایفا می‌کند و وظیفه ترمیم کنندگی را بر عهده دارد، بایستی شرایط کروی شدن و تشکیل کپسول‌ها را فراهم کرد. کروی شدن به شدت به PH محلول وابسته است. PH محلول توسط اسیدکلریدریک یک درصد وزنی تقریباً در عدد ۳ تنظیم شد و روغن بزرک به آرامی و به مقدار ۶۰ ml به محلول اضافه گردید. پس از افزودن روغن حدود ۲۰ دقیقه به امولسیون روغن در آب فرصت رسیدن به پایداری داده می‌شود. در هنگام اضافه کردن روغن بزرک دمای حمام بن‌ماری را بایستی طوری تنظیم کرد که پس از اضافه کردن ۱۲/۶۷ g محلول فرمالدئید ۳۷ درصد وزنی، دمای محلول به ۵۵ °C رسیده باشد. بعد از ۴ ساعت هم‌زدن پیوسته و حرارت دادن در دمای فوق، هم‌زن و دمای حمام به آرامی کم شده تا خاموش گردد. زمانی که محلول سرد شد و به دمای اتاق رسید، توسط استون و عمل سانتریفیوژ محلول شستشو داده شده و ذرات معلق میکروکپسول جدا گردید. عمل شستشو چند بار تکرار می‌شود تا چربی موجود تا حد زیادی از بین رود. سپس محصول به دست آمده در درون آون تحت خلاء قرار گرفت و در دمای ثابت ۳۵ °C به‌طور کامل خشک شد. برای اطمینان از این‌که کپسول‌ها به خوبی خشک شده و پوسته آن‌ها به اندازه‌ی کافی مقاوم شود، بهتر است به مدت ۴۸ ساعت محصول داخل آون تحت خلاء قرار گیرد. شکل (۱) طرحواره‌ای از فرایند سنتز میکروکپسول‌های اوره- فرمالدئید حاوی روغن بزرک را نشان می‌دهد.



شکل ۱. طرحواره فرایند سنتز میکروکپسول‌های اوره- فرمالدئید.

که هوشمند بودن پوشش را افزایش می‌دهد، همراه با میکروکپسول‌ها جهت پوشش‌دهی به روش الکتروشیمیایی بر روی نمونه استفاده شده است. در پایان پارامتر چگالی جریان در فرآیند پوشش‌دهی و عملکرد میکروکپسول‌ها بر روی مقاومت به خوردگی پوشش مورد بررسی قرار می‌گیرد و خواص بهینه‌ی پوشش تعیین می‌شود.

## ۲- روش تحقیق

### ۲-۱- مواد اولیه مورد نیاز

در این پژوهش از پلی‌وینیل‌الکل ( $C_2H_4O$ )، اوره ( $CH_4N_2O$ )، کلرید آمونیوم ( $NH_4Cl$ )، رزورسینول ( $C_6H_6O_2$ )، فرمالدئید ( $CH_2O$ )، اسیدکلریدریک ( $HCl$ ) و استون ( $CH_3COCH_3$ ) برای سنتز میکروکپسول‌های اوره- فرمالدئید و از آنیلین ( $C_6H_5NH_2$ )، اسیدازولیک ( $C_2H_2O_4$ ) و آمونیاک ( $NH_3$ ) جهت پوشش‌دهی استفاده گردید. تمامی مواد ساخت شرکت مرک<sup>۱</sup> آلمان می‌باشند و از روغن بزرک ساخت شرکت سیگما<sup>۲</sup> استفاده شد. لازم به ذکر است، که آنیلین ابتدا تحت خلاء تقطیر و سپس جهت پوشش‌دهی مورد استفاده قرار گرفت.

### ۲-۲- سنتز میکروکپسول‌های اوره- فرمالدئید

جهت سنتز میکروکپسول‌ها از روش پلیمریزاسیون درجا<sup>۳</sup> در امولسیون آب- روغن استفاده شده است [۲۱]. در دمای اتاق مقدار ۲۶۰ ml آب دوبار تقطیر را داخل بشر ریخته و طی هم‌زدن توسط هم‌زن مکانیکی، ۱۰ ml از محلول ۵ درصد وزنی پلی‌وینیل‌الکل همراه با ۵ g اوره، ۰/۵ g کلرید آمونیوم و ۰/۵ g رزورسینول به محلول اضافه شد. افزودن این مواد پشت سرهم و به آرامی صورت گرفت تا محلول به صورت کاملاً هم‌وزن و یکنواخت به دست آید. در این مرحله محلول آماده پلیمریزه شدن است. در سنتز میکروکپسول‌ها، برای کپسوله شدن نیاز است تا پلیمریزاسیون به مرکزیت یک نقطه انجام شود تا محصول آن میکروکپسول‌های کروی باشد. نقطه‌ای که از آن یاد شد، تحت

1- Merck  
2- Sigma Aldrich  
3- In-Situ Polymerization

## ۳-۲- فرآیند پوشش دهی

زیرلایه مورد استفاده در این تحقیق، فولاد ساده کربنی با ابعاد ۱۵×۱۵ و ضخامت ۳ میلی متر است که برای پوشش دهی به عنوان الکترود کاری (آند) مورد استفاده قرار گرفت. از الکترود فولاد زنگ نزن ۳۱۶L با ابعاد ۳۰×۳۰ میلی متر به عنوان الکترود کمکی در اعمال پوشش بر روی نمونه استفاده شد. نمونه‌های فولاد ساده کربنی و فولاد زنگ نزن با کاغذ سنباده‌های ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ پرداخت شدند. شایان ذکر است نمونه‌ها جهت اعمال پوشش به سیم مسی روکش دار توسط لچیم چسبانده و سپس سایر سطوح نمونه‌های فولاد ساده کربنی لاک زده شد به طوری که فقط یک طرف آن در تماس با محلول قرار گیرد. در این تحقیق از اسید اگزالیک M به عنوان حمام پوشش دهی استفاده شد. به منظور تهیه الکترولیت مورد استفاده در پوشش دهی، ابتدا مونومر آنیلین پس از تقطیر به میزان ۰/۲ M در آب دوبار تقطیری که به مدت ۲۰ دقیقه توسط گاز آرگون خالص اکسیژن زدایی شده، حل شد و پس از آن، اسید اگزالیک به محلول مورد نظر افزوده گردید. در تمامی مراحل مذکور، به منظور جلوگیری از واکنش پلیمر شدن در اثر تماس محلول با اکسیژن و یا نور، با استفاده از ورق‌های نازک آلومینیومی، از تابش نور به محلول جلوگیری به عمل آمده و پس از تهیه محلول در کلیه مراحل دمش گاز آرگون به سطح بدون ایجاد اغتشاش در آن، ادامه یافت.

ثابت شده است پوشش پلی آنیلین در pH حدود ۶ بسیار چسبنده، فشرده و همگن با معایب کم می‌باشد [۲۲]. به همین منظور برای تغییر pH از آمونیاک استفاده شد و pH محلول تقریباً در عدد ۶ تنظیم گردید. جهت انجام فرآیند پوشش دهی از روش گالوانوستاتیک<sup>۱</sup> [۲۳] و از دستگاه Galvanostat 2056 با کنترل آمپر و زمان استفاده شد.

## ۳-۲-۱- بررسی اثر چگالی جریان پوشش دهی

برای بررسی اثر چگالی جریان، فرآیند پوشش دهی در چگالی جریان‌های ۰/۷، ۰/۹، ۱، ۲ و ۳ آمپر بر دسی مترمربع در زمان ۳۰ دقیقه انجام شد. خلاصه شرایط نمونه‌ها در جدول (۱) آمده است.

جدول ۱. شرایط فرآیند جهت بررسی اثر چگالی جریان.

نمونه‌ها	آنیلین (M)	اسید اگزالیک (M)	pH	چگالی جریان (A/dm <sup>2</sup> )	زمان (min)
A <sub>1</sub>	۰/۲	۰/۱	۶	۰/۷	۳۰
A <sub>2</sub>	۰/۲	۰/۱	۶	۰/۹	۳۰
A <sub>3</sub>	۰/۲	۰/۱	۶	۱	۳۰
A <sub>4</sub>	۰/۲	۰/۱	۶	۲	۳۰
A <sub>5</sub>	۰/۲	۰/۱	۶	۳	۳۰

## ۳-۲-۲- بررسی اثر مقدار میکروکپسول

زمانی که چگالی جریان بهینه تعیین گردید، برای بررسی اثر میکروکپسول بر روی مقاومت به خوردگی پوشش، فرآیند پوشش دهی در مقادیر ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۵ و ۰/۰۱ درصد وزنی میکروکپسول انجام شد. خلاصه شرایط نمونه‌ها در جدول (۲) آمده است.

جدول ۲. شرایط فرآیند جهت بررسی اثر مقدار کپسول.

نمونه‌ها	آنیلین (M)	اسید اگزالیک (M)	pH	چگالی جریان (A/dm <sup>2</sup> )	زمان (min)	کپسول (%wt)
A <sub>6</sub>	۰/۲	۰/۱	۶	۱	۳۰	۰/۰۰۱
A <sub>7</sub>	۰/۲	۰/۱	۶	۱	۳۰	۰/۰۰۵
A <sub>8</sub>	۰/۲	۰/۱	۶	۱	۳۰	۰/۰۱

## ۳-۲-۴- مشخصه یابی نمونه‌ها

برای محاسبه درصد وزنی هر یک از اجزای کپسول، بایستی هر کپسول مجزا و جداگانه وزن شود. برای این منظور از دستگاه استخراج کننده سوکسله<sup>۲</sup> استفاده شد. تئوری سوکسله بر مبنای حلالیت یکی از اجزا در حلال و عدم حلالیت دیگر اجزا می‌باشد. به دلیل حلالیت روغن بزرک و عدم حلالیت رزین اوره- فرمالدئید در زایلن<sup>۳</sup>، این ماده به عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفت.

طیف‌های FTIR، جهت مشخص نمودن مواد موجود درون پوسته و هسته میکروکپسول‌ها و همچنین اثبات موفقیت

2- Soxhelt extractor  
3- Xylene

1- Galvanostatic

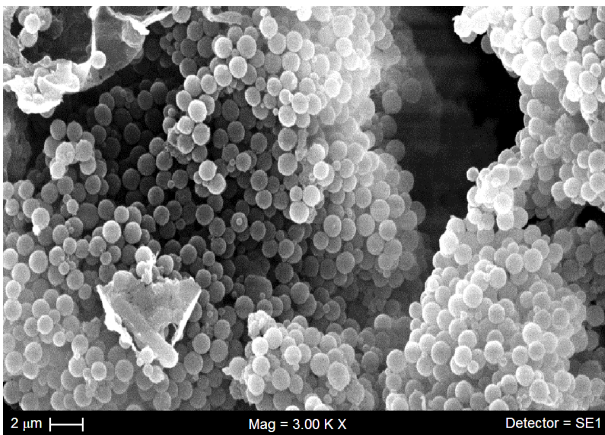
نمایند. در نهایت نمونه‌ها در محلول آبی ۵ درصد وزنی کلرید سدیم برای مدت ۳۰ روز غوطه‌ور شدند.

### ۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج حاصل از مشخصه‌یابی میکروکپسول‌های اوره-فرمالدئید

۳-۱-۱- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل (۲)، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به میکروکپسول‌های اوره-فرمالدئید سنتز شده به روش پلیمریزاسیون درجا را نشان می‌دهد. اندازه میکروکپسول‌های سنتز شده در حدود ۴۰۰-۶۰۰ نانومتر می‌باشد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، میکروکپسول‌ها دارای مورفولوژی کاملاً کروی، سطحی کاملاً صاف و هموار و کمترین هم‌پوشانی هستند.



شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی میکروکپسول‌های اوره-فرمالدئید.

کپسوله شدن روغن بزرک، هم‌زمان با تشکیل پلیمر اوره-فرمالدئید صورت می‌گیرد. اوره و فرمالدئید حل شونده در آب هستند، وقتی pH اسیدی شود و دما به ۵۵ °C برسد، اوره و فرمالدئید واکنش داده و پلی اوره-فرمالدئید تشکیل می‌شود. در طی مراحل اولیه پلیمریزاسیون، مولکول اوره-فرمالدئید غنی از گروه‌های قطبی بوده و سازگار با آب است. تعداد گروه‌های قطبی هم‌زمان با افزایش وزن مولکولی پلیمر کم می‌شود، نهایتاً پس از رسیدن به یک وزن مولکولی خاص آب دوست بودن مولکول اوره-فرمالدئید کم و در نتیجه از فاز آبی جدا می‌شود تا جایی که یک لایه روی قطرات روغن شکل می‌گیرد. ضخامت پوسته بهینه می‌شود تا زمانی که

فرآیند میکروکپسوله کردن با استفاده از دستگاه FTIR-۶۳۰۹ JASCO ساخت کشور ژاپن ثبت شدند.

جهت مشاهده ریزساختار و مورفولوژی میکروکپسول‌های سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی LEO-VP435 استفاده گردید.

۲-۵- ارزیابی مقاومت به خوردگی

در این تحقیق جهت انجام آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک از دستگاه Princeton Applied Research مدل Parstat 2273 A و از محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم به عنوان الکترولیت در آزمون‌های خوردگی استفاده شد. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک براساس سیستم سه الکترودی صورت گرفت. الکتروود مرجع از نوع کالومل اشباع<sup>۱</sup> (SCE)، الکتروود کمکی گرافیت و الکتروود کاری نمونه‌های فولاد ساده کربنی با سطح در معرض  $1/5 \text{ cm}^2$  استفاده شد. تمام پتانسیل‌های ارائه شده و نتایج، با الکتروود مرجع کالومل ارزیابی گردید. محدوده پتانسیل انتخابی ۲۵۰- تا ۷۵۰ میلی‌ولت نسبت به کالومل اشباع و نرخ روبش ۱ mV/s و دمای آزمایش، دمای اتاق در نظر گرفته شد. زمان غوطه‌وری نمونه برای رسیدن به حالت تعادل توسط آزمایش پتانسیل برحسب زمان مشخص و زمان ۶۰ دقیقه انتخاب شد. داده‌های حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک جهت بررسی میزان خوردگی، تغییرات دانسیته جریان، پتانسیل خوردگی، ارزیابی بازده پوشش و یا به‌طور کلی سیستم حفاظتی مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۵-۱- آزمون غوطه‌وری

خوردگی سطوح فلزات تحت تاثیر فاکتورهایی است که مشخصاً از شرایط محیطی تاثیر می‌گیرند. قابلیت خودترمیمی و مقاومت به خوردگی نمونه پوشش داده شده فاقد میکروکپسول و نمونه‌های پوشش داده شده همراه با میکروکپسول توسط آزمون غوطه‌وری نیز انجام شد. با استفاده از تیغه فلزی یک خراش ضربدری شکل بر روی نمونه‌ها ایجاد و سپس به مدت ۲۴ ساعت به آن‌ها زمان داده شد تا بتوانند خود را ترمیم

## ۳-۱-۳- آزمون FTIR

شکل (۳) منحنی FTIR مربوط به پوسته میکروکپسول‌های اوره-فرمالدئید را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، در محدوده عدد موج  $cm^{-1}$  ۱۱۸۰-۱۳۶۰، یک پیک مشاهده می‌شود که مربوط به پیوند C-N می‌باشد. در محدوده عدد موج  $cm^{-1}$  ۱۳۸۸-۱۴۴۷، پیک به پیوند C-H مربوط می‌شود. در محدوده  $cm^{-1}$  ۱۴۸۵-۱۵۷۵، پیک مرتبط با پیوند N-H است. در  $cm^{-1}$  ۱۶۱۰-۱۷۲۰، پیک مربوط به پیوند C=O می‌باشد. همچنین در محدوده عدد موج  $cm^{-1}$  ۳۲۰۰-۳۶۰۰، پیک پهنی مشاهده می‌شود که به ارتعاشات O-H مربوط است. تمامی این نتایج ثابت می‌کند که مواد پوسته از پلی اوره-فرمالدئید ساخته شده است [۲۴].

منحنی FTIR مربوط به روغن بزرک نیز در شکل (۴) نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در محدوده عدد موج  $cm^{-1}$  ۱۴۵۵-۱۵۱۰، پیک مشاهده شده مربوط به پیوند C-H، در محدوده  $cm^{-1}$  ۱۶۰۰-۱۶۸۰، پیک مربوط به پیوند C=C، در محدوده  $cm^{-1}$  ۱۶۸۵-۱۷۷۵، پیک مرتبط با پیوند C=O و همچنین در محدوده عدد موج  $cm^{-1}$  ۲۹۲۶، پیک مشاهده شده مربوط به پیوند O-H است. با توجه به نتایج به دست آمده، این منحنی ثابت می‌کند که ماده هسته کپسول‌های سنتز شده از روغن بزرک ساخته شده است [۲۴].

بتواند بیشترین مقدار ماده‌ی هسته را که همان روغن باشد دربرگیرد [۲۱].

## ۳-۱-۲- محاسبه‌ی میزان روغن کپسول‌ها

میزان مواد موجود در هسته میکروکپسول‌ها و نسبت وزنی هسته به پوسته توسط معادله‌های زیر تعیین می‌شود:

(۱) معادله

$$= (W_{ic} - W_{fc}) / W_{ic}$$

مقدار ماده‌ی هسته‌ی موجود در کپسول

(۲) معادله

$$= (W_{ic} - W_{fc}) / W_{fc}$$

نسبت وزنی هسته به پوسته

در این روابط ( $W_{ic}$ )، وزن اولیه برای میکروکپسول قبل

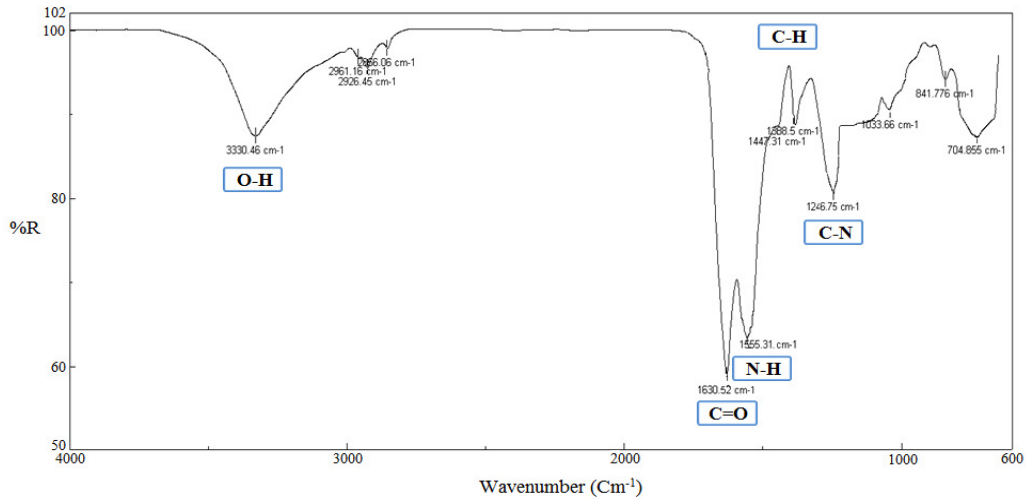
از قرار دادن در دستگاه استخراج کننده سوکسله و ( $W_{fc}$ ) وزن نهایی باقی‌مانده پس از قرار گرفتن درون دستگاه است [۲۴].

نتایج حاصل در جدول (۳) نشان داده شده است.

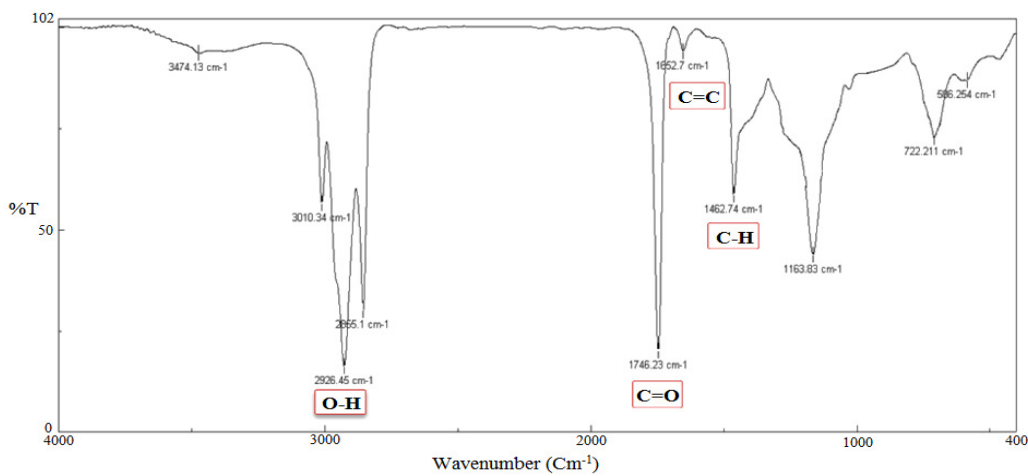
جدول ۳. نتایج حاصل از محاسبه میزان مواد موجود در هسته و نسبت

وزنی هسته به پوسته.

Core/Shell Weight Ratio	Core Content %	$W_{fc}$	$W_{ic}$
۳	۷۵	۰/۸۷۵	۳/۵



شکل ۳. منحنی FTIR مربوط به پوسته میکروکپسول‌های اوره-فرمالدئید.



شکل ۴. منحنی FTIR مربوط به روغن.

### ۲-۳- اثر پارامتر چگالی جریان پوشش‌دهی

شکل (۵)، منحنی‌های پلاریزاسیون تافل مربوط به نمونه فولاد ساده کربنی پوشش‌دار در چگالی‌های ذکر شده و بدون پوشش در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم مشاهده می‌گردد.

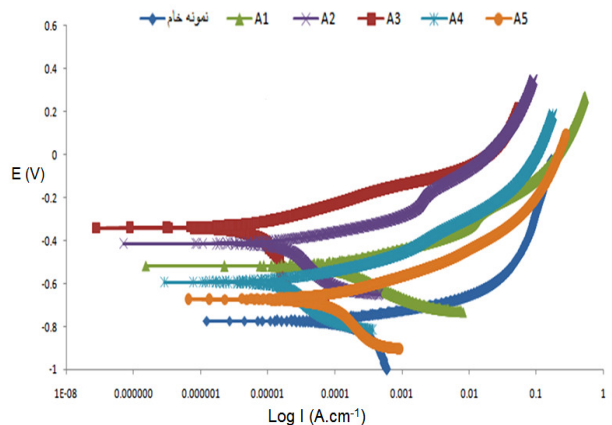
برای به دست آوردن راندمان حفاظت از خوردگی از رابطه (۳) استفاده می‌شود:

$$IE\% = \frac{I_{corr0} - I_{corr}}{I_{corr0}} \quad \text{معادله (۳)}$$

در این رابطه  $I_{corr}$  و  $I_{corr0}$  به ترتیب چگالی جریان خوردگی در دو حالت بدون پوشش‌دهی و پوشش داده شده در مقابل محیط خورنده می‌باشند، که با استفاده از دستور Tafel fit در برنامه Corr.View محاسبه شدند [۲۵].

نرخ خوردگی از طریق رابطه (۴) محاسبه می‌شود:

$$mpy = \frac{0.129 \times a \times I_{corr}}{n \times D} \quad \text{معادله (۴)}$$



شکل ۵. منحنی‌های پلاریزاسیون تافل برای نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌دهی شده در محیط ۳/۵ درصد کلرید سدیم.

جدول ۴. پارامترهای خوردگی محاسبه شده برای نمونه‌های خام و پوشش داده شده به وسیله آزمون پلاریزاسیون تافل در محیط ۳/۵ درصد کلرید سدیم.

نمونه	-E corr (mv)	I corr (mA / cm <sup>2</sup> )	Ba (mv dec <sup>-1</sup> )	-Bc (mv dec <sup>-1</sup> )	Corr.Rate (mpy)	Corr.Rate (mm/yr)	راندمان حفاظت
خام	۷۹۵/۲۴	۰/۰۷۸۸۶۱	۴۹/۵۷۸	۱۷۰/۱۹	۵۲/۶۸	۱/۳۱۷	---
A <sub>5</sub> = ۳	۷۴۶/۳	۰/۰۳۴۰۹۴	۸۵/۷۰۳	۲۱۷/۲۲	۲۱/۵۸	۰/۵۳	۵۵ %
A <sub>4</sub> = ۲	۶۰۵/۲	۰/۰۲۲۹۱۵	۱۰۴/۱۴	۸۱۸/۰۳	۱۲/۱۵	۰/۳۰۳	۷۰ %
A <sub>1</sub> = ۰/۷	۵۲۴/۲	۰/۰۱۸۶۳	۸۸/۵۸۲	۴۹۶/۰۷	۸/۶۲	۰/۲۱	۷۶ %
A <sub>2</sub> = ۰/۹	۴۱۰/۵	۰/۰۱۵۵۱	۸۲/۲۲۸	۱۳۶/۱۱	۷/۸۶	۰/۱۹	۸۰ %
A <sub>3</sub> = ۱	۳۸۰/۴	۰/۰۱۱۷۹۹	۱۰۱/۹۸	۳۶۷/۷۳	۶/۲۲	۰/۱۵	۸۵ %

جریان‌های پوشش‌دهی بیشتر از  $1 \text{ A/dm}^2$ ، مقاومت به خوردگی به طور محسوسی کاهش پیدا کرده است را می‌توان به قرارگیری نمونه در حالت فرا اکسیداسیون<sup>۱</sup> نسبت داد به طوری که پوشش دارای خلل و فرج زیادی بوده و یون‌های کلراید با نفوذ از این خلل و فرج، پوشش را مورد تهاجم قرار داده و باعث حل شدن لایه‌ی رویین می‌شود.

### ۳-۲-۱- بررسی پوشش توسط تصاویر SEM

شکل (۶)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه‌ی پوشش داده شده در چگالی جریان  $1 \text{ A/dm}^2$  (نمونه‌ی A<sub>3</sub>)، که در واقع چگالی جریان بهینه در فرآیند پوشش‌دهی می‌باشد، را نشان می‌دهد. همانطور که از تصاویر مشاهده می‌شود، مورفولوژی سطحی پلی‌آنیلین حاصل مشابه مورفولوژی معمول مربوط به پلیمرهای رسانا و به صورت گل کلمی است. در این نوع مورفولوژی، پلی‌آنیلین به شکل کره‌های متصل به یکدیگر وجود دارد. بنابراین با توجه به نتایج بدست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون و تصاویر میکروسکوپی، نتیجه می‌گیریم که نمونه‌ی A<sub>3</sub> چگالی جریان بهینه در فرآیند پوشش‌دهی می‌باشد.

Icorr چگالی جریان خوردگی برحسب میلی آمپر بر سانتی‌متر مربع می‌باشد. a وزن اتمی فلز برحسب گرم، n تعداد الکترون‌های از دست رفته، D چگالی فلز برحسب گرم بر سانتی‌متر مکعب می‌باشد [۲۵].

مقادیر میانگین چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی و اعمال روابط ۳ و ۴ برای نمونه‌های فولاد ساده کربنی پوشش‌دار و بدون پوشش به کمک نمودارهای پلاریزاسیون و روش برون یابی تافل تعیین شده و همراه با انحراف معیار مربوطه در جدول (۴) ارائه شده است.

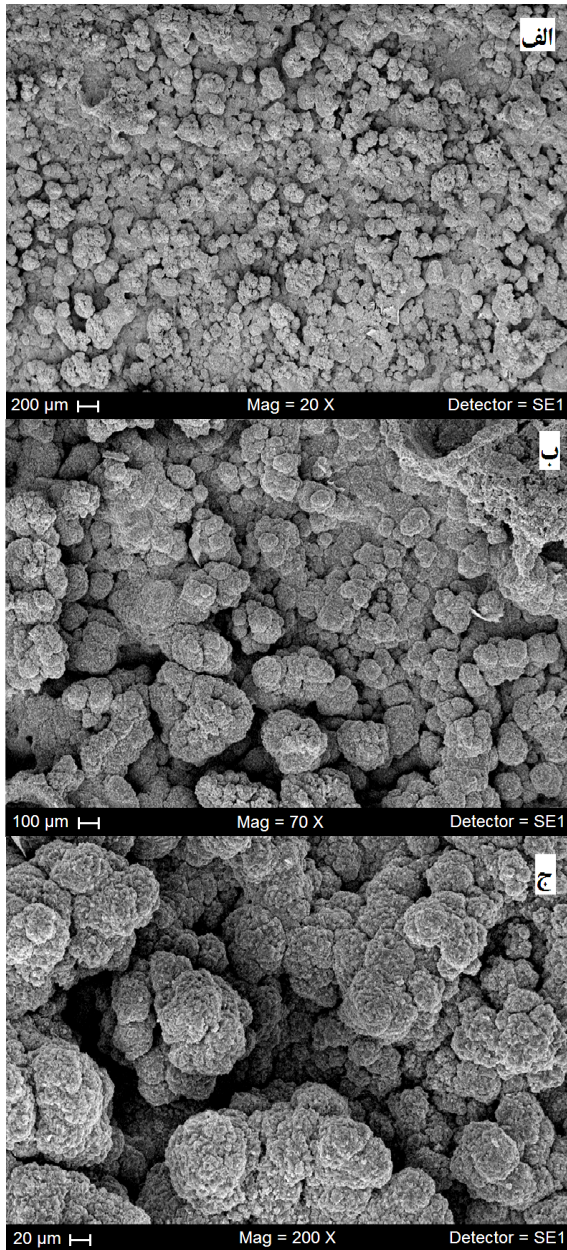
با توجه به این‌که چگالی جریان خوردگی به‌طور متداول به عنوان یک پارامتر بسیار موثر در ارزیابی‌های واکنش‌های خوردگی مطرح است و نرخ خوردگی به‌طور معمول با چگالی جریان خوردگی متناسب می‌باشد، به بررسی چگالی جریان خوردگی می‌پردازیم. باتوجه به منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌ها، همان‌طور که مشاهده می‌شود چگالی جریان خوردگی در هر ۵ نمونه پوشش داده شده، کاهش یافته حال آن‌که در نمونه A<sub>3</sub> (پوشش داده شده با چگالی جریان  $1 \text{ A/dm}^2$ ) این تغییرات چگالی جریان خوردگی چشمگیر بوده و پتانسیل خوردگی نیز به سمت مقادیر نجیب‌تر میل کرده است. باتوجه به جدول (۴) نمونه A<sub>3</sub> کمترین چگالی جریان خوردگی را دارد و پتانسیل خوردگی آن به سمت مقادیر مثبت‌تر جابه‌جا شده که این مسئله نشان دهنده افزایش مقاومت به خوردگی نمونه فولاد ساده کربنی پوشش‌دهی شده با چگالی جریان  $1 \text{ A/dm}^2$  در مقایسه با سایر نمونه‌های پوشش داده شده و نمونه خام می‌باشد. علت این‌که در چگالی



## ۳-۳- بررسی اثر میکروکپسول

با توجه به این که مورفولوژی پوشش بهینه به صورت گل کلمی و کره‌های به هم چسبیده می‌باشد، لذا موقعیت قرارگیری میکروکپسول‌ها در پوشش زمانی که تصاویر میکروسکوپی از سطح نمونه گرفته شود، مشخص نمی‌باشد. به همین منظور بایستی تصاویر میکروسکوپی از فصل مشترک پوشش/ زیرلایه تهیه شود. لازم به ذکر است که در تمامی تحقیقاتی که تاکنون در این زمینه صورت گرفته است، هیچ‌گونه تصویری از موقعیت قرارگیری میکروکپسول‌ها در پوشش ارائه نشده است و این نتایج برای اولین بار در این مقاله ذکر می‌شود. شکل (۷)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به فصل مشترک پوشش/ زیرلایه و همچنین مقادیر درصد میکروکپسول‌های مختلف موجود در فرآیند پوشش‌دهی را نشان می‌دهد.

همان طور که از تصاویر مشاهده می‌شود، در ۰/۰۰۱ درصد وزنی مقدار میکروکپسول‌هایی که بر روی نمونه نشسته است کم است به طوری که قسمت‌هایی از نمونه به طور کامل خالی از کپسول می‌باشد. با افزایش میزان درصد کپسول به ۰/۰۰۵ و ۰/۰۱ در فرآیند پوشش‌دهی، مقدار کپسولی که بر روی نمونه مشاهده می‌شود، بسیار بیشتر از ۰/۰۰۱ است، به طوری که در مقدار ۰/۰۱ نمونه به طور کامل توسط میکروکپسول‌ها پوشیده شده است و فضای خالی مشاهده نمی‌شود.

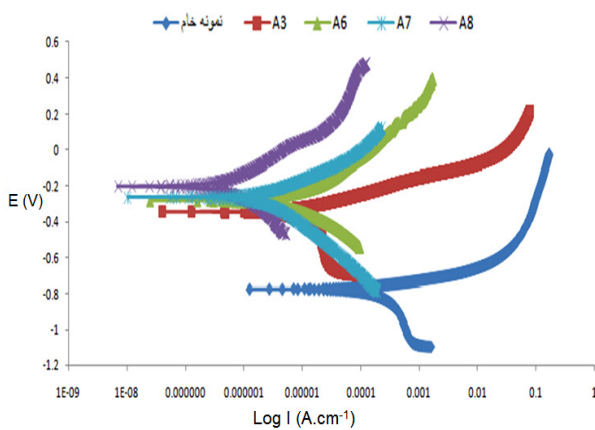


شکل ۶. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه پوشش داده شده در چگالی جریان بهینه.

## ۳-۳-۱- بررسی مقاومت به خوردگی

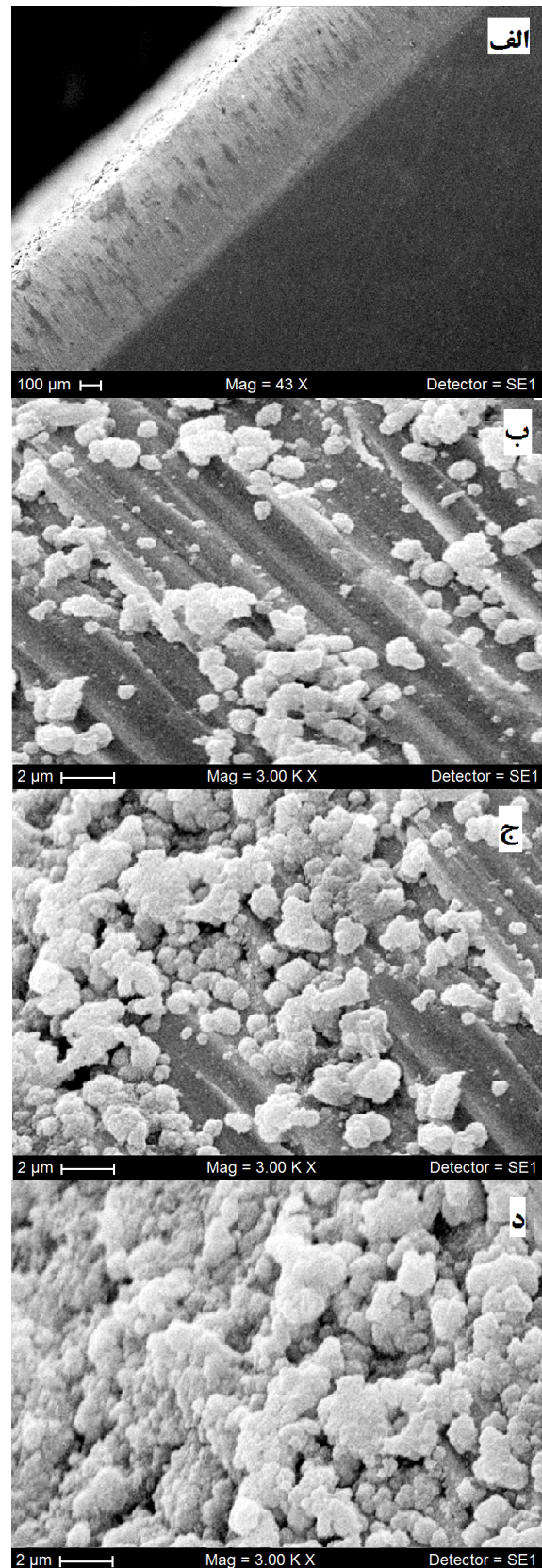
شکل (۸)، منحنی‌های حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیوداینامیک مربوط به پوشش در چگالی جریان بهینه همراه با مقادیر مختلف میکروکپسول را نشان می‌دهد.

با توجه به منحنی‌های پلاریزاسیون مشاهده می‌شود که نمونه‌های پوشش داده شده همراه با میکروکپسول همگی دارای چگالی جریان خوردگی کمتری نسبت به نمونه خام و نمونه‌ی پوشش داده شده‌ی فاقد میکروکپسول می‌باشند. کاهش چگالی جریان خوردگی برای نمونه‌ی پوشش داده شده‌ی حاوی ۰/۰۱ درصد وزنی میکروکپسول (A8) نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر است. این نکته بهترین دلیل بر افزایش مقاومت به خوردگی سیستم حفاظتی می‌باشد.



شکل ۸. منحنی‌های پلاریزاسیون تافل برای نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌دهی شده همراه با مقادیر مختلف میکروکپسول.

پارامترهای خوردگی استخراج شده از منحنی‌های آزمون پلاریزاسیون پتانسیوداینامیک، در جدول (۵) آمده است. با توجه به جدول مشاهده می‌شود که نمونه‌ی A8 دارای کمترین چگالی جریان خوردگی است، که حاکی از عملکرد بسیار خوب میکروکپسول‌ها در مقایسه با نمونه‌ی فاقد میکروکپسول می‌باشد.



شکل ۷. تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی مربوط به فصل مشترک پوشش/ زیرلایه و مقادیر مختلف میکروکپسول. (الف) فصل مشترک پوشش/ زیرلایه، (ب) ۰/۰۱ درصد وزنی میکروکپسول، (ج) ۰/۰۰۵ درصد وزنی میکروکپسول، (د) ۰/۰۱ درصد وزنی میکروکپسول.

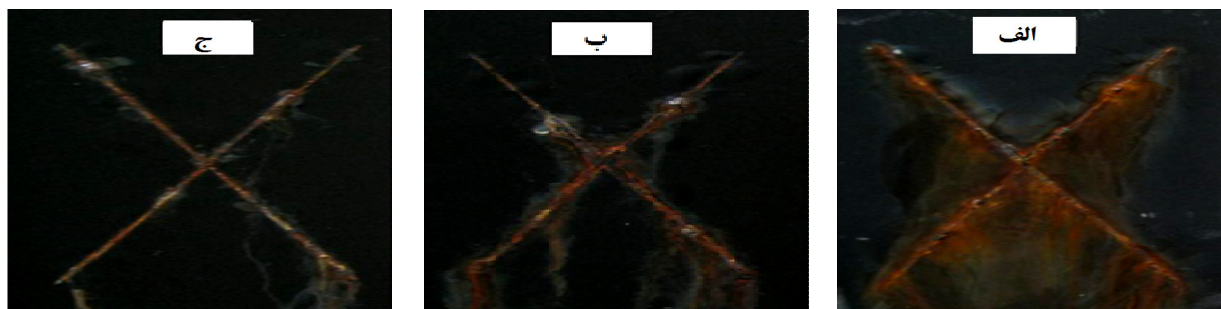
## ۳-۲- بررسی آزمون غوطه‌وری

برای بررسی کارایی روغن بزرک به عنوان ماده‌ی ترمیم‌کننده از آزمون غوطه‌وری در محلول آبی ۵ درصد وزنی کلرید سدیم استفاده شد. سه نمونه‌ی پوشش داده شده در این آزمون مورد بررسی قرار گرفت که شامل یک نمونه‌ی پوشش داده شده فاقد میکروکپسول (نمونه‌ی کنترل) و دو نمونه‌ی پوشش داده شده همراه با مقادیر ۰/۰۵ و ۰/۰۱ درصد وزنی میکروکپسول می‌باشد. شکل (۹)، تصاویر نهایی این نمونه‌ها را بعد از ۳۰ روز غوطه‌وری نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نمونه‌ی کنترل خورده شده و تشکیل زنگ آهن داده است. این زنگ عموماً در طول شیارها و نواحی خراش‌دار ایجاد شد. در نمونه‌های پوشش داده شده شامل میکروکپسول

به خصوص نمونه‌ی ۰/۰۱ درصد وزنی میکروکپسول، پدیده‌ی خوردگی بسیار کمتر از نمونه‌ی کنترل رخ داده است. این نتایج به خوبی با نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون تطابق دارد. مقاومت در برابر خوردگی نمونه‌های حاوی میکروکپسول به این دلیل است که روغن بزرک از میکروکپسول‌های شکسته شده آزاد شده، سطح ترک‌ها را پر نموده و در معرض اکسیژن هوا، پلیمریزه شده است. بنابراین با توجه به تمامی نتایج و بررسی‌های انجام شده، نمونه‌ی Ag به عنوان نمونه‌ی بهینه که میکروکپسول‌های سنتز شده بهترین عملکرد را در بین دیگر نمونه‌ها داشته‌اند، انتخاب شده است.

جدول ۵. پارامترهای خوردگی محاسبه شده برای نمونه‌های خام و پوشش داده شده همراه با مقادیر مختلف میکروکپسول به وسیله‌ی آزمون پلاریزاسیون تافل در محیط ۳/۵ درصد کلرید سدیم.

نمونه	-E corr (mv)	I corr (mA / cm <sup>2</sup> )	Ba (mv dec <sup>-1</sup> )	-Bc (mv dec <sup>-1</sup> )	Corr.Rate (mpy)	Corr.Rate (mm/yr)	راندمان حفاظت
خام	۷۹۵/۲۴	۰/۰۷۸۸۶۱	۴۹/۵۷۸	۱۷۰/۱۹	۵۲/۶۸	۱/۳۱۷	---
A <sub>3</sub> = 1 non capsule	۳۸۰/۴	۰/۰۱۱۷۹۹	۱۰۱/۹۸	۳۶۷/۷۳	۶/۲۲	۰/۱۵	۸۵ %
A <sub>6</sub> = 0.001 capsule	۳۶۰/۱۲	۰/۰۰۹۴۶۳۳	۸۸/۹۲۵	۱۲۳/۸۳۸	۵/۸	۰/۱۴	۸۸ %
A <sub>7</sub> = 0.005 capsule	۲۸۰/۶۵	۰/۰۰۶۳۰۸۸	۶۲/۳۴۵	۱۴۵/۲۱	۴/۷	۰/۱۱	۹۲ %
A <sub>8</sub> = 0.01 capsule	۲۰۵/۳	۰/۰۰۳۹۴۳۰	۵۳/۷۶۴	۱۵۳/۱۱	۳/۵	۰/۰۸	۹۵ %



شکل ۹. تصویر پوشش‌های خراش‌دار بعد از ۳۰ روز غوطه‌وری در محلول ۵ درصد کلرید سدیم. الف) نمونه‌ی کنترل، ب) نمونه‌ی شامل ۰/۰۵ درصد وزنی میکروکپسول، ج) نمونه‌ی شامل ۰/۰۱ درصد وزنی میکروکپسول.

## ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، ابتدا میکروکپسول‌های اوره-فرمالدئید حاوی روغن بزرک به روش پلیمریزاسیون درجا سنتز شد و نتایج حاصل از آزمون FTIR، به‌خوبی موفقیت فرآیند

میکروکپسوله کردن را نشان داد. تصاویر SEM میکروکپسول‌ها نشان داد که میکروکپسول‌ها دارای مورفولوژی کروی به صورت یکنواخت با سطحی صاف و کمترین هم‌پوشانی و اندازه آن‌ها تقریباً در حدود ۴۰۰-۶۰۰ نانومتر است. در ادامه



9. D.G. Weldon, "Failure Analysis of Paints and Coatings", Revised Ed., John Wiley & Sons, 2009.
10. K. Jud, H. Kausch, "Load transfer through chain molecules after interpenetration at interfaces", *Journal of Polymer Bulletin*, Vol. 1, pp. 697-707, 1979.
11. S.K. Ghosh, "Self-Healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications", Wiley-VCH, 2009.
12. S.R. White, N.R. Sottos, P.H. Geubelle, J. Moore, M. Kessler, S. Sriram, "Autonomic Healing of Polymer Composites", *Journal of Nature*, Vol. 409, pp. 794-797, 2001.
13. E.N. Brown, N.R. Sottos, S.R. White, "Fracture testing of a self-healing polymer composite", *Journal of Experimental Mechanics*, Vol. 42, pp. 372-379, 2002.
14. E.N. Brown, S.R. White, N.R. Sottos, "Retardation and repair of fatigue cracks in a microcapsule toughened epoxy", *Composite Science Technology*, Vol. 65, pp. 2474-2480, 2005.
15. Dry, "Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite", *Composite Structures*, Vol. 35, pp. 263-269, 1996.
16. C. Dry, W. McMillan, "A novel method to detect crack location and volume in opaque brittle materials", *Smart Materials and Structures*, Vol. 6, pp. 35-39, 1997.
17. M. Motuku, U. Vaidya, G.M. Janowski, "Parametric studies on self-repairing approaches for resin infused composites subjected to low velocity impact", *Smart Materials and Structures*, Vol. 8, pp. 623-638, 1999.
18. K.S. Toohey, C.J. Hansen, J.A. Lewis, S.R. White, N.R. Sottos, "Delivery of two-part self-healing chemistry via microvascular networks", *Journal of Advanced Functional Materials*, Vol. 19, pp. 1399-1405, 2009.
19. K.S. Toohey, N.R. Sottos, J.A. Lewis, J.S. Moore, S.R. White, "Self-healing materials with microvascular networks", *Journal of Nature Materials*, Vol. 6, pp. 581-585, 2007.
20. T. Nesterova, K.D. Johansen, S. Kiil, "Synthesis of durable microcapsules for self-healing anticorrosive coatings: A comparison of selected methods", Vol. 70, pp. 342-352, 2011.
21. E.N. Brown, M.R. Kessler, N.R. Sottos, S.R. White, "In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene", *Journal of Microencapsulation*, Vol. 20, pp. 719-730, 2003.
22. A.T. Ozyilmaz, M. Erbil, B. Yazici, "The electrochemical synthesis of polyaniline on stainless steel and its corrosion performance", *Current Applied Physics*, Vol. 6, pp. 1-9, 2006.
23. M. Bazzaoui, J.L. Martins, T.C. Reis, E.A. Bazzaoui, M.C. Nunes, L. Martins, "Electrochemical synthesis of polypyrrole on

فرآیند پوشش‌دهی با استفاده از روش گالوانواستاتیک (جریان ثابت) بر روی فولاد ساده کربنی انجام شد. نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون پارامتر چگالی جریان پوشش‌دهی نشان داد، که چگالی جریان ۰/۰۱ دارای بهترین مقاومت به خوردگی و راندمان حفاظت آن ۸۵٪ است. به همین دلیل فرآیند پوشش‌دهی همراه با میکروکپسول‌ها در این چگالی جریان همراه با مقادیر ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۵ و ۰/۰۱ درصدوزنی میکروکپسول انجام شد. نتایج حاصل همگی حاکی از عملکرد بسیار مناسب میکروکپسول‌ها در بهبود مقاومت به خوردگی می‌باشد و از بین آن‌ها نمونه حاوی ۰/۰۱ درصد وزنی میکروکپسول دارای کمترین چگالی جریان خوردگی ۰/۰۰۳۹۴۳۰ و نرخ خوردگی ۳/۵ و راندمان حفاظت ۹۵٪ است که بهترین عملکرد را نسبت به سایر نمونه‌ها دارد.

#### مراجع

1. M. Kutz, *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, 2nd Ed., William Andrew, 2005.
2. H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Macdiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene", *Chem. Soc. Chem. Commun*, pp. 578-580, 1977.
3. W. Zeng, M.Q. Zhang, M.Z. Rong, Q. Zheng, "Conductive polymer composites as gas sensors with size-related molecular discrimination capability", *Sens. Actuat. B: Chem*, Vol. 124, pp. 118-126, 2007.
4. D. Mecerreyes, R. Marcilla, E. Ochoteco, H. Grande, A.J. Pomposo, R. Vergaz, J.M. Sanchez, "A simplified all-polymer flexible electrochromic device", *Electrochim. Acta*, Vol. 49, pp. 3555-3559, 2004.
5. Sato, T. Okumura, S. Nishimura, H. Yamamoto, N. Ueyama, "Lithium ion conductive polymer electrolyte by side group rotation", *J. Power Sourc*, Vol. 146, pp. 423-426, 2005.
6. Y. Liu, T. Cui, K. Varahramyan, "All-polymer capacitor fabricated with inkjet printing technique", *Solid-State Electronics*, Vol. 47, pp. 1543-1548, 2003.
7. J. Brodinova, J. Stejskal, A. Kalendova, "Investigation of ferrites properties with polyaniline layer in anticorrosive coatings", *J. Phys. Chem. Solid*, Vol. 68, pp. 1091-1095, 2007.
8. D. Kowalski, M. Ueda, T. Ohtsuka, "The effect of counter anions on corrosion resistance of steel covered by bi-layered polypyrrole film", *Corr. Sci*, Vol. 49, pp. 3442-3452, 2007.

25. ASTM G 102, "Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements", American Society for Testing and Materials Standards, 1999.
24. M. Kouhi, A. Mohebbi, M. Mirzaei, M. Peikari, "Optimization of smart self-healing coatings based on micro/nanocapsules in heavy metals emission inhibition", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 76, pp. 1006-1015, 2013.
- Ferrous electrolytic medium", *Thin Solid Film*, Vol.485, pp. 155-159, 2005.