

پوشش های خود ترمیم کننده نانو ساختار چند لایه حاوی اکسید گرافن و بازدارنده خوردگی برای حفاظت خوردگی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴

امیرعباس امینی^۱، ناهید پیرهادی تواندشتی^{۲*}

^۱ کارشناس ارشد، ^۲ استاد یار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: Pirhady@srbiau.ac.ir

تاریخ ارسال : ۱۴۰۰/۱۲/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۲۰

چکیده

در پوشش های خود ترمیم شونده بازدارنده های خوردگی باید به نحو مناسبی وارد پوشش شوند تا در صورت بروز فرآیند خوردگی، رهایش هوشمند بازدارنده ی رخ دهد. در این پژوهش برای اولین بار پوشش های خود ترمیم کننده نانو ساختار چند لایه شامل لایه های سل - ژل / جفت پلی الکترولیت PEI-PAA / بازدارنده خوردگی بنزو تری آزول / اکسید گرافن به منظور حفاظت از سطح آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ استفاده شده است. در صورت بروز فرآیند خوردگی تغییرات pH به صورت موضعی اتفاق می افتد و سبب رهایش هوشمند بازدارنده خوردگی از بین لایه های پلی الکترولیت و در نتیجه موجب ایجاد حفاظت سطح زیر لایه می گردد. هم چنین حضور لایه اکسید گرافن از نفوذ آب و عوامل خورنده به سطح زیر لایه جلوگیری می کند. جهت بررسی مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و نحوه توزیع عناصر سازنده سطح آزمون های SEM^۳ و EDS^۴ مورد استفاده قرار گرفت. رهایش بازدارنده خوردگی در اثر تغییرات موضعی در pH های مختلف محیطی توسط آزمون طیف سنجی UV-vis مطالعه شد. به جهت اطمینان از ایجاد لایه اکسید گرافن آزمون FTIR^۵ و RAMAN انجام شده است. نحوه ی خود ترمیمی و رفتار مقاومت به خوردگی توسط آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد مطالعه قرار گرفته اند. نتایج حاصل از آزمون EIS برای نمونه های بهینه (نمونه های دارای لایه اکسید گرافن) پس از گذشت زمان ۲ هفته نشان داد که امپدانس در فرکانس پایین در حدود ۱۰ هزار برابر بیشتر از نمونه کنترل (نمونه دارای تک لایه سل - ژل هیبریدی) بوده است.

کلیدواژه: پوشش خود ترمیم شونده، رهایش هوشمند، نانو ساختار، لایه به لایه، بازدارنده خوردگی، خوردگی، پلی الکترولیت

1 - Poly (ethylene imine)- Poly (acrylic acid)

2 - scanning electron microscope

3 - Energy-dispersive X-ray spectroscopy

4 - Fourier Transform Infrared Spectroscopy

5 - Electrochemical Impedance Spectroscopy

Case Study

Smart Self-Healing Nanostructured Multilayered Coatings Containing Graphene Oxide and Inhibitor for Corrosion Protection of 2024 Aluminum Alloy

A.A. Amini ¹, N. Pirhady Tavandashti ^{2*}

¹ M.Sc, ² Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

* **Corresponding Author:** Pirhady@srbiau.ac.ir

Submission: 2022, 03, 11 **Acceptance:** 2022, 06, 10

Abstract

In self-healing coatings, corrosion inhibitors should be properly incorporated into the coating so that smart release of the inhibitor can occur in case of corrosion process. In this work, for the first time, multi-layered nanostructured self-healing coatings including sol-gel/ PEI-PAA polyelectrolyte pair / benzotriazole corrosion inhibitor / graphene oxide have been prepared to protect the surface of 2024 aluminum alloy. Local pH changes due to corrosion trigger the smart release of corrosion inhibitors, thus protecting the substrate surface. The presence of graphene oxide layer also prevents the penetration of water and corrosive agents to the substrate surface. SEM and EDS tests were used to study the morphology, chemical composition and distribution of constituent elements. The release of corrosion inhibitor in response to local pH changes was studied by UV-vis spectroscopy. FTIR and RAMAN tests were used to ensure the formation of a graphene oxide layer. Self-healing ability and corrosion protection of the coatings was studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that the smart multilayered coatings have superior corrosion protection performance compared to hybrid sol-gel monolayer.

Keywords: Self-healing, corrosion, encapsulation, layer by layer, graphene oxide.

۱- مقدمه

برای مقابله با خوردگی روش های مختلفی استفاده می شود که یکی از مرسوم ترین روش های مقابله با خوردگی ایجاد پوشش روی سطح فلز است که پوشش باید از مقاومت الکتریکی بالایی برخوردار باشد. ویژگی های شاخصی شامل چسبندگی مناسب، تخلخل کم، انطباق با زمینه و ضخامت کافی دارا باشند [۱].

آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ یکی از پرکاربردترین آلیاژهای آلومینیوم بوده که در ساخت بدنه هواپیما نیز بکار می رود و از خواص مکانیکی بسیار مطلوبی برخوردار می باشد. در کنار خواص مطلوب این آلیاژ (آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴) بسیار مستعد به خوردگی موضعی از جمله خوردگی از نوع حفره ای می باشد. به منظور محافظت از سطح آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ روش های متعددی از جمله پوشش های مقاوم به خوردگی ارائه گردیده است.

پوشش های مقاوم به خوردگی دارای دو دسته ی کلی می باشند:

۱- پوشش های غیر فعال ۲- پوشش های فعال

پوشش های غیرفعال با ایجاد سطح عایق مابین فلز و محیط موجب محافظت سطح فلز می شوند. محافظت آنها تا زمانی می باشد که پوشش کاملاً بی نقص بوده و آسیبی ندیده باشد، بلافاصله بعد از آسیب جدی در پیکره ی پوشش مانند خراش و یا حل شدن پوشش، پوشش دیگر خاصیت مقاومت به خوردگی نداشته و فلز در مجاورت محیط خورنده قرار می گیرد و فرآیند خوردگی اتفاق می افتد [۱].

جایگزین های متعددی برای پوشش های غیرفعال ارائه شده است. برای مثال پوشش های کروماته خواص ضد خوردگی مطلوبی داشته ولی به دلیل سمی بودن این پوشش ها، در دهه اخیر دیگر زیاد کاربردی نبوده و پوشش های سازگارتر با محیط معرفی شدند [۲].

پیشرفت های صورت گرفته برای محافظت خوردگی موجب پیدایش پوشش های خود ترمیم شونده شده است. پوشش های خودترمیم شونده توانایی ترمیم قسمت آسیب دیده و یا جلوگیری از توسعه خوردگی به صورت اتوماتیک و غیراتوماتیک دارا می باشند، حتی در مناطقی که پوشش آسیب

دیده باشد. توسعه پوشش خودترمیم شونده برای افزایش کاربرد و افزایش مقاومت به خوردگی می باشد. پوشش های خود ترمیم شونده می توانند در اثر محرک های بیرونی و داخلی موجب ترمیم و مقاومت خوردگی بشوند [۲]. خود ترمیمی به زبان ساده در طبیعت یعنی توانایی ترمیم جراحت و یا بهبود خرابی تعریف می شود [۳].

پوشش های خودترمیم شونده به صورت کلی دارای دو استراتژی می باشند که شامل:

- ترمیم فیزیکی و مکانیکی منطقه آسیب دیده :

در قسمت آسیب دیده لایه فعال توسط عامل ترمیم کننده و یا عامل ضد خوردگی که در مقیاس میکرو و یا نانو به صورت شبکه مویرگی و یا کپسول در پوشش پلیمری قرار گرفته است ترمیم رخ می دهد [۳].

- جلوگیری از پیشرفت فرآیند خوردگی در منطقه آسیب دیده: برای این منظور بازدارنده خوردگی در پوشش وارد می گردد تا در صورت بروز فرآیند خوردگی جلوگیری از پیشرفت فرآیند خوردگی را سبب گردد.

وارد کردن مستقیم بازدارنده ی خوردگی در پوشش اثرات مخربی را شامل می شود، مضراتی از جمله پوسته پوسته شدن پوشش، ایجاد تاول در پوشش، از بین رفتن خاصیت بازدارندگی در طی مدت زمان کم و غیرقابل کنترل بودن رهایش بازدارندگی خوردگی را می توان مثال زد. از این رو برای کاهش این آسیب ها باز دارنده های خوردگی را به صورت کپسوله در حامل های مختلف سوار کرده و وارد پوشش می گردند [۳].

استفاده از حامل های بازدارنده های خوردگی دارای مزیت هایی شامل جلوگیری از نشت بازدارنده و رهایش بازدارنده های خوردگی در صورت نیاز می باشند [۴].

یکی از کارآمدترین روش های کپسوله کردن بازدارنده خوردگی در درون پوشش، محصور کردن بازدارنده های خوردگی ما بین حامل ها می باشد، این روش به علت کنترل رهایش بازدارنده خوردگی، محفوظ ماندن بازدارنده خوردگی تا قبل از بروز فرآیند خوردگی و پخش گسترده بازدارنده

خوردگی، در دسترس بودن بازدارنده خوردگی در طول کل سطح پوشش بسیار مورد استفاده قرار گرفته است [۵ و ۶]. پلی الکترولیت ها پلیمرهایی هستند که بعد از وارد شدن در محلول به صورت یون درمی آیند و تشکیل پلی کاتیون (پلیمر دارای بار مثبت) و پلی آنیون (پلیمر دارای بار منفی) می دهند. در پژوهش های انجام شده پلی الکترولیت ها به صورت پوسته بر روی نانو ذرات متخلخل سیلیکا، هالوئیت و الیاف های نانو به منظور کپسوله کردن بازدارنده خوردگی تا قبل از شروع فرآیند خوردگی استفاده شده اند [۷ و ۸]. همچنین در گزارشی دیگر لایه های پلی الکترولیتی با بهره گیری از روش لایه نشانی لایه به لایه به صورت یک پوشش بر روی سطح اعمال شده و بازدارنده خوردگی مابین لایه ها سوار شده است [۹]. در روش لایه نشانی لایه به لایه پلی الکترولیت ها به صورت بار مخالف به همراه جاذبه بار الکترواستاتیکی بر روی یکدیگر ایجاد شده و بازدارنده خوردگی مابین لایه ها قرار میگیرد که در صورت بروز فرآیند خوردگی و تغییرات pH رهایش بازدارنده خوردگی به صورت هوشمند اتفاق افتاده است [۱۰]. جفت پلی الکترولیت های حساس به pH دارای انواع پلی کاتیون و پلی آنیون های متفاوت هستند. پلی آنیون ها و پلی کاتیون ها به دسته های قوی و ضعیف تقسیم می شوند [۱۱-۱۳].

در برخی از گزارشات برای چسبندگی و سازگاری بهتر پوشش و فلز یک زیر لایه غیر فعال سل - ژل هیبریدی اعمال گردیده است. با بهینه کردن ترکیبات تشکیل دهنده این زیر لایه سل - ژل هیبریدی، پوشش سل - ژل هیبریدی به تنهایی دارای خاصیت ممانعت کنندگی و محافظت در برابر خوردگی مطلوبی دارا می باشد [۱۱].

نوآوری تحقیق پیش رو ایجاد یک پوشش نانو ساختار بر روی آلایژ آلومینیوم ۲۰۲۴ به جهت محافظت و مقاومت در برابر خوردگی می باشد. در ابتدا یک پوشش غیر فعال سل - ژل هیبریدی اعمال کرده که باعث چسبندگی بیشتر ما بین فلز و پوشش می شود و سپس با بهره گیری از جفت پلی الکترولیت های PEI-PAA بازدارنده خوردگی را محصور کرده که موجب در دسترس بودن بازدارنده خوردگی در طول سطح شده است. با استفاده لایه اکسید گرافن (لایه اکسید

گرافن دارای خاصیت سدی و ممانعت کنندگی بسیار بالایی بوده و از نفوذ عامل های خوردگی جلوگیری می کند [۱۴]. در این پژوهش از خاصیت سدی و غیرقابل نفوذ بودن لایه اکسید گرافن در مقابل عوامل خورنده بهره می گیریم) برای اولین بار به همراه جفت پلی الکترولیت های حساس به pH از نوع (PEI-PAA)، بازدارنده خوردگی و زیر لایه غیر فعال سل - ژل به جهت محافظت و مقاومت در برابر خوردگی سطح آلایژ آلومینیوم ۲۰۲۴، یک پوشش نانو ساختار ایجاد کرده اند.

۲- مواد و روش تحقیق

آلایژ آلومینیوم ۲۰۲۴ بسیار مستعد خوردگی حفره ای می باشد به همین علت بر روی نمونه ها ابتدا یک زیر لایه سل - ژل هیبریدی اعمال می شود تا علاوه بر مقاومت به خوردگی بیشتر سطح و زیر لایه چسبندگی مناسبی داشته باشند [۸]. آماده سازی و نحوه ایجاد پوشش نانو ساختار چند لایه: در ابتدا نمونه آلایژ آلومینیوم ۲۰۲۴ پس از آماده سازی با کاغذ سمباده ۴۰۰-۱۵۰۰ سپس در استن به کمک دستگاه فراصوت چربی گیری شده و با آب بدون یون شستشوی داده می شود، نمونه تا لحظه غوطه وری در محلول سل - ژل هیبریدی در پروپانول غوطه ور می ماند [۹]. پوشش سل - ژل هیبریدی متشکل از (۳- گلیسیدیلوکسی پروپیل) تری متیوکسی سیلان GPTMS، تترا اتیل ارتوسیلیکات TEOS، پروپانول 2-PROPANOL می باشد. این محلول ها بر طبق فرمول و نسبت $Z = \text{mol}$ $\text{GPTMS} / (\text{mol GPTMS} + \text{mol TEOS})$ تهیه شده و pH محیط توسط آب اسیدی دارای $\text{pH} = 1/5$ تعبیه گردیده است. محلول به مدت زمان دو ساعت همگن سازی شده است. محلول به مدت زمان دو ساعت همگن سازی شده است. محلول پس از یک ساعت استراحت آماده غوطه وری می گردد و به همین منظور نمونه آماده سازی شده با سرعت ثابت ۱۸ سانتی متر بر دقیقه وارد محلول گردیده است و سپس به مدت زمان ۹۰ ثانیه غوطه داده شد و با همان سرعت قبلی نمونه از محلول خارج گردید. به منظور پخت نمونه غوطه وری شده نمونه به مدت زمان ۱ ساعت و دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد در آون قرار گرفته اند [۹]. هر جزء پلی الکترولیتی (پلی اتیلن ایمن دارای $\text{pH} = 6$ PEI) و پلی اکلیریک اسید دارای $\text{pH} = 6/5$ (PAA)) به دو

روش غوطه‌وری و کستینگ^۱ به صورت بار مخالف بر روی پوشش سل - ژلی توسط لایه نشانی لایه به لایه به مدت زمان ۵ دقیقه و همچنین بازدارنده خوردگی بنزو تری آزول (BTA) Benzotriazole به مدت زمان ۱۰ دقیقه ایجاد شده‌اند. بعد از هر مرحله‌ی ایجاد پلی الکترولیت نمونه توسط آب دیونیزه به مدت زمان ۲ دقیقه شستشو داده شده و سپس پلی الکترولیت بعدی ایجاد شده است [۱۵]. بازدارنده‌ی خوردگی بنزوتریازول به مقدار ۱۰ میلی گرم در ۱ میلی لیتر ابتدا در pH=۷ به آرامی در آب دیونیزه حل گردید و بازدارنده ما بین دو پلی آنیون با بار مثبت اعمال گردیده است. در نهایت به منظور جلوگیری از نفوذ عوامل خورنده به زیر لایه فلزی، لایه اکسید گرافنی بر روی پلی کاتیون‌ها همراه با بار منفی اعمال گردیده است.

نمونه‌ها در سه حالت و نام‌های متفاوت ایجاد گردیده‌اند که شامل

PEI-PAA-INHB: جفت پلی الکترولیت‌ها به همراه بازدارنده خوردگی، PEI-PAA-INHB-GO-PES؛ جفت پلی الکترولیت‌ها به همراه بازدارنده خوردگی، اکسید گرافن و در لایه آخر ده لایه جفت پلی الکترولیتی و PEI-PAA-INHB-PES-GO: اکسید گرافن در لایه آخر و بعد از ده لایه جفت پلی الکترولیتی قرار دارد.

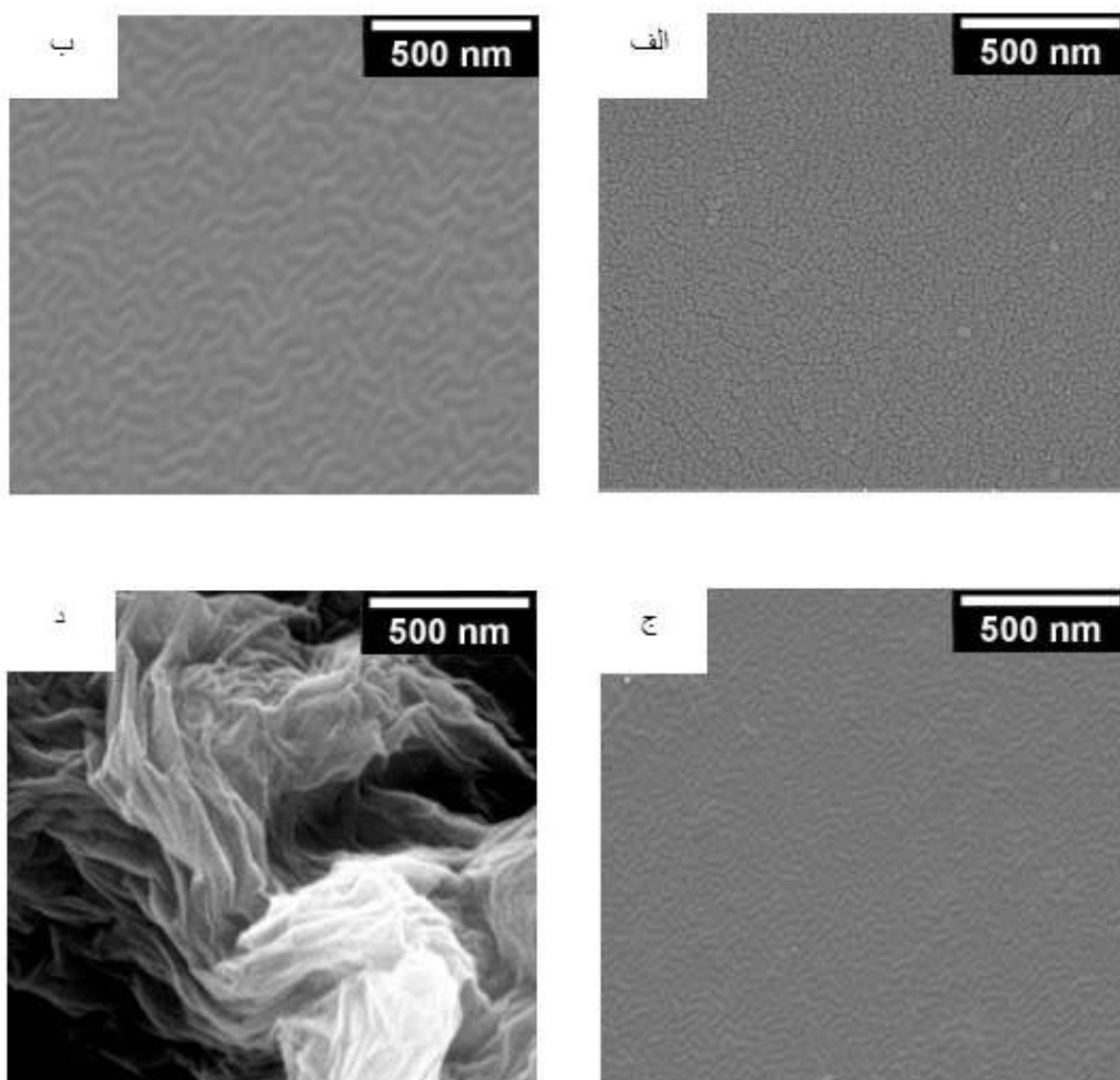
مشخصه‌یابی پوشش نانو ساختار چند لایه: به جهت بررسی مورفولوژی سطح، ترکیب شیمیایی لایه‌های مختلف، حضور و عدم حضور عناصر در لایه‌ها تصاویر میکروسکوب الکترونی روبشی و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) بهره گرفته‌ایم. تصاویر میکروسکوب الکترونی روبشی توسط دستگاه میکروسکوب الکترونی روبشی FEI ESEM (QUANTA 200، ساخت کشور آمریکا) انجام شده است. همچنین در این تحقیق به منظور تایید حضور گروه‌های عاملی اکسید گرافن امواج مادون قرمز (FTIR) توسط دستگاه Thermo Nicolet ساخت کشور آمریکا، مدل nexues 780 و طیف‌های رامان توسط دستگاه (Nicolet 960-ESP)

۳- نتایج و بحث

توسط میکروسکوب الکترونی روبشی به جهت بررسی مورفولوژی سطح لایه آخر نمونه‌های مختلف PEI-PAA-INHB، PEI-PAA-INHB-GO-PES، PEI-PAA-INHB-SOL-GEL و PAA-INHB-PES-GO (سل - ژل هیبریدی) در شکل ۱ تصاویر میکروسکوب الکترونی روبشی از سطح لایه آخر نمونه‌ها آورده شده است. شکل ۱ (الف): نمونه SOL-GEL دارای تک لایه سل - ژل هیبریدی است، شکل ۱ (ب) نمونه PEI-PAA-INHB دارای لایه سل - ژل هیبریدی به همراه جفت پلی الکترولیت‌های PEI-PAA و بازدارنده خوردگی، شکل ۱ (ج) نمونه PEI-PAA-INHB-GO-PES دارای تک لایه سل - ژل هیبریدی به همراه اجزای جفت پلی الکترولیتی PEI-PAA، بازدارنده خوردگی، لایه اکسید گرافن و در نهایت ۱۰ لایه جفت پلی الکترولیت در لایه آخر، شکل ۱ (د) نمونه PEI-PAA-INHB-PES-GO دارای تک لایه سل - ژل هیبریدی به همراه اجزای جفت پلی الکترولیتی PEI-PAA، بازدارنده خوردگی، ۱۰ لایه جفت پلی الکترولیتی و لایه اکسید گرافن در لایه آخر می‌باشد. در شکل ۱ (الف) تا (د) می‌توان تفاوت ساختار را مشاهده نمود، شکل ۱ (الف) مورفولوژی سطح نمونه SOL-GEL با نمونه‌های دارای جفت پلی الکترولیت در لایه آخر شکل ۱ (ب و ج) و شکل ۱ (د) نمونه دارای اکسید گرافن در لایه آخر متفاوت از یکدیگر بوده است.

1 - casting

2 - Polyelectrolytes



شکل ۱ - تصاویر میکروسکوب الکترونی روبشی مربوط به نمونه های (الف): SOL-GEL، (ب): PEI-PAA-INHB، (ج): PEI-PAA-INHB-GO-PES و (د): PEI-PAA-INHB-PES-GO

۱۰۶۲ و 1624 cm^{-1} ایجاد گردیده است مربوط به پیوندهای C-OH، C-O و دامنه های گرافیتی (GO) بوده [۱۲].
۲ - در اثر پوشش هیدرو ژلی^۱ PAA قله هایی در شماره موج های ۱۵۳۰، ۱۷۱۰ و 2936 cm^{-1} ایجاد گردیده که هر یک مربوط به گروه های عاملی C=C، C=O و C-H است [۵-۶]. در ادامه شکل ۲ (الف): طیف های ایجاد شده مربوط به نمونه PEI-PAA-INHB-GO عبارتند از: ۱ - قله های

به جهت اطمینان از تشکیل لایه اکسید گرافن بر روی و یا مابین جفت پلی الکترولیت های PEI-PAA آزمون های FTIR و Raman انجام شده است که در شکل ۲ (الف) نتایج آزمون FTIR و در شکل ۲ (ب) نتایج آزمون Raman آورده شده است.
در شکل ۲ (الف): طیف ایجاد شده مربوط به نمونه PEI-PAA-INHB-PES-GO عبارتند از: ۱ - قله هایی در

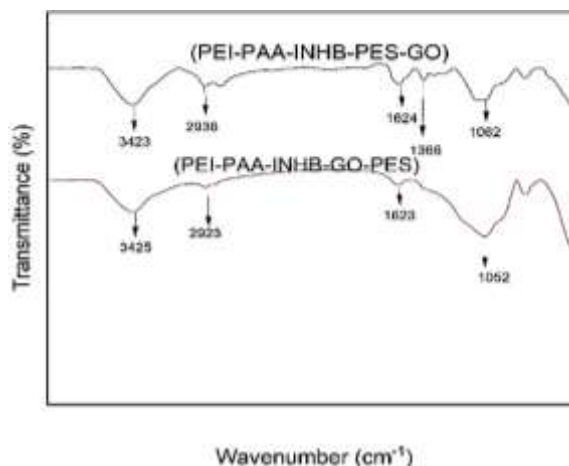
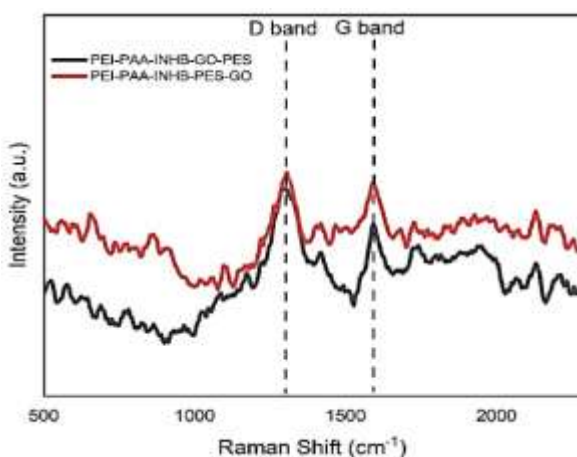
1 - hydrogel

PEI-PAA میزان مقدار رهایش توسط آزمون UV-vis اندازه گیری شده است و در شکل ۳ آورده شده است. هر دو پلی الکترولیت ضعیف بوده و همین امر سبب می گردد تا در صورت تغییرات pH به سمت قلیایی و یا بازی جاذبه الکترواستاتیک ما بین پلی الکترولیت ها از بین برود و باز شدن جفت پلی الکترولیت ها و در نتیجه رهایش بازدارنده خوردگی را سبب گردد [۲۰ و ۲۱]. می توان مشاهده نمود در شکل ۳ در pH=۷ کمترین مقدار میزان رهایش وجود دارد و در محیط pH=۱/۵ و pH=۱۱ مقدار بسیار بیشتر از pH=۷ می باشد. به جهت بررسی خوردگی طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی EIS انجام شده است. شکل ۴ مربوط به منحنی نایکوئیست نمونه های SOL-GEL، PEI-PAA-، INHB، PEI-PAA-INHB-PES-GO و PEI-PAA-INHB-PES-GO در شکل ۴ با گذشت زمان از (الف) تا (د) می توان شاهد افزایش قطر نیم دایره های نمونه های دارای اکسید گرافن بود. در گذر زمان افزایش قطر نیم دایره های نمودار نایکوئیست مربوط به نمونه های دارای اکسید گرافن بیشتر بوده و این به علت خاصیت مقاومت در برابر نفوذ عوامل خورنده اکسید گرافن می باشد [۲۲]

۱۶۲۳ و 1052 cm^{-1} مربوط به پیوندهای C=O و C—O بوده که نشان دهنده وجود اکسید گرافن در ساختار می باشد ۲ - قله ای ایجاد شده در 12925 cm^{-1} مربوط به پیوندهای COOH و C—OH موجود مابین اکسید گرافن و پلی الکترولیت PEI می باشد [۱۷].

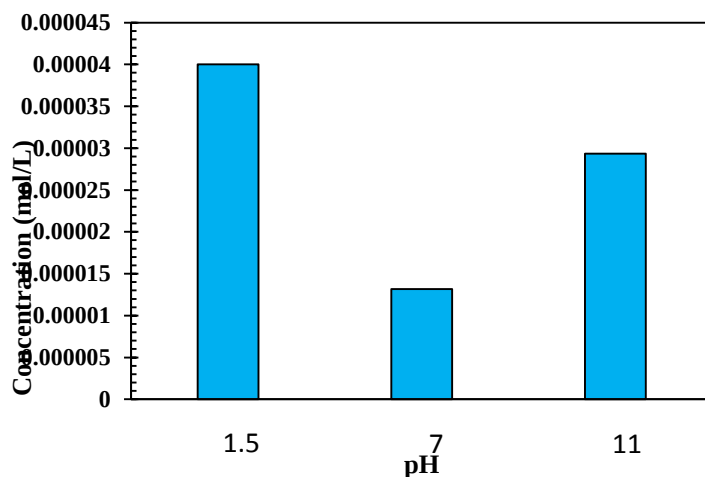
در شکل ۲ (ب) نمونه های مورد آزمایش شامل PEI-PAA-INHB-GO-PES، PEI-PAA-INHB-PES-GO بوده و در طی آزمون طیف سنجی رامان برای دو نمونه قله ای در حدود 1300 cm^{-1} پدیدار گشته است که نشان دهنده پیوند های نوع D^۱ و همچنین قله هایی در حدود ۱۶۰۰ cm^{-1} ایجاد گردیده که نمایان گر پیوند های نوع G می باشد [۱۸]. این دو نوع پیوند دو نوع پیوند بسیار معروف در طیف های رامان می باشد که نشان دهنده لایه نشانی موفق اکسید گرافن می باشد. با بررسی های طیف های ایجاد شده از هر دو نمونه (شکل ۲ ب) می توان مشاهده نمود دو نوع پیوند فوق در هر دو نمونه وجود داشته و در نتیجه اکسید گرافن به خوبی اعمال گردیده است [۱۹].

به جهت بررسی رهایش هوشمند بازدارنده خوردگی بنزو تری آزول از ما بین پلی الکترولیت حساس به pH شامل

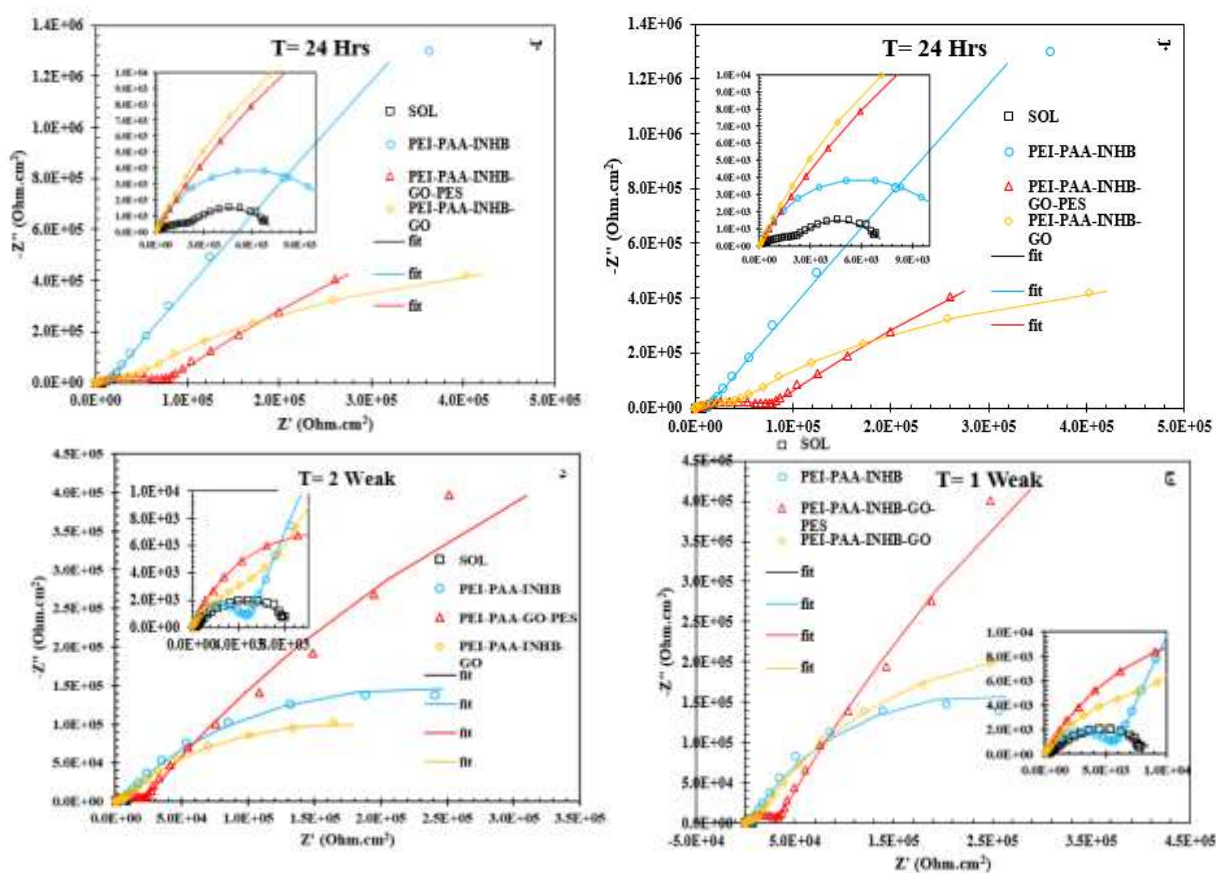


شکل ۲- الف: طیف های FTIR و ب: طیف های RAMAN نمونه های PEI-PAA-INHB-GO-PES و PEI-PAA-INHB-PES-GO

- 1 - D band
- 2 - Gband



شکل ۳- مقدار رهائش بازدارنده خوردگی بنزو تری آزل در سه محیط متفاوت قلیایی، بازی و خشی از ما بین پلی الکترولیت های PEI-PAA



شکل ۴- نمودارهای نایکوئیست نمونه های مربوط به جفت پلی الکترولیت های PEI-PAA

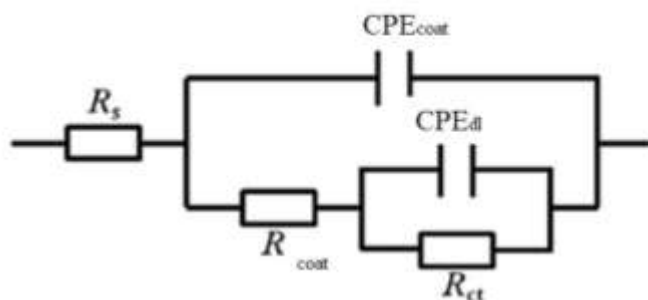
خوردگی و اکسید گرافن با جلوگیری از نفوذ عوامل خوردنده، مقاومت به خوردگی را در این نمونه ها تامین می کنند [۲۳-۲۵].

در اثر کاهش جذب الکترو استاتیک ما بین جفت پلی الکترولیت های سطح تحرک مولکولی راحت تر رخ می دهد و در نتیجه خود ترمیمی اتفاق می افتد. به همین علت مقاومت این نمونه ها در بعد از دو هفته بیشتر از سایر نمونه ها می باشد زیرا خود ترمیمی سبب گردیده تا از توسعه پیشرفت خوردگی جلوگیری به عمل آید و مقاومت در برابر خوردگی افزایش یابد [۲۶].

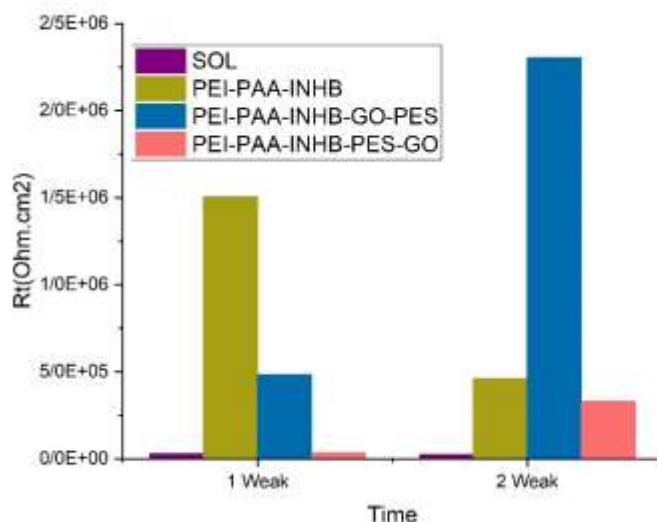
پس از نمونه های فوق نمونه هایی که دارای لایه اکسید گرافن در آخرین لایه خود هستند دارای مقاومت بهتری نسبت به نمونه های فاقد لایه اکسید گرافن می باشند. نمونه های دارای لایه اکسید گرافنی در آخرین لایه خود به علت اینکه ده لایه جفت پلی الکترولیتی نداشته اند مقاومت آنها کمی کمتر از (نمونه های دارای لایه اکسید گرافن ما بین جفت پلی الکترولیت) شده است.

با توجه به نوع پوشش مدار معادلی با دو ثابت زمانه در نظر گرفته شده است که در شکل ۵ آورده شده است که در آن در این مدار R_s به معنی مقاومت محلول، R_{Coat} مقاومت فیلم پوشش و CPE_{Coat} عنصر فاز ثابت مربوط به پوشش است. همچنین R_{ct} مقاومت انتقال شارژ^۱ و CPE_{dl} عنصر فاز ثابت است.

با توجه به اینکه مقاومت در برابر خوردگی را می توان معادل مجموع مقاومت پوشش و مقاومت انتقال بار در نظر گرفت مقاومت کل (R_t) نام دارد، تغییرات این پارامتر به منظور بررسی راحت تر به صورت نمودارهای ستونی برای گذشت زمان ۱ هفته و ۲ هفته در شکل ۶ نشان داده شده است. در ابتدا بیشترین مقاومت کل در بعد از گذشت دو هفته مربوط به نمونه PEI-PAA-INHB-GO-PES بوده است. در PEI-PAA-INHB-GO-PES نمونه فوق اکسید گرافن و بنزوتریازول به عنوان بازدارنده خوردگی مابین جفت پلی الکترولیت های حساس به pH محصور شده اند که در این نمونه ها بازدارنده خوردگی با جلوگیری از توسعه فرآیند



شکل ۵- مدار معادل سیستم مدار های دارای دو ثابت زمانه



شکل ۶. تغییرات مقاومت کل نمونه های جفت پلی الکترولیت های PEI-PAA

نتیجه گیری

در طی آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نمونه هایی که اکسید گرافنی در مابین جفت پلی الکترولیتی قرار گرفته اند از مقاومت کل بالاتری برخوردار هستند و این امر به این دلیل می باشد که بعد از لایه اکسید گرافن ده لایه جفت پلی الکترولیت قرار گرفته است. ده لایه جفت پلی الکترولیت حساس به pH بر روی سطح موجب چسبندگی بهتر پوشش شده و همچنین وجود پلی الکترولیت ها در آخرین لایه سبب می گردد در صورت تغییرات pH تحرک مولکولی رخ دهد. در صورت بروز فرآیند خوردگی محل آسیب دیده توسط تحرک مولکولی پلی الکترولیت ها ترمیم می شود. تحرک مولکولی ناشی از کاهش جذب الکترو استاتیک متاثر از تغییرات pH می باشد

اکسید گرافن به دو منظور متفاوت در پوشش نانو ساختار چند لایه در موقعیت مکان های متفاوت استفاده شده اند:

- در آخرین لایه پوشش نانو ساختار: در این حالت (سل - ژل / جفت پلی الکترولیت / بازدارنده خوردگی / (جفت پلی الکترولیت) ۱۰ / اکسید گرافن) اکسید گرافن مانند یک سد بسیار قوی در مقابل نفوذ عوامل خورنده عمل کرده است که در طی زمان ۲ هفته در در نمونه های مربوط به نمونه های جفت پلی الکترولیت های PEI-PAA دارای مقاومت بالایی بعد از نمونه های تولید (در حالت سل - ژل / جفت پلی الکترولیت / بازدارنده خوردگی / جفت پلی الکترولیت / اکسید گرافن / (جفت پلی الکترولیت) ۱۰) می باشند. - ما قبل ده لایه جفت پلی الکترولیت: در این حالت (در حالت سل - ژل / جفت پلی الکترولیت / بازدارنده خوردگی / جفت پلی الکترولیت / اکسید گرافن / (جفت پلی الکترولیت) ۱۰) بروی لایه اکسید گرافن ۱۰ لایه جفت پلی الکترولیتی قرار گرفته است که سبب گردیده چسبندگی اکسید گرافن بیشتر بشود و همچنین حضور جفت پلی الکترولیت ها در آخرین لایه موجب خود ترمیمی می گردند.

- می توان گفت تولید نمونه ها در حالت (در حالت سل - ژل/ جفت پلی الکترولیت / بازدارنده خوردگی/ جفت پلی الکترولیت / اکسید گرافن/ (جفت پلی الکترولیت) ۱۰) بهترین نتایج را داده اند.

با مقایسه نمونه ساده SOL-GEL که فقط دارای یک پوشش ساده سل - ژلی می باشد با سایر نمونه های دارای پلی الکترولیت های حساس به pH، بازدارنده خوردگی و لایه اکسید گرافن می توان حضور بسزای این اجزا را مشاهده نمود. با اطمینان می توان گفت که اعمال پوشش نانو ساختار متشکل از پلی الکترولیت/بازدارنده خوردگی و اکسید گرافن بر روی لایه سل - ژل هیبریدی بسیار موثر در جلوگیری و مقاومت در برابر خوردگی بوده است.

مراجع

- [1] A.Yabuki and I.W.Fathona, Recent Trends in Nanofiber-Based Anticorrosion Coatings, hand book of nano fiber. springer.cham, 2018,Pp. 1-32.
- [2] M.F.Montemor, Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances, Surface & Coatings Technology, 2014, vol. 258, pp1-37.
- [3] M.L. Zheludkevich, J. Tedim, M.G.S. Ferreira, "Smart" coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers, Electrochimica Acta, 2012, Vol. 82, Pp.314-323.
- [4] M.L.Zheludkevich, J.Tedim, M.G.S.Ferreira, Smart coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers, Electrochimica Acta, 2012, 82, Pp. 314-323.
- [5] D. Shu, Y. Chao, M. Zhi, and M. Qiu, "Self-healing epoxy based on cationic chain polymerization," Polymer (Guildf.), 2009, Vol. 50, No. 13, Pp. 2967-2975.
- [6] J. M. Chem, "smart anticorrosion coatings," J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain., 2014, vol. 3, pp. 469-480.
- [7] K. A. Zahidah, S. Kakooei, M. C. Ismail, and P. B. Raja, "Haloysite nanotubes as nanocontainer for smart coating application : A review," Prog. Org. Coatings, 2017, Vol. 111, Pp. 175-185.
- [8] C. Dong, M. Zhang, T. Xiang, L. Yang, W. Chan, and C. Li, "Novel self-healing anticorrosion coating based on L-valine and MBT-loaded haloysite nanotubes," J. Mater. Sci., 2018, Vol. 53, No. 10, Pp. 7793-7808.
- [9] N. Pirhady Tavandashti, S. Sanjabi, T. Shahrabi, Corrosion protection evaluation of silica/epoxy hybrid nanocomposite coatings to AA2024, Progress in Organic Coatings, 2009, Vol 65, Issue 2, Pp. 182-186.
- [10] D. G. Shchukin, S. V Lamaka, K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira, and H. Mo, Active Anticorrosion Coatings with Haloysite Nanocontainers, 2008, Pp. 958-964.
- [11] E. Abdullayev and Y. Lvov, Clay nanotubes for corrosion inhibitor encapsulation : release control with end stoppers, 2010, Pp. 6681-6687.
- [12] E. Abdullayev, K. Sakakibara, K. Okamoto, W. Wei, K. Ariga, and Y. Lvov, Natural Tubule Clay Template Synthesis of Silver Nanorods for Antibacterial Composite Coating, 2011, Pp. 4040-4046.
- [13] E. Abdullayev et al., Self-Healing Coatings Based on Haloysite Clay Polymer Composites for Protection of Copper Alloys, 2013.
- [14] E. Shchukina, D. Shchukin, and D. Grigoriev, Haloysites and mesoporous silica as inhibitor nanocontainers for feedback active powder coatings, Prog. Org. Coatings, 2015. Pp. 6-11.
- [15] M. Sun, A. Yerokhin, M. Y. Bychkova, D. V. Shtansky, E. A. Levashov, and A. Matthews, Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded haloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy, Corros. Sci., 2016, Vol. 111, Pp. 753-769.
- [16] A. Molaei, A. Amadeh, M. Yari, and M. R. Afshar, Structure , apatite inducing ability , and corrosion behavior of chitosan / haloysite nanotube coatings prepared by electrophoretic

- deposition on titanium substrate, Mater. Sci. Eng. C, 2016, Vol. 59, Pp. 740–747.
- [17] S. Hendessi, E. B. Sevinis, S. Unal, F. C. Cebeci, Y. Z. Menciloglu, and H. Unal, Progress in Organic Coatings Antibacterial sustained-release coatings from halloysite nanotubes / waterborne polyurethanes, Prog. Org. Coatings, 2016, Vol. 101, Pp. 253–261.
- [18] T. Q. Doan, L. S. Leslie, S. Yup, R. Bhargava, S. R. White, and N. R. Sottos, Characterization of core-shell microstructure and self-healing performance of electrospun fiber coatings, Polymer (Guildf), 2016, Vol. 107, Pp. 263–272.
- [19] A. Yabuki, A. Kawashima, and I. W. Fathona, Self-healing polymer coatings with cellulose nanofibers served as pathways for the release of a corrosion inhibitor,” Corros. Sci., 2014, Vol. 85, Pp. 141–146.
- [20] M.W.Lee, S. An, C. Lee, M.Liou, A. L.Yarin, S. S.Yoon, Hybrid Self-Healing Matrix Using Core Shell Nanofibers and Capsuleless Microdroplets, ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, Vol.6.No.13, Pp. 10461-10468.
- [21] N. Pirhady Tavandashti, M. Ghorbani, A. Shojaei, Y. Gonzalez-Garcia, H. Terryn, and J. M. C. Mol, PH responsive Ce(III) loaded polyaniline nanofibers for self-healing corrosion protection of AA2024-T3, Prog. Org. Coatings, 2016, Vol. 99, Pp. 197–209.
- [22] A. Yabuki, T. Shiraiwa, and I. Wahyudhin, pH-controlled self-healing polymer coatings with cellulose nanofibers providing an effective release of corrosion inhibitor, 2016, Vol. 103, Pp. 117–123.
- [23] N. Song and Y. W. Yang, Molecular and supramolecular switches on mesoporous silica nanoparticles, Chem. Soc. Rev., 2015, Vol. 44, Pp. 3474-3504.
- [24] H. Shi, L. Wu, J. Wang, F. Liu, and E. H. Han, Sub-micrometer mesoporous silica containers for active protective coatings on AA 2024-T3, Corros. Sci, 2017, Vol. 127, No. August, Pp. 230 239.
- [25] R. Noiville, O. Jaubert, M. Gressier, J. Bonino, and P. Taberna, Materials Science & Engineering B Ce (III) corrosion inhibitor release from silica and boehmite nanocontainers, Mater. Sci. Eng. B, 2018, Vol. 229.No. January, Pp. 144 154.
- [26] Z. Xiang, L. Zhang, Y. Li, T. Yuan, W. Zhang, and J. Sun, Reduced Graphene Oxide-Reinforced Polymeric Films with Excellent Mechanical Robustness and Rapid and Highly Efficient Healing Properties, ACS Nano, Vol, 11.No7, Pp. 7134-7141.