

پوشش هوشمند نانو ساختار چندلایه حاوی اکسید گرافن و پلی الکترولیت‌های حساس به pH برای محافظت از خوردگی آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴

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

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

* نویسنده مسئول: amirabbasamini@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۰۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۱۶

چکیده

در پوشش‌های خود ترمیم شونده بازدارنده‌های خوردگی باید به نحو مناسبی وارد پوشش شوند تا در صورت بروز فرآیند خوردگی، رهایش هوشمند بازدارنده‌ی خوردگی رخ دهد. در این پژوهش برای اولین بار پوشش‌های خود ترمیم کننده نانو ساختار چند لایه شامل لایه‌های سل-ژل/ جفت پلی الکترولیت PDADMAC-PAA (بازدارنده خوردگی بتزو تری آزل / اکسید گرافن به منظور حفاظت از سطح آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ استفاده شده است. در صورت بروز فرآیند خوردگی تغییرات pH به صورت موضعی اتفاق می‌افتد و سبب رهایش هوشمند بازدارنده خوردگی از بین لایه‌های پلی الکترولیت و در نتیجه موجب ایجاد حفاظت سطح زیر لایه می‌گردد. همچنین حضور لایه اکسید گرافن از نفوذ آب و عوامل خورنده به سطح زیر لایه جلوگیری می‌کند. جهت بررسی مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و نحوه توزیع عناصر سازنده سطح آزمون‌های SEM^۳ و EDS^۴ مورد استفاده قرار گرفت. رهایش بازدارنده خوردگی در اثر تغییرات در pH محیطی توسط آزمون طیف‌سنجی UV-vis مطالعه شد. به جهت اطمینان از ایجاد لایه اکسید گرافن آزمون FTIR^۵ و RAMAN انجام شد. رفتار مقاومت به خوردگی نمونه‌ها توسط آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)^۵ مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمون EIS برای نمونه‌های بهینه (نمونه‌های دارای لایه اکسید گرافن) پس از گذشت زمان ۲ هفته نشان داد که امپدانس در فرکانس پایین در حدود ۱۰ برابر بیشتر از نمونه کنترل (نمونه دارای تک لایه سل-ژل هیبریدی) برابر با مقدار $10^{5/42} \text{ohm.cm}^2$ بوده است.

کلیدواژه: پوشش خود ترمیم شونده، رهایش هوشمند، بازدارنده خوردگی، خوردگی، پلی الکترولیت، اکسید گرافن

- 1 - Poly (diallyldimethylammonium chloride)- Poly (acrylic acid)
- 2 - scanning electron microscope
- 3 - Energy-dispersive X-ray spectroscopy
- 4 - Fourier Transform Infrared Spectroscopy
- 5 - Electrochemical Impedance Spectroscopy

Smart Nanostructured Coatings Containing Graphene Oxide and pH-Responsive Polyelectrolytes for Corrosion Protection of 2024 Aluminum Alloy

A. Amini¹, N. Pirhady Tavandashti^{2*}

¹Master of corrosion engineering, ^{2*}Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

* Corresponding Author: amirabbasamini@yahoo.com

Submission: 2022, 12, 25 Acceptance: 2023, 05, 06

Abstract

A smart nanostructured multilayered coating based on sol-gel/ polyelectrolytes/inhibitor/graphene oxide is developed via layer-by-layer (LbL) technique to provide effective corrosion protection for Al2024 substrates. The multilayered coating is consisting of a strong polycation (i.e., poly diallyldimethylammonium chloride (PDADMAC)), a weak polyanion (i.e., poly acrylic acid (PAA)), a corrosion inhibitor (i.e., Benzotriazole), and graphene oxide (GO). The local pH change in case of corrosion cause the loss of electrostatic attraction between polyelectrolytes, leading to increased permeability of the polyelectrolyte layer. Consequently, the corrosion inhibitor is released to prevent the corrosion process, providing a self-healing effect. Besides, the graphene oxide acts as a barrier layer, preventing the permeation of water and corrosive agents. The morphology, structure and chemical compositions are characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray Analysis (EDS). To ensure the deposition of graphene oxide layer, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy are performed. UV-visible spectrophotometry (UV-vis) is used to study the pH responsive release of corrosion inhibitor. To study the corrosion resistance and self-healing properties, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is performed in 3 % NaCl. The samples with polyelectrolyte layer show improved corrosion protection compared to the sol-gel sample (control). However, the samples with graphene oxide show the highest resistance, which is ~10X higher than the control sample after 2 weeks and its value is equal to $10^{5.42} \text{ ohm.cm}^2$.

Keywords: Self-healing coating, Smart release, Corrosion inhibitor, Corrosion, polyelectrolyte, Graphene oxide.

۱- مقدمه

مخارج هنگفت اقتصادی و تاثیرات زیست محیطی خوردگی فلزات سبب مطالعات علمی در مقیاس وسیع در این زمینه شده است [۱]. حفاظت از خوردگی یک عامل بسیار حیاتی برای بسیاری از محصولات صنعتی که در ساخت آن‌ها فلز به کار برده شده است، می باشد و برای جبران خسارت‌های خوردگی سالانه میلیارد ها دلار توسط کشورها هزینه می گردد [۲]. برای حفاظت از خوردگی در مقابل عوامل خورنده پوشش‌های زیادی ارائه گردیده است. یکی از مشکلات پوشش‌های سستی رایج این است که این پوشش‌ها بعد از ایجاد آسیب جدی در پیکره پوشش دیگر خاصیت خودترمیم کنندگی و مقاومت به خوردگی مناسب را ندارند. پوشش مطلوب، باید بتواند علاوه بر چسبندگی مناسب و خواص مکانیکی خوب ممانعت کنندگی و محافظت فعال در برابر خوردگی را تامین کند [۳]. در نتیجه در ادامه پیشرفت پوشش‌های محافظت کننده در برابر عوامل خورنده، استفاده از پوشش‌های فعال ارائه گردیده است که بتواند با وجود آسیب در پیکره پوشش، خاصیت محافظت از خوردگی خود را هم چنان حفظ کند. مرسوم‌ترین پوشش‌های فعال پوشش‌های کروماته بوده‌اند. پوشش‌های کروماته در بسیاری از کشورها به دلیل سمی بودن بیش از حد کنار گذاشته شده‌اند. لذا در سال‌های اخیر به منظور ایجاد پوشش‌های فعال، وارد کردن بازدارنده‌های خوردگی به روش‌های مختلف در سیستم پوشش توصیه شده است. لازم به ذکر است که در صورت وارد کردن مستقیم بازدارنده در پوشش، معمولاً مشکلاتی شامل: ایجاد تاول در پوشش، از بین بردن چسبندگی میان پوشش و زمینه فلزی، پوسته پوسته شدن پوشش، عدم کنترل بر میزان رهایش بازدارنده و غیره می‌تواند ایجاد شود. به همین دلیل در پژوهش‌های مختلف از حامل‌های متنوعی برای نگهداری و رهایش هدفمند بازدارنده خوردگی در پوشش‌های هوشمند و خودترمیم کننده استفاده شده است؛ از جمله می‌توان به نانوذرات سیلیکا متخلخل [۴]، نانوذرات اکسیدی [۵]-[۷] نانولوله‌های هالوزیت [۸]، کپسول‌های با پوسته پلی الکترولیت [۹]، هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای [۱۰]، نانو کپسول‌های از جنس پلی آنیلین [۱۱]-[۱۳] و غیره اشاره کرد. حامل‌های

بازدارنده خوردگی باید دارای ویژگی‌هایی شامل: حفظ و محصور کردن بازدارنده خوردگی، ظرفیت متناسب و بالا جهت نگهداری بازدارنده خوردگی، نداشتن نشتی و امکان رهایش بازدارنده در صورت نیاز باشند [۱۴].

یکی از انواع مهم حامل‌های بازدارنده خوردگی که در سال‌های اخیر استفاده شده است، کپسول‌هایی از جنس لایه‌های پلی الکترولیت حساس به pH بوده است، که امکان رهایش هوشمند بازدارنده خوردگی در صورت شروع فرایند خوردگی و امکان ایجاد قابلیت خودترمیم کنندگی در پوشش را فراهم کرده‌اند [۲]، [۱۵]. یکی از ساده‌ترین و پرکاربردترین روش‌های تهیه کپسول‌های پلی الکترولیتی حساس به pH اعمال متناوب لایه‌های دارای بار مخالف به روش لایه-به-لایه است [۱]. در واقع پلی الکترولیت‌ها، پلیمرهایی هستند که در صورت قرار گرفتن در محلول می‌توانند به صورت یون در آمده و بار مثبت یا منفی پیدا کنند. این ویژگی سبب می‌شود که بتوان لایه‌های متناوب از پلی الکترولیت‌ها را با روش لایه-به-لایه، به واسطه جاذبه الکتروستاتیک بین لایه‌های مثبت و منفی، بر روی سطوح مختلف لایه نشانی کرد. از حامل‌های پلی الکترولیتی در پژوهش‌های مختلف به شیوه‌های مختلفی استفاده شده است. مثلاً در برخی پژوهش‌ها لایه‌های پلی الکترولیت در اطراف نانوذراتی چون سیلیکا قرار گرفته و نانو کپسول‌هایی را جهت حمل بازدارنده خوردگی تشکیل داده‌اند [۱۶]. این نانو کپسول‌های حامل بازدارنده خوردگی در پوشش‌های مناسب وارد شده و در صورت بروز فرایند خوردگی می‌توانند بازدارنده خوردگی را آزاد نموده و مکانیزم حفاظت هوشمند و فعال از سطح را تامین نمایند. در برخی پژوهش‌ها هم لایه‌هایی از پلی الکترولیت بر روی زیرلایه سل-زل و یا سطح فلز اعمال شده است [۱۷]. بازدارنده خوردگی در این روش نیز در بین لایه‌های پلی الکترولیت محصور می‌شود و امکان رهایش آن در پاسخ به تغییرات pH موضعی بر اثر وقوع فرایند خوردگی وجود دارد. مزیت این روش نسبت به استفاده از نانو کپسول‌ها این است که دسترسی به بازدارنده خوردگی در مقیاسی وسیع‌تر و در کل سطح وجود دارد. به طور کلی مکانیزم خودترمیم کنندگی با استفاده از پلی الکترولیت‌ها به این صورت است که:

کنندگی این پوشش نانو ساختار توسط آزمون امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است.

۲- روش آزمایش

۲-۱- مواد

(۳- گلیسیدیلوکسی پروپیل) تری متوکسی سیلان با وزن مولکولی ۲۶۳/۳۴ (با فرمول شیمیایی $(\text{GPTMS}) \text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) و با خلوص بیش از ۹۸ درصد، تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) با فرمول شیمیایی $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ با وزن مولکولی ۲۰۸/۳۳ و با خلوص ۹۹ درصد، حلال ۲-پروپانول (2-Propanol) با فرمول شیمیایی $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ و با خلوص ۹۹/۹ درصد از شرکت مرک (merk) تهیه شدند.

پلی کاتیون قوی پلی دی آلایل متیل آمونیوم کلرید پلی دی آلایل دی متیل آمونیوم کلرید با فرمول شیمیایی $(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ClN})_n$ (PDADMAC MW~350-250KDa) با خلوص ۲۰ درصد وزنی محلول در آب، پلی آنیون ضعیف (پلی آکریلیک اسید) با فرمول شیمیایی $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{Na})_n$ (PAA, MW~ 450 KDa) و بنزو تری آزول 1H-Benzotriazole با خلوص بیش از ۹۹ درصد با فرمول شیمیایی $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ دارای وزن مولکولی ۱۱۹/۱۲ از شرکت مرک (merk) تهیه شدند. اکسید گرافن به غلظت ۱۰ mg/ml معلق در آب دیونیزه از شرکت تمداکالا تهیه گردید. استون با خلوص بیش از ۹۹/۹، متانول و اتانول با خلوص ۹۹/۵ نیز از شرکت مرک تهیه شدند.

۲-۲- آماده سازی سطح

در این پژوهش از ورق آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ با ضخامت ۵ میلی متر استفاده شده است. ترکیب شیمیایی ورق مورد استفاده در جدول ۱ آمده است. ترکیب شیمیایی توسط آزمون کوآتومتری و توسط دستگاه کوآتومتر پرتابل Spectrotest ساخت کشور آلمان بررسی شده است. جهت آماده سازی نمونه ها برای پوشش دهی، سمباده زنی با کاغذ سمباده ۴۰۰ تا ۱۵۰۰ انجام شد و نمونه ها در محلول استون تحت امواج التراسونیک چربی گیری شده و سپس با آب دیونیزه شستشو داده شدند. نمونه های آماده سازی شده تا قبل از پوشش دهی داخل ۲-پروپانول نگهداری شدند.

بر اثر شروع فرایند خوردگی، pH به صورت موضعی بر روی سطح فلز تغییر می کند، در نتیجه جاذبه الکترواستاتیک ما بین جفت های پلی الکترولیت کاهش می یابد و این باعث افزایش تحرک مولکولی ما بین جفت های پلی الکترولیت و افزایش امکان رهایش بازدارنده خوردگی می شود. بازدارنده رهایش یافته می تواند در منطقه آسیب دیده از سطح وارد عمل شده و از ادامه فرایند خوردگی ممانعت به عمل آورد [۹]، [۱۸] و [۱۹]. به طور کلی می توان گفت که پلی الکترولیت های حساس به pH قابلیت: ۱- حمل بازدارنده های خوردگی، ۲- رهایش قابل کنترل هوشمند بازدارنده خوردگی، ۳- محافظت و مقاومت در برابر خوردگی، ۴- خودترمیم کنندگی و ۵- افزایش میزان سوار شدن بازدارنده خوردگی را سبب می شوند [۲۰].

در این پژوهش، برای حفاظت از سطح آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴، در ابتدا یک لایه سل-ژل هیبریدی بر روی آن پوشش داده شده است. سپس، لایه هایی متناوب از جفت پلی الکترولیت های PDADMAC و PAA به همراه بازدارنده خوردگی بنزو تری آزول روی لایه سل-ژل لایه نشانی شدند. هدف از استفاده از لایه های پلی الکترولیت تامین قابلیت خودترمیم کنندگی و ایجاد امکان رهایش هوشمند بازدارنده خوردگی در پاسخ به تغییرات pH می باشد. همچنین، با توجه به اینکه لایه های پلی الکترولیت حامل بازدارنده روی کل سطح پوشش دهی شده اند، انتظار می رود که در صورت نیاز دسترسی به بازدارنده خوردگی در تمامی نقاط سطح به خوبی وجود داشته باشد. علاوه بر این، لایه ای از اکسید گرافن نیز به صورت بار مخالف ما بین جفت پلی الکترولیت ها اعمال شده است. لایه اکسید گرافن لایه بسیار محافظ و دارای خاصیت سدی در مقابل عوامل خورنده و گازهای مختلف می باشد، که در سال های اخیر کاربردهای فراوانی را پیدا کرده است [۱۱] - [۲۱]، [۲۳]. هدف از استفاده از لایه اکسید گرافن این است که از نفوذ آب و عوامل خورنده به سطح زیر لایه جلوگیری کند. انتظار می رود که این سیستم پوشش نانو ساختار چند لایه شامل لایه های سل-ژل/جفت پلی الکترولیت PDADMAC-PAA/بازدارنده خوردگی بنزو تری آزول / اکسید گرافن بتواند به خوبی از سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ حفاظت نماید. خاصیت مقاومت به خوردگی و خودترمیم

جدول ۱ - ترکیب شیمیایی ورق آلومینوم ۲۰۲۴ مورد استفاده در این پژوهش

Ele	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti
wt%	Base	0/0671	0/146	4.7	0/739	1/23	0/0066	0/0115	0/0799	0/0382
Ele	Be	Bi	Co	Li	Pb	Sb	Sn	V	Zr	Ag
wt%	0/00007	0/00020	0/00043	0/00043	0/0387	0/0192	0/0036	0/0069	0/0173	<0/200

۲-۳- زیر لایه سل - ژل

TEOS به مقدار ۶ میلی لیتر، GTPMS به مقدار ۳ میلی لیتر، آب اسیدی ($\text{pH}=1/5$) به مقدار ۴ میلی لیتر و محلول 2-propanol به مقدار ۸ میلی لیتر با هم مخلوط و به مدت زمان دو ساعت هم زده شدند. محلول آماده سازی و همگن شده پس از یک ساعت استراحت آماده اعمال بود. به همین منظور نمونه های آلومینیومی آماده سازی شده با سرعت نسبتاً ثابت وارد محلول گردیده و به مدت زمان ۹۰ ثانیه به صورت غوطه ور نگه داشته شدند. سپس با همان سرعت قبلی از محلول خارج گردیدند. به منظور پخت نمونه های پوشش داده شده، نمونه ها به مدت زمان ۱ ساعت و دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد در آون قرار گرفتند. سپس نمونه های پخت داده شده در دمای محیط قرار گرفتند تا به آرامی سرد گردند.

۲-۴ - ایجاد پوشش توسط روش لایه نشانی لایه به لایه

بر روی زیر لایه سل ژل هیبریدی پایه سیلیکا، اجزای پلی الکترولیتی دارای بار مخالف به روش غوطه وری به تناوب اعمال شدند. از آنجایی که نقطه ایزوالکتریک^۱ لایه سیلیکا در pH حدود ۲ می باشد، پس انتظار می رود که در pH های بالاتر از این مقدار دارای بار سطحی منفی باشد. لذا در ابتدا لایه پلی کاتیون اعمال شد. پس از آن لایه پلی آنیون روی سطح لایه نشانی شد. محلول حاوی پلی کاتیون PDADMAC دارای pH برابر

۵/۵ و محلول حاوی پلی آنیون PAA دارای pH برابر ۶/۵ بود. بعد از هر مرحله ی اعمال پلی الکترولیت نمونه توسط آب دیونیزه به مدت زمان ۵ دقیقه شستشو داده شد. بعد از لایه نشانی اولین دولایه پلی الکترولیت، بازدارنده ی خوردگی بنزوتریازول اعمال گردید. بنزوتریازول به مقدار ۱۰ میلی گرم در ۱ میلی لیتر ابتدا در pH طبیعی محیط به آرامی در آب دیو نیزه حل گردید و سپس محلول به pH مطلوب برابر ۳ رسانیده شد. بنزوتریازول به دلیل داشتن بار مثبت در pH اسیدی، ما بین دو لایه پلی آنیون اعمال گردید. پس از آن به تناوب لایه های پلی کاتیون و پلی آنیون به دلیل وجود جاذبه الکتروستاتیک روی سطح اعمال شدند؛ تا جایی که تعداد کل دولایه ها به ۱۰ رسید. در برخی نمونه ها به منظور جلوگیری از نفوذ عوامل خورنده به زیر لایه فلزی، لایه اکسید گرافن نیز علاوه بر لایه های پلی الکترولیت بر روی سطح اعمال شد. لازم به ذکر است که لایه اکسید گرافن به دلیل دارا بودن بار منفی در بین لایه های پلی کاتیون اعمال گردید. محلول حاوی اکسید گرافن در pH برابر ۳/۵ تهیه شد. به منظور بررسی اثر محل لایه اکسید گرافن، دو حالت مختلف در نظر گرفته شد: لایه GO بعد از ۱۰ لایه پلی الکترولیت و یا لایه GO قبل از ۱۰ لایه پلی الکترولیت. نحوه نام گذاری نمونه ها و توضیحات مربوط به سیستم های پوشش مورد مطالعه در این پژوهش در جدول ۲ نشان داده شده است.

1 - isoelectric point (IEP)

جدول ۲ - نام‌گذاری و نحوه ایجاد پوشش‌های مختلف

نام نمونه	توضیحات
SOL-GEL (control)	sol-gel
SOL/PES/INHB/PES ₁₀	sol-gel/PDADMAC-PAA/Inhibitor (BTA)/(PAA-PDADMAC) ₁₀
SOL/PES/INHB/GO/PES ₁₀	sol-gel/PDADMAC-PAA/Inhibitor (BTA)/PAA-PDADMAC/graphene oxide layer/(PDADMAC-PAA) ₁₀
SOL/PES/INHB/PES ₁₀ /GO	sol-gel/PDADMAC-PAA/Inhibitor (BTA)/PAA-PDADMAC/(PDADMAC-PAA) ₁₀ /graphene oxide layer

۲ - ۵ - مشخصه‌یابی پوشش‌ها

در این پژوهش از میکروسکوب (FEI ESEM QUANTA 200) ساخت کشور آمریکا استفاده شده است. توسط دستگاه آشکار ساز EDAX EDS Silicon Drift 2017 ساخت کشور آمریکا آنالیز عنصری انجام شد. لازم به ذکر است که جهت ایجاد سطح رسانا ابتدا نمونه‌ها توسط طلا پوشش داده شدند.

به منظور بررسی ساختار شیمیایی سطح و گروه‌های عاملی موجود در پوشش از آزمون FTIR (دستگاه Thermo Nicolet ساخت کشور آمریکا، مدل nexues 780) استفاده شد. در ابتدا پوشش‌ها بر روی لام ایجاد گردید و سپس توسط قاشقک پوشش از روی سطح لام جدا گردید و به صورت پودر در آورده شد. پودر جامد به دست آمده با پودر پتاسیم برماید KBr به نسبت ۳ به یک مخلوط گردید. سپس توسط دستگاه قرص ساز فشرده شده و به صورت یک قرص نازک شفاف در آمد.

آزمون رامان جهت بررسی اعمال موفقیت‌آمیز لایه اکسید گرافن، توسط دستگاه (- Nicolet 960-ESP FT-RAMAN spectrometer، ساخت کشور آمریکا) انجام

شد. نمونه‌های پوشش داده شده در آزمون رامان به صورت کامل در نمونه‌گیر قرار داده شدند.

رهایش هوشمند بازدارنده خوردگی توسط طیف‌سنجی (UV-vis) بررسی شد. از آن جایی که قرار بود که شرایط رهایش بازدارنده خوردگی در صورت تغییر pH موضعی به دلیل شروع فرایند خوردگی در قسمت‌های مختلف سطح فلز شبیه‌سازی بشود، پوشش‌دهی روی لام‌های شیشه‌ای آزمایشگاهی انجام شد و نمونه‌ها در معرض محلول‌های با pH مختلف قرار گرفتند. نحوه پوشش‌دهی به صورت (Glass substrate/PES₁₀/INHB/PES) بود. لازم به ذکر است که در این نمونه‌ها از لایه GO استفاده نشد که عدم نفوذپذیری آن مانع از رهایش بازدارنده نگردد. به منظور بررسی میزان رهایش بازدارنده خوردگی در پاسخ به تغییرات pH محیطی، نمونه‌ها به مدت زمان ۱ ساعت در محلول‌های در حال هم زدن با pH متفاوت ۱/۵، ۷، ۱۱ قرار گرفته اند. سپس از محلول‌ها آزمون UV-vis توسط دستگاه (UV-Vis PG spectrometer، مدل T60) گرفته شد. برای اینکه امکان مقایسه بین نمونه‌های مختلف وجود داشته باشد، تلاش شد که سطح یکسانی از نمونه‌ها در معرض حجم یکسانی از محلول‌های با pH متفاوت قرار بگیرد. مقایسه شدت پیک در طول موج

کل دولایه‌ها به ۱۰ رسید. هم چنین، در بعضی نمونه‌ها به منظور جلوگیری از نفوذ آب و عوامل خوردنده به زیر لایه فلزی، لایه اکسید گرافن نیز علاوه بر لایه‌های پلی الکترولیت بر روی سطح اعمال شد.

شکل ۱ تصاویر SEM سطح خارجی نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. در شکل ۱ (الف) مورفولوژی لایه سل - ژل هیبریدی نشان داده شده است. مشاهده می‌شود لایه سل - ژل به خوبی روی سطح پوشش داده شده و از مورفولوژی یکنواخت و نسبتاً بدون ترک برخوردار است. شکل ۱ (ب) مربوط به مورفولوژی سطح نمونه (SOL/PES/INHB/PES₁₀) است. مشاهده می‌شود که این نمونه از مورفولوژی یکنواخت برخوردار بوده و جفت‌های پلی الکترولیت به خوبی سطح نمونه‌ها را پوشش داده‌اند. شکل ۱ (ج) مربوط به نمونه (SOL/PES/INHB/PES₁₀/GO) است که دارای لایه خارجی GO می‌باشد. مشاهده می‌شود که لایه‌ای از ورقه‌های اکسید گرافن به خوبی روی سطح را پوشش داده است. در شکل ۲ تصاویر میکروسکوپی الکترونی از مقطع عرضی نمونه‌های فوق الذکر نشان داده شده است. با توجه به شکل ۲ (الف) مشاهده می‌شود که ضخامت لایه سل - ژل حدود ۱/۷ میکرون است. در شکل ۲ (ب) مشاهده می‌شود که لایه نشانی ده لایه جفت پلی الکترولیت به همراه بازدارنده خوردگی بنزوتریازول، بر روی سطح لایه اولیه سل - ژل (نمونه SOL/PES/INHB/PES₁₀) پوششی به ضخامت حدود ۰/۳۶ میکرون ایجاد کرده است. هم چنین با توجه به شکل ۲ (ج) با اضافه شدن لایه اکسید گرافن ضخامت پوشش چند لایه شامل (پلی الکترولیت، بازدارنده خوردگی و اکسید گرافن) حدود ۰/۵۶ میکرومتر شده است. به طور کلی می‌توان با توجه به تصاویر مقاطع عرضی نمونه‌ها مشاهده کرد که لایه نشانی چندلایه‌های پلی الکترولیت و اکسید گرافن با موفقیت انجام شده است.

۳۰۰-۲۵۰ نانومتر که مربوط به بازدارنده بنزوتریازول می‌باشد، به عنوان معیاری از میزان رهائش بازدارنده در pH های مختلف در نظر گرفته شد.

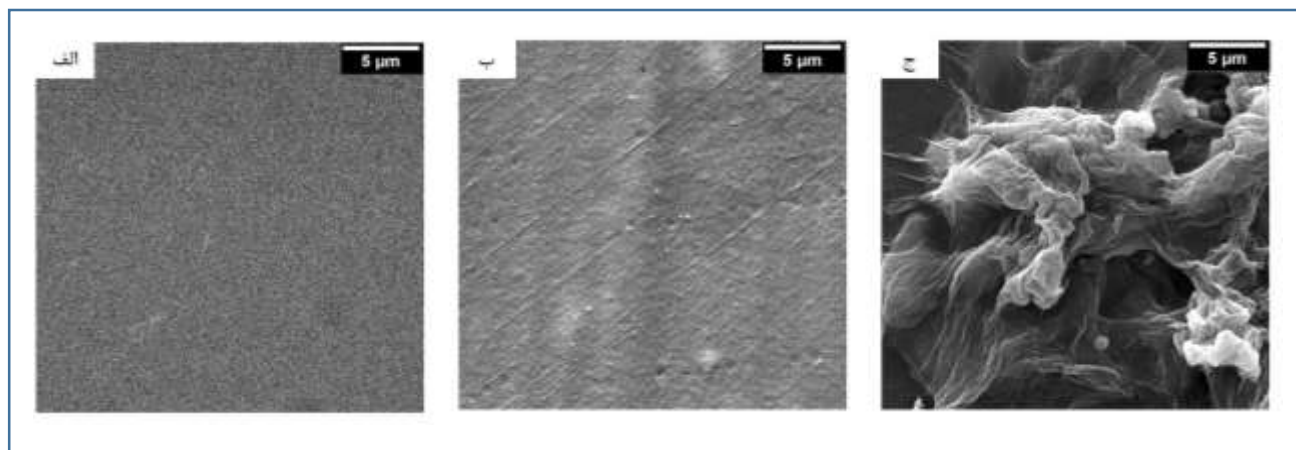
جهت بررسی مقاوت به خوردگی و قابلیت خودترمیم کنندگی پوشش‌های مختلف در گذر زمان از آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و آزمون غوطه‌وری^۱ استفاده شد. در آزمون EIS از یک سل الکتروشیمیایی سه الکترودی، شامل الکترودهای کار، کمکی و مرجع استفاده شد. الکترود مرجع کالومل اشباع شده، الکترود کمکی پلاتین و نمونه‌های مورد آزمایش به عنوان الکترود کاری در نظر گرفته شدند. در این پژوهش نمونه‌های مورد آزمایش به مدت زمان کافی (حدود ۱ ساعت) در محلول ۳ درصد وزنی کلرید سدیم غوطه‌ور گردیدند، تا پتانسیل مدار باز آنها به مقداری تقریباً ثابت برسد. محدوده‌ی فرکانس آزمایش از ۱ Hz تا ۱۰۰ KHz بوده و دامنه ۱۰ mV حول پتانسیل مدار باز انجام گرفته است. در ادامه نمونه‌ها به صورت غوطه‌ور بوده اند و آزمایش تا دو هفته ادامه پیدا کرده است. جهت ترسیم مدار معادل از نرم افزار ZsimpS استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

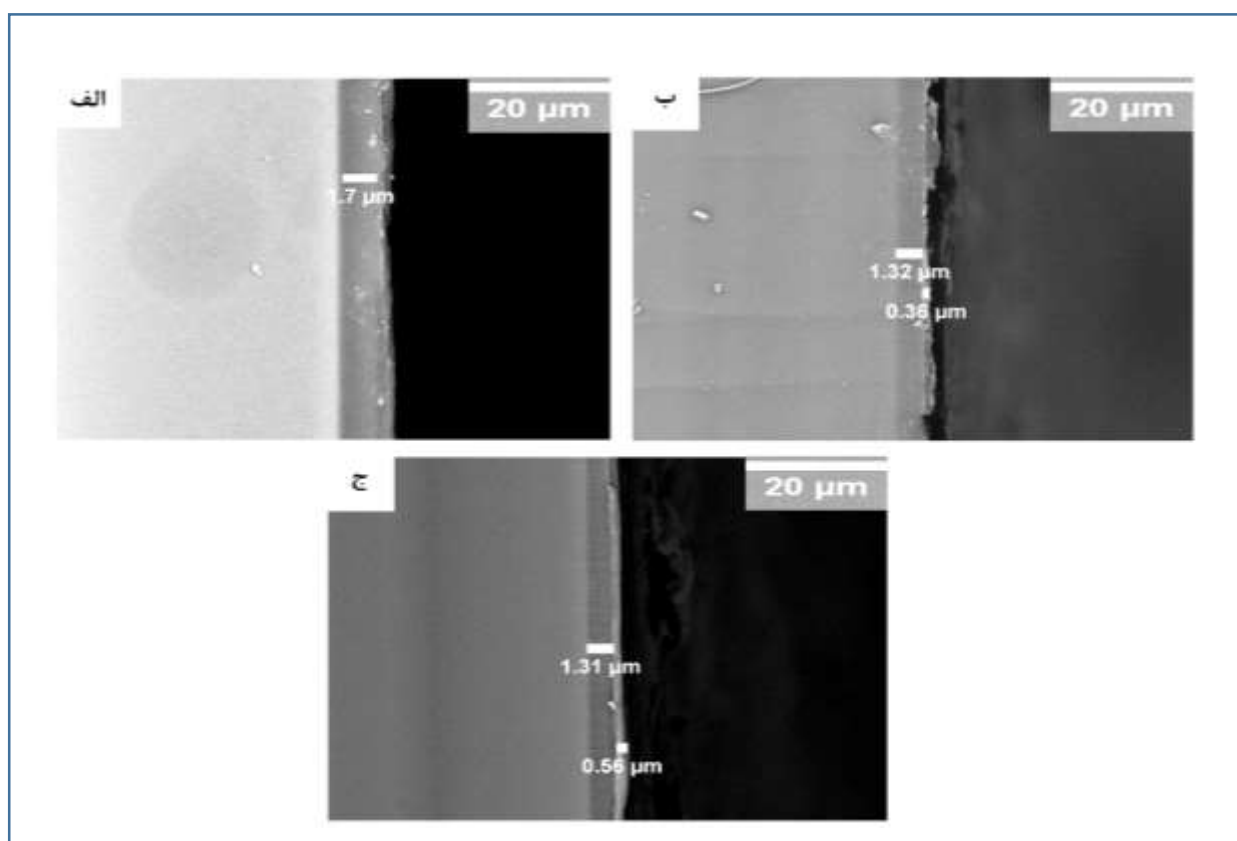
۳-۱- بررسی مورفولوژی و ساختار پوشش

در این پژوهش در ابتدا یک لایه سل - ژل هیبریدی پایه سیلیکا روی سطح آلومینیم ۲۰۲۴ اعمال شد. سپس بر روی زیر لایه سل ژل، اجزای پلی الکترولیتی دارای بار مخالف به روش LbL لایه نشانی شدند. در ابتدا لایه پلی کاتیون روی لایه سل - ژل (به دلیل بار سطحی منفی لایه سل - ژل سیلیکا) اعمال شد. پس از آن لایه پلی آنیون، لایه نشانی شد. بعد از لایه نشانی اولین دولایه پلی الکترولیت، بازدارنده‌ی خوردگی بنزوتریازول به دلیل داشتن بار مثبت در pH اسیدی، ما بین دو لایه پلی آنیون اعمال گردید. پس از آن به صورت یک در میان لایه‌های پلی کاتیون و پلی آنیون روی سطح اعمال شدند؛ تا جایی که تعداد

1 - Electrochemical Impedance spectroscopy
2 - immersion tests



شکل ۱ - تصاویر SEM مورفولوژی سطح: (الف) نمونه دارای تک لایه سل-ژل (sol-gel)؛ (ب) نمونه دارای تک لایه سل-ژل هیبریدی به همراه ده جفت لایه پلی الکترولیتی و بازدارنده خوردگی با نام (SOL/PES/INHB/PES₁₀) و (ج) نمونه دارای تک لایه سل-ژل هیبریدی و ده جفت لایه پلی الکترولیتی و بازدارنده خوردگی به همراه اکسید گرافن با نام (SOL/PES/INHB/PES₁₀/GO)



شکل ۲ - تصاویر SEM از مقاطع عرضی نمونه‌های: (الف) پوشش تک لایه سل-ژل هیبریدی (SOL-GEL)؛ (ب) پوشش سل-ژل هیبریدی به همراه لایه‌های جفت پلی الکترولیتی و بازدارنده خوردگی (SOL/PES/INHB/PES₁₀) و (ج) پوشش سل-ژل هیبریدی به همراه لایه‌های جفت پلی الکترولیتی، بازدارنده خوردگی و اکسید گرافن (SOL/PES/INHB/GO/PES₁₀)

کنار نتایج به دست آمده از سایر آنالیزهای تکمیلی، نشان‌دهنده لایه نشانی موفق لایه اکسید گرافن باشد.

۳-۲- طیف‌سنجی FTIR

شکل ۳ نتایج مربوط به آزمون FTIR از نمونه‌های (SOL/PES/INHB /GO/PES₁₀) و (SOL/PES/INHB/PES₁₀) را نشان می‌دهد. در منحنی (الف) مربوط به نمونه (SOL/PES/INHB/PES₁₀)، قله مشاهده شده در 1366 cm^{-1} مربوط به پیوند C—OH و قله مشاهده شده در 1554 cm^{-1} مربوط به پیوند C=C در ترکیب پلی الکترولیت PDADMAC می‌باشند [۲۴]. همچنین، قله مشاهده شده در 2941 cm^{-1} مربوط به پیوند C—H، قله مشاهده شده در 3470 cm^{-1} مربوط به پیوند OH و قله مشاهده شده در 1687 cm^{-1} مربوط به پیوند C=O در ترکیب پلی الکترولیت PAA هستند [۲۰]. در منحنی (ب) مربوط به نمونه (SOL/PES/INHB /GO/PES₁₀) قله‌های 1623 cm^{-1} و 1052 مربوط به پیوندهای C=C و C—O هستند که می‌تواند نشان‌دهنده وجود اکسید گرافن در ساختار باشد. قله‌های ایجاد شده در 2923 cm^{-1} و 3425 می‌تواند مربوط به پیوندهای COOH، C—OH و OH آزاد موجود ما بین اکسید گرافن و پلی الکترولیت‌ها باشد [۲۵][۲۴].

آنالیز عنصری EDS جهت بررسی درصد وزنی عناصر تشکیل‌دهنده نمونه‌های SOL-GEL، (SOL/PES/INHB/PES₁₀)، (SOL/PES/INHB/GO/PES₁₀) مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج آزمون EDS در جدول ۳ آمده است. هر عنصر را می‌توان به عنوان نماینده‌ی یک جزء از اجزاء تشکیل‌دهنده پوشش نانو ساختار چند لایه در نظر گرفت. به عنوان مثال، در تمامی آنالیزها عناصر Al و Mg مربوط به زیرلایه آلایز آلومینیوم ۲۰۲۴ و همنطور عنصر Si مربوط به لایه‌ی اولیه سل - ژل هیبریدی می‌باشد. عنصر C می‌تواند نماینده حضور اکسید گرافن، PDADMAC، PAA و یا BTA باشد. عنصر نیتروژن مربوط به PDADMAC و BTA بوده، عنصر اکسیژن مربوط به PAA و GO و عنصر Cl نماینده حضور PDADMAC در پوشش است. مشاهده می‌شود که با اعمال ده لایه جفت پلی الکترولیت به همراه بازدارنده خوردگی (SOL/PES/INHB/PES₁₀)، درصد عناصری چون کربن، اکسیژن، کلر و نیتروژن در پوشش، نسبت به نمونه SOL-GEL به طور قابل ملاحظه‌ای تغییر کرده است؛ این امر می‌تواند در کنار نتایج به دست آمده از آنالیز FESEM نشان‌دهنده لایه نشانی موفق لایه‌های پلی الکترولیتی بر روی سطح باشد. همچنین با بررسی جدول ۳ می‌توان مشاهده نمود که با اعمال لایه اکسید گرافنی بر روی پوشش چند لایه، درصد عنصر C تغییر چشم‌گیری داشته است که می‌تواند در

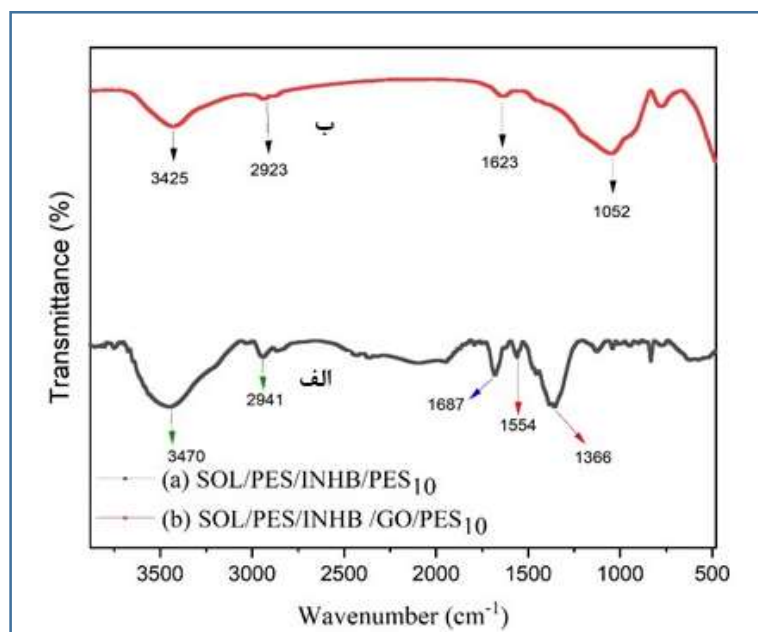
جدول ۳- درصد وزنی عناصر حاصل از آنالیز EDS پوشش‌های نانو ساختار چند لایه

پوشش‌های نانو ساختار	عناصر تشکیل‌دهنده بر حسب Wt%						
	C	N	O	Mg	Al	Si	Cl
SOL-GEL	0/12	3/85	4/25	0/36	27/56	63/64	0/22
SOL/PES/INHB/PES ₁₀	0/22	13/2	11/92	0/84	23/98	33/52	16/32
SOL/PES/INHB /GO/PES ₁₀	22/95	15/3	13/2	0/52	18/78	19/24	10/01

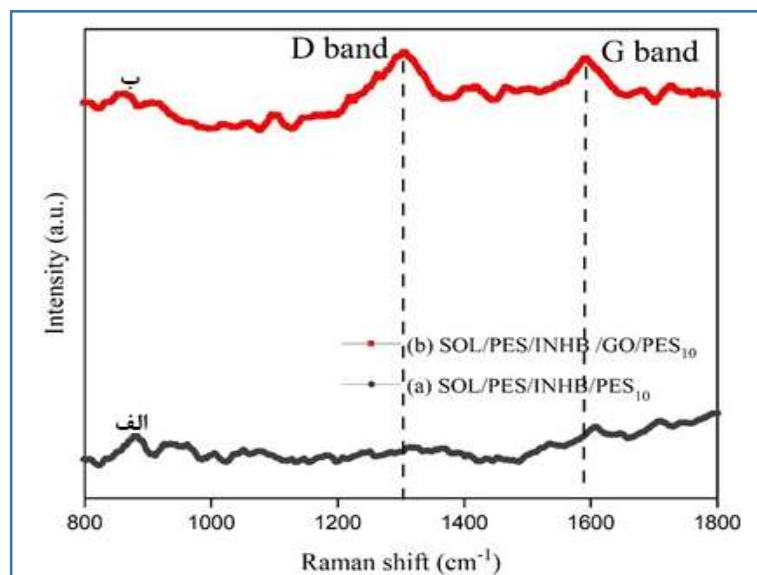
۳-۳- طیف‌سنجی رامان

شکل ۴ نتایج مربوط به آزمون RAMAN از نمونه‌های (الف) (SOL/PES/INHB/PES₁₀) و (ب) (SOL/PES/INHB /GO/PES₁₀) را نشان می‌دهد. مهم‌ترین تفاوت بین دو طیف این است که در نمودار (ب)

مربوط به نمونه (SOL/PES/INHB /GO/PES₁₀) قله‌ای در حدود 1300 cm^{-1} پدیدار گشته است که نشان‌دهنده پیوندهای نوع D و همچنین قله‌ای در حدود 1600 cm^{-1} ایجاد گردیده که نمایانگر پیوندهای نوع G می‌باشد که اثبات‌کننده وجود اکسید گرافن در بین لایه‌هاست.



شکل ۳- طیف‌های FTIR مربوط به نمونه‌های: (الف) (SOL/PES/INHB/PES₁₀) و (ب) (SOL/PES/INHB /GO/PES₁₀).



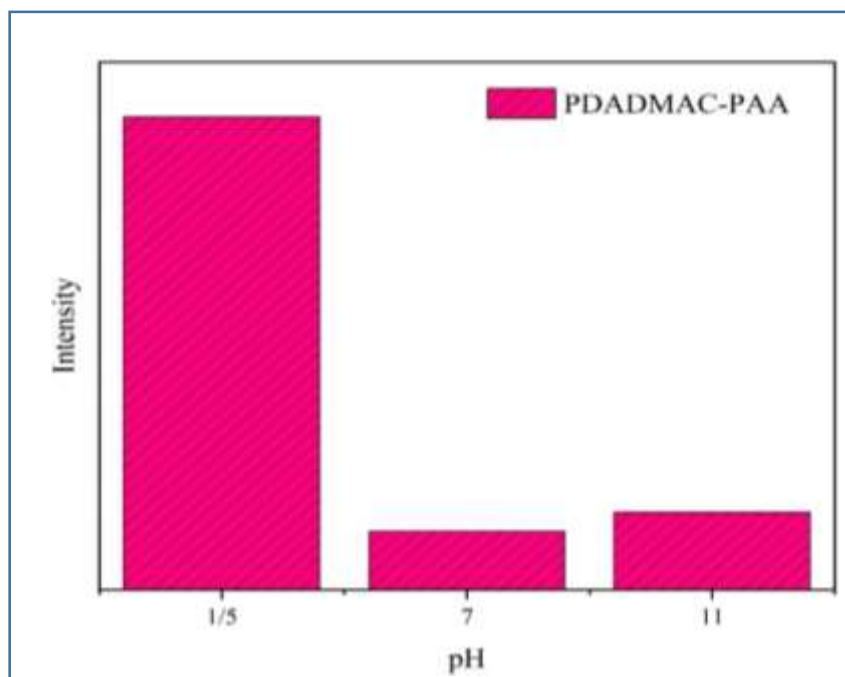
شکل ۴- طیف‌های RAMAN مربوط به نمونه‌های: (الف) (SOL/PES/INHB/PES₁₀) و (ب) نمونه (SOL/PES/INHB /GO/PES₁₀)

- 1 - D band
- 2 - G band

۳-۴- رهائش در اثر تغییرات pH

رهائش بازدارنده خوردگی از بین لایه‌های پلی الکترولیت، در پاسخ به تغییرات pH محیطی توسط طیف‌سنجی (UV-vis) مورد مطالعه قرار گرفت. پوشش‌دهی نمونه‌ها روی لام‌های شیشه‌ای آزمایشگاهی انجام شد و نمونه‌ها در معرض محلول با pH های مختلف قرار گرفتند. نحوه پوشش‌دهی به صورت (Glass substrate/PES₁₀/INHB/PES) بود. در این نمونه‌ها از لایه GO استفاده نشد که عدم نفوذپذیری آن مانع از رهائش بازدارنده نگردد. به منظور بررسی میزان رهائش بازدارنده خوردگی در پاسخ به تغییرات pH محیطی، نمونه‌ها به مدت زمان ۱ ساعت در محلول‌های در حال هم زدن با pH متفاوت ۱/۵، ۷، ۱۱ قرار گرفتند. سپس از محلول‌ها آزمون UV-vis گرفته شد. مقایسه شدت پیک در طول موج ۲۵۰-۳۰۰ نانومتر که مربوط به غلظت بازدارنده بنزوتریازول در محلول می‌باشد، به عنوان معیاری از میزان رهائش بازدارنده در pH های مختلف در نظر گرفته شد. نتایج طیف‌سنجی

UV-vis در شکل ۵ آورده شده است. مشاهده می‌شود که بیشترین میزان رهائش بازدارنده بنزوتریازول از بین پلی الکترولیت‌های PDADMAC-PAA در pH برابر ۱/۵ رخ داده است. می‌دانیم که در این نمونه‌ها PDADMAC یک پلی کاتیون قوی و PAA یک پلی آنیون ضعیف است. می‌توان انتظار داشت که اگر پلی کاتیون ضعیف باشد رهائش در pH بازی و اگر پلی آنیون ضعیف باشد رهائش در pH اسیدی اتفاق بیفتد. در اینجا، به دلیل برهم کنش پلی آنیون‌های ضعیف PAA با یون‌های H⁺ در محلول اسیدی، جاذبه الکترواستاتیک ما بین PDADMAC و PAA کاهش یافته و سبب باز شدن جفت پلی الکترولیت‌ها و رهائش بازدارنده خوردگی شده است [۱۱][۱۴][۲۰]. همچنین در این شکل مشاهده می‌شود که در pH برابر ۷ (خنثی) بازدارنده خوردگی مابین این دو پلی الکترولیت دارای کمترین میزان رهائش و همچنین میزان رهائش در منطقه بازی (pH برابر ۱۱) نیز بسیار کم بوده است.



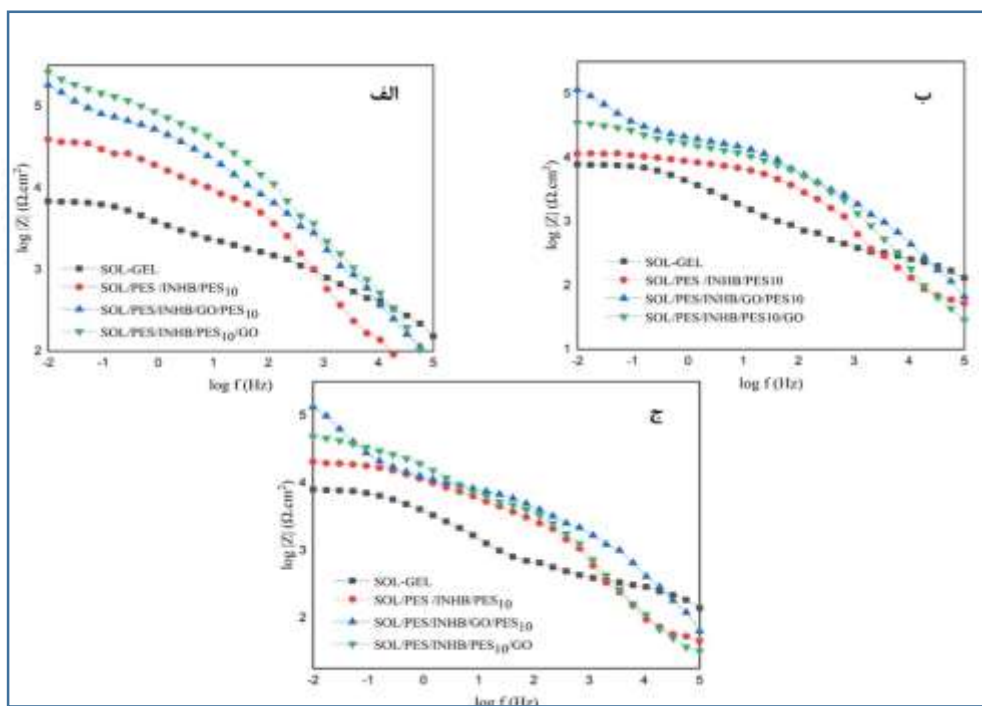
شکل ۵- میزان رهائش بازدارنده خوردگی بنزو تری آزول در سه محیط متفاوت قلیایی، بازی و خنثی از ما بین جفت پلی الکترولیت های PDADMAC-PAA

۳-۵- آزمون خوردگی

جهت بررسی قابلیت خودترمیم کنندگی و خاصیت محافظت در برابر خوردگی، آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳ درصد وزنی NaCl بر روی نمونه‌های مختلف انجام شد. نمونه‌ها شامل یک لایه سل - ژل هیبریدی پایه سیلیکا (SOL-GEL) و پوشش شامل لایه سل - ژل و ۱۰ لایه جفت پلی الکترولیت PAA-PDADMAC و بازدارنده خوردگی (SOL/PES/INH/PES₁₀) بود. همچنین به منظور بررسی تاثیر حضور و محل لایه اکسید گرافن بر مقاومت به خوردگی پوشش‌های مزبور، نمونه‌های SOL/PES/INH/PES₁₀/GO و SOL/PES/INH/PES₁₀/GO و آن‌ها اکسید گرافن در دو جایگاه متفاوت: ۱- قبل از ده لایه جفت پلی الکترولیتی و ۲- بعد از ده لایه جفت پلی الکترولیتی بود.

نمودارهای مربوط به منحنی‌های باد - مدول امپدانس نمونه‌ها بعد از گذشت ۲۴ ساعت، ۱ هفته و ۲ هفته در شکل ۶ آورده شده است. امپدانس در فرکانس‌های کم را می‌توان به عنوان شاخصی برای مقاومت کل سیستم در نظر گرفت؛ به طوری که

هرچقدر امپدانس در فرکانس‌های کم بیشتر باشد، مقاومت در برابر خوردگی بیشتر است. بعد از گذشت زمان ۲۴ ساعت در شکل ۶(الف) نمونه‌های دارای لایه اکسید گرافن دارای بیشترین مقدار امپدانس در فرکانس‌های پایین هستند و کمترین مقدار مقاومت مربوط به نمونه SOL-GEL می‌باشد. بیشترین مقدار امپدانس مربوط به نمونه SOL/PES/INH/PES₁₀/GO است، که این مقدار برابر با $10^{5.42} \text{ohm.cm}^2$ می‌باشد. بعد از گذشت مدت زمان ۱ هفته در شکل ۶(ب) بیشترین مقدار امپدانس در کمترین فرکانس مربوط به نمونه SOL/PES/INH/PES₁₀/GO و مقدار امپدانس برابر با $10^{5.06} \text{ohm.cm}^2$ بوده است. حتی پس از گذشت ۲ هفته نیز (شکل ۶(ج)) هم چنان نمونه SOL/PES/INH/PES₁₀/GO دارای بیشترین مقدار امپدانس در کمترین فرکانس برابر با $10^{5.18} \text{ohm.cm}^2$ بوده است. بعد از حدود دو هفته غوطه‌وری نمونه‌ها، می‌توان شاهد بود که مقاومت نمونه بهینه SOL/PES/INH/PES₁₀/GO نسبت به نمونه کنترل سل - ژل هم چنان ۱۰ برابر است.

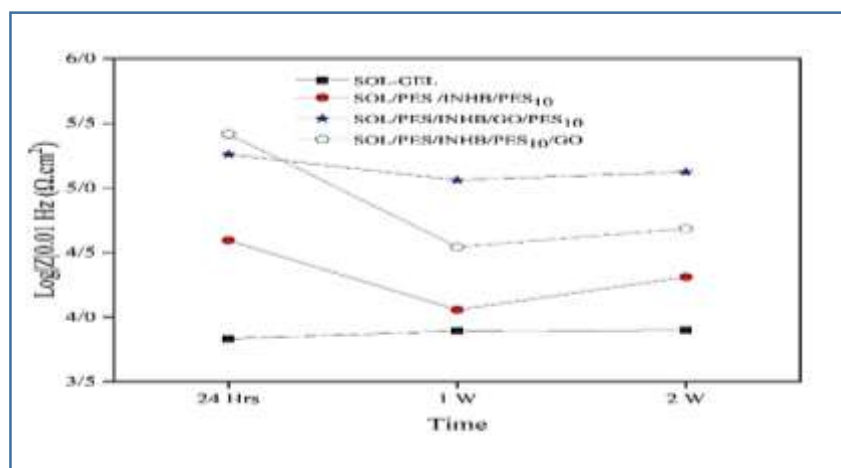


شکل ۶. نمودارهای باد نمونه‌های SOL/GEL، SOL/PES/INH/PES₁₀، SOL/PES/INH/PES₁₀/GO و SOL/PES/INH/PES₁₀/GO در زمان‌های (الف): بعد از گذشت زمان ۲۴ ساعت، (ب) بعد از گذشت زمان ۱ هفته و (ج) بعد از گذشت زمان ۲ هفته.

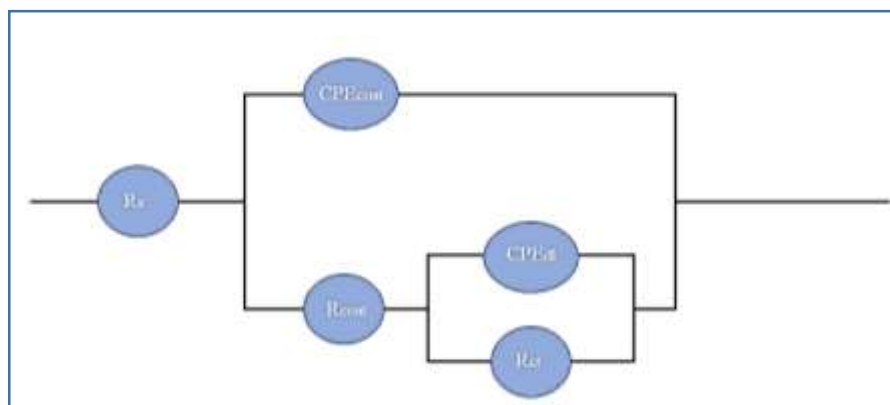
لایه‌های پلی الکترولیت و بازدارنده، حضور لایه اکسید گرافن به دلیل داشتن خواص سدی، موجب جلوگیری از نفوذ عوامل خورنده و آب گردیده است. همچنین، مقایسه دو نمونه SOL/PES/INHB/PES₁₀/GO و SOL/PES/INHB /GO/PES₁₀ نشان می‌دهد که نمونه‌ای که بعد از لایه اکسید گرافن ده لایه جفت پلی الکترولیتی دارد، بعد از گذشت مدت زمان دو هفته دارای بیشترین مقدار امپدانس در فرکانس پایین است.

به طور کلی دو ثابت زمانی برای پوشش‌های مختلف در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول خورنده مشاهده شد. ثابت زمانی مشاهده شده در فرکانس‌های بالا می‌تواند مربوط به ظرفیت خازنی پوشش باشد. ثابت زمانی مشاهده شده در فرکانس‌های پایین می‌تواند مربوط به ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی در مناطق درگیر با فرایند خوردگی باشد. همچنین، هر کدام از پاسخ‌های ظرفیتی مذکور، با یک پاسخ مقاومتی نیز همراه بوده اند. بنابراین، تحلیل طیف‌های امپدانس نمونه‌های مختلف بعد از تطبیق‌دهی با مدار معادل شکل ۸ انجام گرفت. این مدار معادل پیشنهادی بهترین تطابق را با نمونه‌های مختلف دارا بود. لازم به ذکر است که در این مدار معادل، R_s به معنی مقاومت محلول، R_{Coat} مقاومت لایه پوشش و CPE_{Coat} عنصر فاز ثابت مربوط به پوشش است. همچنین R_{ct} مقاومت انتقال بار^۱ و CPE_{dl} عنصر فاز ثابت است. علت استفاده از عنصر ثابت فاز به جای خازن این بود که زاویه فاز، نسبت به رفتار ایده آل خازنی (۹۰-) انحراف داشته است.

در شکل ۷ مدول امپدانس در فرکانس پایین نمونه‌های مورد آزمایش در طی زمان نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که استفاده از لایه‌های پلی الکترولیت حاوی بازدارنده خوردگی تاثیر به‌سزایی در بهبود مقاومت به خوردگی نمونه‌ها داشته است. همچنین در تمام نمونه‌هایی که در آن‌ها لایه‌های پلی الکترولیت حامل بازدارنده خوردگی به کار رفته است، کاهش مدول امپدانس تا یک هفته و افزایش مدول امپدانس بعد از یک هفته غوطه‌وری در معرض محیط خورنده مشاهده شده است. افزایش مجدد امپدانس در فرکانس‌های کم برای این نمونه‌ها می‌تواند به دلیل خودترمیمی در اثر تحرک مولکولی پلی الکترولیت‌ها و رهایش بازدارنده خوردگی باشد [۲۶]. مکانیزم خود ترمیمی و بهبود مقاومت به خوردگی با گذر زمان در نمونه‌های دارای پلی الکترولیت به این صورت می‌باشد که به دلیل داشتن جفت پلی الکترولیت‌های حساس به pH، در صورت شروع فرایند خوردگی و در نتیجه تغییرات pH موضعی، جاذبه الکترواستاتیک ما بین لایه‌های پلی الکترولیت کاهش یافته و در نتیجه تحرک مولکولی ما بین جفت پلی الکترولیت‌ها افزایش می‌یابد. در نتیجه رهایش بازدارنده خوردگی رخ می‌دهد [۲۶]؛ که می‌تواند موجب حفاظت از سطح فلز در ناحیه آسیب دیده شود [۱۸][۲۷]. هم چنان مشاهده می‌شود که قرار گرفتن لایه اکسید گرافن در پوشش‌های نانو ساختار تاثیر قابل توجهی بر بهبود مقاومت به خوردگی داشته است و نمونه‌های دارای لایه اکسید گرافن در کمترین فرکانس دارای بیشترین مقدار امپدانس هستند. زیرا در این نمونه‌ها علاوه بر مکانیزم حفاظتی



شکل ۷. مدول امپدانس در کمترین فرکانس نمونه‌های SOL-GEL، SOL/PES/INHB/PES₁₀، SOL/PES/INHB/GO/PES₁₀ و SOL/PES/INHB/PES₁₀/GO در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول ۳ درصد وزنی NaCl.



شکل ۸ - مدار معادل به کار رفته جهت تحلیل طیف‌های امپدانس نمونه‌های مختلف.

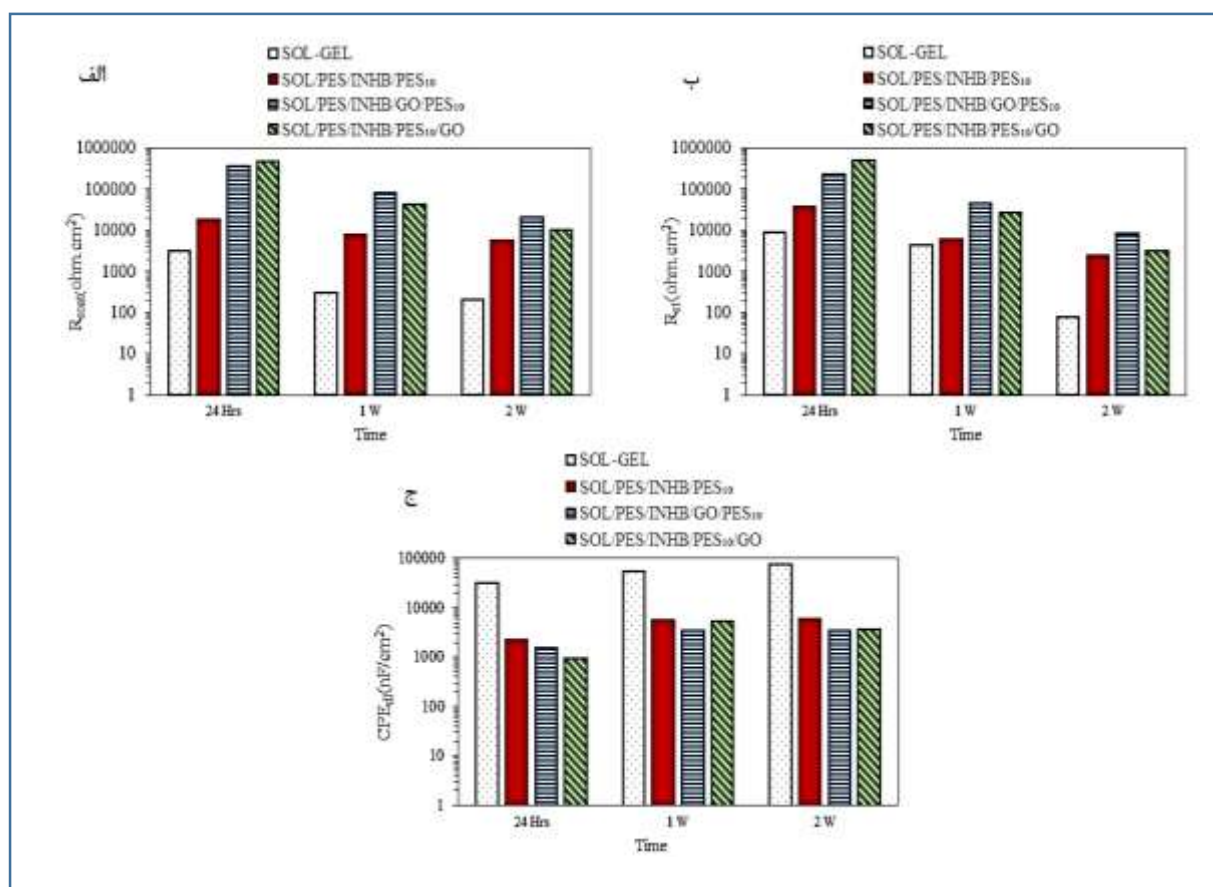
تغییرات اجزای مدار معادل پیشنهادی با گذشت زمان غوطه‌وری نمونه‌ها در محیط خورنده در شکل ۹ نشان داده شده است. شکل ۹(الف) مربوط به R_{coat} یا مقاومت پوشش نانو ساختار چند لایه می‌باشد که ناشی از نفوذ الکترولیت به پوشش است. مشاهده می‌شود که مقاومت پوشش در صورت استفاده از لایه‌های پلی الکترولیت در سیستم پوشش، به خوبی در زمان‌های مختلف حفظ شده است و کمترین مقاومت پوشش مربوط به نمونه‌های کنترل سل - ژل است. ضمناً همان‌طور که انتظار میرفت بیشترین مقاومت پوشش‌ها مربوط به نمونه‌های حاوی GO است که دلیل آن خاصیت سدی GO و جلوگیری از نفوذ الکترولیت توسط آن است. هم چنین، لازم به ذکر است که سیستم پوششی که GO قبل از لایه‌های پلی الکترولیت قرار گرفته $SOL/PES/INHB/GO/PES_{10}$ بیشترین مقاومت را در مقایسه با سایر پوشش‌ها دارد.

مقاومت انتقال بار R_{ct} رابطه معکوس با نرخ خوردگی دارد و هرچه مقدار R_{ct} بیشتر باشد نرخ خوردگی کمتر خواهد بود. تغییرات مقاومت انتقال بار (R_{ct}) با زمان در شکل ۹(ب) برای تمامی نمونه‌ها نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در همه زمان‌های غوطه‌وری کمترین مقاومت انتقال بار مربوط به نمونه کنترل سل - ژل است، که نشان می‌دهد که بیشترین فعالیت خوردگی در این نمونه رخ داده است. مشاهده می‌شود که در صورت اعمال ۱۰ لایه پلی الکترولیت به همراه بازدارنده خوردگی بنزوتریازول

$SOL/PES/INHB/PES_{10}$ مقاومت انتقال بار افزایش قابل توجهی را نسبت به نمونه کنترل داشته و همچنین با گذشت زمان نیز این پوشش از پایداری مناسبی برخوردار بوده است. این موضوع همان‌طور که گفته شد به دلیل رهایش بازدارنده خوردگی از بین لایه‌های پلی الکترولیت در پاسخ به تغییرات pH موضعی در اثر فرایند خوردگی می‌باشد؛ که بازدارنده رهایش یافته جذب سطح در قسمت آسیب دیده می‌شود. بدین ترتیب، بنزوتریازول یک لایه جذبی پسیو در قسمت آسیب دیده از سطح فلز ایجاد می‌کند که مانع رشد و توسعه فرآیندهای آندی و کاتدی خوردگی می‌گردد [۹]. در نتیجه فعالیت خوردگی در سطح زیرلایه به طور قابل ملاحظه‌ای کنترل می‌شود. در نمونه‌هایی که لایه اکسید گرافن معرفی شده است، بیشترین مقاومت انتقال بار مشاهده می‌شود؛ که نشان‌دهنده تاثیر همزمان فعالیت خودترمیم‌کنندگی در این پوشش‌ها به دلیل استفاده از لایه‌های پلی الکترولیت و بازدارنده و خاصیت سدی لایه اکسید گرافن است که از نفوذ آب و عوامل خوردنده به سطح فلز جلوگیری می‌کند. البته لازم به ذکر است که در دراز مدت در سیستم $SOL/PES/INHB/GO/PES_{10}$ مقاومت به خوردگی بهتری مشاهده شده است. این موضوع می‌تواند به این علت باشد که وجود پلی الکترولیت‌های حساس به pH در آخرین لایه سطح پوشش، باعث افزایش تحرک مولکولی در سطح و بهبود قابلیت خود ترمیم‌کنندگی پوشش شده است [۲۰].

در شکل ۹ (ج) ظرفیت انتقال بار CPEDl (ظرفیت انتقال بار) به ترتیب به نمونه‌های SOL/PES/INHB/GO/PES₁₀ و SOL/PES/INHB/PES₁₀/GO و SOL/PES/INHB/PES₁₀ متعلق می‌باشد. خاصیت خودترمیم کنندگی شامل رهایش هوشمند و قابل کنترل بازدارنده خوردگی در اثر تغییرات موضعی pH و افزایش تحرک مولکولی پلی الکترولیت‌های حساس به pH است.

در شکل ۹ (ج) ظرفیت انتقال بار CPEDl نمونه‌های مختلف با گذشت زمان نشان داد شده است. می‌توان مشاهده کرد در تمامی زمان‌های مختلف غوطه‌وری ۲۴ ساعت، ۱ هفته و ۲ هفته نمونه‌هایی که شامل لایه‌های جفت پلی الکترولیتی و بازدارنده خوردگی بر روی زیر لایه سل - ژل هیبریدی هستند، دارای خاصیت خود ترمیم کنندگی هستند. به دلیل خاصیت خود ترمیم کنندگی بعد از گذشت مدت زمان ۲ هفته کمترین مقدار



شکل ۹ - تغییرات اجزای مدار معادل با گذشت زمان غوطه‌وری برای نمونه‌های SOL-GEL، SOL/PES/INHB/PES₁₀ و SOL/PES/INHB/GO/PES₁₀ و SOL/PES/INHB/PES₁₀/GO در محلول ۳ درصد وزنی NaCl.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش پوشش‌های خود ترمیم کننده نانو ساختار چند لایه شامل لایه‌های سل - ژل/جفت پلی الکترولیت - PDADMAC/PAA/بازدارنده خوردگی بنزو تری آزول /اکسید گرافن به منظور حفاظت از سطح آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ تهیه شده است. اعمال جفت پلی الکترولیت‌ها به صورت لایه‌های دارای بار مخالف بر روی یکدیگر به دلیل جاذبه الکترواستاتیک بوده و بازدارنده خوردگی نیز به این ترتیب ما بین جفت پلی الکترولیت‌های حساس به pH محصور شده است. این امر سبب گردیده تا قبل از رخ دادن فرآیند خوردگی و در pH خنثی رهايش بازدارنده خوردگی اتفاق نیافتد. این در حالی است که رهايش هوشمند بازدارنده خوردگی از بین لایه‌های پلی الکترولیت می‌تواند در صورت بروز فرآیند خوردگی و تغییرات موضعی pH اتفاق بیفتد و در نتیجه موجب ایجاد حفاظت سطح زیر لایه گردد. همچنین حضور لایه اکسید گرافن از نفوذ آب و عوامل خورنده به سطح زیرلایه جلوگیری می‌کند. حضور اکسید گرافن توسط آزمون‌های RAMAN, FTIR به اثبات رسید. رفتار مقاومت به خوردگی نمونه‌ها توسط آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد مطالعه قرار گرفت. تاثیر موقعیت جاگذاری اکسید گرافن مابین جفت پلی الکترولیت‌ها نیز مورد بررسی قرار گرفت و نمونه‌ای که در آن بعد از اکسید گرافن ده لایه جفت پلی الکترولیت قرار گرفته بود، بهترین عملکرد را از خود نشان داد. نتایج حاصل از آزمون EIS برای نمونه‌های بهینه پس از گذشت زمان ۲ هفته نشان داد که امپدانس در فرکانس پایین در حدود ۱۰ برابر بیشتر از نمونه دارای تک لایه سل - ژل هیبریدی بوده است.

مراجع

- [1] D. V. Andreeva, E. V. Skorb, and D. G. Shchukin, "Layer-by-layer polyelectrolyte/inhibitor nanostructures for metal corrosion protection," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 7, pp. 1954–1962, 2010, doi: 10.1021/am1002712.
- [2] S. V. Lamaka, D. G. Shchukin, D. V. Andreeva, M. L. Zheludkevich, H. Möhwald, and M. G. S. Ferreira, "Sol-gel/polyelectrolyte active corrosion protection system," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 20, pp. 3137–3147, 2008, doi: 10.1002/adfm.200800630.
- [3] D. Borisova, D. Akçakayiran, M. Schenderlein, H. Möhwald, and D. G. Shchukin, "Nanocontainer-based anticorrosive coatings: Effect of the container size on the self-healing performance," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 30, pp. 3799–3812, 2013, doi: 10.1002/adfm.201203715.
- [4] H. Wang, L. Ma, T. Zhou, H. Wang, S. Wang, W. Dai and X. Sun, "Synthesis of polyaniline-modified mesoporous-silica containers for anticorrosion coatings via in-situ polymerization and surface-protected etching," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 27, no. 7, pp. 929–937, 2016, doi: 10.1002/pat.3750.
- [5] N. P. Tavandashti and S. Sanjabi, "Corrosion study of hybrid sol-gel coatings containing boehmite nanoparticles loaded with cerium nitrate corrosion inhibitor," *Prog. Org. Coatings*, vol. 69, no. 4, pp. 384–391, 2010, doi: 10.1016/j.porgcoat.2010.07.012.
- [6] R. Noiville, O. Jaubert, M. Gressier, J. Bonino, P. Taberna, B. Fori and M. Menu, "Ce(III) corrosion inhibitor release from silica and boehmite nanocontainers," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 229, no. January, pp. 144–154, 2018, doi: 10.1016/j.mseb.2017.12.026.

- [7] M. L. Zheludkevich, R. Serra, M. F. Montemor, and M. G. S. Ferreira, "Oxide nanoparticle reservoirs for storage and prolonged release of the corrosion inhibitors," *Electrochem. commun.*, vol. 7, no. 8, pp. 836–840, Aug. 2005, doi: 10.1016/J.ELECOM.2005.04.039.
- [8] E. Shchukina, D. Shchukin, and D. Grigoriev, "Effect of inhibitor-loaded halloysites and mesoporous silica nanocontainers on corrosion protection of powder coatings," *Prog. Org. Coatings*, pp. 4–9, 2016, doi: 10.1016/j.porgcoat.2016.04.031.
- [9] D. G. Shchukin, M. Zheludkevich, K. Yasakau, S. Lamaka, M. G. S. Ferreira, and H. Möhwald, "Layer-by-layer assembled nanocontainers for self-healing corrosion protection," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 13, pp. 1672–1678, 2006, doi: 10.1002/adma.200502053.
- [10] G. Zhang, L. Wu, A. Tang, Y. Ma, G. Song, D. Zheng, B. Jiang, A. Atrens and F. Pan, "Active corrosion protection by a smart coating based on a MgAl-layered double hydroxide on a cerium-modified plasma electrolytic oxidation coating on Mg alloy AZ31," *Corros. Sci.*, vol. 139, no. January, pp. 370–382, 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.05.010.
- [11] N. P. Tavandashti, M. Ghorbani, A. Shojaei, J. M. C. Mol, H. Terryn, and Y. Gonzalez-Garcia, "PH-responsive nanostructured polyaniline capsules for self-healing corrosion protection: The influence of capsule concentration," *Sci. Iran.*, vol. 24, no. 6, pp. 3512–3520, 2017, doi: 10.24200/sci.2017.4426.
- [12] N. Pirhady Tavandashti, S. Molana Almas, and E. Esmaeilzadeh, "Corrosion protection performance of epoxy coating containing alumina/PANI nanoparticles doped with cerium nitrate inhibitor on Al-2024 substrates," *Prog. Org. Coatings*, vol. 152, no. 3, p. 106133, 2021, doi: 10.1016/j.porgcoat.2021.106133.
- [13] 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*, vol. 99, pp. 197–209, 2016, doi: 10.1016/j.porgcoat.2016.04.046.
- [14] D. Snihirova, S. V. Lamaka, M. M. Cardoso, J. A. D. Condeço, H. E. C. S. Ferreira, and M. De Fatima Montemor, "PH-sensitive polymeric particles with increased inhibitor-loading capacity as smart additives for corrosion protective coatings for AA2024," *Electrochim. Acta*, vol. 145, pp. 123–131, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.09.009.
- [15] D. A. Leal, I. C. Riegel-Vidotti, M. G. S. Ferreira, and C. E. B. Marino, "Smart coating based on double stimuli-responsive microcapsules containing linseed oil and benzotriazole for active corrosion protection," *Corros. Sci.*, vol. 130, pp. 56–63, 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2017.10.009.
- [16] B. D. G. Shchukin and H. Möhwald, "Surface-Engineered Nanocontainers for Entrapment of Corrosion Inhibitors **," pp. 1451–1458, 2007, doi: 10.1002/adfm.200601226.
- [17] D. Borisova and D. G. Shchukin, "In fl uence of Embedded Nanocontainers on the E ffi ciencia of Active Anticorrosive Coatings for Aluminum Alloys Part II: In fl uence of Nanocontainer Position," 2013.
- [18] D. Borisova and D. G. Shchukin, "In fl uence of Embedded Nanocontainers on the E ffi ciencia of Active Anticorrosive Coatings for Aluminum Alloys Part I: In

- fluence of Nanocontainer Concentration,” 2012.
- [19] D. V. Andreeva, D. Fix, H. Möhwald, and D. G. Shchukin, “Self-healing anticorrosion coatings based on pH-sensitive polyelectrolyte/inhibitor sandwichlike nanostructures,” *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 14, pp. 2789–2794, 2008, doi: 10.1002/adma.200800705.
- [20] D. V. Andreeva, D. Fix, H. Möhwald, and D. G. Shchukin, “Buffering polyelectrolyte multilayers for active corrosion protection,” *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 15, pp. 1738–1740, 2008, doi: 10.1039/b801314d.
- [21] Z. Tai, J. Yang, Y. Qi, X. Yan, and Q. Xue, “Synthesis of a graphene oxide-polyacrylic acid nanocomposite hydrogel and its swelling and electroresponsive properties,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 31, pp. 12751–12757, 2013, doi: 10.1039/c3ra22335c.
- [22] X. Zhao, Z. Jin, B. Zhang, X. Zhai, S. Liu, X. Sun, Q. Zhu and B. Hou, “Effect of graphene oxide on anticorrosion performance of polyelectrolyte multilayer for 2A12 aluminum alloy substrates,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 54, pp. 33764–33774, 2017, doi: 10.1039/c7ra04458e.
- [23] Y. Su, V. G. Kravets, S. L. Wong, J. Waters, A. K. Geim, and R. R. Nair, “Impermeable barrier films and protective coatings based on reduced graphene oxide,” *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 1–5, 2014, doi: 10.1038/ncomms5843.
- [24] J. T. Chen, Y. J. Fu, Q. F. An, S. C. Lo, S. H. Huang, W. S. Hung, C. C. Hu, K. R. Lee and J. Y. Lai, “Tuning nanostructure of graphene oxide/polyelectrolyte LbL assemblies by controlling pH of GO suspension to fabricate transparent and super gas barrier films,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 19, pp. 9081–9088, 2013, doi: 10.1039/c3nr02845c.
- [25] L. Fu, Y. Zheng, and A. Wang, “Poly (diallyldimethylammonium chloride) functionalized reduced graphene oxide based electrochemical sensing platform for luteolin determination,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 10, no. 4, pp. 3518–3529, 2015.
- [26] T. Alonso, J. Irigoyen, J. J. Iturri, I. L. Larena, and S. E. Moya, “Study of the multilayer assembly and complex formation of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC) and poly(acrylic acid) (PAA) as a function of pH,” *Soft Matter*, vol. 9, no. 6, pp. 1920–1928, 2013, doi: 10.1039/c2sm26884a.
- [27] D. Snihirova, S. V. Lamaka, M. M. Cardoso, J. A. D. Condeço, H. E. C. S. Ferreira, and M. De Fatima Montemor, “PH-sensitive polymeric particles with increased inhibitor-loading capacity as smart additives for corrosion protective coatings for AA2024,” *Electrochim. Acta*, vol. 145, pp. 123–131, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.09.009.
- [28] R. Kurapati and A. M. Raichur, “Graphene oxide based multilayer capsules with unique permeability properties: Facile encapsulation of multiple drugs,” *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 48, pp. 6013–6015, 2012, doi: 10.1039/c2cc32248j.