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

امیرعباس امینی'، ناهید پیرهادی تواندشتی'*

۱ کارشناس ارشد، ^۱*استاد یار، 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 پوشش های خود ترمیم شونده بازدارنده های خوردگی باید به نحو مناسبی وارد پوشش شوند تا در صورت بروز فر آیند خوردگی، رهایش موشمند بازدارنده خوردگی 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 PDADMAC-PAA (بازدارنده خوردگی بنزو تری آزول / اکسید گرافن به منظور حفاظت از سطح آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ استفاده شده است. در صورت بروز فر آیند خوردگی تغیرات H p به صورت موخعی اتفاق می می فنده نانو ساختار چند لایه حفاظت از سطح آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ استفاده شده است. در صورت بروز فر آیند خوردگی تغیرات H p به صورت موضعی اتفاق می فنافت از سطح آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ استفاده شده است. در صورت بروز فر آیند خوردگی تغیرات H p به صورت موضعی اتفاق می فنافت و سبب رهایش هوشمند بازدارنده خوردگی از بین لایه های پلی الکترولیت و در نتیجه موجب ایجاد حفاظت سطح زیر لایه می گردد. همچنین حضور لایه اکسید گرافن از نفوذ آب و عوامل خورنده به سطح زیرلایه جلوگیری می کند. جهت بررسی مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و نحوه توزیع عناصر سازنده سطح آزمون های SEM و SEM می می کند. جهت بررسی مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و نمو تعیات می کردد. همچنین حضور لایه اکسید گرافن از نفوذ آب و عوامل خورنده به سطح زیرلایه جلوگیری می کند. جهت بررسی بازدارنده خوردگی در اثر تغیرات در H محیطی توسط آزمون طیف سنجی SEM و SEM می دار گرفت. رهایش ازدارند، خوردگی نمونه اتون و این از ایجاد لایه اکسید گرافن آزمون تایم منظی را در و نور فراین سازدارنده به خوردگی نمونه اتوس آزمون طیف سنجی امیدان از ایجاد لایه اکسید گرافن آزمون آزمون آزمون SEM و SEM و SEM و SEM و تون و میف منجی SEM و SEM و تون و می مندی موردگی نمونه اتوس و ازمون طیف سنجی ای کر و تون و تون و تون و تون و تونده اتوسی از دارد ای گرفت. در این و مواند و تونده و تونده توردگی نمونه ای و تر گرفت و می کند. کرمی می می می و تون و تون و توند و تون و تونده می و تورد و تون و تونده مین و تورد و تون و تون و تونده و تورد و تون و توند و تورد و توند و تو مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و نمو می مونده ای مون و تورد و توردگی نمونه و تور و تورد و تورد گرفت و تورد گرفت و تون و تورد و تورد و تورد و تورد و تور و تورد و تورد و تورد و تون و تور و توره و تور و تود و تور و تور و تور و تور و تور و تور

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

۶٨

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 $10^{5.42}$ ohm.cm².

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 علمي در مقياس وسيع در اين زمينه شده است [1]. حفاظت از خوردگی یک عامل بسیار حیاتی برای بسیاری از محصولات صنعتی که در ساخت آنها فلز به کار برده شده است، مي باشد و براي جبران خسارتهاي خوردگي 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 پوشش های سنتی رایج این است که این پوشش ها 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 پوشش،های محافظت کننده در برابر عوامل خورنده، استفاده از یوشش های فعال ارائه گردیده است که بتواند با وجود آسيب در پيکره پوشش، خاصيت محافظت از خوردگی خود را هم چنان حفظ کند. مرسوم ترین پوشش های فعال پوشش های کروماته بودهاند. پوشش های کروماته در بسیاری از کشورها به دلیل سمی بودن بیش از حد کنار گذاشته شده اند. لذا در سال های اخیر به منظور ایجاد پوشش های 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، معمولا 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 می تواند ایجاد شود. به همین دلیل در پژوهش.های مختلف از حامل.های متنوعی برای نگهداري و رهايش هدفمند بازدارنده خوردگي در پوشش هاي هوشمند و خودترميم كننده استفاده شده است؛ از جمله مي توان به نانوذرات سیلیکا متخلخل [۴]، نانوذرات اکسیدی [۵]–[۷] نانولولههای هالویزیت [۸]، کپسولهای با پوسته پلی الکترولیت [٩]، هیدرو کسیدهای دو گانه لایه ای [۱۰]، نانو کیسولهای از جنس پلی آنیلین [۱۱]–[۱۳] و غیرہ اشارہ کرد. حامل ہای

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 [1۴].

یکی از انواع مهم حامل های بازدارنده خوردگی که در سال های اخیر استفاده شده است، کپسولهایی از جنس لایههای پلی الكتروليت حساس به pH بوده است، كه امكان رهايش هو شمند 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 کپسول،های 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 قرارگرفتن در محلول می توانند به صورت یون در آمده و بار مثبت يا منفى پيدا كنند. اين ويژگى سبب مى شود كه بتوان لايه های متناوب از پلی الکترولیت ها را با روش لایه-به-لایه، به واسطه جاذبه الكتروستاتيك بين لايه هاي مثبت و منفى، بر روى سطوح مختلف لایه نشانی کرد. از حامل های پلی الکترولیتی در پژوهشهای مختلف به شیوههای مختلفی استفاده شده است. مثلا در برخی پژوهش،ها لایههای پلی الکترولیت در اطراف نانوذراتی چون سیلیکا قرار گرفته و نانوکپسول،هایی را جهت حمل بازدارنده خوردگی تشکیل دادهاند [۱۶]. این نانوکپسولهای حامل بازدارنده خوردگی در پوششهای مناسب وارد شده و در صورت بروز فرایند خوردگی می توانند 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 ـ ژل و یا سطح فلز اعمال شده است [1۷]. بازدارنده خوردگی در این روش نیز در بین لايه هاي پلي الكتروليت محصور مي شود و امكان رهايش 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 وسیع تر و در کل سطح وجود دارد. به طور کلی مکانیزم خودترمیم كنند كي با استفاده از پلي الكتروليت ها به اين صورت است كه:

بر اثر شروع فرایند خوردگی، pH به صورت موضعی بر روی سطح فلز تغییر می کند، در نتیجه جاذبه الکترواستاتیک ما بین جفتهای پلی الکترولیت کاهش می یابد و این باعث افزایش تحرک مولکولی ما بین جفتهای پلی الکترولیت و افزایش امکان رهایش بازدارنده خوردگی می شود. بازدانده رهایش یافته می تواند در منطقه آسیب دیده از سطح وارد عمل شده و از ادامه فرایند خوردگی ممانعت به عمل آورد[۹]، [۸۸] و [۹۹]. به طور کلی می توان گفت که پلی الکترولیتهای حساس به PH قابلیت: ۱ ـ حمل بازدارندههای خوردگی، ۲ ـ رهایش قابل کنترل هو شمند بازدارنده خوردگی، ۳ ـ محافظت و مقاومت در برابر خوردگی، ۴ ـ خودترمیم کنندگی و ۵ ـ 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 ـ ژل هیبریدی بر روی آن پوشش داده شده است. سپس، لايه هايي متناوب از جفت پلي الكتروليت هاي PDADMAC و PAA به همراه بازدارنده خوردگی بنزو ترى آزول روى لايه سل ـ ژل لايه نشانى 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 میباشد. همچنین، با توجه به اینکه لایههای پلی الكتروليت حامل بازدارنده روى كل سطح پوشش دهي شدهاند، انتظار میرود که در صورت نیاز دسترسی به بازدارنده خوردگی در تمامی نقاط سطح به خوبی وجود داشته باشد. علاوه بر این، لايهاي از اكسيد گرافن نيز به صورت بار مخالف ما بين جفت پلى الكتروليتها اعمال شده است. لايه اكسيد گرافن لايه بسيار محافظ و دارای خاصیت سدی در مقابل عوامل خورنده و گازهای مختلف می باشد، که در سالهای اخیر کاربردهای فراوانی را ییدا کرده است [11] - [۲۱]. [۲۳]. هدف از استفاده از لایه اکسید گرافن این است که از نفوذ آب و عوامل خورنده به سطح زیرلایه جلوگیری کند. انتظار میرود که این سیستم پوشش نانو ساختار چند لایه شامل لایه های سل ـ ژل/ جفت پلی الكتروليت PDADMAC-PAA /بازدارنده خوردگی بنزو تری آزول / اکسید گرافن بتواند به خوبی از سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ حفاظت نماید. خاصیت مقاومت به خوردگی و خودترمیم

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

> ۲ ـ روش آزمایش ۲ ـ ۱ ـ مواد

(۳-گلیسیدیلوکسی پروپیل) تری متوکسی سیلان با وزن 193/74 شيميايي فرمول (با مولكولي (GPTMS) CH₂OCH)CH₂O(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ و با خلوص بیش از ۹۸ درصد، تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) با فرمول شیمیایی Si(OC₂H₅)4 با وزن مولکولی ۲۰۸/۳۳ و با خلوص ۹۹ درصد، حلال ۲-پروپانول -2) Propanol) با فرمول شیمیایی CHOH با فرمول شیمیایی خلوص ۹۹/۹ درصد از شرکت مرک (merk) تهیه شدند. پلی کاتیون قوی پلی دی آلیل متیل آمونیوم کلرید پلی دی آلیل دی متیل آمونیوم کلرید با فرمول شیمیای $(C_8H_{16}ClN)_n$ (PDADMAC MW~350-(250KDa با خلوص ۲۰ درصد وزنی محلول در آب، پلی آنیون ضعیف (پلی آکریلیک اسید) با فرمول شیمیایی و بنزو (PAA, MW~ 450 KDa) (C₃H₄O₂.Na)_n تری آزول 1H-Benzotriazole با خلوص بیش از ۹۹ درصد با فرمول شیمیایی C₆H₅N₃ دارای وزن مولکولی ۱۱۹/۱۲ از شرکت مرک (merk) تهیه شدند. اکسید گرافن به غلظت ng/ml معلق در آب دیونیزه از شرکت تمادکالا تهیه گردید. استون با خلوص بیش از ۹۹/۹، متانول و اتانول با خلوص ۹۹/۵ نیز از شرکت مرک تهیه شدند.

۲ ـ ۲ ـ آمادهسازی 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 کوانتومتری و توسط دستگاه کوانتومتر پرتابل Spectrotest ساخت کشور آلمان بررسی شده است. جهت آمادهسازی نمونهها برای پوشش دهی، سمبادهزنی با کاغذ سمباده ۴۰۰ تا استراسونیک چربی گیری شده و سپس با آب دیونیزه شستشو داده شدند. نمونههای آمادهسازی شده تا قبل از پوشش دهی داخل ۲-پروپانول نگهداری شدند.

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

جدول ۱ ـ ترکیبت شیمیایی ورق آلومینوم ۲۰۲۴ مورد استفاده در این پژوهش

۵/۵ و محلول حاوی پلی آنیون PAA دارای pH برابر ۶/۵ بود. بعد از هر مرحلهی اعمال پلی الکترولیت نمونه توسط آب ديونيزه به مدت زمان ۵ دقيقه شستشو داده شد. بعد از لايه نشاني اولين دولايه پلي الكتروليت، بازدارندهي خوردگي بنزوتريازول اعمال گردید. بنزوتریازول به مقدار ۱۰ میلی گرم در ۱ میلی لیتر ابتدا در pH طبيعي محيط به آرامي در آب ديو نيزه حل گرديد و سپس محلول به pH مطلوب برابر ۳ رسانیده شد. بنزو تریازول به دلیل داشتن بار مثبت در pH اسیدی، ما بین دو لایه پلی آنيون اعمال گرديد. يس از آن به تناوب لايههاي يلي كاتيون و پلي آنيون به دليل وجود جاذبه الكتروستاتيك روى سطح اعمال شدند؛ تا جایی که تعداد کل دولایه ها به ۱۰ رسید. در برخی نمونه ها به منظور جلو گیری از نفوذ عوامل خورنده به زیر لایه فلزي، لايه اكسيد گرافن نيز علاوه بر لايه هاي پلي الكتروليت برروى سطح اعمال شد. لازم به ذكر است كه لايه اكسيد گرافن به دلیل دارا بودن بار منفی در بین لایه های یلی کاتیون اعمال گردید. محلول حاوی اکسید گرافن در pH برابر ۳/۵ تهیه شد. به منظور بررسي اثر محل لايه اكسيد گرافن، دو حالت مختلف در نظر گرفته شد: لایه GO بعد از ۱۰ لایه پلی الکترولیت و یا لايه GO قبل از ۱۰ لايه يلي الكتروليت. نحوه نام گذاري نمونهها و توضيحات مربوط به سيستمهاي پوشش مورد مطالعه در این یژوهش در جدول ۲ نشان داده شده است.

۲ ـ ۳ ـ زیر لایه سل ـ ژل TEOS به مقدار ۶ میلی لیتر، GTPMS به مقدار ۳ میلی لیتر، TEOS به مقدار ۶ میلی لیتر، GTPMS م ـ یلی لیتر و محلول Toppranol 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 نسبتا 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 به مدت زمان ۱ ساعت و دمای پوشش داده شده، نمونه ها قرار گرفتند. سپس نمونه های پخت داده شده در دمای محیط قرار گرفتند تا به آرامی سرد گردند.

۲ ـ ۴ ـ 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 غوطهوری به تناوب اعمال شدند. از آنجایی که نقطه ایزوالکتریک لایه سیلیکا در pH حدود ۲ میباشد، پس انتظار میرود 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

1 - isoelectric point (IEP)

جدول ۲ ـ نام گذاری و نحوه ایجاد پوشش های مختلف

نام نمونه	توضيحات					
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					

شد. نمونههای پوشش داده شده در آزمون رامان به صورت کامل در نمونه گیر 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، پوششردهی روی لامهای شیشهای آزمایشگاهی انجام شد و نمونهها در معرض محلولهای با pH مختلف قرار گرفتند. نحوه پوشش دهی به صورت Glass) substrate/PES₁₀/INHB/PES) بود. لازم به ذكر است که در این نمونه ها از لایه GO استفاده نشد که عدم نفوذیذیری آن مانع از رهایش بازدارنده نگردد. به منظور بررسی میزان رهایش بازدارنده خوردگی در پاسخ به تغییرات pH محیطی، نمونه ها به مدت زمان ۱ ساعت در محلول های در حال هم زدن با pH متفاوت ۱۸،۷،۱/۵ قرار گرفته اند. سپس از محلولها آزمون UV-vis PG توسط دستگاه (UV-vis PG spectrometer، مدل T60) گرفته شد. برای اینکه امکان مقایسه بین نمونه های 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 ۲ ـ ۵ ـ مشخصهیابی پوشش ها

۷۲

در این پژوهش از میکروسکوب (FEI ESEM) (DUANTA 2000 ساخت کشور آمریکا استفاده شده است. EDAX EDS Silicon Drift ساخت کشور آمریکا استفاده شده است. 2017 ساخت کشور آمریکا آنالیز عنصری انجام شد. لازم به ذکر است که جهت ایجاد سطح رسانا ابتدا نمونه ها توسط طلا پوشش داده شدند.

به منظور بررسی ساختار شیمیایی سطح و گروههای عاملی موجود در پوشش از آزمون FTIR (دستگاه Thermo Nikolet ساخت کشور آمریکا، مدل nexues 780) استفاده شد. در ابتدا پوشش ها 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 موفقیت آمیز لایه اکسید گرافن، توسط دستگاه (-RAMAN spectrometer انجام

[Downloaded from journal.ica.ir on 2025-05-30]

۳۰۰-۲۵۰ نانومتر که مربوط به بازدارنده بنزوتریازول میباشد، به عنوان معیاری از میزان رهایش 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 الکتروشیمایی (EIS) و آزمون غو طهوری 'استفاده شد. در آزمون EIS از یک سل الکتروشیمایی 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 برسد. محدوده ی فرکانس آزمایش از HIZ ا۰۰، تا HZ برسد. محدوده ی فرکانس آزمایش از انجام گرفته است. بوده و دامنه Vm ا حول پتانسیل مدار باز آنها به مقداری تقریبا ثابت در ادامه نمونهها به صورت غوطهور بوده اند و آزمایش تا دو هفته ادامه پیدا کرده است. جهت ترسیم مدار معادل از نرم افزار هفته ادامه پیدا کرده است. جهت ترسیم مدار معادل از نرم افزار هفته ادامه پیدا کرده است. جهت ترسیم مدار معادل از نرم افزار

۳ _ نتايج و بحث

۳ ـ ۱ ـ بررسی مورفولورژی 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، بازدارنده 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 لایه های پلی

کل دولایه ها به ۱۰ رسید. هم چنین، در بعضی نمونه ها به منظور جلو گیری از نفوذ آب و عوامل خورنده به زیر لایه فلزی، لایه اکسید گرافن نیز علاوه بر لایه های پلی الکترولیت برروی سطح اعمال شد.

شکل ۱ تصاویر SEM سطح خارجی نمونههای مختلف را نشان میدهد. در شکل ۱ (الف) مورفولوژی لایه سل ـ ژل هيبريدي نشان داده شده است. مشاهده مي شود لايه سل _ ژل به خوبي روى سطح پوشش داده شده و از مورفولورژي يكنواخت و نسبتا بدون ترک برخوردار است. شکل۱ (ب) مربوط به مورفولوژی سطح نمونه (SOL/PES/INHB/PES₁₀) مورفولوژی سطح نمونه است. مشاهده می شود که این نمونه از مورفورلوژی یکنواخت برخوردار بوده و جفتهای پلی الکترولیت به خوبی سطح نـمونهها را پـوشش دادهاند. شـكل ۱ (ج) مربوط به نـمونه (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 نمونه های فوق الذکر نشان داده شده است. با توجه به شکل ۲ (الف) مشاهده می شود که ضخامت لایه سل _ ژل حدود ۱/۷ میکرون است. در شکل ۲ (ب) مشاهده می شود که لایه نشانی ده لایه جفت پلی الکترولیت به همراه بازدارنده خوردگی بنزوتريازول، بر روى سطح لايه اوليه سل _ ژل (نمونه SOL/PES/INHB/PES₁₀) يوششى به ضخامت حدود ۲/۳۶ میکرون ایجاد کرده است. هم چنین با توجه به شکل ۲ (ج) با اضافه شدن لايه اكسيد گرافن ضخامت پوشش چند لايه شامل (پلی الکترولیت، بازدارنده خوردگی و اکسید گرافن) حدود ۰/۵۶ میکرومتر شده است. به طور کلی می توان با توجه به تصاویر مقاطع عرضی نمونهها مشاهده کرد که لایه نشانی چندلایه های پلی الکترولیت و اکسید گرافن با موفقیت انجام شده است.

2 - immersion tests

^{1 -} Electrochemical Impedance spectroscopy



شکل ۱ ـ تصاویر SEM مورفولورژی 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 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)



شکل۲ ـ تصاویر SEM از مقاطع عرضی نمونههای: (الف) پوشش تک لایه سل-ژل هیبریدی (SOL-GEL)؛ (ب) پوشش سل-ژل هیبریدی به همراه لایه های 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/PES1)

آنالیز عنصری EDS جهت بررسی درصد وزنی عناصر SOL-GEL تشكيل دهنده نمو نەھاي (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 می توان به عنوان نمایندهی یک جزء از اجزاء تشکیل دهنده یوشش نانو ساختار چند لایه در نظر گرفت. به عنوان مثال، در تمامی آنالیزها عناصر Al و Mg مربوط به زیرلایه آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ و همینطور عنصر Si مربوط به لايهى اوليه سل ـ ژل هيبريدى مىباشد. عنصر C مىتواند نماینده حضور اکسید گرافن، PAA ،PDADMACT و یا BTA باشد. عنصر نيتروژن مربوط به PDADMAC و BTA بوده، عنصر اکسیژن مربوط به PAA و GO و عنصر Cl نماینده حضور PDADMAC در یوشش است. مشاهده مي شود كه با اعمال ده لايه جفت پلي الكتروليت به همراه بازدارنده خوردگی (SOL/PES/INHB/PES10) ، درصد عناصري چون کربن، اکسيژن، کلر و نيتروژن در پوشش، نسبت به نمونه SOL-GEL به طور قابل ملاحظه اي تغيير كرده است؛ این امر می تواند در کنار نتایج به دست آمده از آنالیز FESEM نشاندهنده لايه نشاني موفق لايههاي پلي الكتروليتي بر روی سطح باشد. همچنین با بررسی جدول ۳ می توان مشاهده نمود که با اعمال لایه اکسید گرافنی بر روی پوشش چند لایه، درصد عنصر C تغییر چشم گیری داشته است که می تواند در

کنار نتایج به دست آمده از سایر آنالیزهای تکمیلی، نشاندهنده لايه نشاني موفق لايه اكسيد گرافن باشد. FTIR _ 4 _ 4 _ 4 _ 7 _ 7 شکل۳ نتایج مربوط به آزمون FTIR از نمونههای $/GO/PES_{10}$) (SOL/PES/INHB (SOL/PES/INHB/PES₁₀) را نشان می دهد. در منحنی (الف) مربوط به نمونه (SOL/PES/INHB/PES₁₀) ، قله مشاهده شده در ¹ -C-OH مربوط به پیوند C-OH و قله مشاهده شده در C=C مربوط به پیوند C=C در ترکیب يلى الكتروليت PDADMAC مى باشند [٢۴]. همچنين، قله مشاهده شده در ۲۹۴۱ cm⁻¹ مربوط به پیوند C—H ، قله مشاهده شده در ۳۴۷۰ cm⁻¹ مربوط به یبوند OH و قله مشاهده شده در C=O مربوط به پیوند C=O در ترکیب پلی الكتروليت PAA هستند [۲۰]. در منحني (ب) مربوط به نمونه (SOL/PES/INHB /GO/PES₁₀) قله های ۱۹۲۳ cm⁻¹ و ۱۰۵۲ مربوط به ییوندهای C=C و C-O هستند که می تواند نشاندهنده ی وجود اکسید گرافن در ساختار باشد. قلههای ایجاد شده در ۲۹۲۳ cm⁻¹ و ۳۴۲۵ می تواند مربوط به پیوندهای OH، COOH و OH آزاد موجود ما بین اكسيد گرافن و يلي الكتروليتها باشد [٢۵][٢۴].

پوشش،های نانو ساختار	عناصر تشکیلدهنده بر حسب %Wt						
	С	N	0	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

جدول۳ ـ درصد وزنی عناصر حاصل از آنالیز EDS پوشش های نانو ساختار چند لایه

۳ ـ ۳ ـ طيفسنجي رامان

شکل ۴ نتایج مربوط به آزمون RAMAN از نمونههای (الف) (ب) (SOL/PES/INHB/PES₁₀) و (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) قله ای در حدود ^۱۳۰۰ cm⁻¹ پدیدار گشته است که نشاندهندهی پیوندهای نوع \mathbf{D} و همچنین قلهای در حدود \mathbf{D}^{-1} ایجاد گردیده که نمایان گر پیوندهای نوع G لمی باشد که اثبات کننده وجود اکسید گرافن در بین لایه هاست.



شكل ٣ ـ طيفهاي FTIR مربوط به نمونههاي: (الف) (SOL/PES/INHB/PES10) و (ب) (SOL/PES/INHB /GO/PES10).



شكل ۴ ـ طيفهاى RAMAN مربوط به نمونههاى: (الف) (SOL/PES/INHB/PES10) و (ب) نمونه (SOL/PES/INHB) /GO/PES₁₀)

Downloaded from journal.ica.ir on 2025-05-30]

pH _ 4 _ رهایش در اثر تغیرات رهایش 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 پوششردهی به صورت بود. در این (Glass substrate/PES₁₀/INHB/PES) 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 محلول های در حال هم زدن با pH متفاوت ۱۵، ۷، ۱۱ قرار گرفتند. سپس از محلولها آزمون UV-vis گرفته شـد. مــقایسه شــدت پیک در طول موج ۳۰۰-۲۵۰ نانومتر که مربوط به غلظت بازدارنده بنزو تریازول در محلول میباشد، به عنوان معیاری از میزان رهایش بازدارنده در pH هـای مـختلف در نظر گرفته شد. نتایج طیفسنجی

UV-vis در شکل ۵ آورده شده است. مشاهده می شود که بیشترین میزان رهایش بازدارنده بنزوتریازول از بین پلی الکترولیتهای PDADAMAC-PAA در pH برابر ۱/۵ رخ داده است. میدانیم که در این نمونهها PDADMAC یک یلی کاتیون قوی و PAA یک یلی آنیون ضعیف است. می توان انتظار داشت که اگر پلی کاتیون ضعیف باشد رهایش در pH بازی و اگر پلی آنیون ضعیف باشد رهایش در pH اسیدی اتفاق بیفتد. در اینجا، به دلیل برهم کنش پلی آنیونهای ضعیف PAA با یون های H^+ در محلول اسیدی، جاذبه الكترواستاتيك ما بين PDADMAC و PAA كاهش يافته و سبب باز شدن جفت پلی الکترولیتها و رهایش بازدارنده خوردگی شده است [۱۱][۱۴][۲۰]. همچنین در این شکل مشاهده مي شود که در pH برابر با ۷ (خنثي) بازدارنده خوردگي مابین این دو یلی الکترولیت دارای کمترین میزان رهایش و همچنین میزان رهایش در منطقه بازی (pH برابر با ۱۱) نیز بسیار کم بوده است.





۳ ـ ۵ ـ 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 ـ ژل هیبریدی پایه سیلیکا (SOL-GEL) و پوشش شامل لایه سل ـ ژل و ۱۰ لایه جفت پلی الکترولیت PAA-PDADMAC و بازدارنده پلی الکترولیت SOL/PES/INHB/PES10) بود. همچنین به منظور بررسی تاثیر حضور و محل لایه اکسید گرافن بر مقاومت به خوردگی پوشش های مزبور، نمونههای SOL/PES/INHB/GO/PES10

و SOL/PES/INHB/PES10/GO تهیه شدند که در آنها اکسید گرافن در دو جایگاه متفاوت: ۱ ـ قبل از ده لایه جفت پلی الکترولیتی و ۲ ـ بعد از ده لایه جفت پلی الکترولیتی بود.

نمودارهای مربوط به منحنی های باد ـ مدول امپدانس نمونهها بعد از گذشت ۲۴ ساعت، ۱ هفته و ۲ هفته در شکل ۶ آورده شده است. امپدانس در فرکانسهای کم را می توان 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) نمونه های دارای لایه اکسید گرافن دارای بیشترین مقدار امیدانس در فرکانس های پایین هستند و کمترین مقدار مقاومت مربوط به نمونه SOL-GEL می باشد. بیشترین مقدار امپدانس مربوط به نمونه SOL/PES/INHB/PES₁₀/GO است، که این مقدار برابر با ۱۰ ^{۵/۴۲}ohm.cm² می باشد. بعد گذشت مدت زمان ۱ هفته در شکل ۶(ب) بیشترین مقدار امپدانس در کمترین فرکانس مربوط به نمونه SOL/PES/INHB /GO/PES₁₀ و مقدار امیدانس برابر با ^{0/۰۶}ohm.cm² بو ده است. حتى يس از گذشت ۲ هفته نيز (شكل ۶(ج)) هم چنان نمونه SOL/PES/INHB GO/PES₁₀/ دارای بیشترین مقدار امپدانس در کمترین فرکانس برابر با ۲۰^{۵/۱۸}ohm.cm² بوده است. بعد از حدود دو هفته غوطهوري نمونهها، مي توان شاهد بود كه مقاومت نمونه بهينه SOL/PES/INHB /GO/PES₁₀ نسبت به نمونه کنترل سل _ ژل هم چنان ۱۰ برابر است.



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

Downloaded from journal.ica.ir on 2025-05-30]

در شکل ۷ مدول امیدانس در فرکانس پایین نمونههای مورد آزمایش در طی زمان نشان داده شده است. مشاهده می شود که استفاده از لایههای پلی الکترولیت حاوی بازدارنده خوردگی تاثير بهسزايي در بهبود مقاومت به خوردگي نمونه ها داشته است. همچنین در تمام نمونه هایی که در آنها لایههای پلی الکترولیت حامل بازدارنده خوردگی به کار رفته است، کاهش مدول امیدانس تا یک هفته و افزایش مدول امیدانس بعد از یک هفته غوطهوري 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 بازدانده خوردگی باشد [۲۶]. مکانیزم خود ترمیمی و بهبود مقاومت به خوردگی با گذر زمان در نمونههای دارای پلی الكتروليت به اين صورت مي باشد كه به دليل داشتن جفت يلي الکترولیتهای حساس به pH ، در صورت شروع فرایند خوردگی و در نتیجه تغیرات pH موضعی، جاذبه الکترواستاتیک ما بین لایههای یلی الکترولیت کاهش یافته و در نتيجه تحرك مولكولي ما بين جفت پلي الكتروليتها افزايش می یابد. در نتیجه رهایش بازدارنده خوردگی رخ میدهد [۲۶]؛ که می تواند موجب حفاظت از سطح فلز در ناحیه آسیب دیده شود [1۸][۲۷]. هم چنان مشاهده می شود که قرار گرفتن لایه اکسید گرافن در پوشش های نانو ساختار تاثیر قابل توجهی بر بهبود مقاومت به خوردگی داشته است و نمونههای دارای لایه اکسید گرافن در کمترین فرکانس دارای بیشترین مقدار امیدانس هستند. زیرا در این نمونهها علاوه بر مکانیزم حفاظتی

لایه های 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 نشان می دهد که SOL/PES/INHB /GO/PES₁₀ نشان می دهد که الکترولیتی دارد، بعد از گذشت مدت زمان دو هفته دارای الکترولیتی دارد، بعد از گذشت مدت زمان دو هفته دارای بیشترین مقدار امپدانس در فرکانس پایین است. به طور کلی دو ثابت زمانی برای پوشش های مختلف در زمان های مختلف غوطه وری در محلول خورنده مشاهده شد. ثابت زمانی مشاهده شده در فرکانس های بالا می تواند مربوط به نوفت خاند. به شد باشد. ثابت زمانی مشاهده شده در

ظرفیت خازنی پوشش باشد. ثابت زمانی مشاهده شده در فرکانسهای پایین می تواند مربوط به ظرفیت خازنی لایه دو گانه الکتریکی در مناطق در گیر 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 تطبیق دهی 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 به معنی مقاومت محلول، Rcoat مقاومت لایه پوشش و CPE_{Coat} مقاومت محلول، Rcoat مقاومت لایه پوشش و CPE_{Coat} مقاومت محلول، Rcoat مقاومت این مدار معادل، R به معنی نتقال بار ^۱و CPE_{Coat} عنصر فاز ثابت است. علت استفاده از منصر ثابت فاز به جای خازن این بود که زاویه فاز، نسبت به رفتار ایده آل خازنی (۹۰–) انحراف داشته است.



شکل ۲. مدول امپدانس در کمترین فرکانس نمونه های SOL/PES/INHB /GO/PES10 ،SOL/PES/INHB/PES10 ، SOL/PES/INHB/PES10 و SOL/PES/INHB/PES10/GO در زمان های مختلف غوطه وری در محلول ۳ درصد وزنی NaCl.

1 - Charge Transfer



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

SOL/PES/INHB/PES₁₀ مقاومت انتقال بار افزایش قابل توجهي را نسبت به نمونه كنترل داشته و همچنين 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 می باشد؛ که بازدارنده رهایش یافته جذب سطح در قسمت آسیب دیده می شود. بدین ترتيب، بنزوتريازول يک لايه جذبي پسيو در قسمت آسيب ديده از سطح فلز ایجاد می کند که مانع رشد و توسعه فرآیندهای آندی و کاتدی خوردگی میگردد [۹]. در نتیجه فعالیت خوردگی در سطح زیرلایه به طور قابل ملاحظه ای کنترل می شود. در نمونه هایی که لایه اکسید گرافن معرفی شده است، بیشترین مقاومت انتقال بار مشاهده می شود؛ که نشاندهنده تاثیر همزمان فعالیت خودترمیم کنندگی در این پوشش ها به دلیل استفاده از لايه هاي پلي الكتروليت و بازدارنده و خاصيت سدي لایه اکسید گرافن است که از نفوذ آب و عوامل خوردنده به سطح فلز جلوگیری می کند. البته لازم به ذکر است که در دراز مدت در سیستم SOL/PES/INHB/GO/PES₁₀ مقاومت به خوردگی بهتری مشاهده شده است. این موضوع می تواند به این علت باشد که وجود پلیالکترولیتهای حساس به pH در آخرین لایه سطح پوشش، باعث افزایش تحرک مولکولی در سطح و بهبود قابلیت خود ترمیم کنندگی پوشش شده است [11] 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 Rcoat 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 نرانهای مختلف حفظ شده است و کمترین مقاومت پوشش انتظار میرفت بیشترین مقاومت پوشش ها مربوط به نمونههای انتظار میرف است که دلیل آن خاصیت سدی GO و جلو گیری 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 بیشترین مقاومت را در مقایسه با سایر پوشش ها دارد.

مقاومت انتقال بار Rct رابطه معکوس با نرخ خوردگی دارد و هرچه مقدار Rct بیشتر باشد نرخ خوردگی کمتر خواهد بود. تغییرات مقاومت انتقال بار (Rct) با زمان در شکل ۹(ب) برای تمامی نمونه ها نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود 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 می شود که در صورت اعمال ۱۰ لایه پلی الکترولیت به همراه بازدارنده خوردگی بنزوتریازول CPEdl (ظرفیت انتقال بار) به ترتیب به نمونههای SOL/PES/INHB /GO/PES₁₀ و SOL/PES/INHB/PES₁₀/GO متعلق میباشد. خاصیت خودترمیم کنندگی شامل رهایش هوشمند و قابل کنترل بازدارنده خوردگی در اثر تغیرات موضعی pH و افزایش تحرک مولکولی پلی الکترولیتهای حساس به pH است.

۸١

در شکل ۹(ج) ظرفیت انتقال بار CPEdl نمونههای مختلف با گذشت زمان نشان داد شده است. می توان 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 ـ تغییرات اجزای مدار معادل با گذشت زمان غوطهوری برای نمونه های SOL-GEL، SOL/PES/INHB/PES، «SOL/PES/INHB/PES، و SOL/PES/INHB/PES، در محلول ۳ درصد وزنی NaCl .

نتیجه گیری

در این پژوهش پوشش های خود ترمیم کننده نانو ساختار چند لایه شامل لایه های سل - ژل/جفت پلی الکترولیت -PDADMAC بازدارنده خوردگی بنزو تری آزول /اکسید گرافن به منظور حفاظت از سطح آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ تهیه شده است. اعمال جفت پلی الکترولیت ها به صورت لایه های دارای بار مخالف بر روی یکدیگر به دلیل جاذبه الکترواستاتیک بوده و بازدارنده خوردگی نیز به این ترتیب ما بین جفت پلی الکترولیت ها محصور شده است. این ار رخ خوردگی نیز به این ترتیب ما بین جفت پلی الکترولیت های حساس به Pt محصور شده است. این ام سبب گردیده تا قبل از رخ خوردگی نیز به این ترتیب ما بین جفت پلی الکترولیت ها محصور شده است. این ام سبب گردیده تا قبل از رخ خوردگی از بین لایه های پلی الکترولیت می وانده خوردگی و در حالی است که رهایش هوشمند بازدارنده خوردگی از بین در حالی است که رهایش هوشمند بازدارنده خوردگی از بین در حالی است که رهایش هوشمند بازدارنده خوردگی از بین در حالی است که رهایش هوشمند بازدارنده خوردگی از بین در حالی است که رهایش هوشمند بازدارنده خوردگی از بین لایه های پلی الکترولیت می تواند در صورت بروز فر آیند خوردگی و تغیرات موضعی Pt اتفاق بیفتد و در نتیجه مورد گی از بین لایه های پلی الکترولیت می قرار به در سور تروز فر آیند خوردگی و تغیرات موضعی Pt 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 زیر لایه جلو گیری می کند. حضور اکسید گرافن توسط آزمونهای FTTR به اثبات رسید. رفتار مقاومت به خوردگی نمونه ها توسط آزمون طیف سنجی ایکترولیت ها این مورد بررسی قرار گرفت و نمونهای که در آن بعد از اکسید گرافن ده لایه جفت پلی الکترولیت قرار خود نشان داد. نتایج حاصل از آزمون SI برای نمونههای بهینه پس از گذشت زمان ۲ هفته نشان گرفته بود، بهترین عملکرد را از خود نشان داد. نتایج حاصل از آزمون SI برای نمونههای به به و را هو مود اس در فرکانس پلی ازمان ۲ هونه 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.

۸۳	فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره پیاپی ۴۶ (سال دوازدهم –۳۶)، زمستان ۱۴۰۱ پوشش هوشمند نانو ساختار چندلایه حاوی اکسید گرافن و پلی الکترولیتهای حساس به pH برای محافظت …
[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," <i>Electrochem. commun.</i> , 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," <i>Prog. Org. Coatings</i> , 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," <i>Adv. Mater.</i> , 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,
	hydroxide on a cerium-modified plasma electrolytic oxidation coating on Mg alloy AZ31," <i>Corros. Sci.</i> , vol. 139, no. January, pp. 370–382, 2018, doi: 10.1016/j.acreai.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," <i>Sci. Iran.</i> , vol. 24, no. 6, np. 2512, 2520, 2017, doi: 10.24200/aci.2017.4426
[12]	N. Pirhady Tavandashti, S. Molana Almas, and E. Esmaeilzadeh, "Corrosion
L .	protection performance of epoxy coating containing alumina/PANI nanoparticles doped with cerium nitrate inhibitor on Al-2024 substrates," <i>Prog. Org. Coatings</i> , 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," <i>Prog. Org. Coatings</i> , 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.
	increased inhibitor-loading capacity as smart additives for corrosion protective
	coatings for AA2024," <i>Electrochim. Acta</i> , vol. 145, pp. 123–131, 2014, doi: 10.1016/j.jostacta.2014.00.000
[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," <i>Corros. Sci.</i> , 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 ciency 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 ciency of Active Anticorrosive Coatings for Aluminum Alloys Part I: In

fl uence 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 oxidepolyacrylic 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.