

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

سننژ پوشش کامپوزیتی خودترمیم شونده برای بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژ آلومینیوم 2024

امیرحسین شیخعلی^{1*}، محمد امین کاشی ساز²

1- دکتری، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران.

2- کارشناسی ارشد، مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات، تهران، ایران.

* Sheikhali.85@gmail.com

مقاله پژوهشی

چکیده

هدف این تحقیق، بهبود مقاومت به خوردگی و ایجاد بازدارندگی فعال در پوشش‌های هیبریدی-سیلانی است. به این منظور از نانوصفحات اکسید گرافن (GO) به‌عنوان رنگدانه محافظت‌کننده و آمینوتریس متیلن تری فسفونیک اسید (ATMP) به‌عنوان حامل بازدارنده آلی در پوشش استفاده شد. پیک‌های ظاهر شده در 1730، 1380، 1059 و 3430 cm^{-1} که به ترتیب مربوط به گروه‌های هیدروکسیل کششی، کربونیل، هیدروکسیل خمشی و اپوکساید هستند که سننژ موفقیت‌آمیز نانوذرات GO را توسط طیف‌سنجی انتقال مادون‌قرمز (FTIR) تأیید می‌کند. جابجایی دو پیک 230 و 250 نانومتر در GO به 261 و 360 نانومتر در GO-ATMP نشان‌دهنده احیای موفقیت‌آمیز اکسید گرافن توسط مولکول‌های ATMP است. سپس مقاومت به خوردگی پوشش حاوی GO-ATMP با استفاده از آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون ارزیابی گردید. نتایج نشان داد که بازدارنده ATMP خواص مقاومت به خوردگی پوشش حاوی GO-ATMP را بهبود می‌بخشد و چگالی جریان خوردگی 50 درصد کاهش یافته است. پس از جذب موفق بازدارنده روی صفحات GO، پوشش هیبریدی-سیلانی حاوی GO-ATMP بر روی ورقه‌های آلیاژ آلومینیوم 2024 اعمال شد. خواص مقاومت به خوردگی پوشش‌ها با استفاده از آزمون‌های EIS و پاشش مه نمکی نشان داد که استفاده از GO-ATMP در پوشش، به دلیل محدود کردن دسترسی محیط خورنده به سطح فلز، مقاومت به خوردگی و خواص محافظت‌کنندگی آن‌ها را بهبود می‌دهد. رهایش هوشمند بازدارنده در هنگام نفوذ الکترولیت در ناحیه خراش پوشش با تشکیل فیلم محافظ در ناحیه خراش در تصویر SEM این نمونه مشاهده شد. این امر موجب محدود شدن واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌شود.

اطلاعات مقاله

دریافت: 1401/01/27

پذیرش: 1401/04/27

کلید واژگان:

اکسید گرافن

پوشش هیبریدی سیلانی

خودترمیم شوندگی

مقاومت به خوردگی

Synthesis of Self-Healing Composite Coating Due to Development of Corrosion-Resistant of 2024 Al Alloy

Amir Hosein Sheikhali^{1*}, Mohammad Amin Kashi-saz²

1- Ph.D. Metallurgy and Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

2- MSc, Polymer Engineering, Islamic Azad University Science and Research Branch (SRBIAU), Tehran, Iran.

* Sheikhali.85@gmail.com

Article Information

Original Research Paper

Dor:

[20.1001.1.24233226.1402.17.1.4.8](https://doi.org/10.1001.1.24233226.1402.17.1.4.8)

Keywords:

Graphene Oxide

Silane Hybrid Coating

Self-Healing

Corrosion Resistance

Abstract

The aim of this research is to improve the corrosion resistance and create the active inhibitory in hybrid-silane coatings. Therefore the graphene oxide (GO) nano-sheets and the methylene triphosphonic acid (ATMP) were used as a protective pigment and organic inhibitor carrier in the coating, respectively. The peaks appearing in 1059, 1380, 1730, and 3430 cm^{-1} belong to hydroxyl stretching, carbonyl, hydroxyl bending, and epoxide groups confirmed the successful synthesis of GO nanoparticles by infrared transfer spectroscopy (FTIR). The displacement of two peaks of 230 and 250 nm in GO to 261 and 360 nm in GO-ATMP represent the successful reduction of graphene oxide by ATMP molecules. Then, the corrosion resistance of GO-ATMP coating was evaluated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization tests. The results showed that the ATMP inhibitor improves the corrosion resistance properties of the coating, and the corrosion current density is reduced as 50%. After successfully inhibiting adsorption on GO plates, the coating (GO-ATMP) was applied on 2024 aluminum alloy sheets. The results of EIS and salt-spray tests showed that the corrosion resistance properties of GO-ATMP coatings improved due to restrict the access of corrosive environment to the metal surface. The intelligent releasing of the inhibitor during electrolyte penetration in scratched area of the coating was confirmed by the formation of a protective film in the scratch area in the electron microscope image of the sample. This caused to restrict the electrochemical reactions.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Amir Hosein Sheikhali, Mohammad Amin Kashi-saz, Synthesis of Self-Healing Composite Coating Due to Development of Corrosion-Resistant of 2024 Al Alloy, New Process in Material Engineering, 2023, 17(1), 45-55.

1- مقدمه

از بین روش‌های بازدارنده خوردگی استفاده از پوشش‌های پلیمری، توجه زیادی را جلب کرده است [1-3]. استفاده از بازدارنده‌های خوردگی در ترکیب پوشش، با هدف محدود کردن واکنش‌های خوردگی در سطح فلز از جمله روش‌های بهبود مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها محسوب می‌گردد [4-5]. برای رفع مشکل غیرفعال شدن بازدارنده، مصرف سریع آن و تأثیر نامطلوب بر پوشش از روش‌های حبس و ذخیره‌سازی بازدارنده در حامل‌ها¹ با هدف ساخت پوشش‌های هوشمند مقاوم به خوردگی بهره گرفته شده است [6].

پوشش‌های هوشمند، سامانه‌هایی هستند که خواص آن‌ها در پاسخ به محرکی ذاتی و یا خارجی، می‌تواند به صورت کنترل شده تغییر کند. این پوشش‌ها معمولاً قابلیت خودترمیم شوندگی² (بازیابی خواص اولیه پوشش بعد از فرآیند خوردگی) را دارا می‌باشند. این سیستم‌ها بر این اساس طراحی می‌شوند که هم از واکنش‌های ناخواسته بین بازدارنده و زمینه جلوگیری به عمل آید و هم بازدارنده در جایی که مورد نیاز است، مصرف شود. همچنین در صورت ایجاد خراش در پوشش‌ها، این خراش‌ها ترمیم شوند؛ بنابراین باید تغییراتی در محیط پیرامون رخ دهد تا شاهد آزاد شدن و عملکرد بازدارنده درون پوشش بود [7].

در سال‌های اخیر، اکسید گرافن به عنوان یک رنگدانه مقاوم به خوردگی پیشرفته و جدید برای بهبود خواص پوشش‌های مقاوم به خوردگی استفاده شده است. در کنار خواص محافظت‌کنندگی آن، وجود گروه‌های عاملی روی صفحه و در گوشه‌ها و همچنین سطح ویژه بسیار بالای آن، این ماده به عنوان گزینه جدی برای استفاده به عنوان حامل بازدارنده‌ی خوردگی مورد مطالعه قرار گرفته است [8-9].

مو و همکاران³ [10] گرافن را به کمک آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (عامل اتصال سیلانی 550KH) اصلاح کرده، نفوذ و امتزاج‌پذیری آن را در رزین پلی یورتان بهبود بخشیدند. نتایج نشان داد مقاومت پوشش افزایش و شدت جریان خوردگی کاهش می‌یابد. بدین ترتیب عامل

اتصال سیلانی دارای گروه اپوکسی به منظور پخش و سازگاری گرافن در بستر رزین اپوکسی با موفقیت مورد استفاده قرار گرفته شد [11]. ژانگ و همکاران⁴ [12] اکسید گرافن را در محیط پلی وینیل پیرولیدون (PVP) احیا نموده و پراکنه PVP-rGO را سنتز نمودند. سپس، پوشش‌های اپوکسی را با مقادیر مختلفی از PVP-rGO تهیه کردند. آن‌ها نشان دادند پخش مناسب PVP-rGO سبب بهبود چسبندگی فیلم و خواص محافظت‌کنندگی آن می‌شود. در مقایسه با اپوکسی خالص نرخ خوردگی تا ۶ برابر کاهش پیدا کرد. علاوه بر خواص محافظت‌کنندگی گرافن، ادغام عملکرد آن با دیگر مواد با قابلیت مقاومت به خوردگی اهمیت دارد. اصلاح اکسید گرافن با بازدارنده‌های خوردگی به منظور افزایش مقاومت به خوردگی آن مورد توجه است.

گوپتا و همکاران⁵ [13] کامپوزیت آمینو آزو بنزن (AAB) و دی آمینو بنزن (DAB)/ اکسید گرافن را تهیه نمودند. هر دو این کامپوزیت‌ها می‌توانند به عنوان بازدارنده اعمال شده و بازده بازدارندگی آن‌ها قابل توجه می‌باشد. بازده بازدارندگی آن‌ها به ترتیب تا 94/65 و 92/04 درصد افزایش یافته است. این کامپوزیت‌ها نرخ خوردگی فلز را از طریق جذب روی سطح کاهش داده‌اند.

در این تحقیق از بازدارنده ATMP⁶ برای اصلاح نانوذرات اکسید گرافن بهره گرفته شد. اکسید گرافن اصلاح شده در بستر رزین دوست‌دار محیط‌زیست هیبرید سیلانی پخش شد و روی آلیاژ آلومینیوم 2024 اعمال گردید. در این پروژه در ابتدا بازدارندگی ATMP در فاز محلولی سنجیده شد، سپس نانوذرات اصلاح شده با ATMP در بستر پوشش هیبریدی سیلانی با جزئیات مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت خاصیت محافظت‌کنندگی و خود ترمیمی پوشش هیبریدی سیلانی حاوی اکسید گرافن اصلاح شده با ATMP مورد بررسی قرار گرفت.

2- مواد و روش تحقیق**2-1- مواد اولیه**

پیش سازه‌های سیلانی متیل تری اتوکسی سیلان⁷ (MTES) 99 درصد، تترا اتیل ارتو سیلیکات⁸ (TEOS) 99 درصد، از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. ATMP از شرکت سیگما آلد ریچ آلمان خریداری شد. به منظور سنتز اکسید گرافن، پودر گرافیت منبسط شونده با درصد کربن 99-98 درصد و میزان تراکم $350-700 \text{ g/cm}^3$ از شرکت کروپمول گرافیت آلمان خریداری شد. همچنین ورق آلیاژ آلومینیوم 2024 با ابعاد $2 \times 80 \times 100 \text{ mm}$ مورد استفاده قرار گرفتند.

2-2- سنتز نانوصفحات اکسید گرافن (GO)

سوسپانسیون پایداری از نانو صفحات اکسید گرافن در آب به روش هامر اصلاح شده سنتز گردید. بدین منظور یک گرم پودر گرافیت منبسط شونده در 120 میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ به مدت 2 ساعت هم زده شد. در مرحله بعد 6 گرم پرمنگنات پتاسیم به علاوه یک گرم نیترات سدیم به تدریج به محلول اضافه و به مدت 72 ساعت عملیات اختلاط انجام پذیرفت. پس از رقیق‌سازی محلول با 600 میلی‌لیتر آب دیونیزه، 3-5 میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن به منظور پایان بخشیدن به واکنش اکسیداسیون به محلول اضافه گردید. مخلوط اکسید گرافیت به مدت 24 ساعت به صورت بی حرکت و پایدار نگهداری شد تا رسوب کرده و سپس به مدت دو دقیقه و با دور 4000 rpm با مخلوطی از HCl یک مولار و آب دیونیزه، هر کدام سه مرتبه، به ترتیب سانتریفیوژ و شستشو داده شدند.

2-3- اصلاح نانوصفحات اکسید گرافن با ATMP

بدین منظور 0/16 گرم ATMP در 50 میلی‌لیتر آب حل شد. سپس، 4/2 گرم از اکسید گرافن سنتز شده در مرحله اول به 50 میلی‌لیتر آب اضافه شد و هم خورد. این دو محلول به یکدیگر اضافه شده و pH در 8/5 (توسط سدیم هیدروکسید) و دما در 80 درجه سانتی‌گراد تنظیم گردید. اختلاط در این دما به مدت 20 ساعت انجام پذیرفت. در نهایت رسوبات طی چند مرحله با آب شستشو شدند تا

مولکول‌های ATMP جذب نشده شسته شوند. این ماده به صورت GO-ATMP نام گذاری شد.

2-4- تهیه نمونه برای بررسی بازدارندگی GO-ATMP در فاز محلول

به منظور بررسی خواص بازدارندگی نانوذرات GO-ATMP، این نانوذرات به محلول آب‌نمک 3/5 درصد وزنی اضافه شد و به مدت 24 ساعت توسط همزن مغناطیسی هم خورد. سپس محلول حاوی نانوذرات با دور 4000 rpm سانتریفیوژ شد و مایع شفاف که از بازدارنده اشباع شده است به عنوان محلول آزمون، جمع‌آوری گردید. در ادامه سطح یک سانتیمتر مربعی از فلز آماده‌سازی شده با استفاده از مخلوط بیروکس و رزین کلوفونی تهیه شد و به منظور ارزیابی خواص بازدارندگی، فلز در دو محلول آزمون (حاوی بازدارنده GO-ATMP) و محلول نمکی 3/5 درصد وزنی کلرید سدیم بدون بازدارنده غوطه‌ور شد.

2-5- تهیه پوشش هیبریدی سیلانی حاوی اکسید گرافن اصلاح شده

مخلوط 50-50 از پیش سازه‌های سیلانی MTES/TEOS به نسبت 1:1 و آب و اتانول به نسبت 1:3 به مدت 24 ساعت در دمای محیط و در $\text{pH} = 3$ (تنظیم شده با استفاده از استیک اسید) برای اعمال روی سطوح آلومینیوم هیدرولیز گردید. این مخلوط به عنوان نمونه شاهد تهیه شد. مخلوط مشابه دیگری به شکل هم‌زمان آماده گردید تا بازدارنده GO-ATMP و نانوصفحات GO متعاقباً به آن اضافه شوند. سطح ورقه‌های آلومینیومی با استفاده از استون چربی‌گیری و سپس به کمک سمباده‌های 400، 600، 800 و 1000 آماده‌سازی شد. سپس ورقه‌های آلومینیومی به منظور پوشش دهی با محلول سیلانی، به مدت 7 دقیقه و در دمای 55 درجه سانتی‌گراد در محلول 2/5 درصد وزنی سود با هدف افزایش چسبندگی سیلان غوطه‌ور شدند و سپس با استفاده از آب دیونیزه شستشو داده شده و با هوای گرم خشک شدند. پس از اتمام فرآیند هیدرولیز پوشش هیبریدی سیلانی، نانوذرات GO-ATMP به مخلوط سیلانی اضافه گردید و با امواج

2-6-3- آزمون آمپدانس الکتروشیمیایی

آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با استفاده از دستگاه امپدانس مدل Ivium Compactstat انجام شد. این آزمون در یک سلول حاوی 3 الکتروود که الکتروود مرجع آن کالومل اشباع (Ag/AgCl/ at KCl)، الکتروود کمکی پلاتین و الکتروود کار نمونه‌ی آزمایشی بود، انجام شد. اندازه‌گیری امپدانس به صورت پتانسیل مدارباز در محدوده فرکانس 10 کیلوهرتز تا 10 میلی هرتز و با دامنه ولتاژ 10 میلی ولت انجام گرفت. نمونه‌های آزمایشی به جز قسمتی از آن به مساحت یک سانتیمتر مربع به وسیله مخلوط بیروکس/کلوفونی پوشانیده شدند. به منظور بررسی تکرارپذیری اندازه‌گیری‌ها، آزمون EIS سه بار برای هر نمونه تکرار شد.

2-6-4- آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک

آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک روی نمونه‌های آزمایشی پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول‌های نمکی انجام گرفت و منحنی‌های پلاریزاسیون با استفاده از دستگاه Ivium Compactstat در محدوده $\pm 0/2$ ولت از پتانسیل مدارباز و با همان سیستم سه الکتروودی اشاره شده در آزمون EIS به دست آمد. مقاومت به خوردگی نمونه با پوشش‌های تهیه شده (با خراش و بدون خراش) توسط آزمون پاشش مه نمکی طی ۷۲ ساعت و مطابق استاندارد ASTM B117 اندازه‌گیری شد.

3- نتایج و بحث**3-1- سنتر نانوصفحات اکسید گرافن و اصلاح/****احیا آن‌ها با ATMP**

در این بخش با آزمون‌هایی نظیر UV-Visible, FTIR نانوصفحات اکسید گرافن و اصلاح/احیا آن با ATMP مورد بررسی قرار خواهد گرفت. در ادامه مورفولوژی این نانوذرات با FE-SEM ارزیابی می‌شود.

آزمون FTIR بر روی نمونه‌های GO و GO-ATMP در ناحیه $500-4000 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد که نتایج آن در شکل 1 نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل 1 مشاهده

ما فوق صوت در مخلوط پخش شد. در نهایت ورقه‌های آلومینیومی به روش غوطه‌وری و به صورت عمودی با نرخ غوطه‌وری ثابت وارد محلول سیلان هیدرولیز شده حاوی GO، GO-ATMP و بدون بازدارنده شدند و بعد از یک دقیقه خارج شدند. فرآیند پوشش دهی یک بار دیگر با همین روش و این بار به مدت 10 ثانیه و با هدف افزایش ضخامت فیلم نهایی تکرار شد. نمونه‌های پوشش داده شده مختلف که در این تحقیق با کدهای Blank، GO، و GO-ATMP مشخص شده‌اند، به مدت 3 ساعت در دمای محیط و 3 ساعت در دمای 85 سانتی‌گراد حرارت داده شدند. همچنین برای بررسی اثر خودترمیمی پوشش حاوی این بازدارنده، یک خراش مصنوعی بر روی سطح نمونه‌ها ایجاد شد.

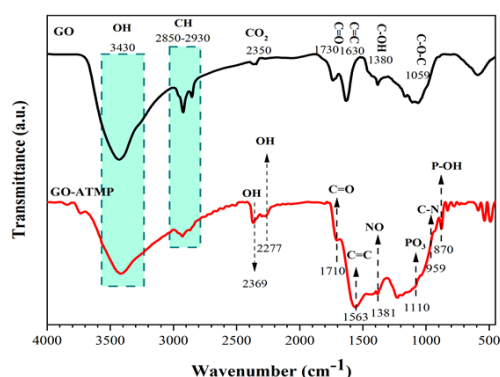
2-6- تجهیزات و آزمون‌ها**2-6-1- میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FE-SEM)**

در این تحقیق برای بررسی اصلاح ذرات GO با ATMP از تصاویر میکروسکوپی روبشی الکترونی با نشر میدانی مدل TESCAN MIRA با بزرگنمایی 50 هزار برابر استفاده شده است. آزمون در پتانسیل الکتریکی کم (حدود ۰.۰۲ تا ۰.۵ کیلوولت) با رزولوشن ۱.۵ نانومتر انجام و ضخامت نمونه ۰.۵ تا ۳ نانومتر است.

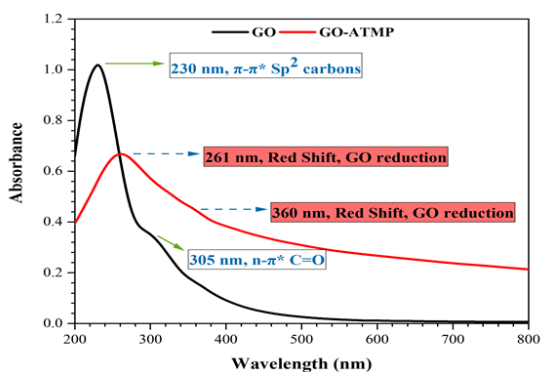
2-6-2- آزمون‌های طیف‌سنجی فرابنفش با نور**مرئی و انتقالی مادون قرمز**

برای شناسایی و تأیید جذب موفقیت آمیز ATMP روی نانو صفحات اکسید گرافن از آزمون طیف‌سنجی فرابنفش مرئی UV-Visible مدل 9200CE در محدوده ۲۸۰ تا ۷۰۰ نانومتر و همچنین از آزمون طیف‌سنجی انتقالی مادون قرمز⁹ (FTIR) مدل Perkin Elmer در محدوده 400 تا cm^{-1} استفاده شد.

در شکل 3 تصاویر FE-SEM از نانوذرات سنتز شده اکسید گرافن و GO-ATMP نشان داده شده است. ساختار صفحه‌ای شکل در قسمت الف نشان می‌دهد که تبدیل ساختار لایه‌لایه گرافیت به ساختار صفحه‌ای اکسید گرافن موفقیت‌آمیز بوده است. پس از اصلاح/احیا نانوصفحات اکسید گرافن با ATMP، تغییری در مورفولوژی صفحات مشاهده نمی‌شود. مولکول‌های ATMP کوچک هستند و با توجه به احیا شدن صفحات اکسید گرافن، مورفولوژی آن تغییر نکرده است.



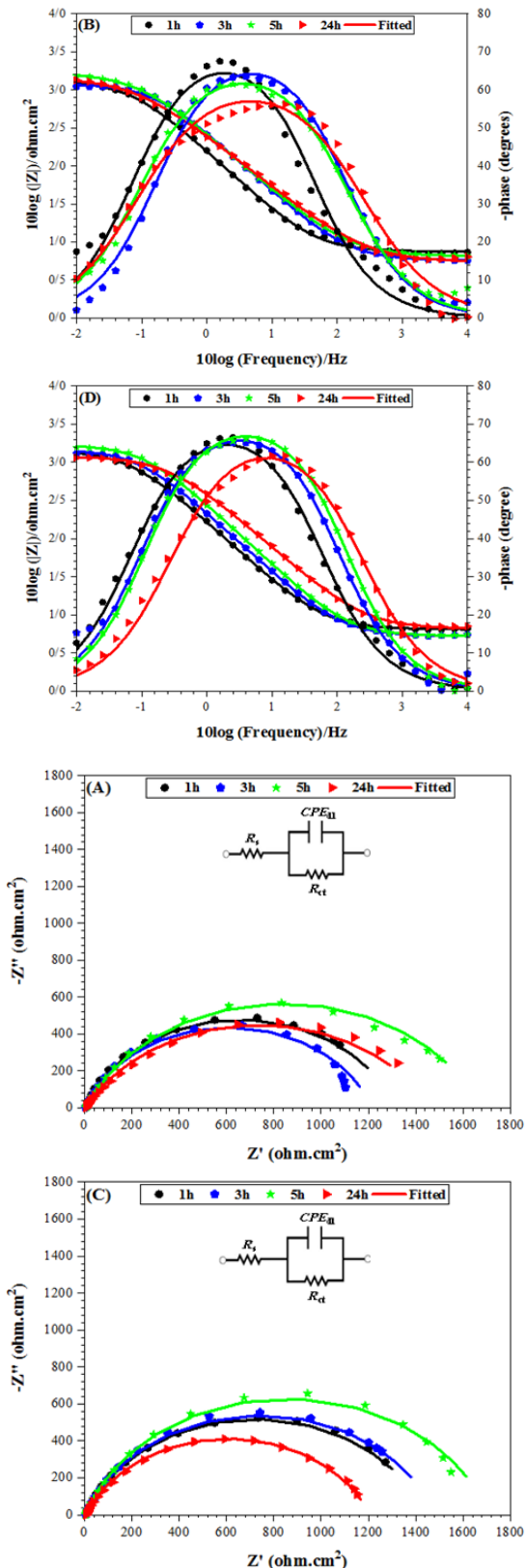
شکل (1): نتایج آزمون FTIR برای نمونه‌های GO و GO-ATMP.



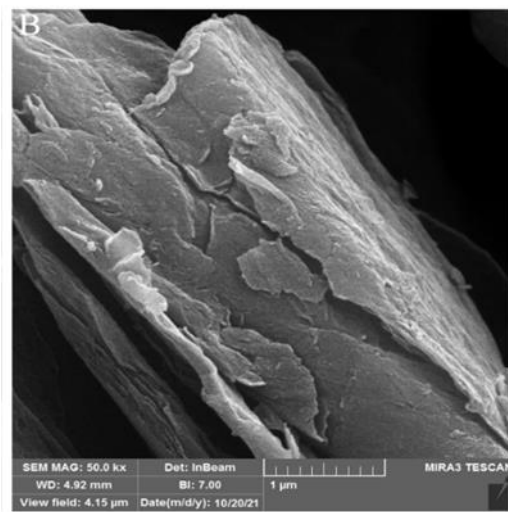
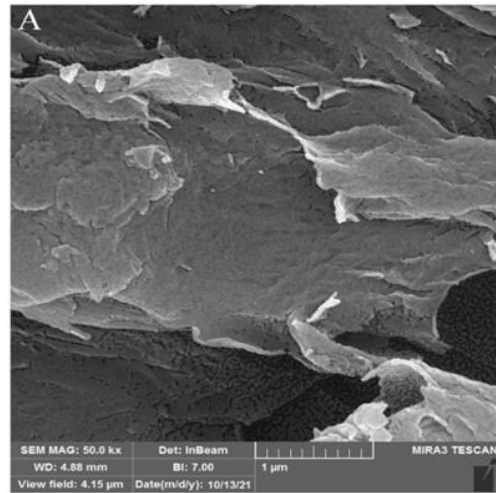
شکل (2): نمودارهای UV-Visible نمونه‌های GO و GO-ATMP.

می‌شود، پیک‌های ظاهر شده در $1730, 3430 \text{ cm}^{-1}$ ، 1380 و 1059 به ترتیب مربوط به گروه‌های هیدروکسیل کششی، کربونیل، هیدروکسیل خمشی و اپوکساید هستند که تبدیل موفقیت‌آمیز گرافیت به اکسید گرافن را تأیید می‌کنند. از سوی دیگر، مولکول ATMP دارای ارتعاشات در $3430, 1710, 1111, 959$ و 729 cm^{-1} می‌باشد که مربوط به گروه‌های هیدروکسیل و گروه‌های فسفر ($\text{PO}_3, \text{PO-OH}$)، C-N و POH) است [15 و 14]. حضور این پیک‌ها در نمونه GO-ATMP تأییدکننده‌ی اصلاح/ احیا اکسید گرافن توسط ATMP است. حضور عنصر نیتروژن در ساختار ATMP باعث باز شدن حلقه‌ی اپوکساید در ساختار اکسید گرافن شده و پیک ظاهر شده در 1381 cm^{-1} مربوط به N-O را باعث می‌شود [16]. علاوه بر این، پیک‌های مربوط به C=O و C=C در GO به مقادیر کمتر (1710 و 1563) منتقل شده‌اند که نمایانگر اصلاح/ احیا اکسید گرافن است.

به منظور شناسایی و تأیید ساختار GO و GO-ATMP آزمون UV-Visible در ناحیه 200 تا 800 نانومتر انجام شد. مطابق شکل 2 پیک ظاهر شده در 230 نانومتر مربوط به پیوندهای $\pi-\pi^*$ کربن‌های sp^2 در ساختار GO می‌باشد. همچنین شانه‌ای که در 305 نانومتر نمایان شده را به $\pi-n^*$ اتصالات کربونیلی در ساختار اکسید گرافن باید مرتبط دانست [17]. از طرفی ساختار ATMP به تنهایی دارای دو پیک در نواحی 214 و 281 نانومتر است که به ترتیب نشان‌دهنده‌ی $\pi-\pi^*$ و $\pi-n^*$ در گروه‌های P=O و P-O می‌باشد [18]؛ بنابراین، پیک 261 نانومتر در نمونه GO-ATMP مربوط به پیوندهای $\pi-\pi^*$ کربن‌های sp^2 در ساختار GO است که توسط ATMP احیا شده‌اند. همچنین شیفت قرمز در 360 نانومتر انتقال‌های C=O در ساختار اکسید گرافن را نشان می‌دهد که عامل دیگری برای تأیید احیا توسط ATMP است. پس می‌توان دریافت که جابجایی دو پیک حاضر در GO (جابجایی پیک‌های 230 و 305 نانومتر) به 261 و 360 نانومتر در GO-ATMP نشان‌دهنده احیای اکسید گرافن با مولکول‌های ATMP است [19].



شکل (4): نمودارهای نایکوئیست و BODE نمونه (A و B) غوطه‌ور در محلول آب‌نمک 3/5 درصد وزنی (C و D) غوطه‌ور در محلول حاوی بازدارنده GO-ATMP. داده‌های اصلی توسط نقاط و داده‌های فیت شده با خط مشخص شده‌اند.

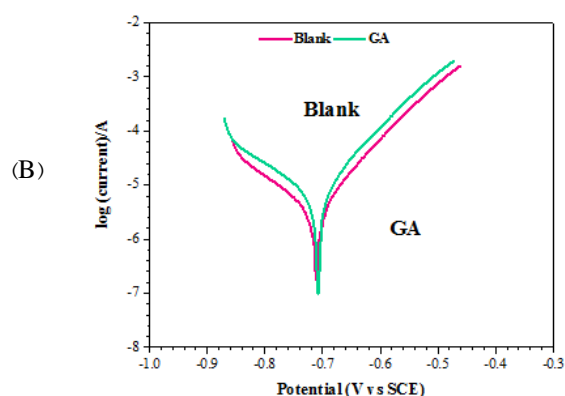
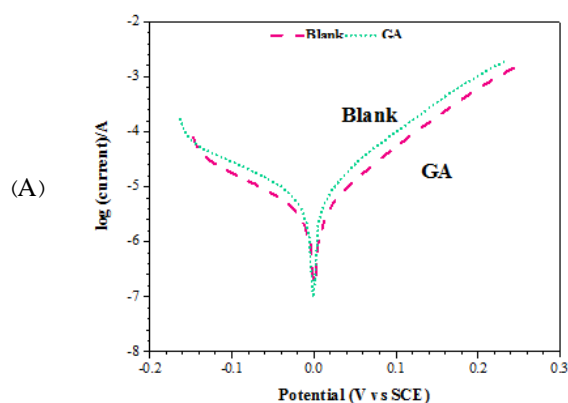


شکل (3): تصاویر FE-SEM از ریزساختار: (A) GO- (B) ATMP با بزرگنمایی 50 هزار برابر.

3-2- بررسی مقاومت به خوردگی بازدارنده GO-ATMP در فاز محلول

به منظور ارزیابی رفتار خوردگی ورقه‌های آلومینیومی در محیط آب‌نمک 3/5 درصد وزنی و در محیط نمکی حاوی بازدارنده GO-ATMP قرار گرفتند، سپس آزمون EIS انجام شد. نمودارهای نایکوئیست و BODE ورقه‌های آلیاژ آلومینیوم 2024 در محیط نمکی و محیط حاوی بازدارنده در شکل 4 ارائه شده است. مقادیر به دست آمده توسط نرم‌افزار ZView نیز مدل شده و در شکل 4 رسم شده‌اند. علاوه بر این، مدارهای معادل نیز در نمودارهای نایکوئیست ارائه شده است.

الکتروشیمیایی و محیط خورنده داشته است. با توجه به تغییرات محسوس شیب شاخه آندی، می‌توان نتیجه گرفت که بازدارنده ATMP غالباً روی واکنش‌های آندی تأثیر گذاشته‌اند. بازده میزان بازدارندگی ATMP واجذب شده در محلول الکترولیت با رابطه $\frac{R_i - R_0}{R_0}$ محاسبه شد (که R_i نرخ خوردگی فلز در حضور بازدارنده و R_0 نرخ خوردگی فلز بدون تأثیر بازدارنده است). بازدهی حدود 43 درصد این بازدارنده در برابر خوردگی سطح فلز غوطه‌ور در محلول نمکی، نشان‌دهنده از عملکرد خوب این بازدارنده دارد.



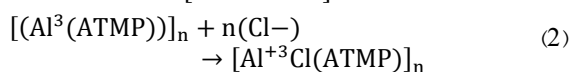
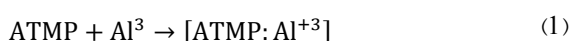
شکل (5): منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های فلزی غوطه‌ور در: (A) محلول 3/5 درصد وزنی آب‌نمک و (B) محلول حاوی بازدارنده .GO-ATMP

3-3- بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌های

هیبریدی سیلانی بدون خراش

نانوصفحات اکسید گرافن در دو حالت اصلاح شده با بازدارنده و بدون اصلاح سطحی در ساختار پوشش هیبریدی سیلانی به کار برده شدند. میزان مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها به وسیله آزمون‌های EIS و پاشش مه نمکی ارزیابی شد و با پوشش Blank (فاقد نانوذرات) مقایسه گردید. نتایج

نمودارهای مربوط به نمونه GO-ATMP مقاومت به خوردگی بیشتر و همچنین مقادیر امپدانس بالاتری نشان داد که به دلیل نقش بازدارندگی ATMP است. انتظار می‌رود در فاز محلول پوشش‌های سیلانی مولکول‌های ATMP عملکرد بازدارندگی بهتری داشته باشند، زیرا در فاز محلول کمپلکس‌های $ATMP:Al^{2+}$ بر روی سطح فلز تشکیل می‌شوند که در برابر یون‌های کلراید پایدار نیستند. در محیط الکترولیت طبق واکنش‌های زیر حل می‌شوند [20]:



به منظور تعیین نقش بازدارندگی ATMP در مقایسه با محیط بدون بازدارنده، آزمون پلاریزاسیون در محلول آب‌نمک 3/5 درصد و محلول حاوی بازدارنده GO-ATMP انجام شد. منحنی‌های تافل حاصل از آزمون پلاریزاسیون در شکل 5 ارائه شده است.

با استفاده از نتایج آزمون پلاریزاسیون پارامترهای مؤثر بر خوردگی نظیر E_{corr} ، i_{corr} ، β_a و β_c (به ترتیب چگالی جریان خوردگی، پتانسیل خوردگی، شیب تافل آندی و شیب تافل کاتدی) به روش برون‌یابی تافل به دست آمد که مقادیر آن‌ها در جدول 1 ارائه شده است.

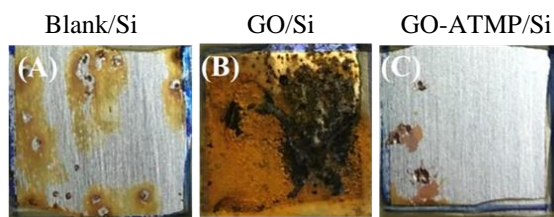
جدول (1): پارامترهای خوردگی به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون نمونه‌های غوطه‌ور شده در محلول آب‌نمک 3/5 درصد و محلول حاوی بازدارنده .GO-ATMP

Sample	E_{corr} vs SCE (V)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	Corrosion Rate (mm/year)
Blank (NaCl)	-0.7255	8.18	0.088	0.199	0.025
GO-ATMP	-0.7079	4.67	0.040	0.170	0.015

چگالی جریان خوردگی در حضور بازدارنده GO-ATMP حدود 50 درصد کاهش داشته است. همچنین پتانسیل خوردگی فلز به سمت مقادیر نجیب‌تر افزایش یافته است. این مشاهدات نشان می‌دهد که بازدارنده رها شده از سطح اکسید گرافن اثر بازدارندگی مناسبی در برابر واکنش‌های

بالا ($\theta_{10\text{ KHz}}$) ارزیابی نمود. نفوذ الکترولیت به داخل پوشش‌های Blank/Si و GO/Si باعث کاهش مقادیر ($\theta_{10\text{ KHz}}$) با گذشت زمان غوطه‌وری شده است، در حالی که در نمونه GO-ATMP/Si مقدار $\theta_{10\text{ KHz}}$ افزایش می‌یابد [20-22]. بیشترین میزان این کاهش مربوط به نمونه GO-Si بوده است. علت این امر توزیع نامناسب صفحات اکسید گرافن در پوشش و در نتیجه ایجاد نقص‌های ساختاری در آن و همین‌طور بار سطحی بالای این صفحات است که موجب جذب آب بیشتر پوشش می‌شود. اصلاح سطحی صفحات با جذب مولکول‌های ATMP روی سطح این صفحات، از کلوخه شدن آن‌ها در بستر سیلان جلوگیری کرده و حتی باعث بهبود خواص محافظت‌کنندگی پوشش شده است [23].

بیشترین مقاومت به خوردگی نیز در نمونه GO-ATMP/Si مشاهده می‌گردد. تصاویر نمونه‌های Blank/SC، GO/Si و GO-ATMP/Si بعد از آزمون پاشش مه نمکی، خواص محافظت‌کنندگی بسیار مناسب پوشش GO-ATMP/Si را به روشنی نشان می‌دهد (شکل 7-ج). همچنین تأثیر منفی حضور صفحات اصلاح نشده اکسید گرافن در ساختار هیبریدی پوشش با توجه به تخریب این پوشش در این آزمون مشخص است (شکل 7-ب).

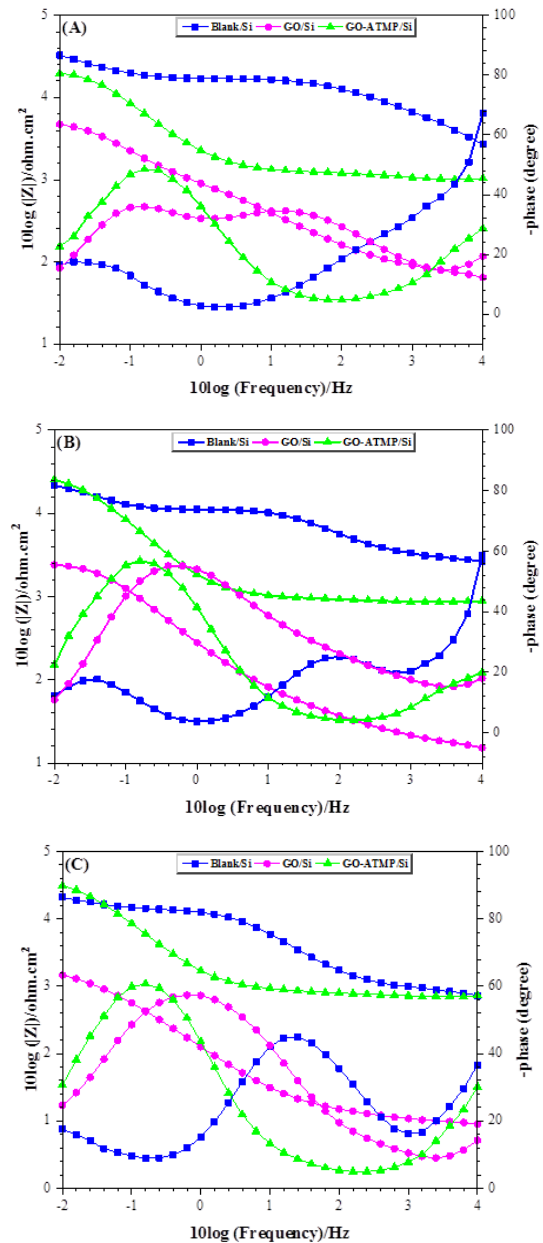


شکل (7): تصاویر نمونه پوشش‌های سیلانی اعمال شده روی آلومینیوم بعد از 72 ساعت آزمون پاشش مه نمکی.

3-4- بررسی خودترمیم شونده پوشش‌های خراش‌دار

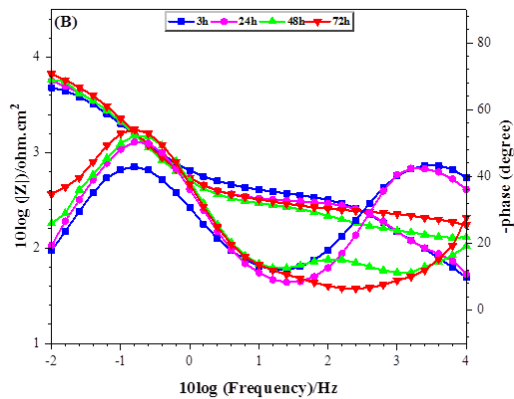
توانایی پوشش‌های هیبریدی اعمال شده برای جلوگیری از توسعه خوردگی از محل صدمه دیده، از طریق آزمون EIS بر روی نمونه‌های دارای یک خراش مصنوعی به طول یک سانتیمتر ارزیابی شد. نمودارهای BODE این نمونه‌ها در

آزمون EIS مربوط به این پوشش‌ها بعد از 6، 24 و 72 ساعت غوطه‌وری در محلول نمکی 3/5 درصد وزنی در شکل 6 نشان داده شده است.



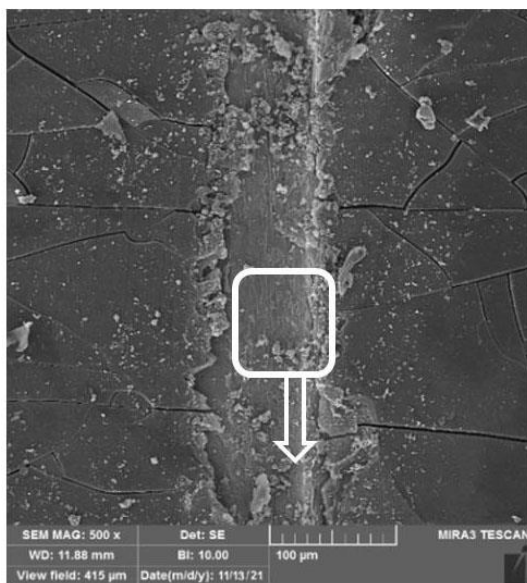
شکل (6): نمودارهای BODE پوشش‌های سیلانی بعد از (A) 6 ساعت (B) 24 ساعت و (C) 72 ساعت غوطه‌وری در آب نمک 3/5 درصد.

دو ثابت زمانی که در تمامی نمودارهای این نمونه‌ها قابل مشاهده می‌باشد، مربوط به لایه دوگانه الکتریکی و پوشش می‌باشند. خواص محافظت‌کنندگی پوشش‌ها، به‌عنوان یکی از مهم‌ترین خواص پوشش بدون خراش را می‌توان از مطالعه مقادیر زاویه فاز نمونه‌ها در فرکانس‌های



شکل (8): نمودارهای BODE پوشش‌های سیلانی خراش‌دار GO/Si(A) و GO-ATMP/Si(B) پس از غوطه‌وری در آب نمک 3/5 درصد.

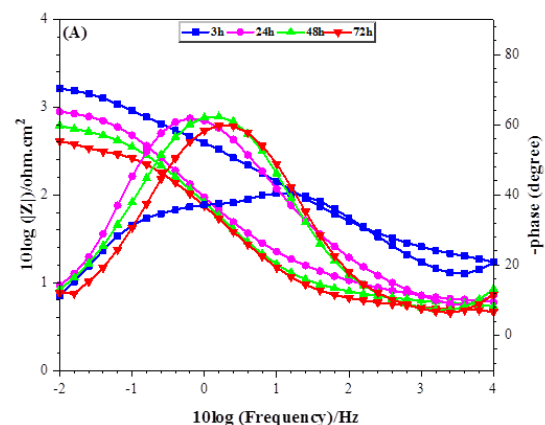
تشکیل فیلم محافظ و متراکم در محل خراش در تصاویر SEM نمونه GO-ATMP/Si (شکل 9)، رهاسازی هوشمند بازدارنده از سطح اکسید گرافن و عملکرد خود ترمیم شوندگی مناسب پوشش‌های ارائه داده شده را در برابر خوردگی نشان می‌دهند.



شکل 8 ارائه شده است. نمونه Blank/SC کمترین میزان مقاومت به خوردگی کلی را در تمام زمان‌های غوطه‌وری دارد. همچنین مقادیر امپدانس در کمترین فرکانس این نمونه، در طول زمان غوطه‌وری با توجه به توسعه واکنش‌های خوردگی، روند کاهشی نشان داده است.

حضور نانوصفحات اکسید گرافن در پوشش، دسترسی محیط خورنده به سطح فلز را محدود ساخته و از این رو مقاومت به خوردگی کلی پوشش را نسبت به نمونه فاقد GO افزایش داده است. با این حال روند کاهشی امپدانس در کمترین فرکانس در طول مدت غوطه‌وری، عدم عملکرد فعال این نمونه را نشان می‌دهد. اصلاح سطحی نانوصفحات اکسید گرافن به کار برده شده در پوشش سیلان با مولکول‌های ATMP مقاومت به خوردگی پوشش دارای خراش را افزایش داده است.

عملکرد بازدارندگی بازدارنده جذب شده روی سطح اکسید گرافن در هنگام نفوذ الکترولیت خورنده از محل خراش، با توجه به مشاهده دو ثابت زمانی در نمودار زاویه فاز نمونه GO-ATMP/Si قابل توجه می‌باشد. همچنین روند صعودی مشاهده شده در مقادیر امپدانس در کمترین فرکانس، توانایی خود ترمیم شوندگی این نمونه را نشان می‌دهد [7].



(2) مولکول‌های ATMP با توانایی ایجاد فیلم محافظ در هنگام حمله الکترولیت به سطح فلز، بازدارندگی مناسبی را نه فقط در فاز محلول بلکه در پوشش‌های خراش‌دار و بدون خراش هیبریدی سیلانی نشان داد.

(3) حضور بازدارنده در ساختار پوشش باعث متراکم‌تر شدن ساختار شد. برخلاف تأثیر منفی کاربرد مستقیم اکسید گرافن در خواص حفاظتی پوشش‌های هیبریدی سیلانی، اصلاح سطحی آن‌ها با بازدارنده خوردگی باعث بهبود خواص محافظت‌کنندگی پوشش نیز شده است.

(4) با نفوذ الکترولیت از طریق خراش مکانیکی ایجاد شده روی پوشش، بازدارنده جذب شده روی سطح اکسید گرافن به شکل هوشمند رها شده و به همراه الکترولیت به سطح می‌رسد. در سطح فلز تشکیل فیلم محافظ فعالیت محیط خورنده را محدود می‌سازد.

5- مراجع

[1] E. Alibakhshi, E. Ghasemi & M. Mahdavian, "Sodium zinc phosphate as a corrosion inhibitive pigment", *Prog. Org. Coatings*, vol. 77, no. 7, pp. 1155–1162, 2014.

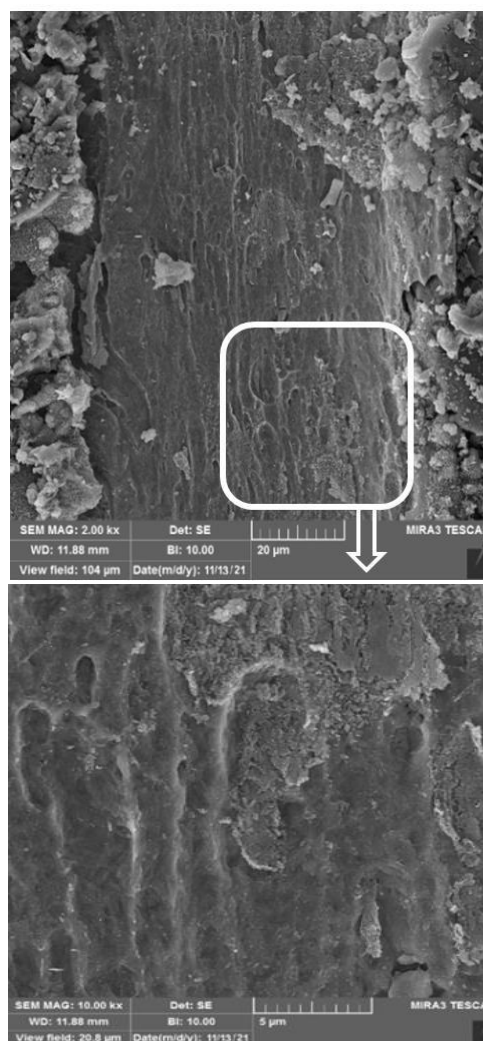
[2] W. Zhang, L. Li, S. Yao & G. Zheng, "Corrosion protection properties of lacquer coatings on steel modified by carbon black nanoparticles in NaCl solution", *Corros. Sci. - CORROS SCI*, vol. 49, pp. 654–661, 2007.

[3] M. F. Montemor, "Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 258, pp. 17–37, 2014.

[4] M. A. J. Mazumder, H. A. Al-Muallem, M. Faiz & S. A. Ali, "Design and synthesis of a novel class of inhibitors for mild steel corrosion in acidic and carbon dioxide-saturated saline media", *Corros. Sci.*, vol. 87, pp. 187–198, 2014.

[5] Y. Zuo, L. Yang, Y. Tan, Y. Wang & J. Zhao, "The effects of thioureido imidazoline and NaNO₂ on passivation and pitting corrosion of X70 steel in acidic NaCl solution", *Corros. Sci.*, vol. 120, 2017.

[6] S. A. Umoren & M. M. Solomon, "Synergistic corrosion inhibition effect of metal cations and mixtures of organic compounds: A Review", *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 1, pp. 246–273, 2017.



شکل (9): تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه پوشش خراش‌دار GO-ATMP/Si بعد از غوطه‌وری در محلول 3/5 درصد وزنی NaCl

4- نتیجه‌گیری

در این تحقیق ابتدا سنتر موفقیت‌آمیز اکسید گرافن از پودر گرافیت با آزمون‌های FTIR، UV-Vis و FE-SEM تأیید شد. سپس نتایج زیر به دست آمد:

(1) نتایج آزمون پلاریزاسیون نشان داد که مولکول‌های ATMP از طریق برهمکنش با کاتیون‌های Fe در مناطق آندی، نرخ خوردگی فلز را از طریق محدود کردن واکنش‌های الکتروشیمیایی در این مناطق کاهش می‌دهد. تشکیل فیلم محافظتی در ناحیه خراش در تصاویر میکروسکوپ الکترونی تأیید شد.

- [17] S. Thakur & N. Karak, "Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts", *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 14, pp. 5331–5339, 2012.
- [18] A. Dehghani, B. Ramezanzadeh, F. Poshtiban & G. Bahlakeh, "Construction of a highly-effective/sustainable corrosion protective composite nanofilm based on Aminotris(methylphosphonic acid) and trivalent cerium ions on mild steel against chloride solution", *Constr. Build. Mater.*, vol. 261, pp. 119838, 2020.
- [19] H. J. Shin & et al, "Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance", *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 12, pp. 1987–1992, 2009.
- [20] M. Kasaeian, E. Ghasemi, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian & G. Bahlakeh, "Construction of a highly effective self-repair corrosion-resistant epoxy composite through impregnation of 1H-Benzimidazole corrosion inhibitor modified graphene oxide nanosheets (GO-BIM)", *Corros. Sci.*, vol. 145, pp. 119–134, 2018.
- [21] G. D. Vuković & et al, "Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes", *Chem. Eng. J.*, vol. 157, no. 1, pp. 238–248, 2010.
- [22] M. Kasaeian, E. Ghasemi, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian & G. Bahlakeh, "A combined experimental and electronic-structure quantum mechanics approach for studying the kinetics and adsorption characteristics of zinc nitrate hexahydrate corrosion inhibitor on the graphene oxide nanosheets", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 462, pp. 963–979, 2018.
- [23] M. Mahdavian & et al, "Enhancement of silane coating protective performance by using a polydimethylsiloxane additive", *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 55, pp. 244–252, 2017.
- [7] M. Cullen, M. Morshed, M. O'Sullivan, E. MacHugh, B. Duffy & M. Oubaha, "Correlation between the structure and the anticorrosion barrier properties of hybrid sol-gel coatings: application to the protection of AA2024-T3 alloys", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 82, no. 3, pp. 801–816, 2017.
- [8] B. P. Singh, B. K. Jena, S. Bhattacharjee & L. Besra, "Development of oxidation and corrosion resistance hydrophobic graphene oxide-polymer composite coating on copper", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 232, pp. 475–481, 2013.
- [9] Z. Xu & C. Gao, "In situ Polymerization Approach to Graphene-Reinforced Nylon-6 Composites", *Macromolecules*, vol. 43, no. 16, pp. 6716–6723, 2010.
- [10] M. Mo & et al, "Excellent tribological and anti-corrosion performance of polyurethane composite coatings reinforced with functionalized graphene and graphene oxide nanosheets", *RSC Adv*, vol. 5, no. 70, pp. 56486–56497, 2015.
- [11] W. Xia & et al, "Functionized Graphene serving as free radical scavenger and corrosion protection in gamma-irradiated epoxy composites," *Carbon N. Y.*, vol. 101, 2016.
- [12] Z. Zhang & et al, "Mechanical and anticorrosive properties of graphene/epoxy resin composites coating prepared by in-situ method", *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 16, no. 1, pp. 2239–2251, 2015.
- [13] R. K. Gupta, M. Malviya, C. Verma & M. A. Quraishi, "Aminoazobenzene and diaminoazobenzene functionalized graphene oxides as novel class of corrosion inhibitors for mild steel: Experimental and DFT studies", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 198, pp. 360–373, 2017.
- [14] J. Wang & B. Chen, "Adsorption and coadsorption of organic pollutants and a heavy metal by graphene oxide and reduced graphene materials", *Chem. Eng. J.*, vol. 281, pp. 379–388, 2015.
- [15] P. G. Ren, D. X. Yan, X. Ji, T. Chen & Z. M. Li, "Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate", *Nanotechnology*, vol. 22, no. 5, pp. 55705, 2011.
- [16] A. Dehghani, F. Poshtiban, G. Bahlakeh & B. Ramezanzadeh, "Fabrication of metal-organic based complex film based on three-valent samarium ions-[bis (phosphonomethyl) amino] methylphosphonic acid (ATMP) for effective corrosion inhibition of mild steel in simulated seawater", *Constr. Build. Mater.*, vol. 239, pp. 117812, 2020.

6- پی نوشت

- [1] Carrier
 [2] Self-healing
 [3] Mo et al
 [4] Zhang et al
 [5] Gupta et al
 [6] Aminotrimethylene Phosphonic Acid
 [7] Methyltriethoxy Silane
 [8] Tetraethylortho Silicate
 [9] Fourier Transform Infrared Spectroscopy