

مقاله پژوهشی

ارزیابی مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانو کامپوزیتی اپوکسی / اکسید گرافن بر روی زیرلایه فلزی در محیط آب دریا

سید مرتضی مدنی^۱، پروانه سنگ‌پور^{۱*}، محمدرضا واعظی^۱، محمد امانی تهران^۲ و بهرام رمضان‌زاده^۳

۱- پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

۲- دانشکده مهندسی نساجی، پردیس مواد و فرآیندهای پیشرفته، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۳- گروه پژوهشی روکش‌های سطح و خوردگی، پژوهشکده پوشش‌های سطح و فناوری‌های نوین، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۰۲/۰۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۲/۰۴/۳۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۵/۰۳

چکیده

در پژوهش حاضر، به منظور بررسی اثر درصد‌های وزنی مختلف اکسید گرافن بر روی مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانو کامپوزیتی اپوکسی-اکسید گرافن، اکسید گرافن در مقادیر ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ درصد وزنی به رزین اپوکسی اضافه و پوشش‌های نانو کامپوزیتی بر روی زیرلایه فولادی ST-12 به روش افشاندن ایجاد شد. از رزین اپوکسی Epiran 01-x75 و سخت‌کننده آمیدی Crayamid115 با نسبت وزنی ۱/۳ به ۱ استفاده شد. به منظور ارزیابی خواص نانوذرات اکسید گرافن و پوشش‌های کامپوزیتی از FT-IR و طیف‌سنجی رامان استفاده شد. به منظور بررسی ساختار و مورفولوژی نانوذرات اکسید گرافن و پوشش‌های نانو کامپوزیتی اپوکسی-اکسید گرافن از FE-SEM و به منظور بررسی مقاومت به خوردگی سامانه پوشش از طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) کمک گرفته شد. مورفولوژی سطح صفحات اکسید گرافن توده‌های بزرگ نانوصفحات اکسید گرافن با ساختار لایه‌ای و صفحه‌ای شکل را به صورت سطح صاف و یکنواخت نشان داد. نتایج منحنی‌های امپدانس نشان داد که با افزایش درصد اکسید گرافن از ۰/۱ به ۰/۲ مقاومت پوشش بهبود می‌یابد. مقاومت پوشش حاوی ۰/۱ درصد وزنی، $3/11 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ است و ۰/۲ درصد وزنی، مقاومت پوشش به $8/26 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ است که در حدود ۲/۶۵ برابر افزایش داشته است. اما با افزایش بیشتر درصد اکسید گرافن به ۰/۳ مشاهده می‌شود که مقاومت سامانه پوشش اپوکسی-اکسید گرافن ($1/75 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$) کاهش یافته است. بنابراین حالت بهینه اکسید گرافن در بهبود مقاومت در برابر محیط خورنده ۰/۲ wt% می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: نانو کامپوزیت، اپوکسی، اکسید گرافن، پوشش، خوردگی.

۱- مقدمه

دارند اما این آلیاژها به خوردگی در محیط‌های خورنده حساس می‌باشند. استفاده از پوشش‌ها یکی از ساده‌ترین و کاربردی‌ترین راه‌حل‌ها به منظور افزایش زمان پایداری و محافظت فلزات در برابر عوامل خورنده است [۱، ۲].

فلزات به خاطر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی خوب خود نظیر سفتی و نسبت استحکام به وزن بالا، کاربرد فراوانی

* عهده‌دار مکاتبات: پروانه سنگ‌پور

نشانی: پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۰، پست الکترونیکی: p.sangpour@gmail.com

کردند که لایه گرافن به عنوان یک مانع در مقابل هوا و اکسایش شیمیایی در محلول برای فلزات عمل می کند. شریور و همکاران [۱۴] گرافن را به عنوان یک پوشش ضد خوردگی برای حفاظت دراز مدت نشان دادند. شن و همکاران [۱۵] ثابت کردند که مقاومت سایش و عملکرد سایشی پوشش اپوکسی با اضافه کردن تنها مقدار کمی از گرافن به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد. بسیاری از مطالعات تجربی بیشتر نشان داد که لایه نازک گرافنی می تواند به عنوان یک پوشش ضد خوردگی کارآمد بر روی سطح زیرلایه فلزی توسط روش رسوب بخار شیمیایی (CVD) استفاده شود و لایه های نازک گرافنی می توانند به عنوان یک مانع در برابر محیط های خوردنده مانند مولکول های O_2 و H_2O کار کنند [۱۶، ۱۷]. راه دیگری برای ساخت پوشش های پایه گرافنی، اضافه کردن نانوذرات برای گرافنی به زمینه پلیمری است تا پوشش های کامپوزیتی را ایجاد کنند، که به نظر می رسد از خواص ممانعتی و فوق آبرگری گرافن استفاده شده است. با این وجود، نانوذرات گرافنی به راحتی به دلیل نیروهای واندروالس قوی و مناطق با سطح ویژه بالا باهم ترکیب می شوند، که این امر رسیدن به پراکندگی همگن گرافن در زمینه پلیمری را مشکل می سازد [۱۸]. Dan Liu و همکارانش [۱۹] به بررسی اثرات ترکیب دو نوع مختلف فولرین عامل دار FC60 و گرافن عامل دار (FG)، در زمینه پلیمری بر روی عملکرد تریبولوژیکی و ضد خوردگی پوشش اپوکسی پرداختند. یافته ها نشان می دهد که گروه های عاملی بر روی سطح فولرین C60 و گرافن پراکنده شده اند. نتایج تریبولوژیکی و ضد خوردگی نشان می دهد که پوشش های کامپوزیتی دارای ضریب اصطکاک کم، سطح سایش کم و مقاومت در برابر خوردگی بالاتر نسبت به پوشش خالص اپوکسی دارد و به موازنه تقویت کنندگی، روانکاری و خصوصیات ممانعتی نانوفیلرها و ترک های تولید شده توسط آنها می شود. Shuan Liu و همکارانش [۲۰] گزارش کردند که گرافن بطور یکنواخت در آب و در حضور پلی اکريلات سدیم

پوشش های اپوکسی، بخش بزرگی از صنایع پوشش ضد خوردگی را تشکیل داده اند، زیرا رزین های اپوکسی به عنوان یکی از پلیمرهای ترموست معمول، دارای عملکرد بالا از نظر پایداری در برابر محیط های خوردنده، خواص چسبندگی خوب به زیرلایه های فلزی و همچنین خواص خوب مکانیکی و حرارتی می باشند [۷-۳].

Muralishwara و همکارانش نشان دادند که میزان نفوذ آب، اکسیژن و نیتروژن با افزودن نانوذرات رس در پوشش اپوکسی به دلیل طولانی تر شدن مسیر نفوذ نسبت به پوشش اپوکسی خالص کمتر است [۸].

در یک تحقیق ژو و همکاران تاثیر غلظت نانوذرات آلومینیوم بر روی خواص ضد خوردگی پوشش اپوکسی را بررسی نمودند. نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که اضافه کردن نانوذره به پوشش باعث بهبود کارایی ضد خوردگی پوشش می شود و حالت بهینه یک درصد نانوذره است. در واقع افزودن نانوذرات به پوشش باعث مسدود شدن مسیرهای نفوذ محلول خوردنده در سیستم پوشش شده و عملکرد حفاظتی پوشش را بهبود می دهد [۹]. شی و همکاران تحقیق خود را بر روی نانوذرات Si، اکسید آهن، روی بر روی پوشش اپوکسی انجام دادند. با توجه به نتایج آزمون طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی و آزمون پلاریزاسیون مشاهده شد که افزودن نانوذرات به پوشش باعث بهبود کارایی ضد خوردگی پوشش می شود [۱۰].

پراسای و همکاران [۱۱] از روش های الکتروشیمیایی برای مطالعه عملکرد خوردگی سطح مس و نیکل پوشش داده شده با نانوصفحه های گرافن چند لایه استفاده کرده اند. آنها نشان دادند که اکسایش فلز و واکنش احیاء اکسیژن می توانند بطور موثر توسط لایه نازک گرافن که نازک ترین پوشش محافظتی ضد خوردگی است مهار شود. کرکلند و همکاران [۱۲] اثر محافظتی موثر لایه های گرافن را بر روی سطح نیکل و مس به عنوان پوشش ضد خوردگی گزارش کردند. چن و همکاران [۱۳] مطالعه ای بر روی مقاومت اکسایش آلیاژهای Cu/Ni و Cu پوشش داده شده با گرافن انجام دادند و تایید

اکسید گرافن در پوشش کامپوزیتی از جنبه بهبود مقاومت به خوردگی به کمک طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی بررسی و حالت بهینه مشخص شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

فولاد ساده کربنی ST-12 مطابق با آزمون ترکیب شیمیایی بدست آمده از آزمون طیف‌نگار نوری، همان‌طور که در جدول ۱ ارائه شده است، به عنوان زیرلایه جهت پوشش‌دهی استفاده شد. به منظور پوشش‌دهی زیرلایه فولادی، نمونه‌ها در ابعاد $2/5\text{cm} \times 6\text{cm} \times 0/1\text{cm}$ بریده شدند و برای حذف لایه‌های اکسیدی تحت عملیات سنباده‌زنی توسط کاغذ کاربید سیلیسیم (SiC) با شماره ۲۰۰ تا ۶۰۰ قرار گرفتند. سپس به منظور چربی‌گیری توسط حلال استون، اتانول و آب مقطر مورد شستشو و چربی‌گیری قرار گرفتند و با هوای گرم خشک شدند. به منظور جلوگیری از اکسید شدن و یا زنگ زدن سطوح ورقه‌های فولادی به دلیل جذب رطوبت تا قبل از پوشش‌دهی، داخل دسیکاتور و محیط خلاء قرار گرفت.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی زیرلایه فولادی ST-12 به روش طیف‌نگار نوری.

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	V
۰/۰۵	۰/۱۵	۰/۸۱	۰/۰۰۵	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۰۲
W	Co	As	Fe				
۰/۰۰۲	۰/۰۰۳	۰/۰۰۲	پایه				

برای سنتز پوشش اپوکسی خالص و پوشش نانو کامپوزیتی اپوکسی-گرافن، رزین اپوکسی Epiran 01-x75 با سخت کننده آمیدی Crayamid 115 با نسبت وزنی ۱/۳ به ۱ مطابق با توصیه سازنده رزین مخلوط شد و از حلال آلی تولوئن جهت رقیق‌سازی رزین اپوکسی و سخت کننده آمیدی کمک گرفته شد.

به منظور بررسی اثر درصدهای مختلف نانوذرات اکسید گرافن بر روی مقاومت به خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی اپوکسی-اکسید گرافن، ابتدا گرافن پایه آبی سنتز شده به روش هم‌رز در سه درصد وزنی مختلف ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ پوشش، در داخل بشر و حلال تولوئن اضافه و به منظور

پراکنده شده است و به عنوان مانع ضد خوردگی در پوشش اپوکسی پایه آبی استفاده می‌شود. در مقایسه با پوشش خالص اپوکسی، اضافه کردن گرافن می‌تواند عملکرد ضد خوردگی پوشش اپوکسی پایه آبی را بهبود دهد. گرافنی که به خوبی پراکنده شده است می‌تواند منافذ پوشش را کاهش دهد و نفوذ الکترولیت به سمت لایه و ضریب نفوذ آب کاهش دهد. گرافن مقاومت در برابر پاشش نمک پوشش اپوکسی پایه آبی را بهبود می‌بخشد. این پوشش کامپوزیتی تقویت شده با گرافن می‌تواند یک دید جدیدی را به ویژه برای کاربردهای ضد خوردگی در محیط‌های دریایی ایجاد می‌کند. رجبی و همکارانش [۲۱] مقادیر ۰/۱۲۵، ۰/۲۵ و ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات اکسید گرافن را به پوشش اپوکسی اضافه کردند و نشان دادند که حداکثر مقاومت در برابر محیط خورنده برای نمونه حاوی ۰/۲۵ درصد وزنی اکسید گرافن می‌باشد. Yi در پژوهش دیگری نشان داد که با افزودن ۰/۵ درصد اکسید گرافن به پوشش پلی‌مری پلی‌وینیل‌الکل، میزان کاهش وزن ناشی از خوردگی ۲/۲۴٪ است که در مقایسه با افزودن ۵٪ وزنی نانوذرات اکسید سیلیسیم که منجر به کاهش خوردگی ۴۲٪ می‌شود از عملکرد حفاظتی بهتری برخوردار است [۲۲].

در این پژوهش از رزین اپوکسی پایه حلالی و نانوذرات اکسید گرافن پایه آبی با ساختار صفحه‌ای به منظور سنتز پوشش نانو کامپوزیتی اپوکسی-اکسید گرافن بر روی زیرلایه فولادی سازه‌ای که کاربرد زیادی در بخش‌های صنعتی دارد به منظور دستیابی به مقاومت‌های بالا در برابر محیط‌های خورنده استفاده شد. اثر افزودن مقادیر مختلف نانوذرات اکسید گرافن بر روی مقاومت به خوردگی پوشش اپوکسی و تعیین حالت بهینه نانوذرات اکسید گرافن صفحه‌ای شکل در سیستم پوشش نانو کامپوزیتی اپوکسی-اکسید گرافن با بهترین عملکرد حفاظتی بررسی شد.

نانوذرات اکسید گرافن پایه آبی با استفاده از حلال غیرقطبی تولوئن، قابلیت توزیع و پراکندگی خوبی در رزین اپوکسی پایه حلالی غیرقطبی را یافت و اثر افزایش درصد نانوذرات

الکترونی High Brightness Schottky Emitter است برای عملیات کیفی یا کمی تعیین ترکیب شیمیایی، جهت بررسی مورفولوژی و ساختار پوشش و اجزاء آن استفاده شده است. در این پژوهش از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با دستگاه PARSTAT 2273 به منظور بررسی ویژگی‌های حفاظت از خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی اپوکسی-اکسید گرافن بر روی زیرلایه‌های فولادی استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

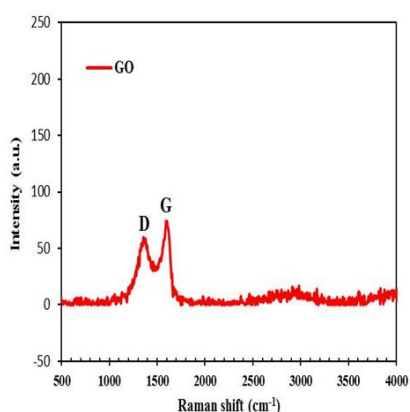
شکل ۱ طیف مادون قرمز-تبدیل فوریه مربوط به گرافن اکساید، اپوکسی و اپوکسی-اکسید گرافن را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۱b مشاهده می‌شود، قله‌های OH- در عدد موج 3400 cm^{-1} ، 2920 cm^{-1} ، 1750 cm^{-1} در عدد موج C=C و 1633 cm^{-1} در C-O-C و 1240 cm^{-1} و قله C-O در عدد موج 1091 cm^{-1} نشان‌دهنده گروه‌های عاملی موجود بر روی صفحات اکسید گرافن می‌باشند. گروه‌های حاوی اکسیژن در طیف مربوط به اکسید گرافن تایید کننده تبدیل موفق پودر گرافیت به نانوصفحات اکسید گرافن است [۲۴،۲۵].

در شکل ۱a و ۱c طیف مادون قرمز-تبدیل فوریه مربوط به پوشش‌های اپوکسی خالص و اپوکسی-گرافن اکسید را به ترتیب نشان داده است. طیف وسیع در اطراف عدد موج 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل (OH) است. عدد موج‌های تقریبی 2870 cm^{-1} و 2930 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش کششی (C-H) مربوط به پیوندهای CH_2 و CH_3 می‌باشد. عدد موج‌های تقریبی 1724 cm^{-1} و 1248 cm^{-1} و 1037 cm^{-1} به ترتیب در محدوده ارتعاش کششی مربوط به گروه‌های کربونیل (C=O)، کربوکسیل (C-OH) و اپوکساید (C-O) است. قله مربوط به گروه‌های اپوکسی در عدد موج‌های 829 cm^{-1} و 913 cm^{-1} است. نتایج منحنی‌های طیف مادون قرمز مربوط به اپوکسی خالص تایید

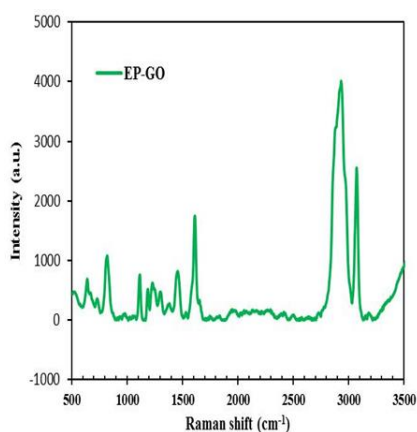
رقيق‌سازی و پراکندگی بهتر در زمینه رزین اپوکسی به مدت ۱۰ min تحت هم‌زدن پوشش‌گر فراصوت در شرایط حمام یخ قرار گرفت. سپس مخلوط گرافن و تولوئن به نسبت مشخص رزین اپوکسی (نسبت وزنی رزین و سخت‌کننده، ۱/۳ به ۱) اضافه و به منظور پراکندگی گرافن به مدت ۲۴ ساعت توسط هم‌زن مکانیکی پره‌ای با ۱۰۰۰ دور در دقیقه (rpm) هم‌زده شد. به منظور توزیع کاملاً یکنواخت گرافن در رزین اپوکسی، مخلوط حاصل به مدت ۱۰ دقیقه پوشش‌گر فراصوت شد و در نهایت سخت‌کننده آمیدی در نسبت وزنی ذکر شده به آن اضافه و تحت هم‌زن مکانیکی قرار گرفت و مخلوط نانوکامپوزیتی اپوکسی-اکسید گرافن سنتز شد. مخلوط حاصل به کمک یک پاشنده بادی و در فاصله ۱۵ تا ۲۰ cm از سطح زیرلایه که فاصله مناسب برای پوشش دهی به این روش است و با حرکت یکنواخت دست در محدوده دمای محیط اعمال شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط نگهداری شدند و در نهایت به مدت ۲۴ ساعت در دمای 60°C تحت عملیات پخت قرار گرفتند. برای اندازه‌گیری ضخامت پوشش از دستگاه ضخامت‌سنج اولتراسونیک Thickness Gauges با کیفیت بالا، مدل الکو متر سری MTG استفاده شده است. میانگین ضخامت پوشش در هر نمونه در شش نقطه از مرکز نمونه و در مسیرهای افقی و عمودی اندازه‌گیری شد. ضخامت پوشش پس از خشک شدن در حدود $10 \pm 120 \mu\text{m}$ بدست آمد.

به منظور بررسی ترکیب شیمیایی و ساختار پوشش‌های کامپوزیتی اپوکسی-اکسید گرافن و اجزاء آن از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز-تبدیل فوریه (FTIR) مدل Perkin Elmer Spectrum 100، دستگاه طیف‌سنجی رامان مدل Takram P50C0R10 و آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) با دستگاه مدل Siemens D10 استفاده شده است. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) مجهز به طیف‌نگار تفکیک انرژی پرتو ایکس از نوع پخش‌کننده انرژی (EDAX) مدل TESCAN MIRA3 که دارای تفنگ

می باشد. بنابراین ارتفاع قله D، یک نشانه برای مشخصه آروماتیک و نانوصفحات گرافن می باشد و نسبت شدت I_D/I_G برای اکسید گرافن حدود ۱/۶۶ گزارش شده است. در شکل ۳ طیف رامان پوشش اپوکسی-اکسید گرافن ارائه شده است و حضور قله های باند D و G اکسید گرافن در این طیف علاوه بر قله های مربوط به ارتعاش کششی قوی پیوندهای C=C حلقه های آروماتیک در عدد موج 1613 cm^{-1} است. در عدد موج 1004 cm^{-1} پیوند C-C به دلیل کرنش نامتقارن محوری روی حلقه اپوکسی، افزایش یافته و یک انقباضی در پیوندهای C-O بوجود آمده است [۲۵].



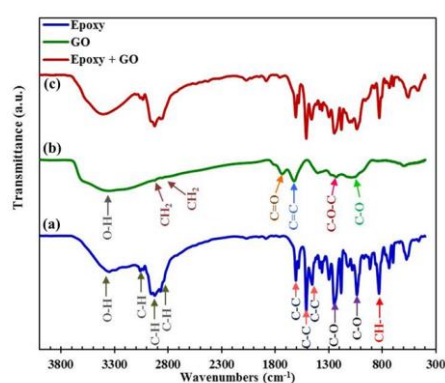
شکل ۲: طیف سنجی رامان اکسید گرافن.



شکل ۳: طیف سنجی رامان پوشش اپوکسی-اکسید گرافن.

مورفولوژی سطح صفحات اکسید گرافن به کمک FE-SEM بررسی شد. همان طور که از شکل ۴ مشخص است، توده های بزرگ نانوصفحات اکسید گرافن با ساختار لایه ای

کننده پوشش اپوکسی است و طیف اپوکسی حاوی اکسید گرافن نشان می دهد که طیف آن شبیه به طیف اپوکسی است و قله جدیدی ایجاد نشده که به دلیل یکسان بودن گروه های عاملی موجود در هر دو ماده و کم بودن مقدار نانوذرات اکسید گرافن می باشد و فقط شدت قله ها در طیف مربوط به پوشش اپوکسی-اکسید گرافن کمی کاهش یافته است که به دلیل جذب نانوذرات اکسید گرافن بر روی زمینه اپوکسی است [۲۳،۲۴].



شکل ۱: طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) مربوط به: (a) اپوکسی، (b) گرافن اکسید و (c) اپوکسی-گرافن اکسید.

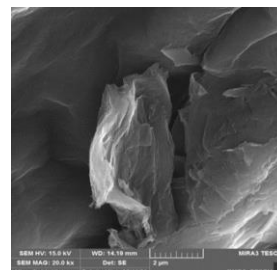
شکل های ۲ و ۳ طیف سنجی رامان انجام شده جهت مشخصه یابی ساختار پیوندی اکسید گرافن و پوشش اپوکسی-گرافن را به ترتیب نشان می دهد. دو قله در اعداد موج 1350 cm^{-1} و 1597 cm^{-1} نشان دهنده دو مشخصه اصلی طیف رامان ساختارهای کربنی هیبریدی sp^2 و sp^3 می باشند و به ترتیب به باند D و G اکسید گرافن نسبت داده می شوند، در شکل ۲ ارائه شده است. طیف رامان اکسید گرافن علاوه بر قله G شامل یک قله D با شدت مشابه قله G نانوصفحات گرافن می باشد. حضور قله D در اکسید گرافن به جهت حضور اتم های کربن sp^3 در سطح گرافن می باشد که از شکل گیری گروه های اکسیژنی در اکسید گرافن ناشی می شود.

ارتفاع قله D به طور مستقیم وابسته به عیوب ناشی از پیوندهای sp^3 سازمان یافته در ساختارهای شش ضلعی منظم sp^2

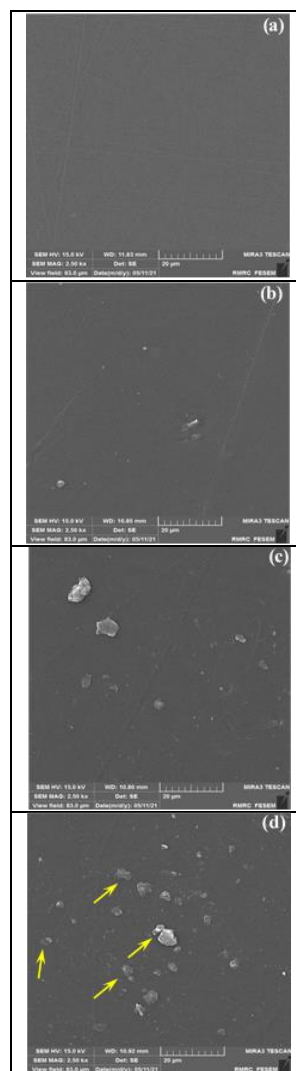
در شکل ۵a تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (FE-SEM) از سطح پوشش اپوکسی خالص نشان‌دهنده سطح صاف، یکنواخت و بدون عیب است. در شکل ۵b، ۵c و ۵d تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) از پوشش نانو کامپوزیتی اپوکسی-اکسید گرافن سنتز شده در سه درصد وزنی مختلف ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ نانوذرات اکسید گرافن به ترتیب نشان داده شده است. در درصدهای کم اکسید گرافن، توزیع یکنواخت تری از نانوذرات اکسید گرافن در پوشش مشاهده می‌شود، اما همان‌طور که مشاهده شد، با افزایش درصد اکسید گرافن، میزان و ضخامت صفحات اکسید گرافن افزایش یافته است و در پوشش کامپوزیتی اکسید-گرافن حاوی ۰/۳ wt٪، خوشه‌ای شدن صفحات نیز دیده می‌شود. در حقیقت نانوذرات اکسید گرافن به علت ویژگی ذاتی سطح ویژه زیاد و وجود نیروهای واندروالسی بین صفحات خود تمایل به کلوخه‌ای شدن در زمینه پلیمری دارد. کلوخه‌ای شدن نانوذرات اکسید گرافن منجر به کاهش مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانو کامپوزیتی اپوکسی-اکسید گرافن می‌شود زیرا وظیفه ممانعتی که ذرات اکسید گرافن صفحه‌ای شکل در افزایش مسیر نفوذ مواد خورنده به داخل پوشش و زیرلایه فلزی را باید انجام دهد، کاهش می‌یابد. همچنین بیرون‌زدگی صفحات اکسید گرافن از زمینه پلیمری اپوکسی حاکی از پیوند ضعیف بین اکسید گرافن و زمینه پلیمری اپوکسی است [۲۶، ۲۷].

در شکل ۶a منحنی‌های نایکوئیست، ۶b بد و ۶c بد-فاز طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به زیرلایه فولادی بدون پوشش (Blank)، زیرلایه فلزی پوشش داده شده با پوشش پلیمری اپوکسی خالص (EP-Pure)، پوشش نانو کامپوزیتی اپوکسی ۰/۱ wt٪ اکسید گرافن (EP-GO 0.1)، پوشش نانو کامپوزیتی اپوکسی ۰/۲ wt٪ اکسید گرافن (GO EP-0.2) و پوشش نانو کامپوزیتی اپوکسی ۰/۳ wt٪ اکسید گرافن (EP-0.3GO) ارائه شده است. بعد از تجزیه و تحلیل منحنی‌های امپدانس، مدار الکتریکی متناسب با این

و صفحه‌ای شکل را به صورت سطح صاف و یکنواخت نشان می‌دهد. نیروهای واندروالسی میان صفحات اکسید گرافن، آن‌ها را بر روی هم نگه می‌دارد.



شکل ۴: تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از اکسید گرافن.



شکل ۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از: (a) پوشش اپوکسی، (b) پوشش اپوکسی ۰/۱ wt٪ گرافن اکسید، (c) پوشش اپوکسی ۰/۲ wt٪ گرافن اکسید و (d) پوشش اپوکسی ۰/۳ wt٪ گرافن اکسید.

خوردنده بیشتر است. در زمان های اولیه غوطه وری در محلول wt/۳/۵ کلرید سدیم، همه پوشش های اپوکسی و اپوکسی-اکسید گرافن مقاومت عالی را از خود نشان می دهند. هر چند مقاومت پوشش های (R_c) اپوکسی که حاوی نانوذرات اکسید گرافن است، بیشترین مقدار و عنصر فاز ثابت پوشش (CPE_c) که بیان گر ظرفیت خازن غیرایده آل است، کمترین مقدار را دارد.

R_s، مقاومت محلول بین الکتروود مرجع و الکتروود کاری (نمونه مورد آزمایش) می باشد. از آنجایی که در نمونه بدون پوشش مقاومت بسیار کمی در فضای بین این دو الکتروود وجود دارد و لایه مضاعف تشکیل شده بر روی سطح فلز برهنه از مقاومت کمی برخوردار است، لذا مقاومت محلول کم می باشد اما در نمونه های پوشش دهی شده به دلیل مقاومت پوشش بالا، لایه مضاعف تشکیل شده بر روی سطح نمونه پوشش با مقاومت بالا باعث می شود که میزان مقاومت محلول نیز مقدار بالاتری باشد. با توجه به نتایج حاصل از انطباق منحنی های طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی مشاهده می شود که با اعمال پوشش اپوکسی بر روی زیرلایه فولادی، مقاومت پوشش در برابر محیط خوردنده افزایش یافته است. همچنین به منظور ارتقاء مقاومت خوردگی سامانه پوشش و با اضافه کردن اکسید گرافن، افزایش مقاومت سامانه پوشش تایید شده است. مقاومت پوشش حاوی wt/۰/۱ اکسید گرافن، $3/11 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ است و با افزایش درصد اکسید گرافن به wt/۰/۲ در پوشش، مقاومت پوشش به $8/26 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ افزایش یافته است که در حدود ۲/۶۵ برابر افزایش داشته است. در حقیقت شعاع نیم دایره در منحنی های نایکوئیست با افزایش درصد اکسید گرافن، افزایش می یابد و نشان می دهد که گرافن می تواند در برابر نفوذ محلول خوردنده به صورت یک مانع تاخیر ایجاد کند. همچنین در منحنی های بد در زمان های اولیه غوطه وری ناحیه خطی مربوط به رفتار خازنی برای نمونه پوشش نانو کامپوزیتی حاوی wt/۰/۲ نانوذرات اکسید گرافن در محدوده وسیعی از فرکانس مشاهده شده است.

سامانه در شکل ۶d تعیین شد. مقادیر مربوط به متغیرهای مربوط به منحنی های امپدانس با استفاده از نرم افزار Zview و در نتیجه برازش منحنی های امپدانس بدست آمد که مقادیر مربوط به این متغیرها در جدول ۲ آورده شده است.

مدار معادل در زمان های اولیه مطابق شکل ۶d می باشد و عناصر الکتریکی شبیه سازی شده با فرآیندهای الکتروشیمیایی استخراج شده است. مدار الکتریکی ارائه شده حاوی R_s، R_c، CPE_c و n می باشد.

R_s، مقاومت محلول بین الکتروود کاری (نمونه مورد مطالعه) و الکتروود مرجع می باشد. R_c، مقاومت سیستم پوشش است که مقاومت در برابر نفوذ یون های خوردنده به درون سیستم پوشش را بیان می کند.

CPE_c، عنصر فاز ثابت مربوط به ظرفیت خازن غیرایده آل سیستم پوشش که عملکرد ممانعتی سیستم پوشش در برابر محیط خوردنده را نشان می دهد.

n، پارامتر زبری سطح، نسبت سطح ظاهری به سطح واقعی پوشش یا زیرلایه فولادی در فصل مشترک آن با پوشش است که در محدوده صفر و یک می باشد.

در صورتی که n=0 رفتار مقاومتی خالص و وقتی n=1 باشد رفتار یک خازن ایده آل را نشان می دهد. متغیر n، ضریب غیریکنواختی یا ضریب خشنی سطح می باشد و به صورت نسبت سطح ظاهری به سطح واقعی تعریف می شود و در حالت آرمانی n=1 است اما غالباً n<1 است. از آنجایی که اکثر منحنی های نایکوئیست دارای افتادگی می باشند و کمتر اتفاق می افتد که نیم دایره به صورت کامل باشد لذا مقدار متغیر n کمتر از یک است و هر چه سرعت خوردگی بالاتر باشد ضریب خشنی سطح کوچکتر است. در این پژوهش رابطه مستقیمی بین متغیر ضریب خشنی و مقاومت پوشش وجود دارد و هر چه مقاومت پوشش بالاتر باشد، ضریب خشنی بیشتر می باشد که با نظریه های مطرح شده در این زمینه تطابق دارد.

هر چه نیم دایره خازنی در منحنی نایکوئیست بزرگتر باشد، مقاومت سیستم پوشش بیشتر و مقاومت در برابر محیط

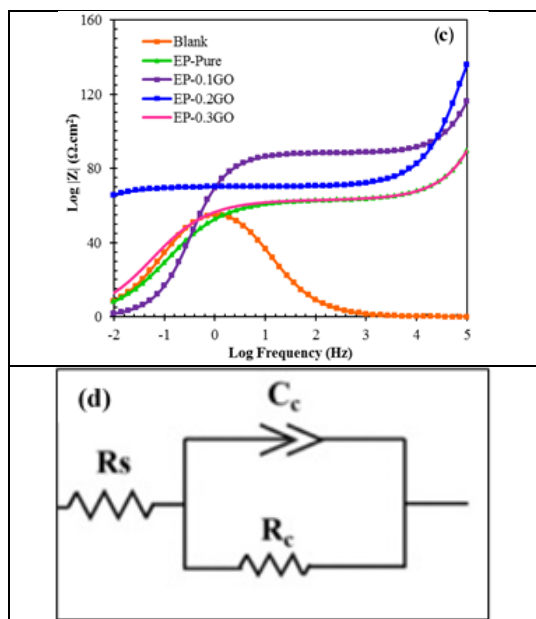
یون‌های خورنده در داخل سیستم پوشش می‌شود که با نتایج طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی و کمتر شدن عنصر فازی ثابت پوشش که نشان‌دهنده ظرفیت خازن غیرایده‌آل پوشش می‌باشد هم‌خوانی دارد. مشاهده شده است که پوشش‌های نانو کامپوزیتی حاوی نانوذرات اکسید گرافن در مقایسه با پوشش‌های نانو کامپوزیتی حاوی نانوذرات اکسید تیتانیم از مقاومت به خوردگی بالاتری برخوردار است درحقیقت اثر حفاظتی و ممانعتی در سیستم پوشش حاوی نانوذرات اکسید تیتانیم کمتر است و مسیر نفوذ یون‌های خورنده کمتر می‌باشد [۳۰].

مقاومت سیستم پوشش نانو کامپوزیتی اپوکسی-اکسید گرافن حاوی $wt/0.2$ $(\Omega \cdot cm^2 \times 10^9 / 26 \times 8)$ در این پژوهش در مقایسه $wt/3$ نانو پولک‌های شیشه $(\Omega \cdot cm^2 \times 10^6 / 976 \times 1)$ و $wt/3$ نانورس $(\Omega \cdot cm^2 \times 10^5 / 417 \times 9)$ اضافه شده در پوشش اپوکسی از مقادیر مقاومت پوشش کمتری برخوردار است [۳۱]. همچنین کاهش مقاومت به خوردگی پوشش کامپوزیتی اپوکسی-اکسید گرافن با افزایش زیاد درصد اکسید گرافن $(wt/0.3)$ و با توجه به آنچه که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ارائه شده در رابطه با این پوشش‌ها مشاهده شد، به دلیل خوشه‌ای شده ذرات اکسید گرافن می‌باشد. در اختراع ثبت شده توسط Virtanen و Hawkins [۳۲] بیان شده است که گرافن موجب افزایش استحکام پوشش‌های پلیمری شده و از ایجاد و رشد ترک درون پوشش در اثر نفوذ الکترولیت به درون پوشش و جدا شدن پوشش از سطح زیرلایه جلوگیری می‌کند. در حقیقت از آنجایی که اکسید گرافن دارای گروه‌های کربونیل و هیدروکسیل بر روی صفحات خود می‌باشد. لذا در فصل مشترک اکسید گرافن و زمینه اپوکسی، پیوندهای اشتراکی قوی ایجاد می‌شود و منجر به ساختار با چسبندگی بیشتری با زمینه اپوکسی و جلوگیری از رشد ترک پس از نفوذ محلول‌های خورنده به درون پوشش و ایجاد ترک‌های اولیه می‌شود. به عبارت دیگر، پس از تشکیل ترک در پوشش به دلیل این‌که پوشش اپوکسی ترد می‌باشد لذا رشد ترک سریع‌تر رخ می‌دهد اما در

فرکانس شکست و ثابت زمانی در منحنی‌های بد-فاز در محدوده فرکانس‌های کم ظاهر شده است که همگی این موارد در تطابق خوب با مقدار بالای امپدانس $(\Omega \cdot cm^2 \times 10^9 / 26 \times 8)$ در فرکانس‌های کم می‌باشد.

همچنین ناحیه خطی منحنی‌های بد با افزایش بیشتر درصد نانوذرات اکسید گرافن به $wt/0.3$ کاهش پیدا کرده است که بیان‌گر کاهش رفتار خازنی سیستم‌های پوشش می‌باشد که در تطابق خوبی با کاهش مقدار امپدانس در فرکانس‌های کم می‌باشد. همچنین فرکانس شکست به محدوده فرکانس‌های بزرگتر و زاویه فاز کاهش یافته است. در واقع با افزایش بیشتر درصد نانوذرات اکسید گرافن به $wt/0.3$ به دلیل کاهش خاصیت سدکنندگی نانوذرات اکسید گرافن به دلیل آگلومره شدن، مقدار آب و یون‌های خورنده بیشتری در داخل سیستم پوشش نفوذ کرده و مقاومت سیستم پوشش در برابر محیط خورنده کمتر شده است.

در واقع با افزایش بیشتر درصد اکسید گرافن به $wt/0.3$ مشاهده می‌شود که مقاومت سامانه پوشش اپوکسی-اکسید گرافن $(\Omega \cdot cm^2 \times 10^9 / 75 \times 1)$ کاهش یافته است. همچنین مشاهده شده است که عنصر فازی ثابت پوشش (CPE) در حالت بهینه اکسید گرافن، کمترین میزان $(10^{-1} \times 0.5)$ ، متغیر زبری سطح (n) بیشترین میزان (0.91) و زاویه فاز بیشترین میزان را دارد که همگی نشان‌دهنده بالاترین سطح مقاومت در برابر خوردگی است. افزایش مقاومت به خوردگی با اضافه کردن میزان بهینه نانوذرات اکسید گرافن $(wt/0.2)$ به پوشش پلیمری اپوکسی ناشی از خاصیت سدکنندگی و افزایش طول مسیر نفوذ محلول‌های خورنده می‌باشد زیرا نانوذرات اکسید گرافن ساختار صفحه‌ای دارد و مسیر نفوذ محلول خورنده به درون پوشش را افزایش می‌دهد [۲۸، ۲۹]. افزایش مقاومت در برابر محیط خورنده کلریدی در اثر افزودن نانوذرات اکسید گرافن همانند سایر نانوذرات دیگر استفاده شده در سایر تحقیقات، نانوذرات رس [۸]، نانوذرات آلومینیوم [۹]، نانوذرات سیلیسیم، اکسید تیتانیم، اکسید آهن و روی [۱۰] منجر به کاهش میزان نفوذ آب و



شکل ۶: منحنی‌های طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی پوشش‌های اپوکسی و کامپوزیتی اپوکسی-اکسید گرافن پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم: (a) منحنی نایکوئیست، (b) منحنی بد، (c) منحنی بد-فاز و (d) مدار الکتریکی معادل به سامانه‌های پوشش اپوکسی و پوشش‌های اپوکسی-اکسید گرافن پس از ۲۴ h غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.

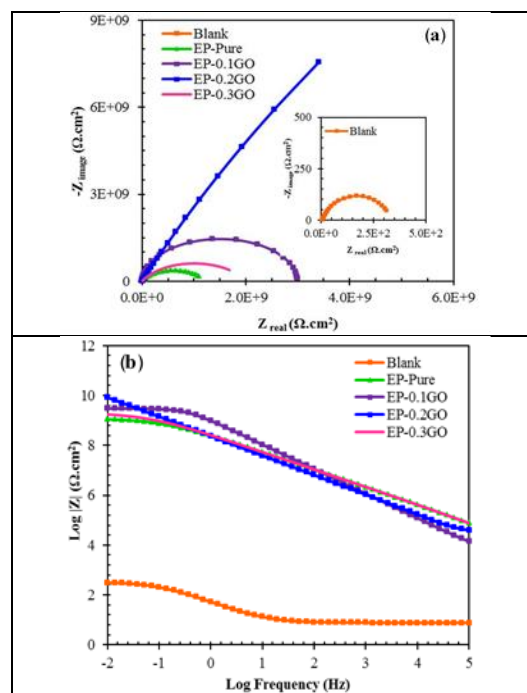
جدول ۲: متغیرهای مربوط به منحنی‌های امپدانس نمونه‌های پوشش‌های اپوکسی و پوشش‌های کامپوزیتی اپوکسی-اکسید گرافن پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.

نمونه	مقاومت محلول	عنصر فازی ثابت پوشش	زبری	مقاومت پوشش
Sample	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE_1 $Y_0 (S^n.\Omega^{-1}.cm^{-2})$	n	R_c ($\Omega.cm^2$)
Blank	7.72	63.83E-4	0.78	430.79
EP-Pure	12659.32	2.01E-9	0.69	1.15E9
EP-0.1GO	15326.52	4.23E-9	0.74	3.11E9
EP-0.2GO	21265.97	1.05E-10	0.91	8.26E9
EP-0.3GO	25365.23	5.36E-9	0.73	1.75E9

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، پوشش اپوکسی خالص و پوشش‌های نانوکامپوزیتی اپوکسی-اکسید گرافن در درصد‌های مختلف بر روی زیر لایه فولادی به روش افشاندن پوشش دهی شد. با توجه به نتایج حاصل از بررسی ساختاری و مورفولوژیکی پوشش، در مقادیر کم اکسید گرافن، توزیع یکنواخت‌تری از ذرات اکسید گرافن در پوشش مشاهده شد اما با افزایش درصد اکسید گرافن، میزان و ضخامت صفحات اکسید

پوشش‌های کامپوزیتی اپوکسی-اکسید گرافن، نانوذرات اکسید گرافن از تردی پوشش اپوکسی کاسته و از رشد ترک جلوگیری هم می‌کنند. در حقیقت همان‌طور که Shuan Liu و همکارانش [۳۳] نیز نشان داده‌اند، گرافن که به خوبی پراکنده شده است می‌تواند منافذ پوشش را کاهش و نفوذ الکترولیت به سمت زیر لایه و ضریب نفوذ آب را کاهش دهد. البته لازم بذکر است که عامل اصلی افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی اپوکسی-اکسید گرافن در اثر حضور اکسید گرافن به دلیل رفتار ممانعتی اکسید گرافن در نفوذ محلول خورنده به سطح زیر لایه فلزی و افزایش مسیر نفوذ می‌باشد. اما مشکل اصلی در استفاده از اکسید گرافن در پوشش‌های پلیمری، خوشه‌ای شدن ذرات اکسید گرافن است. اکسید گرافن به دلیل خاصیت آب دوستی در حلال‌های آلی با قطبیت کم و پلیمرها توزیع خوبی ندارد. با توجه به نتایج حاصل از منحنی‌های طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی مشخص شده است که درصد بهینه اکسید گرافن در بهبود مقاومت به خوردگی سامانه پوشش وزنی می‌باشد.



- [5] M. Silani, H. Talebi, S. Ziaei-Rad, P. Kerfriden, *Composite Structures*, **118**, 2014, 241.
- [6] B.T. Marouf, Y.W. Mai, R. Bagheri, R.A. Pearson, *Polymer Reviews*, **56**, 2016, 70.
- [7] V.E. Ogbonna, A.P.I. Popoola, O.M. Popoola, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, **77**, 2021, 1.
- [8] K. Muralishwara, U.A. Kini, S. Sharma, *Materials Research Express*, **6**, 2019, 082007.
- [9] L. Xue, L. Xu, Q. Li, *Journal of Materials Science and Technology*, **23**, 2007, 563.
- [10] X. Shi, T.A. Nguyen, Z. Suo, *Surface and Coatings Technology*, **204**, 2009, 237.
- [11] D. Prasai, J.C. Tuberquia, R.R. Harl, G.K. Jennings, B.R. Rogers, K.I. Bolotin, *ACS Nano*, **61**, 2012, 1102.
- [12] N.T. Kirkland, T. Schiller, N. Medhekar, N. Birbilis, *Corrosion Science*, **56**, 2012, 1.
- [13] S. Chen, L. Brown, M. Levendorf, W. Cai, S.Y. Ju, J. Edgeworth, *ACS-Nano*, **5**, 2012, 1321.
- [14] M. Schriver, W. Regan, W.J. Gannett, A.M. Zaniwski, M.F. Crommie, A. Zettl, *ACS Nano*, **7**, 2013, 255.
- [15] X.J. Shen, X.Q. Pei, S.Y. Fu, K. Friedrich, *Polymer*, **54**, 2013, 1234.
- [16] Y. Ziat, M. Hammi, Z. Zarhri, C. Laghlmi, *Journal of Alloys and Compounds*, **820**, 2020, 153380.
- [17] B. Li, K. Xu, W. Sun, L. Wang, Z. Yang, G. Liu, *Progress in Organic Coatings*, **165**, 2022, 106748.
- [18] C. Chen, Y. He, G. Xiao, F. Zhong, Y. Xia, Y. Wu, *Progress in Organic Coatings*, **139**, 2020, 105448.
- [19] D. Liu, W. Zhao, Sh. Liua, Q. Cen, Q. Xue, *Surface and Coatings Technology*, **286**, 2016, 354.
- [20] Sh. Liu, L. Gu, H. Zhao, J. Cheng, H. Yu, *Journal of Materials Science & Technology*, **32**, 5, 2016, 425.
- [21] M. Rajabi, G.R. Rashed, D. Zaarei, *Corrosion Engineering Science*, **115**, 2015, 509.
- [22] M. Yi, Z. Shen, X. Zhao, L. Liu, S. Liang, X. Zhang, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 2014, 11162.
- [23] M. Gudarzi, F. Sharif, *Express Polymer Letters*, **6**, 2012, 1017.
- [24] W. Netkueakul, D. Korejwo, T. Hammer, S. Chortarea, P. Rupper, O. Braun, M. Calame, *Nanoscale*, **12**, 2020, 10703.
- [25] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physics Reports*, **473**, 2009, 51.
- [26] G. Cui, C. Zhang, A. Wang, X. Zhou, X. Xing, J. Liu, Z. Li, Q. Chen, Q. Lu, *Progress in Organic Coatings*, **155**, 2021, 106231.
- [27] O. Starkova, S. Gaidukovs, O. Platnieks, A. Barkane, K. Garkusina, E. Palitis, L. Grase, *Polymer Degradation and Stability*, **191**, 2021, 109670.
- [28] Z. Yu, H. Di, Y. Ma, Y. He, L. Liang, L. Lv, X. Ran, Y. Pan, Z. Luo, *Surface and Coatings Technology*, **276**, 2015, 471.
- [29] M. Bahrani, M. Sharif, K. Amirazodi, *Polymer Bulletin*, **79**, 2022, 263.
- [30] O. Dagdag, A. Harfi, A. Bachiri, S. Jodeh, *Portugaliae Electrochimica Acta*, **39**, 2021, 183.
- [31] M. Nematollahi, M. Heidarian, M. Peikari, S.M. Kassiriha, N. Arianpouya, M. Esmailpour, *Corrosion Science*, **52**, 2010, 1809.
- [32] J.A. Virtanen, T. Hawkins, US Patent, 0048917 A1, 2013.
- [33] S. Liu, L. Gu, H. Zhao, J. Chen, H. Yu, *Journal of Materials Science & Technology*, **32**, 2016, 127.

گرافن افزایش یافت و در پوشش کامپوزیتی اکسید-گرافن حاوی ۰/۳ درصد وزنی، خوشه‌ای شدن صفحات نیز دیده شد. با توجه به نتایج حاصل از انطباق منحنی‌های طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی مشاهده شد که با اعمال پوشش اپوکسی بر روی زیرلایه فولادی، مقاومت پوشش در برابر محیط خورنده افزایش یافت. همچنین به منظور بهبود مقاومت خوردگی سامانه پوشش و با اضافه کردن اکسید گرافن، افزایش مقاومت سامانه پوشش به دلیل افزایش طول مسیر نفوذ محلول‌های خورنده در اثر حضور نانوصفحات اکسید گرافن تأیید شد. با افزایش درصد اکسید گرافن از ۰/۱ درصد وزنی به ۰/۲ مقاومت پوشش بهبود یافت اما با افزایش بیشتر درصد اکسید گرافن به ۰/۳، مقاومت سامانه پوشش اپوکسی-اکسید گرافن به دلیل کلوخه‌ای شدن نانوذرات اکسید گرافن و کاهش خاصیت ممانعتی و سدکنندگی آن کاهش یافت.

سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله پژوهشی بر خود لازم می‌دانند از صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور که در اجرای این پژوهش ما را یاری رسان بودند، قدردانی نمایند.

مراجع

- [1] J. Alaa, C. Hecker, P. Arki, Y. Joseph, *Bioengineering*, **7**, 2020, 127.
- [2] S.B. Lyon, R. Bingham, D.J. Mills, *Progress in Organic Coatings*, **102**, 2017, 2.
- [3] Sh. Liu, L. Gu, H. Zhao, J. Cheng, H. Yu, *Journal of Materials Science & Technology*, **32**, 2016, 425.
- [4] F.L. Jin, X. Li, S.J. Park, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **29**, 2015, 1.