

# رفتار خوردگی آلیاژ منیزیم پوشش داده شده با پلی پیروول حاوی فلوراید دوپ شده در پلی اتیلن گلیکل

مهدی یگانه<sup>۱</sup>، محمدرضا توکلی شوشتری<sup>۱\*</sup>، سید حسین حسینی مرتضوی<sup>۲</sup>، محسن صارمی<sup>۲</sup>

۱ گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

۲ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

\* نویسنده مسئول: m\_tavakoli@scu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۶/۳۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۲/۱۲

## چکیده

در این پژوهش، پوشش‌های پلی پیروول اصلاح شده با آمونیوم بی فلورید دوپ شده در پلی اتیلن گلیکل (پلی پیروول دوپ شده) بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 با استفاده از ولتاژتری چرخه‌ای، پوشش داده شد. نتایج تشدید مغناطیسی هسته‌ای نشان دادند که دوپینگ فلورید در مولکول گلیکل رخ داده است. عملکرد خوردگی پوشش‌ها به وسیله طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۰/۰۵ مولار سدیم کلرید مورد ارزیابی قرار گرفت. چگالی جریان خوردگی پوشش پلی پیروول اصلاح شده (پلی پیروول دوپ شده) حدود  $5 \mu A \cdot cm^{-2}$  بود که ۵ برابر کمتر از پوشش حاوی پلی اتیلن گلیکل و فلوراید مجزا بود. مشاهدات انجام شده مشخص نمود که پوشش‌های پلی پیروول اصلاح شده دارای بیشترین مقاومت در برابر خوردگی ناشی از هم‌افزایی فلوراید و پلی اتیلن گلیکل هستند. مقاومت انتقال بار ( $R_{dl}$ ) پوشش پلی پیروول حاوی فلوراید و پلی اتیلن گلیکل و پوشش پلی پیروول حاوی پلی اتیلن گلیکل دوپ شده با آمونیوم بی فلوراید به ترتیب برابر با  $5950 \Omega \cdot cm^2$  و  $10050 \Omega \cdot cm^2$  به دست آمد که به ترتیب حدود ۲/۵ و ۴/۵ برابر بیشتر از مقاومت انتقال بار پوشش پلی پیروول با مقاومت انتقال بار  $2250 \Omega \cdot cm^2$  بود.

**کلیدواژه:** پوشش پلی پیروول، آلیاژ منیزیم AZ31، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، پلی اتیلن گلیکل، آمونیوم بی فلوراید

# The Embedding of Doped Fluoride PEG in the Polypyrrole Coating on AZ31 and the Investigation of Its Corrosion Behavior

M. Yeganeh<sup>1</sup>, M. R. Tavakoli Shoushtari<sup>\*1</sup>, S. H. H. Mortazavi<sup>2</sup>, M. Saremi<sup>2</sup>

1 Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

2 School of Materials Engineering and Metallurgy, University of Tehran, Tehran, Iran

**Corresponding Author:** m\_tavakoli@scu.ac.ir \*

**Submission:** 2020, 09, 21

**Acceptance:** 2021, 05, 02

## Abstract

Polypyrrole modified coatings were coated by ammonium bifluoride doped in the polyethylene glycol (Doped Ppy) on AZ31 alloy using cyclic voltammetry. The result of nuclear magnetic resonance showed that fluoride doping occurred in the glycol molecule. Corrosion performance of the coatings was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization in 0.05 M NaCl solution. Corrosion current density of polypyrrole modified coatings (Doped Ppy) was calculated about  $5 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ , which was 5 times lower than the coating with discrete PEG and fluoride ions. It was observed that the modified polypyrrole coatings shows the highest corrosion resistance due to the synergism effect of fluoride and polyethylene glycol. Charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) of polypyrrole coating with fluoride and PEG and polypyrrole coating containing ammonium bifluoride doped in the PEG was 5950 and 10050  $\Omega.\text{cm}^2$ , which was higher about 2.5 and 4.5 compared polypyrrole coating with  $R_{ct}$  of 2250  $\Omega.\text{cm}^2$ .

**Keywords:** Polypyrrole, AZ31 magnesium alloy, Electrochemical impedance spectroscopy, PEG, Ammonium bifluoride

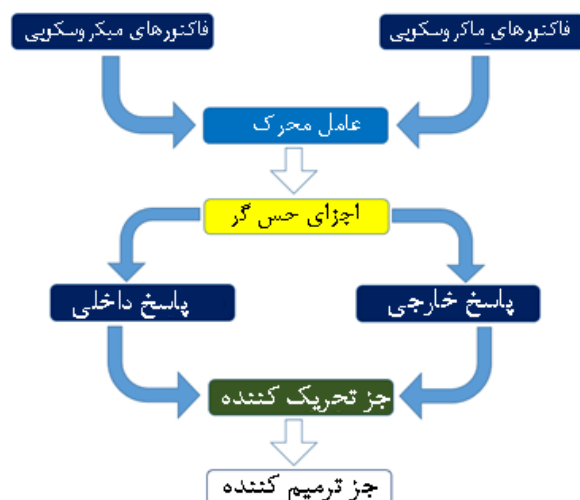
## ۱- مقدمه

منیزیم به عنوان یکی از مواد مهندسی، دارای خواص ویژه‌ای از جمله: دانسیته کم، هدایت حرارتی بالا، قابلیت ماشین کاری بالا، قابلیت جذب لرزش و شوک خوب، قابلیت ریخته‌گری عالی و قابلیت بازیافت است که باعث کاربردهای بخصوص آن در صنعت اتومبیل‌سازی، صنایع هوافضا، ابزارهای برقراری ارتباط، صنایع الکترونیک و پزشکی شده است [۱-۲]. یک مشکل اساسی برای کاربرد منیزیم و آلیاژهایش در محیط‌های آبی، مقاومت به خوردگی ذاتی کم و همچنین متخلخل بودن لایه اکسیدی روی آن‌ها در شرایط عادی که عدم حفاظت کامل را باعث می‌شود، است [۳]. بنا به دلایل ذکر شده، جهت بهبود مقاومت خوردگی شیمیایی آلیاژهای مذکور، روش‌های متفاوتی از جمله: رسوب فیزیکی بخار [۴]، آبکاری [۵]، اکسیداسیون به کمک پلاسمای الکترولیتی [۶]، عملیات‌های تبدیلی شیمیایی [۷]، سل-ژل [۸]، پوشش‌های کلسیم فسفات [۹]، پوشش‌های هیدروکسی آپاتیت [۱۰] و پوشش‌های پلیمری [۱۱ و ۱۲] استفاده می‌شود.

پلیمرهای رسانای ذاتی به دلیل سازگاری بالا با محیط زیست در دهه‌های اخیر به عنوان ماده زمینه پوشش‌های هوشمند مورد استفاده بسیاری قرار گرفته‌اند. پلی پیرول یکی از انواع اکسید شونده این پلیمرهاست که می‌تواند به راحتی توسط اکسیداسیون الکتروشیمیایی یا شیمیایی مونومر خود (پیرول) تهیه شود و به دلیل غیر سمی بودن، توانایی دوپ شدن توسط یک آنیون، پتانسیل الکتروپلیمریزاسیون پایین و پایداری حرارتی بالا در این زمینه بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۳]. در حالت اکسید شده، پلی پیرول رساناست و بار خنثی آن توسط مشارکت یک آنیون دوپ شده حفظ می‌شود. در این حالت با احیای آن آنیون دوپ شده دفع می‌گردد و یک پلیمر عایق/ نیمه هادی تولید می‌شود. این دو مرحله بیان گر مکانیزم رهایش آزادانه آنیون دوپ شده از ساختار پلی-پیرول می‌باشد [۱۴].

یک روش که اخیراً توجه زیادی را در بین محققان خوردگی به خود جلب نموده است، محبوس نمودن بازدارنده خوردگی در یک ساختار میزبان خنثی و یا اصطلاحاً بکارگیری سیستم بازدارندگی هوشمند است. از آنجایی که قدیمی‌ترین بستر فعالیت سیستم‌های هوشمند ممانعت کننده خوردگی پوشش‌ها هستند، به طور اختصار از آن‌ها با نام پوشش‌های هوشمند نیز نام برده می‌شود [۱۵]. این سیستم‌ها به سه منظور طراحی می-شوند: ۱) از واکنش‌های ناخواسته بین بازدارنده و زمینه جلوگیری به عمل می‌آورند ۲) بازدارنده را در موضعی که مورد نیاز است آزاد می‌کنند تا بهینه مصرف شود ۳) در صورت ایجاد خراش در پوشش، به واسطه حضور مواد ترمیم کننده، پوشش توان ترمیم خود را داشته باشد و به اصطلاح خود ترمیم کننده باشد [۱۱]. در واقع پوشش‌های هوشمند قادر هستند به محرک‌های مختلف میکروسکوپی یا ماکروسکوپی به صورت مستقیم و یا واسطه‌ای پاسخ دهند [۱۶]. در پوشش-های هوشمند محرک ابتدا توسط یک حسگر درونی یا بیرونی مورد تحلیل قرار می‌گیرد و سپس پاسخ متناسب با آن که منجر به تقویت مکانیزم بازدارندگی پوشش هوشمند می‌گردد، داده می‌شود [۱۷].

هدف این تحقیق اعمال یک پوشش موثر و مناسب بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 می‌باشد. پوشش زمینه مورد استفاده در این پروژه پلی پیرول بوده و از بازدارنده فلورایدی به صورت مولکول آلی آمونیوم بی فلوراید بهره گرفته شده است که درون بزرگ مولکول‌های پلی اتیلن گلایکل محبوس شده و درون پلی پیرول جاگذاری (دوپ) می‌شوند. در این تحقیق سیستم حفاظت با اعمال پوشش پلی پیرول اصلاح شده با پلی-اتیلن گلایکل دوپ شده با آمونیوم بی فلوراید بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 به روش ولتامتری چرخه ای صورت گرفت و توسط روش‌های EIS، EDS، FESEM، F-NMR و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، مورد بررسی و تحلیل قرار می-گیرد.



شکل ۱- نمایی از فرآیند عملکرد سیستم‌های هوشمند ممانعت کننده خوردگی.

## ۲- مواد و روش‌ها

نمونه‌هایی از ورق آلیاژ AZ31 با (۳٪ وزنی آلومینیوم، ۱٪ وزنی روی) با ابعاد  $3 \times 20 \times 30$  میلی‌متر تهیه شدند. سپس نمونه‌ها با کاغذ سمباده‌های سیلیکون کاربیدی از شماره ۸۰ تا ۱۵۰۰ صیقل داده شدند و سطح آن‌ها با آب مقطر شستشو داده شد. سپس نمونه‌ها به منظور چربی‌گیری توسط محلول استون (۵۰ درصد حجمی) و اتانول (۵۰ درصد حجمی) تمیز و خشک گردیدند. در ادامه به جز سطح مشخصی از نمونه منیزیمی به مساحت ۴ سانتی‌متر مربع بقیه سطح آن توسط عایق اپوکسی پوشیده شد تا نمونه آماده پوشش دهی شود. برای ایجاد پوشش پلی‌پیرول بر روی فلزات فعالی همچون منیزیم نیاز به پیش عملیات برای غیر فعال کردن نسبی سطح آن می‌باشد. برای این امر محلول ۰/۵ مولار از سدیم سالیسیلات تهیه کرده و به روش ولتامتری چرخه ای اصلاح سطحی انجام شد. چرخه پتانسیل مورد استفاده در این قسمت از  $-0.6$  تا  $+1.2$  ولت نسبت به الکترود مرجع بود و برای دو بار با سرعت ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه تکرار شد. برای این منظور از دستگاه Potentiostat-Galvanostat EG&G مدل 273 A هم در مرحله پیش عملیات و هم در مرحله الکتروپلیمریزاسیون برای فرآیند ولتامتری چرخه‌ای استفاده شد. سپس الکتروپلیمریزاسیون پیرول بر روی

آلیاژ منیزیم AZ31 در دمای اتاق و در محلول آبی حاوی ۰/۵ مولار سدیم سالیسیلات و ۰/۲۵ مولار از مونومر پیرول (تقطیر شده و در دمای ۱۵- درجه نگه داری شده) با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای در محدوده پتانسیل ۰ تا ۱/۲ ولت و در نرخ روبش ۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه به تعداد سیکل ۱۰ بار انجام گرفت. پلی اتیلن گلایکل دوپ شده با آمونیوم بی‌فلوراید از حل کردن بیش از مقدار استوکیومتری آمونیوم بی‌فلوراید در محلول تهیه شده از ترکیب اتیلن گلایکل و استونیتریل و سپس فیلتراسیون و تبخیر محلول اضافه به دست آمد. برای مقایسه، پلی اتیلن گلایکل دوپ شده با آمونیوم بی‌فلوراید و پلی اتیلن گلایکل در سه غلظت متفاوت با نسبت وزنی به پیرول (۱۰٪ wt، ۲۵٪ wt و ۵۰٪ wt) و همچنین فلوراید با غلظت ۸۰ پی پی ام به محلول در فرایند پوشش دهی اضافه شد و اثر آن‌ها در پوشش توسط آنالیزهای میکروسکوپی با استفاده از میکروسکوپ FESEM مدل Mira و آنالیز عنصری EDS مورد بررسی قرار گرفت. همچنین نام پوشش‌های مذکور را به صورت جدول ۱ می‌توان نامگذاری کرد.

جدول ۱- نامگذاری پوشش‌ها

| نام پوشش | شرایط                                                       |
|----------|-------------------------------------------------------------|
| Ppy      | پوشش پلی پیرول روی منیزیم                                   |
| P25P     | پوشش حاوی فقط ۲۵٪ PEG                                       |
| P80F     | پوشش حاوی فقط ۸۰ ppm فلوراید                                |
| P2580    | پوشش حاوی ۲۵٪ PEG و ۸۰ ppm فلوراید                          |
| PD10     | پوشش حاوی ۱۰٪ پلی اتیلن گلیکل دوپ شده با آمونیوم بی فلوراید |
| PD25     | پوشش حاوی ۱۰٪ پلی اتیلن گلیکل دوپ شده با آمونیوم بی فلوراید |
| PD50     | پوشش حاوی ۱۰٪ پلی اتیلن گلیکل دوپ شده با آمونیوم بی فلوراید |

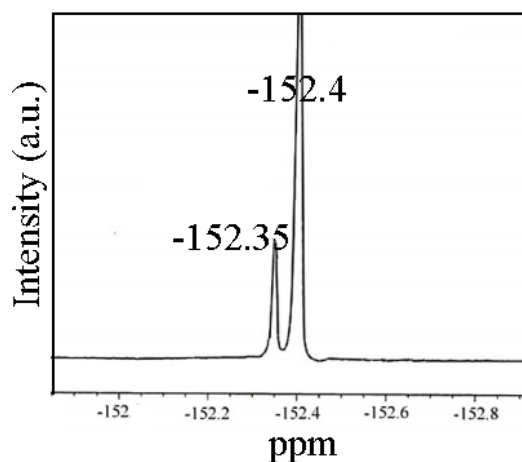
### ۳- نتایج و بحث

شکل ۲ الف وب به ترتیب نشان دهنده تصویر میکروسکوپی الکترونی پوشش پلی پیرول حاوی پلی اتیلن گلیکل (۲۵ درصد وزنی) و آمونیوم بی فلوراید (۸۰ پی پی ام) و حاوی پلی اتیلن گلیکل دوپ شده با آمونیوم بی فلوراید (۲۵ درصد وزنی) می باشد. همانگونه که مشاهده می شود مورفولوژی پوشش ۲-الف یک سطح ناصاف و پر تلاطم است [۱۸]. همچنین بررسی نمونه پوشش داده شده با پلی پیرول اصلاح شده با پلی اتیلن گلیکل دوپ شده با آمونیوم بی فلوراید (شکل ۲-ب) نشان از کارآمدتر بودن پلی اتیلن گلیکل دوپ شده با آمونیوم بی فلوراید در ایجاد یک پوشش پلی پیرول با سطحی عمدتاً صاف تر می باشد.

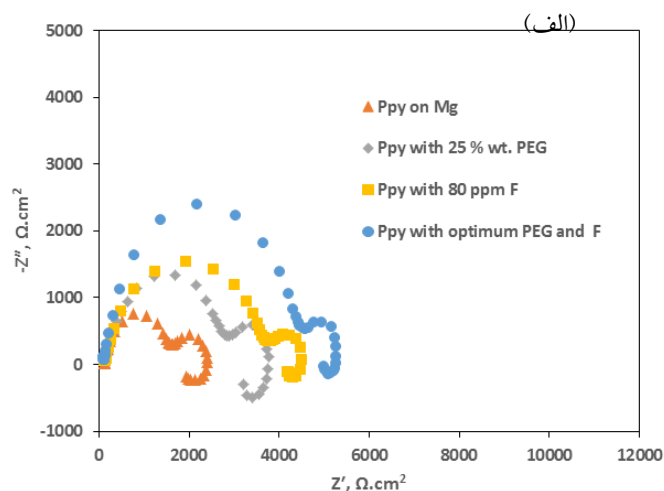
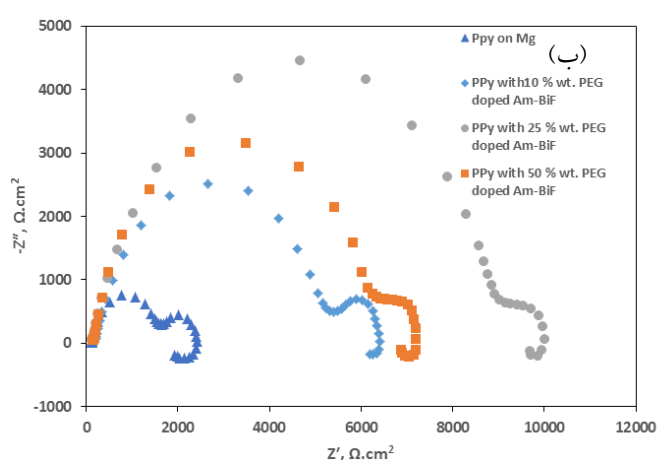
با بررسی نتایج بدست آمده از آنالیز عنصری نقطه ای A و B که در جدول ۲ نشان داده شده است، مشخص شده که پوشش در نواحی گودتر و برجسته تر دارای تفاوت عنصری قابل توجهی نمی باشد.

آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بر روی تمام پوشش ها در محلول نمک ۰/۰۵ مولار با در نظر گرفتن الکتروود کالومل به عنوان الکتروود مرجع و الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود شمارنده به کمک دستگاه پتانسیواستات EG&G-273 A روی سطح ۱ سانتی متر مربع انجام شد. زمان ۳۰ دقیقه به منظور ثبات پتانسیل مدار باز به حالت ایستا در نظر گرفته شد. محدوده ی فرکانس از ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی هرتز حول پتانسیل مدار باز نمونه ها تغییر داده شد. موج سینوسی اعمال شده دارای دامنه ی ولتاژ ۵ میلی ولت بود. با استفاده از نرم افزار ZView مقاومت انتقال بار نمونه ها تعیین گردید. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با نرخ روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه از ۵۰۰- الی ۲۰۰ میلی ولت انجام گرفت. به منظور تکرار پذیری آزمایش های خوردگی حداقل دو بار انجام پذیرفت.

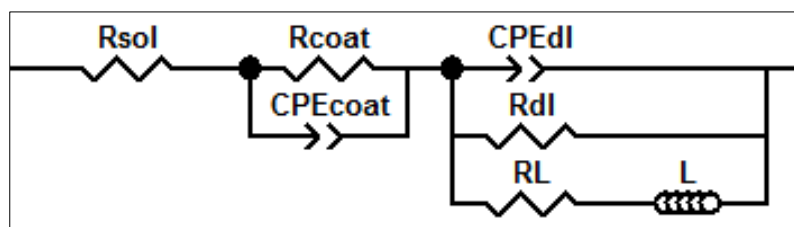




شکل ۳- آزمایش تشدید مغناطیسی هسته برای پلی اتیلن گلایکل دوپ شده با آمونیم بی فلوراید.



شکل ۴- نمودار نایکوئیست پوشش های پلی پیرول (الف) و در حضور غلظت های بهینه سدیم فلوراید (۸۰ ppm) و پلی اتیلن گلایکل (۲۵ % wt.) و (ب) در محلول حاوی غلظت های متفاوت پلی اتیلن گلایکل دوپ شده با آمونیوم بی فلوراید در محیط ۰/۰۵ مولار کلرایدی.



شکل ۵- مدار معادل پوشش های پلی پیرول روی منیزیم.

پایین محدود شد، به میزان زیادی رفتار خوردگی آن تحت تاثیر قرار خواهد گرفت [۱۴].

شکل ۵ نشان دهنده مدار معادل خوردگی برای منیزیم و پوشش های اعمال شده بر روی منیزیم می باشد. در این مدل ها  $R_s$  نشان دهنده مقاومت محلول، مجموعه ای از مقاومت ها  $R_{ct}$  و القاگری (L) که موازی مقاومت انتقال بار  $R_{ct}$  و عنصر فاز ثابت CPE می باشد. CPE می تواند به جای خازن خالص C استفاده می شود و ناشی از رفتار غیرایده آل خازنی فصل مشترک و یا عدم توازن در جذب الکترولیت (محلول خورنده) به درون پوشش نیز می تواند عاملی برای انحراف از حالت خالص خازنی باشد [۱۱]. به بیان کلی امپدانس CPE برابر با  $A^{-1}(i\omega)^{-n}$  است که A ثابت و وابسته به ظرفیت فصل مشترک، i عدد موهومی،  $\omega$  فرکانس زاویه ای، و n توان نمایی است که در محدوده ی ۱- تا ۱ قرار می گیرد. بسته به میزان  $n$ ، CPE می تواند مقاومت ( $n=0, A=R$ )، خازن ( $n=1, A=C$ )، القاگر ( $n=-1, A=L$ ) و یا امپدانس واربرگ ( $n=0.5, A=W$ ) باشد [۱۱].

جدول ۳ نشان دهنده پارامترهای خوردگی به دست آمده از شبیه سازی به کمک نرم افزار ZView برای پوشش های پلی-پیرول در محلول سدیم کلرید است. مقاومت انتقال بار ( $R_{dl}$ ) پوشش پلی پیرول با PEG و F (P2580) و پوشش پلی پیرول حاوی PEG دوپ شده با آمونیوم بی فلوراید (PD50) برابر با ۵۹۵۰ و  $10050 \Omega \cdot cm^2$  به دست آمد که به ترتیب حدود ۲/۵ و ۴/۵ برابر بیشتر از مقاومت انتقال بار پوشش پلی پیرول با  $2250 \Omega \cdot cm^2$  بود.

همچنین مقاومت انتقال بار پوشش P2580 از پوشش حاوی فلوراید P80F و یا پلی اتیلن گلایکول P25P منفرد بیشتر بود که نشان دهنده تاثیر همزمان این دو ترکیب بر یکدیگر است. این منحنی ها نمایانگر بهبود خواص خوردگی منیزیم در این شرایط بوده و حلقه القایی نیز در فرکانس های کم کوچک تر

شکل ۴ نمودار نایکوئیست پوشش های پلی پیرول (الف) و در حضور غلظت های بهینه سدیم فلوراید (۸۰ ppm) و پلی اتیلن گلایکل (۲۵ % wt.) و (ب) در محلول حاوی غلظت های متفاوت پلی اتیلن گلایکل دوپ شده با آمونیوم بی فلوراید در محیط ۰/۰۵ مولار کلرایدی را نشان می دهد.

نمودار نایکوئیست مربوطه برای نمونه ها نشان از سه ثابت زمانی در فرکانس های بالا، متوسط و پایین می باشد. حلقه ی مربوطه در فرکانس های بالا مربوط به مقاومت پوشش است و حلقه ی دومی مربوط به مقاومت انتقال بار در فصل مشترک منیزیم/پلی پیرول است. در زمان های اولیه به علت نفوذ ناکافی یون ها به فصل مشترک، میزان سهم انتقال بار بسیار کم می باشد. از سوی دیگر، با افزودن پوشش به روی منیزیم، حلقه ی القایی تغییر می کند. این مسأله می توان ناشی از جدایش سطح فعال منیزیم و الکترولیت به وسیله ی پوشش پلیمری می باشد. در منحنی نایکوئیست مربوط به پوشش منیزیم در فرکانس پایین یک حلقه ی القایی ( $-Z'' < 0, Z' > 0$ ) در فرکانس های پایین دیده می شود. حضور این حلقه القایی در پژوهش های محققان به موضوعات مختلفی منسوب شده است که مهمترین آن ها جذب و واجذب کمپلکس های منیزیم مثل  $Mg(OH)^+_{ads}$  [۲۰] و یا تشکیل لایه ژلاتینی  $Mg(OH)_2$  و دیگر مشتقات آن بر روی سطح [۲۱] و یا حتی خوردگی حفره ای [۲۲] و تشکیل لایه اکسیدی جزئی می باشند [۲۳]. در هر صورت وجود این جزء رابطه مستقیمی با انحلال یون های منیزیم در سطح آن دارد. با کاهش فرکانس، فرصت برای انجام واکنش های خوردگی آلیاژ منیزیم AZ31 بوجود آمده و انحلال آن افزایش می یابد. اما کوچک شدن شعاع حلقه القایی در فرکانس های پایین (نزدیک شدن به شرایط جریان مستقیم) نشان دهنده افزایش مقاومت پلاریزاسیون به ازای فرکانس ثابت اعمالی و در نتیجه کاهش سرعت انحلال یون منیزیم می باشد. وقتی انحلال یون های منیزیم در فرکانس های



## جدول ۳- پارامترهای خوردگی به دست آمده از شبیه سازی برای پوشش های پلی پیرولی

| نمونه | $R_c$<br>$\Omega.cm^2$ | $CPE_c$<br>$\mu F.cm^{-2}$ | $R_{dl}$<br>$\Omega.cm^2$ | $CPE_{dl}$<br>$\mu F.cm^{-2}$ | $R_L$<br>$\Omega.cm^2$ |
|-------|------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------------|------------------------|
| PPy   | ۱۷۵۰                   | ۱۵                         | ۲۲۵۰                      | ۲۱                            | ۷۳۰                    |
| P25P  | ۲۹۵۰                   | ۱۴                         | ۳۷۰۰                      | ۲۲                            | ۴۵۰                    |
| P80F  | ۳۷۴۰                   | ۱۶                         | ۴۲۵۰                      | ۱۸                            | ۲۲۰                    |
| P2580 | ۴۱۰۰                   | ۸                          | ۵۶۵۰                      | ۱۰                            | ۲۱۰                    |
| PD10  | ۵۸۰۰                   | ۶                          | ۶۰۵۰                      | ۸                             | ۱۳۰                    |
| PD25  | ۹۱۵۰                   | ۳                          | ۱۰۰۵۰                     | ۴                             | ۱۵۰                    |
| PD50  | ۶۱۰۰                   | ۵                          | ۷۱۰۰                      | ۵                             | ۱۸۰                    |

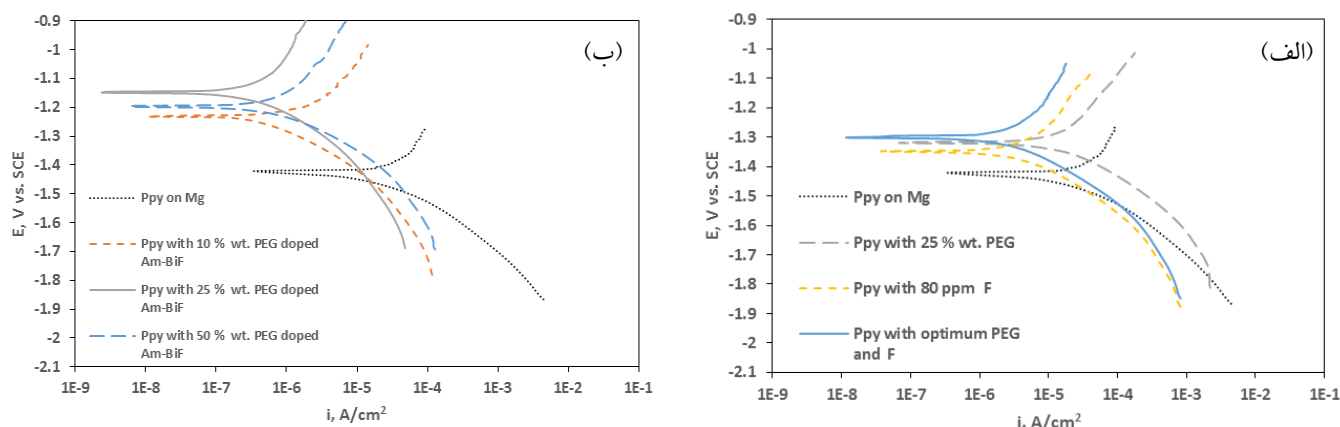
شده است. این امر نشان می دهد یون فلوراید در حضور پلی-اتیلن گلیکل و بالعکس قابلیت اثر گذاری بهتر و بیشتری بر خوردگی منیزیم داشته و ممانعت کننده قوی تری بر سر راه آن خواهند بود. همچنین مشاهده شده است که پلی اتیلن گلیکل سبب سهولت حرکت یون هایی همچون فلوراید می شود [۲۴]. شکل ۶ منحنی های پلاریزاسیون پوشش های پلی پیرول (الف) و در حضور غلظت های بهینه سدیم فلوراید (۸۰ ppm) و پلی-اتیلن گلیکل (۲۵ % wt.) و (ب) در محلول حاوی غلظت-های متفاوت پلی اتیلن گلیکل دوپ شده با آمونیوم بی فلوراید در محیط ۰/۰۵ مولار کلراید را نشان می دهد.

همان طور که شکل مشاهده می شود چگالی جریان خوردگی در حالتی که از پلی اتیلن گلیکل و سدیم فلوراید به صورت همزمان در پوشش پلی پیرول استفاده شود کمترین مقدار خود در تمام این سری از آزمایشات را نتیجه می دهد. به نظر می رسد پلی اتیلن گلیکل با کمک کردن به فلوراید برای افزایش مقاومت به خوردگی و همچنین یون های فلوراید با کمک

کردن به پلی اتیلن گلیکل جهت توزیع بهتر در پوشش پلی-پیرول سبب ایجاد یک محافظت برتر در این حالت نسبت به نمونه های شاهد شده اند.

جدول ۴ پارامترهای خوردگی به دست آمده از منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های پلی پیرول را نشان می دهد.

همانگونه که دیده می شود دوپینگ فلوراید درون پلی اتیلن-گلیکل سبب نجیب تر شدن پتانسیل پوشش نسبت به حالت وجود همزمان یون فلوئور و پلی اتیلن گلیکل (بدون دوپ شوندگی) می شود. پتانسیل خوردگی پوشش اولیه V vs. SCE ۱/۴۱- بود که با اعمال پوشش حاوی پلی اتیلن گلیکل و فلوراید به ۱/۲۹- و در نهایت با دوپینگ فلوراید درون پلی-اتیلن گلیکل به V vs. SCE ۱/۱۴- افزایش یافت. چگالی جریان خوردگی برای پوشش پلی پیرول با یون فلوئور و پلی-اتیلن گلیکل و پوشش پلی پیرول حاوی PEG دوپ شده با آمونیوم بی فلوراید برابر با ۲۸ و ۵  $\mu A.cm^{-2}$  به دست آمد.



شکل ۶- منحنی پلاریزاسیون پوشش‌های پلی پیرول (الف) و در حضور غلظت‌های بهینه سدیم فلوراید (۸۰ ppm) و پلی اتیلن گلیکال (۲۵ % wt.) و (ب) در محلول حاوی غلظت‌های متفاوت پلی اتیلن گلیکال دوپ شده با آمونیوم بی‌فلوراید در محیط ۰/۰۵ مولار کلرایدی.

جدول ۴- پارامترهای خوردگی به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش‌های پلی پیرولی

| پوشش  | $i_{corr}$<br>( $\mu A.cm^{-2}$ ) | $E_{corr}$<br>(mV <sub>SCE</sub> ) | $\beta_a$<br>(mV/dec.) | $\beta_c$<br>(mV/dec.) |
|-------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------|------------------------|
| PPy   | ۱۳۵                               | -۱/۴۱                              | ۳۰                     | ۲۷                     |
| P25P  | ۷۰                                | -۱/۳۷                              | ۱۹                     | ۲۱                     |
| P80F  | ۳۹                                | -۱/۳۲                              | ۲۵                     | ۲۷                     |
| P2580 | ۲۸                                | -۱/۲۹                              | ۳۱                     | ۳۲                     |
| PD10  | ۱۰                                | -۱/۲۲                              | ۳۰                     | ۲۸                     |
| PD25  | ۵                                 | -۱/۱۴                              | ۲۸                     | ۲۹                     |
| PD50  | ۷                                 | -۱/۲۰                              | ۲۵                     | ۲۷                     |

بخشد که افزایش بیش از اندازه غلظت آن، می‌تواند سبب افت ان خواص گردد. این موضوع می‌تواند نشان دهنده آن باشد که پلی اتیلن گلیکال در این مرحله نیز علاوه بر نقش حامل بودن یون فلوراید در ساختار پوشش دوپ شده و سبب استحکام بیشتر آن شده است و دوپ کردن بیش از حد آن

به طور کلی مشابه نتایج بدست آمده از آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بیانگر بهبود خواص خوردگی منیزیم با اعمال پوشش‌های اصلاح شده است. پلی اتیلن گلیکال دوپ شده با آمونیوم بی‌فلوراید در غلظت بهینه‌ای می‌تواند خواص خوردگی منیزیم را بهبود

ترکیب آمونیوم بی فلوراید به پوشش پلی پیروول اضافه می شود جست. این مفهوم به صورت ظاهری با افزایش مقاومت انتقال بار و کوچک شدن حلقه القایی در نمودار امپدانس الکتروشیمیایی نمود پیدا کرده است.

موجب تضعیف خواص خوردگی آلیاژ منیزیم AZ31 می گردد. عملاً تلفیقی از این دو ماده باعث ظهور یک عملکرد فوق العاده از این پوشش می گردد. نکته جالب توجه آن است که یون فلوراید در این حالت عملکرد خیلی بهتری نسبت به حالت غیر دوپ شده که به صورت سدیم فلوراید داخل پوشش قرار داشت از خود نشان می دهد. قطعاً دلیل این بهبود عملکرد را باید در تقابل آن با پلی اتیلن گلیکل در حالت دوپ شده و وقتی که به صورت

### نتیجه گیری

در این پژوهش پلی پیروول که از پلیمرهای رسانا است در طی الکتروپلیمرزاسیون با فرآیند ولتامتری چرخه ای بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 پوشش داده شد. با توجه به نتایج بدست آمده از آزمایش های خوردگی مشخص شد حضور پلی اتیلن گلیکل و سدیم فلوراید در محلول پوشش دهی پلی پیروول سبب بهبود خواص خوردگی آلیاژ منیزیم AZ31 پوشش داده شد. مقاومت انتقال بار پوشش اصلاح شده در مقایسه با پوششی که فلوراید و پلی اتیلن گلیکل مستقلاً به پوشش اضافه می شوند از  $5650$  تا  $10050 \Omega.cm^2$  افزایش یافت. همچنین این نتایج نشان داد پلی اتیلن گلیکل و فلوراید می توانند با هم افزایی مطلوب مقاومت به خوردگی آلیاژ منیزیم را افزایش دهند. دوپ کردن ترکیب آمونیوم بی فلوراید در داخل مولکول پلی اتیلن گلیکل و اصلاح کردن ساختار پوشش پلی پیروول با پلی اتیلن گلیکل دوپ شده با آمونیوم بی فلوراید اثر حفاظتی بیشتری در محلول خورنده ایجاد نمود. همچنین نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد چگالی جریان خوردگی پوشش پلی پیروول دوپ شده نزدیک به  $5 \mu A.cm^{-2}$  بود که ۵ برابر کمتر از پوشش حاوی پلی اتیلن گلیکل و فلوراید بود.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان این تحقیق از حمایت مالی دانشگاه شهید چمران اهواز در قالب طرح پژوهانه شماره SCU.EM.99.257 تشکر و قدردانی می نمایند.

### منابع

- [1] A. Atrens, G.-L. Song, M. Liu, Z. Shi, F. Cao, M. S. Dargusch, "Review of Recent Developments in the Field of Magnesium Corrosion", Advance Engineering Materials, Vol. 17, pp. 1-54, 2015.
- [2] Z. R. -Chang, Z. Jin, H. W.-Jiu, W. Dietzel, K. U. Kanier, C. Blawert, K.E. Wei, "Review of studies on corrosion of magnesium alloys", Trans. Nonferrous Met. SOC. China, Vol. 16, pp. 763- 771, 2006.
- [3] G. Song, A. Atrens, G. Song, A. Atrens, "Recent Insights into the Mechanism of Magnesium Corrosion and Research Suggestions", advanced engineering materials, Vol. 9, pp. 177-183, 2007.
- [4] F. Hollstein, R. Wiedemann, J. Scholz, "Characteristics of PVD-coatings on AZ31hp magnesium alloys", Surface and Coatings Technology 162 (2003) 261-268.
- [5] Y. W. Song, D. Y. Shan, E. H. Han, "High corrosion resistance of electroless composite plating coatings on AZ91D magnesium alloys", Electrochim. Acta.53 (2008) 2135-2143.

- [6] A. Keyvani, M. Zamani, M. Bahamirian, et al. "Role of incorporation of ZnO nanoparticles on corrosion behavior of ceramic coatings developed on AZ31 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation technique", *Surfaces and Interfaces*, 22, 2021, 100728
- [7] K. Y. Chiu, M. H. Wong, F. T. Cheng, H. C. Man, "Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants", *Surf. Coating. Technol.*, Vol. 202, pp. 590-598, 2009.
- [8] S. V. Lamaka, M. F. Montemor, A. F. Galio, M. L. Zheludkevich, C. Trindade, L. F. Dick, M. G. S. Ferreira., "Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy", *Electrochim. Acta.*, Vol. 53, pp. 4773-4783, 2008.
- [9] S. Shadanbaz, G. J. Dias, "Calcium phosphate coatings on magnesium alloys for biomedical applications: A review", *Acta. Biomater.*, Vol. 9, pp. 20-30, 2012.
- [10] H. R. Bakhsheshi-Rad, E. Hamzah, C. P. Shuang, F. Berto, "Preparation of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-hydroxyapatite composite coating for improvement of corrosion performance of biodegradable magnesium", *Mat Design Process Comm*, 2, 2020, e170
- [11] M. Yeganeh, M. Saremi, "Corrosion inhibition of magnesium using biocompatible Alkyd coatings incorporated by mesoporous silica nanocontainers", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 79, pp. 25-30, 2015.
- [12] S. Gnedekov, S. V. Lamaka et al. "Control of the Mg alloy biodegradation via PEO and polymer-containing coatings" *Corrosion Science*, 182, 15 2021, 109254
- [13] L. Wang, X. Li, and Y. Yang, "Preparation, properties and applications of polypyrroles", *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 47, pp. 125-139, 2001.
- [14] M. Kendig, M. Hon, and L. Warren, "Smart corrosion inhibiting coatings", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 47, pp. 183-189, 2003.
- [15] S. Rajendran, T. A. Nguyen et al. "Corrosion Protection at the Nanoscale" Elsevier, 2020, Netherland.
- [16] H. Fischer, "Self repairing systems-a dream or reality", *Natural Science*, Vol. 2, pp. 873-901, 2010.
- [17] Abdel Salam Hamdy Makhlouf, *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection*: Woodhead Publishing, 2014.
- [18] C. Pirvu, C. C. Manole, A. B. Stoian, and I. Demetrescu, "Understanding of electrochemical and structural changes of polypyrrole/polyethylene glycol composite films in aqueous solution", *Electrochimica Acta*, Vol. 56, pp. 9893-9903, 2011.
- [19] F. Gschwind, Z. Z. Karger, and M. Fichtner, "A fluoride-doped PEG matrix as an electrolyte for anion transportation in a room-temperature fluoride ion battery", *Journal of Material Chemistry A*, Vol. 2, pp. 1214-1218, 2014.
- [20] N. Pebere, C. Riera, and F. Dabosi, "Investigation of magnesium corrosion in aerated sodium sulfate solution by electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta*, Vol. 35, pp. 555-561, 1990.
- [21] M. A. Lopez, M. D. Pereda, J. A. D. Valle, M. F. Lorenzo, M. C. G. Alonso, O. A. Ruano, and M. Escudero, "Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids", *Acta Biomaterialia*, Vol. 6, pp. 1763-1771, 2010.
- [22] Y. Zhang, C. Yan, F. Wang, and W. Li, "Electrochemical behavior of anodized Mg alloy AZ91D in chloride containing aqueous solution", *Corrosion Science*, Vol 47, pp. 2816-2831, 2005.
- [23] C. Y. Liang, Q. T. Wei, W. H. Min, and Z. Zhao, "Comparison of corrosion behavior of AZ31, AZ91, AM60 and ZK60 magnesium alloys", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 19, pp. 517-524, 2009.
- [24] C. Ungureanu, C. Pirvu, M. Mindroiu, and I. Demetrescu, "Antibacterial polymeric coating based on polypyrrole and polyethylene glycol on a new alloy TiAlZr", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 75, pp. 349-355, 2012.