

نانوکامپوزیت پلی ارتوآمینوفنل / گرافن به عنوان ماده مؤثر در پوشش‌های مقاوم به خوردگی

نرگس عجمی^{۱*}، خدیجه دیده بان^۲، مرضیه منیری ابیانه^۳

^{۱،۲،۳} گروه شیمی دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، صندوق پستی: ۳۶۹۷۲ - ۱۹۳۹۵

* نویسنده مسئول: n_ajami@pnu.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۶/۲۰

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۱/۲۴

چکیده

برای تهیه پوشش‌های مقاوم به خوردگی با خواص فیزیکی و چسبندگی مناسب و ایجاد لایه محافظتی قوی بر روی سطح فلز فولاد، ابتدا پلیمر پلی ارتوآمینوفنل و گرافن به روش شیمیایی تهیه شد. سپس نانوکامپوزیت پلی ارتوآمینوفنل / گرافن حاوی ۵ درصد گرافن تهیه شد. برای شناسایی، تعیین مورفولوژی، بررسی پایداری نانوکامپوزیت سنتز شده از تکنیک‌های مختلفی مانند طیف‌سنجی زیر قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز پایدار حرارتی (TGA) استفاده شد. نتایج نشان داد که گرافن ساختار پوسته شده یا ورقه‌ای دارد. با استفاده از روش‌های قطبش تافل رفتار مقاومت در برابر خوردگی پوشش پلیمری و پوشش نانوکامپوزیت بر روی سطح فولاد و در محلول نمک سدیم کلرید ۳/۵ درصد اندازه‌گیری و با یکدیگر مقایسه شدند. نتایج حاصل نشان داد نانوکامپوزیت مقاومت خوردگی بیشتری نسبت به پوشش پلیمر خالص پلی ارتوآمینوفنل و نمونه بدون پوشش دارد، که می‌تواند به علت تشکیل پوشش مقاوم به خوردگی بر روی سطح فولاد در اثر افزایش گرافن به پوشش پلیمری باشد. فولاد پوشش یافته با پوشش پلی ارتوآمینوفنل نسبت به نمونه بدون پوشش جابجایی پتانسیل مثبتی حدود ۲۱۲ mV در مقدار پتانسیل خوردگی و کاهش مقدار جریان خوردگی $10^{-6} \times 1/54 \text{ Acm}^{-2}$ را نشان داد. این پدیده به علت چسبندگی زیاد و اثر محافظتی مؤثر پوشش تهیه شده در ممانعت از رسیدن عوامل خورنده به سطح فلز مربوط است. فولاد پوشش یافته با نانوکامپوزیت جابجایی پتانسیل مثبت تر حدود ۳۱۲ mV بیشتر از نمونه بدون پوشش و کاهش مقدار جریان خوردگی $10^{-6} \times 1/64 \text{ Acm}^{-2}$ را نشان داد که کاهش قابل توجه در مقدار دانسیته جریان نسبت به سایر نمونه‌ها مشخص است.

کلمات کلیدی: پوشش مقاوم خوردگی، نانوکامپوزیت، گرافن، ارتوآمینوفنل، الکتروشیمیایی؛

Poly (Orth-Aminophenol) / Graphene Nanocomposite as Efficient Material in Anticorrosion Coatings

N. Ajami ^{1*}, Kh. Didehban ², M. Moniri Abyaneh ³

^{1,2,3} Department of Chemistry, Payame Noor University, P.O. BOX 19395-3697, Tehran, Iran

* Corresponding Author: n_ajami@pnu.ac.ir

Submission: 2018, 02, 13

Acceptance: 2018, 09, 11

Abstract

For preparing corrosion-resistant, suitable physical properties, and adhesion coatings, and to create a strong protective layer on the metal surface, first poly (ortho-aminophenol) (POAP) and graphene were prepared by chemical synthesis. Then the nanocomposite containing 5% graphene was prepared. To determine the morphology of nanocomposite, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermal stability analysis (TGA), and scanning electron microscopy (SEM) has been used. The results show that graphene is flaked shape. Using potentiodynamic polarization measurements methods, the corrosion resistance behavior of the polymer coating and coating of nanocomposite on the steel surface were compared in sodium chloride solution 3.5%. The results show that the nanocomposite exhibits higher corrosion resistance than pure polymer and bare steel, which can be due to the high interaction between the steel surface and the nanocomposite. The coated steel with poly-ortho-aminophenol coating shows a positive potential of about 212 mV in corrosion potential and a corrosion rate of $1/54 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$ relative to the bare steel. This phenomenon is due to the high adhesion and effective protective effect of the coating provided to prevent corrosive agents from reaching reaching corrosive agents to the metal surface. The coated steel with nanocomposite shows a positive potential displacement of about 312 mv more than the bare steel. In addition, nanocomposite coatings show a significant decrease in the density of the current compared to other samples, which can be due to the strong interaction at the interface of mild steel surface and conjugated nanocomposite.

Keywords: Anticorrosion Coating; Nano composites; Graphene; Ortho aminophenol, Electrochemical;

۱ - مقدمه

بکار بردن پوشش‌های محافظ بر پایه پلیمرهای آلی سرعت واکنش خوردگی را کاهش داده و باعث افزایش مقاومت در برابر حرکت عوامل خوردنده در سطح مشترک فلز و پوشش می‌شوند. به طور کلی پلیمر یک مانع فیزیکی بر روی سطح فلز به وجود می‌آورد که از تماس مستقیم محیط خوردنده با سطح فلز جلوگیری می‌کند. پلیمرهای هادی همچنین می‌توانند به صورت یک کاتالیزور بازدارنده، پذیرنده الکترون از فلز باشند و این سرعت انحلال فلز را کاهش می‌دهد [۱-۳]. در سالهای اخیر استفاده از پوشش‌های آلی حاوی پلیمرهای هادی مانند پلی آنیلین به جای رنگدانه‌های بازدارنده سمی مانند کرومات روی به منظور جلوگیری از خوردگی فلزات مورد توجه محققین بوده است [۴]. مزیت به کار بردن پوشش‌های پلیمر هادی به منظور حفاظت از خوردگی این است که این پوشش‌ها معایبی مانند وجود سوراخ‌های بسیار ریز را از طریق روئین کردن سطح برطرف می‌کنند [۵]. در یک کار مطالعاتی نشان داده شد که مکانیسم حفاظت از خوردگی فولاد توسط پوشش آنیلین بر اساس تشکیل لایه اکسیدی روئین به علت واکنش الکتروشیمیایی ما بین پلیمر و سطح آهن است [۶ و ۷]. ارتو آمینوفنل یکی از مشتقات آنیلین است که به علت داشتن گروه عاملی هیدروکسیل خواص متفاوتی نسبت به آنیلین از خود نشان می‌دهد. در ارتباط با این پلیمر نسبت به پلیمرهای معمول پلی آنیلین و پلی پیرول کارهای اندکی به ویژه در ارتباط با نانو ساختارها و نانوکامپوزیت‌ها و کاربردهای آن به عنوان پوشش مقاوم خوردگی صورت گرفته است [۸]. ارتو آمینوفنل هنگامی که در محیط اسیدی پلیمریزه می‌گردد، فیلمی سطحی با خواص الکتروشیمیایی جالب می‌دهد. اما پوشش‌های بر پایه پلیمر پس از مدتی کارایی خود را از دست داده و نسبت به عوامل خوردنده نفوذپذیر می‌شوند. بنابراین افزایش انواع رنگدانه یا افزودنی‌های مقاوم به خوردگی در بستر پلیمرها مورد توجه محققین بوده است، که استفاده از آنها مانع دسترسی عوامل خوردنده به سطح فلز شده و یا از طریق انجام واکنش شیمیایی با سطح فلز و ایجاد لایه پایدار اکسیدی سرعت خوردگی را کاهش می‌دهند [۹]. یکی از این روش‌ها استفاده از نانوکامپوزیت‌های پلیمری به منظور پوشش مقاوم خوردگی است [۱۰ و ۱۱]. مطالعه انجام گرفته شده پس از سنتز الکتروشیمیایی نانوکامپوزیت پلی آنیلین / گرافن بر روی مس، و بررسی اثر پوشش فوق در محیط خوردنده نشان داد که پوشش نانوکامپوزیت پلی آنیلین / گرافن بر روی سطح فلز مس کاهش سرعت خوردگی در حدود $1/7 \mu\text{Acm}^{-2}$ نسبت به پلیمر خالص در محیط حاوی محلول سدیم کلرید ۵۰۰۰ ppm دارد [۱۲]. همچنین مطالعه رفتار خوردگی پوشش کامپوزیت پلی آنیلین / گرافن اکسید سنتز شده بر روی فولاد با استفاده از تکنیک پالسی، نشان داد که پوشش متراکم فوق با درجه تخلخل پایین مقاومت خوردگی بهتری

نشان می‌دهد، و میزان بازدارندگی پوشش در حدود ۹۹٫۳-۹۸٫۳٪ می‌باشد [۱۳]. همچنین مطالعات انجام گرفته برای بررسی قابلیت گرافن به منظور تقویت رسانایی الکتریکی و خواص ضدخوردگی پوشش‌های پلی اورتان، نشان داد که پوششهایی با مقادیر کمتری از گرافن، خواص ضدخوردگی بهتری دارند [۱۴]. فولاد به دلیل کم هزینه و در دسترس بودن به طور گسترده ای در اکثر صنایع مانند ساخت مخازن واکنش و برج‌های خنک کننده، و خطوط لوله کاربرد داشته و مطالعه بر روی آن افزایش پیدا کرده است [۱۵]. در این تحقیق با توجه به اهمیت خوردگی فولاد در صنایع مختلف، و با توجه به نقش نانوکامپوزیت‌های پلیمری در پوشش‌های مقاوم خوردگی، رفتار خوردگی فولاد مطالعه شد. با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد گرافن مانند اندازه نانومتری، سختی، استحکام مکانیکی بسیار زیاد، قدرت رسانایی الکتریکی و حرارتی بسیار بالا، انعطاف‌پذیری، و خاصیت مغناطیسی که نقش مهمی در فرآیندهای خوردگی بر پایه اکسیداسیون دارد [۱۶]، به همین منظور پس از سنتز شیمیایی پلی ارتو آمینوفنل و نانوکامپوزیت پلی ارتو آمینوفنل / گرافن، و تهیه پوشش‌های مد نظر بر روی صفحات فولاد رفتار خوردگی نمونه‌ها بررسی شده است. در این مطالعه همه محصولات سنتز شده با روش‌های متداول طیفسنجی شناسایی شدند و آزمون‌های لازم برای بررسی خواص فیزیکی و قابلیت مقاومت و رفتار خوردگی پوشش‌های تهیه شده در محلول نمک سدیم کلرید ۳/۵ درصد انجام شد.

۲ - بخش تجربی

۲-۱ - مواد

در این پژوهش همه مواد لازم شیمیایی اعم از گرافیت، هیدرازین منو هیدرات، ارتو آمینوفنل، آمونیوم پر سولفات، و ۱ - متیل ۲ - پیرولیدون (NMP) از شرکت مرک خریداری شدند. از صفحات فولاد نرم (mild steel, MS) به منظور مطالعات خوردگی استفاده شده است.

۲-۲ - دستگاه‌ها

کلیه مطالعات الکتروشیمیایی در یک سل سه الکترودی در یک دستگاه پتانسیواستات مدل AUT 72473 ساخت شرکت متروهم سوئیس انجام شد. در همه آزمایش‌ها از الکترود Ag/AgCl ، و صفحه پلاتینی به ترتیب به عنوان الکترود مرجع و کمکی استفاده شد. از صفحات فولاد نرم به عنوان الکترود کار استفاده شد. دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل AIS2100 برای تهیه تصاویر میکروسکوپی استفاده شد. جهت آنالیز حرارتی نمونه‌ها، دستگاه آنالیز حرارتی (TGA) ساخت شرکت Bahr آلمان مدل STA504 به کار برده شد.

۲-۳- روش‌ها

۲-۳-۱- سنتز گرافیت اکسید

به منظور سنتز گرافیت اکسید، به ۳ گرم گرافیت، ۱۱۰ ml اسید سولفوریک ۹۸٪ اضافه کرده و ۱/۵ گرم NaNO_3 در حالی که محلول هم زده می‌شود به آن اضافه می‌شود. سپس مقدار در حمام یخ به مدت نیم ساعت قرار داده شد. سپس مقدار ۸ gr KMnO_4 به آرامی به محلول فوق اضافه می‌شود، به طوری که دمای محلول از 50°C بالاتر نرود. پس از هم زدن محلول برای مدت ۳ روز در دمای اتاق، و افزایش ۴۰ ml اسید سولفوریک، ۴ gr KMnO_4 ، محلول به مدت یک ساعت در دمای 45°C به هم زده می‌شود. سپس مقدار ۲۲۰ ml آب مقطر به صورت قطره قطره به محلول اضافه می‌شود تا رنگ محلول به قهوه‌ای روشن تغییر یابد. سپس محلول در 98°C به مدت ۹ ساعت رفلاکس می‌شود تا رنگ محلول به قهوه‌ای پررنگ تبدیل شود. پس از آن در دمای 60°C ، به محلول فوق ۷۵ ml H_2O_2 ۳۰٪ به آرامی اضافه می‌شود. پس از اتمام واکنش رسوب را جدا کرده و چندین بار با ۵٪ HCl و سپس آب دیونیزه شستشو داده و خشک می‌شود.

۲-۳-۲- سنتز گرافن

بر روی ۰/۵ گرم گرافیت اکسید ۵۰ ml آب مقطر افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک سونیکت می‌شود. سپس به محلول ۵ ml هیدرازین و ۳ ml آمونیاک اضافه شده و به مدت ۶ ساعت در دمای 98°C قرار داده می‌شود. در انتهای واکنش رسوب جدا شده را با ۵٪ HCl و آب دیونیزه و اتانول تا رسیدن pH محلول به خنثی، چندین بار شستشو داده و در دمای 50°C خشک می‌شود.

۲-۳-۳- تهیه پلی ارتو آمینوفنل و کامپوزیت پلی ارتو آمینوفنل / گرافن

پس از حل کردن مقدار ۰/۳ gr ارتو آمینوفنل در ۲۰ ml محلول ۰/۱ M HCl در دمای اتاق، بر روی آن ۰/۱۸ gr APS (آمونیم پرسولفات) حل شده در ۲۰ cc محلول ۰/۱ مولار از HCl اضافه می‌شود. بعد از تغییر رنگ محلول به رنگ قهوه‌ای، به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق به هم زده می‌شود و در نهایت بعد از ۲۴ ساعت حدود ۱۵-۲۰ cc آب دیونیزه به محلول اضافه کرده و پلیمر رسوب داده شده با آب و الکل شستشو داده می‌شود. روش تهیه کامپوزیت ارتو آمینوفنل / گرافن مانند روش پلیمر خالص است، با این تفاوت که ابتدا مقدار مورد نظر از گرافن را در ۲۰ cc محلول ۰/۱ مولار HCl به مدت ۳ الی ۴ دقیقه

در حمام اولتراسونیک قرار داده شده را به محلول حاوی مونومر اضافه کرده و بقیه مراحل مشابه سنتز پلیمر می‌باشد.

۲-۳-۴- بررسی مقاومت خوردگی نمونه‌ها

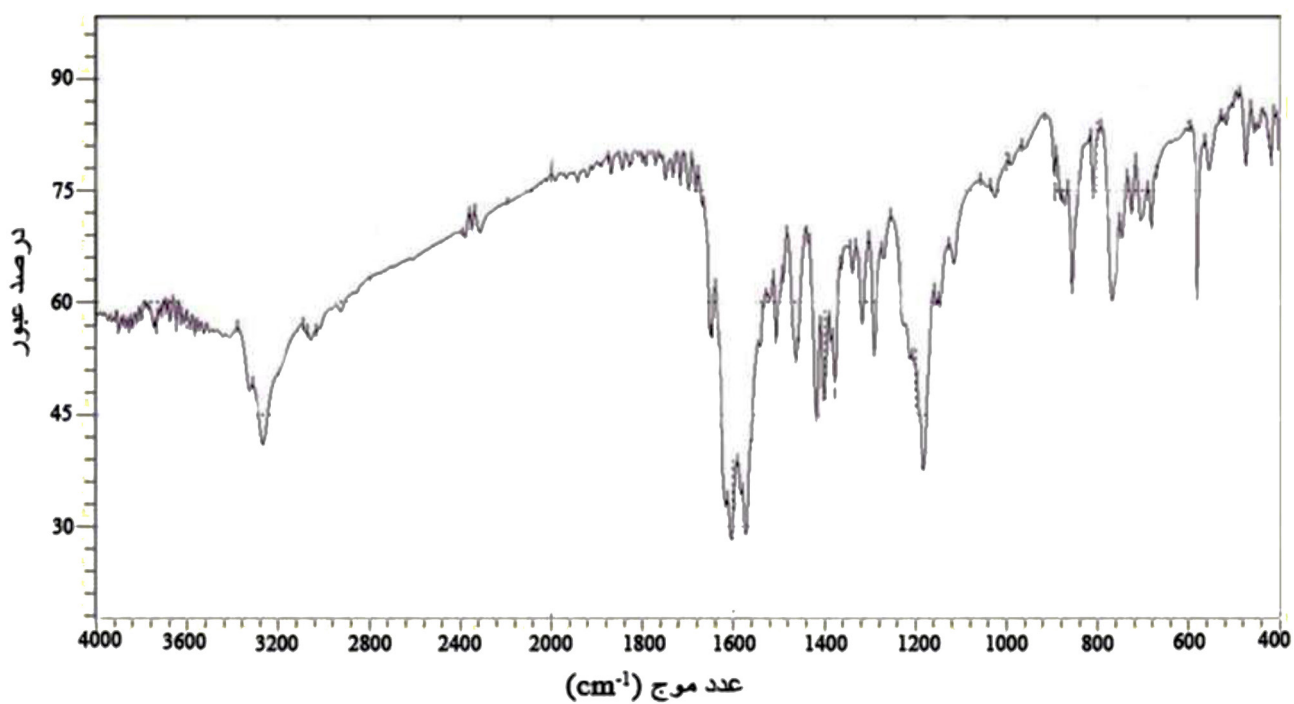
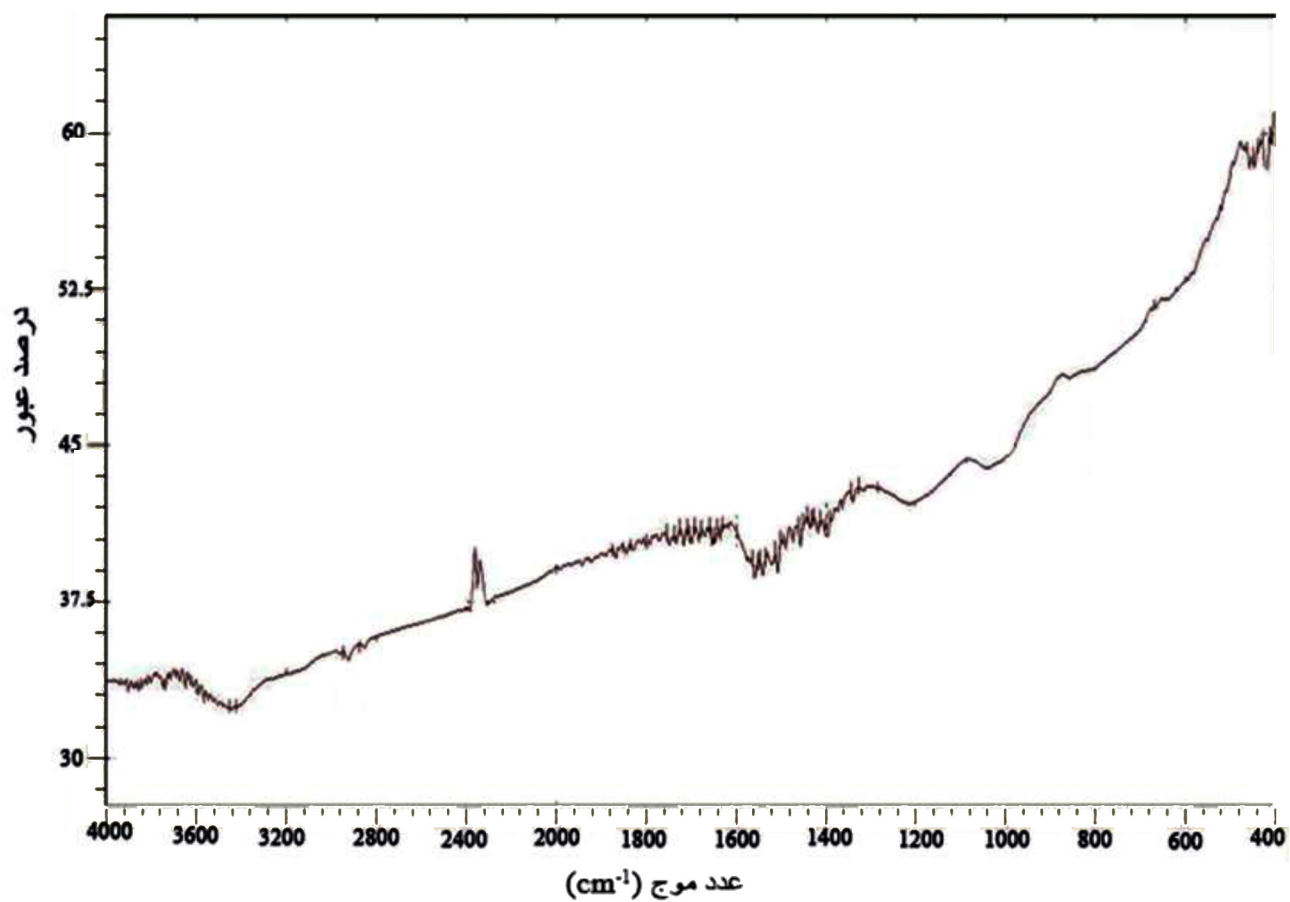
ابتدا مقدار ۰/۱ gr از هر کدام از نمونه‌های سنتز شده را در ۵ ml حلال N متیل پیرولیدون (NMP) حل کرده و پس از هم زدن به مدت ۷۲-۴۸ ساعت در دمای اتاق، یک محلول همگن به دست می‌آید. سپس فیلمی از محلول همگن به دست آمده را بر روی سطح مورد نظر با استفاده از فیلم کش با ضخامت $5 \pm 60 \mu\text{m}$ ایجاد کرده و می‌گذاریم در دمای اتاق خشک شوند. پس از خشک شدن نمونه‌ها، مقاومت خوردگی آنها را در محلول نمک سدیم کلرید ۳/۵ درصد با رسم نمودارهای تافل بررسی می‌کنیم.

۳- نتایج و بحث

پس از سنتز شیمیایی گرافن و پلی ارتو آمینوفنل، برای تعیین مورفولوژی نمونه‌ها از روش طیف‌سنجی زیر قرمز (FT-IR) استفاده شد، شکل ۱ و ۲ طیف FT-IR گرافن و پلی ارتو آمینوفنل سنتز شده را به ترتیب نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۱ مشخص است با انجام فرایند کاهش گرافیت اکسید و تبدیل آن به گرافن گروه‌های اکسیدی تا حد زیادی از سطح گرافیت اکسید جدا می‌شوند. بنابراین پیک‌ها در ناحیه $1655-1517 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به حرکات کششی گروه‌های $\text{C}=\text{C}$ است و پیک‌های $1367-1213 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به حرکات کششی پیوند $\text{C}-\text{O}$ می‌باشد.

همچنان که شکل ۲ نشان می‌دهد پیک موجود در ناحیه 3235 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی $\text{O}-\text{H}$ و پیک موجود در ناحیه 3235 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش کششی $\text{N}-\text{H}$ می‌باشد. ناحیه $1571-1604 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی گروه $\text{C}=\text{C}$ می‌باشد. پیک‌های موجود در ناحیه 1377 cm^{-1} مربوط به تغییر ارتعاشات $\text{C}-\text{O}$ - H می‌باشد زیرا تغییر ارتعاشات $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ در فنل در محدوده $1390-1310 \text{ cm}^{-1}$ می‌باشد. پیک 1182 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی $\text{C}-\text{N}$ در آمین‌های آروماتیک است. پیک‌های موجود در ناحیه $836-767-532 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش $\text{C}-\text{H}$ خمشی خارج از صفحه می‌باشند.

از آنجا که تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی وسیله‌ای مناسب برای بررسی مورفولوژی و شکل ظاهری مواد نانو می‌باشد، از این روش برای بررسی ساختار مواد سنتز شده استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۳ ملاحظه می‌شود، پلی ارتو آمینوفنل سنتز شده به شکل پولکی یا ورقه‌ای ظاهر شده است.

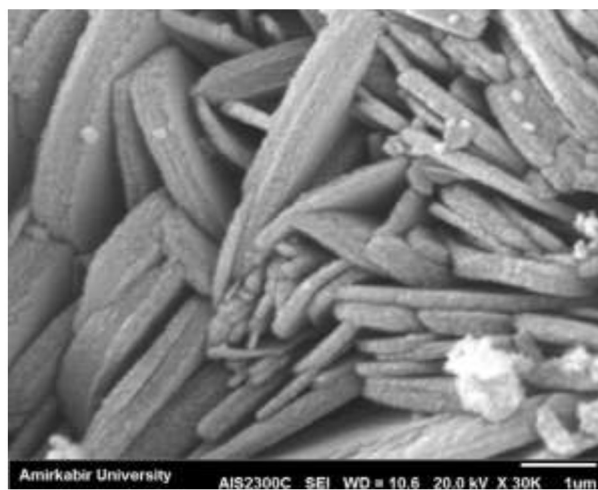
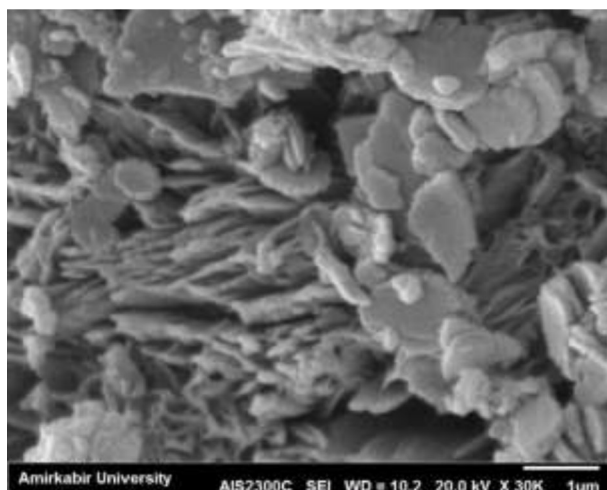


برای مقایسه، مطالعه خوردگی بر روی هر دو نمونه پلیمری پوشش داده شده با پلیمر خالص و کامپوزیت بر روی صفحه فولاد انجام شد. لذا صفحات فولاد پوشش داده شده و بدون پوشش به مدت ۲ روز داخل محلول الکترولیت سدیم کلرید ۳/۵ درصد قرار داده شدند.

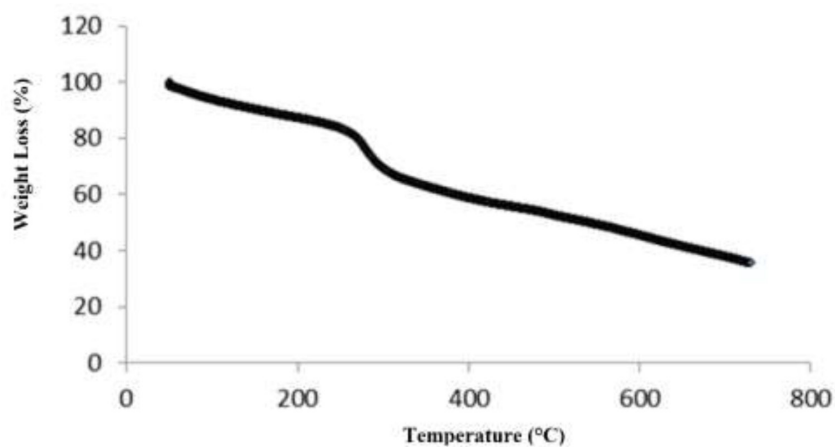
پس از سپری شدن دو روز منحنی‌های الکتروشیمیایی تافل در بازه پتانسیل (۱/۵ - ۱-) و سرعت جارو 5 mV.s^{-1} نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl ثبت شد. همان‌طور که شکل ۶ نشان می‌دهد صفحه فولاد بدون پوشش یا بدون پوشش دارای بیشترین میزان چگالی جریان خوردگی است و میزان دانسیته جریان خوردگی پتانسیل خوردگی فولاد بدون پوشش در محلول حاوی سدیم کلرید ۳/۵ درصد بعد از گذشت دو روز به ترتیب برابر $2/148 \mu\text{Acm}^{-2}$ و 878 mV - است. بر اساس نمودارهای تافل فولاد پوشش یافته با پلیمر خالص، پتانسیل خوردگی حدود 666 mV - را نشان می‌دهد. این موضوع حاکی از افزایش مقاومت خوردگی به وسیله پوشش اعمال شده است. این پدیده را به اثر حفاظتی یا ممانعت از رسیدن عوامل خوردنده به سطح فلز فولاد توسط پوشش پلیمر ایجاد شده بر روی سطح به واسطه چسبندگی زیاد می‌توان نسبت داد. با افزایش گرافن ۵٪ به ساختار پلیمر پلی ارتو آمینوفنل مقدار پتانسیل خوردگی به طور قابل ملاحظه‌ای به مقادیر مثبت ترجابجا شده است. در واقع جابجایی مثبت حدود (۳۱۲ mV) در مقدار پتانسیل خوردگی نشان دهنده بهبود قابل توجه مقاومت خوردگی این پوشش نسبت به پلیمر خالص به دلیل محدود کردن واکنش‌های آندی و کاتدی به دلیل حضور گرافن در پوشش پلیمری است که این موضوع تایید دیگری بر افزایش مقاومت خوردگی با توجه به دانسیته جریان خوردگی است و در شکل کاهش جریان‌های آندی و کاتدی مشخص است.

برای بررسی پایداری گرمایی پلیمر سنتز شده و رفتار آن در دمای زیاد از آزمون TGA استفاده می‌شود. شکل ۴ نمودار TGA مربوط به پایداری حرارتی پلی ارتو آمینوفنل را در طی حرارت دادن نشان می‌دهد. بررسی‌های TGA سه مرحله تخریب را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار به دست آمده، با افزایش دما وزن همه نمونه شروع به کاهش می‌کند. در ابتدا این کاهش وزن با شیب کم اتفاق می‌افتد که مربوط به از دست دادن رطوبت است. که نمونه پلیمر در اولین مرحله، حدود ۱۲٪ وزن خود را تا دمای حدود 130°C از دست می‌دهد که مربوط به حذف رطوبت جذب شده بین زنجیرهای پلیمری توسط پیوند‌های هیدروژنی است. در دومین مرحله، حدود ۳۲٪ وزن خود را در دمای 260°C تا 290°C از دست می‌دهد که مربوط به شکسته شدن گروه‌های جانبی پلیمر می‌باشد. در نهایت بدنه اصلی پلیمری از دمای حدود 300°C تا 735°C درجه تجزیه می‌شود و کاهش وزنی حدود ۶۵٪ مشاهده می‌شود. دمای پایداری گرمایی برای این نمونه حدود 740°C می‌باشد که در آن ۶۵٪ از جرم نمونه تخریب شده است.

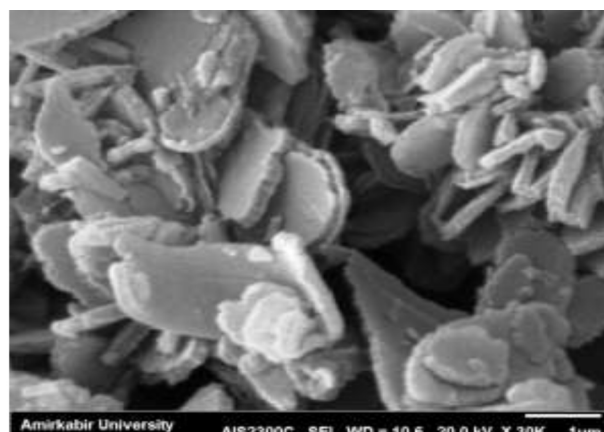
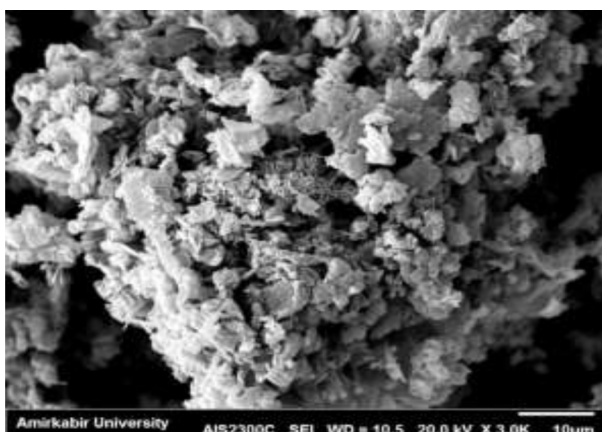
به منظور تهیه کامپوزیت ارتو آمینوفنل / گرافن، مقدار مورد نظر از گرافن و ۰/۳ گرم مونومر ارتو آمینوفنل در 20°C محلول ۰/۱ مولار HCl اضافه کرده و سپس به مدت ۳ الی ۴ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده شد. پلیمریزاسیون شیمیایی در حضور $0/18 \text{ gr}$ APS (آمونیم پرسولفات) حل شده در 20 cc محلول ۰/۱ مولار از HCl انجام شد. بعد از سنتز نانو کامپوزیت، نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه و آنالیز قرار گرفتند. همان‌طور که در شکل ۵ مشخص است تصاویر عکس‌برداری SEM نانو کامپوزیت ارتو آمینوفنل / گرافن ۵٪ نشان می‌دهد که پلیمر سنتز شده به خوبی لایه لای نانو صفحات گرافنی قرار گرفته است.



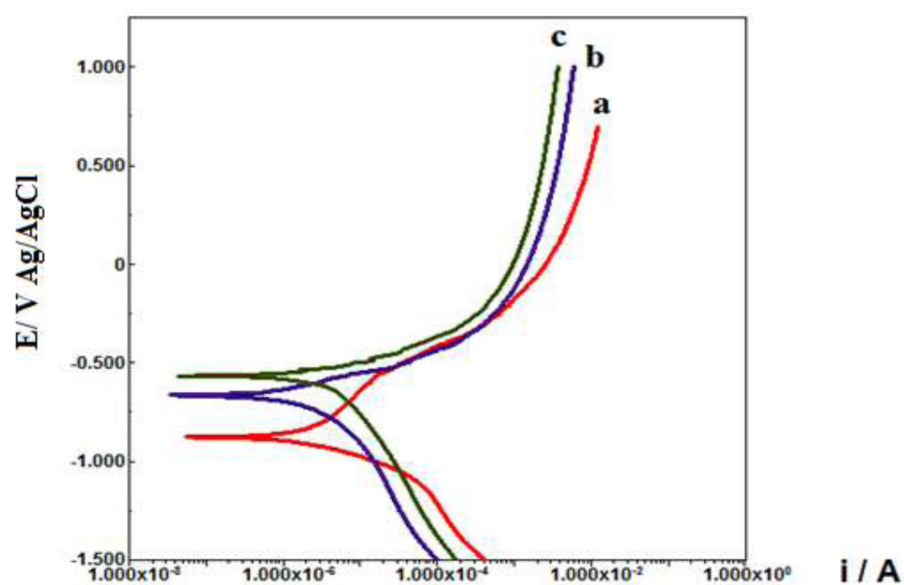
شکل ۳ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی پلی ارتو آمینوفنل



شکل ۴ - نمودار TGA مربوط به پلی ارتوآمینوفنل



شکل ۵ - تصاویر SEM نانو کامپوزیت ارتوآمینوفنل / گرافن ۵٪



شکل ۶ - منحنی‌های تافل حاوی: (a) فولاد بدون پوشش، (b) پلی ارتوآمینوفنل، (c) نانوکامپوزیت پلی ارتوآمینوفنل / گرافن طی ۲ روز غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید ۳٪ در ۵ درصد

برای اندازه‌گیری میزان تخلخل پوشش نانوکامپوزیت و پلیمر بر روی سطح نمونه از معادله زیر استفاده شد [۱۷].

$$P = \left(\frac{R_{puc}}{R_{pc}} \right) \times 10^{-\left(\frac{\Delta E}{b_c} \right)}$$

که در این رابطه P تخلخل کل، R_{puc} و R_{pc} به ترتیب مقاومت پلاریزاسیون فولاد بدون پوشش و پوشش‌دار است. ΔE و b_c به ترتیب اختلاف پتانسیل خوردگی و شیب تافل آندی برای نمونه بدون پوشش است. درصدتخلخل برای نمونه پوشش داده شده با نانوکامپوزیت و پلیمر خالص به ترتیب ۰/۳۸ و ۲/۳۲ به دست آمد. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد مقدار تخلخل پوشش پلیمری با افزایش گرافن کاهش می‌یابد و با ممانعت از نفوذ عوامل خوردنده به سطح فلز مقاومت در برابر خوردگی را افزایش می‌دهد. همچنین نتایج نشان می‌دهد که حضور مقدار گرافن ۵٪ در پوشش پلیمر باعث ایجاد خواص چسبندگی، مکانیکی بهتر پوشش شده است. همچنین با توجه به مقادیر پتانسیل مشخص است که حضور پوشش نانوکامپوزیت باعث تغییر پتانسیل به مقادیر مثبت تر شده است که این رفتار تشکیل فیلم محافظ بر روی سطح الکترود را تایید می‌کند. همچنین با توجه به شکل ۶ مشخص می‌شود که با ایجاد پوشش بر روی فولاد، جریان روئین شدگی به مقادیر جریانهایی کمتر، و محدوده پتانسیل روئین شدگی نسبت به فولاد بدون پوشش افزایش پیدا کرده است. مشاهده رفتار فوق و افزایش مقاومت پلاریزاسیون، نشان دهنده ایجاد یک لایه پوششی محافظ در برابر خوردگی فولاد است. تغییر در شیب‌های آندی و کاتدی مشاهده شده در هنگام استفاده از پوشش پلیمری و نانوکامپوزیت نشان می‌دهد که هر دو واکنش آندی و کاتدی تحت تأثیر قرار می‌گیرند.

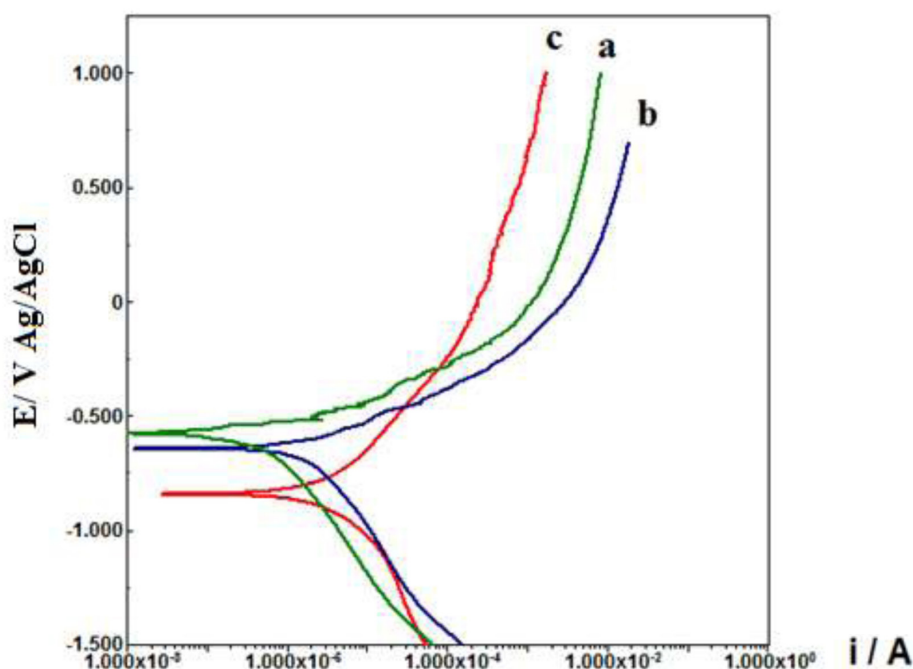
همان‌طور که در جدول ۱ به نمایش درآمده است دانسیته جریان خوردگی پوشش پلی ارتوآمینوفنل $6/132 \times 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$ است و کاهش قابل توجهی در دانسیته جریان خوردگی پوشش حاوی نانوکامپوزیت پلی ارتوآمینوفنل/گرافن وجود دارد. بر اساس این نتایج، مشاهده می‌شود که نانوکامپوزیت ارتوآمینوفنل - گرافن ۵٪ نسبت به سایر نمونه‌ها مقاومت بیشتری نسبت به خوردگی دارد. کاهش سرعت خوردگی در نمونه فوق نشان از رفتار پوشش فوق به عنوان یک لایه محافظ در برابر خوردگی است. بر اساس اطلاعات جدول ۱، دانسیته جریان خوردگی $5/076 \times 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$ برای پوشش نانوکامپوزیت ارتوآمینوفنل - گرافن ۵٪ به دست آمده است. به نظر می‌رسد که حضور گرافن ۵٪ از نفوذ الکترولیت به پوشش به علت کاهش تخلخل و خواص سدی گرافن جلوگیری می‌کند چرا که ضخامت و مورفولوژی پوشش از عوامل مهم و تأثیرگذار بر رفتار خوردگی به شمار می‌رود [۱۲]. هر چه ضخامت پوشش بیشتر باشد میزان تخلخل کاهش می‌یابد و پیوستگی پوشش روی سطح بیشتر شده باعث افزایش پایداری آن می‌شود، در نتیجه مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد. در واقع ساختارمتراکم پوشش روی سطح مانع انتقال یون‌های خوردنده به سطح فلز شده و در نتیجه محافظت در برابر خوردگی را افزایش می‌دهد [۱۲]. البته با بررسی اثر ضخامت پوشش و جریان خوردگی مشاهده شد که افزایش ضخامت تا مقدار $5 \pm 60 \mu\text{m}$ باعث کاهش میزان خوردگی می‌شود و افزایش هر چه بیشتر در ضخامت پوشش باعث کاهش کارایی پوشش شده و مقدار خوردگی افزایش می‌یابد. البته همیشه پوشش‌های ضخیم تر به معنی ایجاد لایه پوششی محافظ در برابر خوردگی نمی‌باشد و افزایش بیشتر ضخامت پلیمر منجر به ایجاد نقص و شکاف‌هایی در پوشش پلیمری در نتیجه افزایش جریان خوردگی می‌شود.

جدول ۱ - بررسی مقاومت خوردگی نمونه‌ها در ۲ روز

مقاومت پلاریزاسیون (R_p) ΩCm^2	شیب کاتدی (β_c) mV/dec	شیب آندی (β_a) mV/dec	پتانسیل خوردگی (mV, vs. Ag/AgCl)	دانسیته جریان خوردگی (Acm^{-2})	نمونه‌ها
$1/05 \times 10^3$	۳۴۴	۱۵۲	- ۸۷۸	$2/148 \times 10^{-6}$	نمونه بدون پوشش
$1/82 \times 10^3$	۱۰۶	۸۶	- ۶۶۶	$6/132 \times 10^{-7}$	پلی ارتوآمینوفنل
$2/41 \times 10^3$	۴۹	۶۹	- ۵۶۶	$5/076 \times 10^{-7}$	نانوکامپوزیت پلی ارتوآمینوفنل - گرافن

خوردگی، پتانسیل خوردگی، شیب‌های تافل آندی و کاتدی، و مقاومت پلاریزاسیون از برون یابی منحنی‌های پلاریزاسیون بدست آمده و در جدول ۲ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان غوطه‌وری از ۲ تا ۷ روز مقدار دانسیته خوردگی افزایش می‌یابد. افزایش سرعت خوردگی و جابجایی مقدار پتانسیل به مقادیر منفی‌تر نشان دهنده این است که با گذشت زمان خاصیت بازدارندگی لایه پوششی کاهش می‌یابد. نتایج حاصل از مقاومت پلاریزاسیون نیز تاییدی بر این مطلب است که با افزایش زمان غوطه‌وری، محافظت از خوردگی لایه پوششی بر روی فولاد بدون پوشش کاهش یافته و عوامل خوردنده به داخل پوشش نفوذ می‌کند.

مقاومت خوردگی در زمان‌های مختلف برای پوشش حاوی نانوکامپوزیت پلی ارتوآمینوفنل - گرافن بررسی شد که منحنی پلاریزاسیون بعد از گذشت ۲، ۵ و ۷ روز غوطه‌وری در شکل ۷ به نمایش درآمده است. اطلاعات حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون شامل جریان خوردگی (i_{corr})، پتانسیل خوردگی (E_{corr}) در جدول ۲ ارائه شده است. همان‌طور که نمودارهای تافل نشان می‌دهد با افزایش زمان غوطه‌وری پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر منفی‌تر جابجا می‌شود که نشان می‌دهد با افزایش زمان غوطه‌وری عوامل خوردنده به داخل پوشش نفوذ کرده و باعث کاهش مقاومت خوردگی پوشش می‌شود. پارامترهای سنتیکی خوردگی نمونه‌های مورد بررسی در زمان‌های غوطه‌وری مختلف شامل دانسیته جریان



شکل ۷ - منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های حاوی نانوکامپوزیت پلی ارتوآمینوفنل - گرافن بعد از گذشت ۲ (a)، ۵ (b)، ۷ (c) روز غوطه‌وری در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد

جدول ۲ - مقادیر دانسیته جریان خوردگی، پتانسیل خوردگی، و مقاومت پلاریزاسیون نمونه‌ها

مقاومت پلاریزاسیون (R_p) ΩCm^2	شیب کاتدی (β_c) mV/dec	شیب آندی (β_a) mV/dec	پتانسیل خوردگی (mV, vs. Ag/AgCl)	دانسیته جریان خوردگی (Acm^{-2})	نمونه‌ها
$1/754 \times 10^4$	۱۳۹	۲۷	-۵۷۵	$9/202 \times 10^{-8}$	۲ روز
$5/963 \times 10^3$	۶۴	۹۵	-۶۴۳	$4/414 \times 10^{-7}$	۵ روز
$3/287 \times 10^3$	۲۴۷	۱۶۹	-۸۴۰	$11/411 \times 10^{-6}$	۷ روز

نتیجه‌گیری

هدف از این پژوهش تهیه نانو کامپوزیت پلی ارتو آمینوفنل همراه با نانو ذره گرافن و بررسی مقاومت خوردگی آن‌ها بود. برای این منظور ابتدا گرافیت اکسید و سپس گرافن به روش اصلاح شده هامرز سنتز شدند. در دومین مرحله برای تهیه پوشش‌های ضد خوردگی با خواص فیزیکی و چسبندگی مناسب و از طرفی بهره‌گیری از تلفیق سازوکار محافظت آندی به کمک پلیمر هادی با چسبندگی مناسب پوشش به سطح و ایجاد لایه محافظتی قوی به سطح فلز، پلی ارتو آمینوفنل خالص و نانو کامپوزیت پلی ارتو آمینوفنل / گرافن را سنتز کردیم. پوشش‌های تهیه شده با تکنیک‌های سطح مانند تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی، پایداری حرارتی و طیف زیر قرمز مورد تایید قرار گرفت. رفتار خوردگی پوشش‌های مورد نظر با روش‌های الکتروشیمیایی آزمون تافل در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید و در زمان‌های غوطه‌وری مختلف بررسی شد. مطالعات انجام شده نشان داد که صفحه‌های فولاد کربن پوشانیده شده با نانو کامپوزیت پلی ارتو آمینوفنل / گرافن دارای ۵ درصد گرافن در طی زمان‌های غوطه‌وری مختلف در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید نسبت به دیگر پوشش‌های سنتز شده دارای پراکنده شدن خوب نانو صفحات گرافن در پوشش، کمترین دانسیته جریان خوردگی و بیشترین مقاومت پوشش است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی، پراکندگی و یکنواختی توزیع برای پوشش نانو کامپوزیت پلی ارتو آمینوفنل / گرافن حاوی گرافن ۵٪ را تایید می‌کند و مقاومت خوردگی پوشش دارای گرافن ۵٪ نسبت به مقادیر دیگری از گرافن بیشتر است. مقدار استحکام چسبندگی و مقاومت بیشتر پوشش نانو کامپوزیت پلی ارتو آمینوفنل / گرافن با خاصیت سدگری باعث ممانعت از نفوذ عوامل خورنده به سطح فلز شده و و به علت وجود گونه‌های الکتروفعال مانند پلی ارتو آمینوفنل و با شرکت در فرایند الکتروشیمیایی، باعث بهبود مقاومت خوردگی می‌شود. نتایج نشان داد که این نانو کامپوزیت قادر به ایجاد حفاظت خوبی در برابر خوردگی در محلول سدیم کلرید است.

قدردانی

نویسندگان از دانشگاه پیام نور مرکز تهران شرق به دلیل همکاری با گروه پژوهشی حاضر قدردانی می‌کنند.

مراجع

- 1 H. Hammache, L. Makhloufi, and B. Saidani, Corrosion protection of iron by polypyrrole modified by copper using the cementation process, Corrosion Science, Vol. 45, 2003, Pp. 2031-2042.
- 2 T. Tüken, A.T. Özyılmaz, B. Yazıcı, M. Erbil, Electrochemical synthesis of polyaniline on mild steel in acetonitrile-LiClO₄ and corrosion performance, Applied Surface Science, Vol. 236, 2004, Pp. 292-305.
- 3 M.-L. Abel, M.M. Chehimi, F. Fricker, M. Delamar, A.M. Brown, J.F. Watts, Adsorption of poly (methyl methacrylate) and poly (vinyl chloride) blends onto polypyrrole. Study by X-ray photoelectron spectroscopy, time-of-flight static secondary ion mass spectroscopy, and inverse gas chromatography, Journal of Chromatography A, Vol. 969, 2002, Pp. 273.
- 4 S. SyedAzim, S. Sathiyarayanan, and G. Venkatachari, Anticorrosive properties of PANI-ATMP polymer containing organic coating, Progress in Organic Coatings, Vol. 56, 2006, Pp. 154-158.
- 5 S. U. Rahman, M. A. Abul-Hamayel, B. J. Abdul Aleem, Electrochemically synthesized polypyrrole films as primer for protective coatings on carbon steel, Surface and Coatings Technology, Vol. 200, 2006, Pp. 2948-2954.
- 6 B. Wessling, Passivation of metals by coating with polyaniline: Corrosion potential shift and morphological changes, Advanced Materials, Vol. 6, 1994, Pp. 226-228.
- 7 Kinlen, PJ, Menon, V, Ding, Y. A mechanistic investigation of polyaniline corrosion protection, J. Electrochem. Soc. Vol. 146, 1999, Pp. 3690-3695.
- 8 N. Bahrami Panah, N. Ajami, Synthesis and study of corrosion performance of epoxy coating containing

- multi-walled carbon nanotube/ poly ortho aminophenol nanocomposite, Iranian Journal of Materials Science and Engineering, Vol. 13, 2016, Pp. 1-10.
- 9 E.W. Brooman, Modifying Organic Coatings to Provide Corrosion Resistance. Part II. Inorganic Additives and Inhibitors, Metal Finishing, Vol. 100, 2002, Pp. 104-110.
- 10 B. Ramezanzadeh, M.H. Mohamadzadeh Moghadam, N. Shohani, M. Mahdavian, Effects of highly crystalline and conductive polyaniline/graphene oxide composites on the corrosion protection performance of a zinc-rich epoxy coating, Chemical Engineering Journal, Vol. 320, 2017, Pp. 363-375.
- 11 X. Sheng, W. Cai, L. Zhong, D. Xie, and X. Zhang, Synthesis of Functionalized Graphene/Polyaniline Nanocomposites with Effective Synergistic Reinforcement on Anticorrosion, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 55, 2016, Pp. 8576-8585.
- 12 Y. Jafari, S.M. Ghoreishi, M. Shabani-Nooshabadi, Polyaniline/Graphene nanocomposite coatings on copper: Electropolymerization, characterization, and evaluation of corrosion protection performance, Synthetic Metals Vol. 217, 2016, Pp. 220-230.
- 13 C. Qiu, D. Liu, K. Jin, L. Fang, G. Xie, J. Robertson, Electrochemical functionalization of 316 stainless steel with polyaniline-graphene oxide: Corrosion resistance study, Materials Chemistry and Physics, Vol. 198, 2017, Pp. 90-98.
- 14 Y. Tong, S. Bohm, M. Song, The capability of graphene on improving the electrical conductivity and anti-corrosion properties of Polyurethane coatings, Applied Surface Science Vol. 424, 2017, Pp. 72-81.
- 15 D. B. Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, H. Zarrok, A. Chakir, L. Bammou, Corrosion Inhibition of Steel in 1 M Hydrochloric Acid Medium by Chamomile Essential Oils, International Journal of Electrochemical Science, Vol. 7, 2012, Pp. 2361 – 2373.
- 16 J. Lee, D. Berman, Inhibitor or promoter: Insights on the corrosion evolution in a graphene protected surface, Carbon, Vol. 126, 2018, Pp. 225-231.
- 17 S. Chaudhari, S. Sainkar, P. Patil, Anticorrosive properties of electrosynthesized poly (o-anisidine) coatings on copper from aqueous salicylate medium, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 40, 2007, Pp. 520-533.

