

واژه‌های کلیدی:

پوشش
سل-ژل
بازدارنده خوردگی

پوشش‌های نانوکامپوزیتی سل-ژل بر پایه سیلیکا حاوی بازدارنده خوردگی

معصومه مسعودی*، اعظم رحیمی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

چکیده ...

پوشش‌های هیبریدی آلی-معدنی نانوکامپوزیتی تهیه شده به روش سل-ژل مزایای زیادی دارند که باعث شده کاربرد گسترده‌ای پیدا کنند. این پوشش‌ها قابلیت آن را دارند که با وارد شدن بازدارنده‌های خوردگی به درون سامانه به عنوان پوشش‌های ضد خوردگی برای محافظت از فلزات مختلف مورد استفاده قرار بگیرند. آلومینیوم یکی از انواع فلزاتی است که به دلیل خواص منحصر به فرد از جمله سبکی، استحکام بالا برای کاربردهایی نظیر هوافضا بسیار مورد توجه قرار گرفته است. با وجود اینکه آلومینیوم به دلیل ایجاد لایه اکسیدی روی سطح آن مقاومت خوردگی نسبتاً خوبی دارد، در شرایط حاد خورنده ممکن است دچار خوردگی شود. برای کاهش احتمال خوردگی به ویژه در کاربردهایی که نیاز به مقاومت بالایی در برابر خوردگی دارند، می‌توان از پوشش‌های سل-ژل نانوکامپوزیتی حاوی بازدارنده خوردگی استفاده کرد. از جمله بازدارنده‌های آلی که مورد استفاده قرار می‌گیرند ۲-مرکاپتوبنزوتیازول و ۲-مرکاپتوبنزیمیدازول هستند.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Masum.masudi@yahoo.com

۱ مقدمه

عاملی به عنوان پوشش کامل وجود ندارد و هیچ پوششی نمی‌تواند محافظت به مفهوم کامل را تأمین کند. به طور کلی هرچه عمر موثر و بازدهی سامانه پوششی افزایش یابد مخارج اجرای آن نیز زیادتر می‌شود. پوشش‌ها معمولاً برای سطوح فلزی، سرامیکی، پلیمری و شیشه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. استفاده از پوشش‌ها به دلایل مختلفی صورت می‌گیرد؛ معمولاً پوشش‌ها خواص مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی ویژه‌ای مثل مقاومت در برابر خوردگی، مقاومت در برابر سایش، ایجاد سختی، تغییر خواص الکتریکی و حرارتی به ماده اصلی می‌بخشند. البته در بسیاری از موارد شکل و نمای ظاهری و تزئینی آن‌ها نیز مد نظر قرار می‌گیرد. پوشش‌ها را براساس جنس می‌توان به چهار دسته تقسیم کرد [۱، ۲، ۸]:

- ۱ پوشش‌های فلزی
- ۲ پوشش‌های آلی
- ۳ پوشش‌های معدنی
- ۴ پوشش‌های هیبریدی آلی-معدنی نانوکامپوزیتی

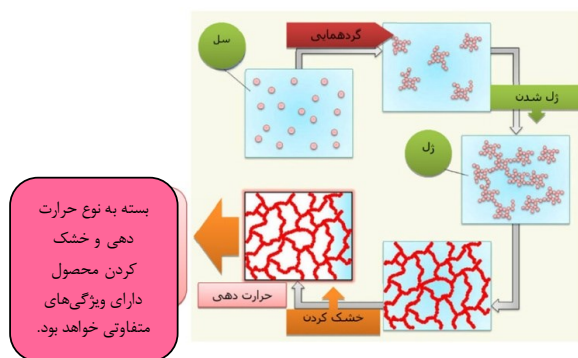
۲ پوشش‌های هیبریدی آلی-معدنی نانوکامپوزیتی سیلیکایی

دسته جدیدی از مواد هستند که بر اساس ترکیب کردن ساختارهای آلی-معدنی در اندازه مولکولی برای تشکیل مواد پلیمری کامپوزیتی یا مواد شیشه مانند به منظور حفاظت از سطوح فلزی مورد توجه بسیار قرار گرفته‌اند. این ترکیبات به دلیل داشتن ساختار آلی-معدنی می‌توانند لایه‌ای پایدار، انعطاف‌پذیر و متراکم تولید کنند. همچنین به دلیل داشتن شبکه‌های آلی-معدنی دارای مجموعه‌ای از خواص مکانیکی و شیمیایی هستند و امروزه به عنوان پوشش‌های سرامیکی نانو ساختار درجه تازه‌ای را به ویژه برای کاربردهایی چون حفاظت از خوردگی باز کرده‌اند [۲]. یکی از انواع این پوشش‌ها، پوشش‌های بر پایه سیلیکا است. این ترکیبات با داشتن فرمول عمومی $\text{Si(OR)}_3\text{-R}^1\text{-Si(OR)}_3$ می‌توانند با ایجاد پیوندهای عرضی با سطح فلزی باعث تقویت چسبندگی فیلم به سطح فلز و افزایش مقاومت آن در برابر شرایط محیطی شوند. در این نوع پوشش‌های نانوکامپوزیتی فاز آلی به عنوان فاز زمینه و نانوذرات معدنی سیلیکایی به وجود آمده به عنوان عامل تقویت‌کننده عمل می‌کنند. نانوذرات سیلیکا یکی از مهم‌ترین پرکننده‌ها در کامپوزیت‌ها

سابقه کاربرد پوشش‌های مقاوم به عوامل محیطی به هزاران سال پیش برمی‌گردد. در واقع از پوشش‌ها برای ایجاد مانع و جدایی جسم از محیط اطراف استفاده می‌شد. مصری‌ها پوشش‌های مقاوم به شرایط جوی بر پایه موم را توسعه دادند که در حالت مذاب به کار برده می‌شدند. قیر طبیعی نیز به عنوان پوشش برای محافظت از بدنه چوبی کشتی‌ها به کار گرفته می‌شد. در ادامه گسترش انواع پوشش‌های سطحی، پوشش‌های هیبریدی آلی-معدنی که با فرایند سل-ژل تهیه می‌شدند بسیار مورد توجه قرار گرفتند. این پوشش‌ها با داشتن مواد آلی و معدنی در کنار هم امکان رسیدن به خواص ویژه را مهیا می‌کنند. پوشش‌های هیبریدی آلی-معدنی که دارای ذرات معدنی در مقیاس نانو هستند به عنوان پوشش‌های نانوکامپوزیتی مطرح می‌شوند [۱، ۲]. کامپوزیت‌ها در واقع حاصل اختلاط فیزیکی دو یا چند ماده‌اند که در آن‌ها دو فاز اصلی با عنوان فاز زمینه و فاز پراکنده مطرح می‌شوند. معمولاً هدف از تهیه کامپوزیت‌ها ایجاد خواصی است که فازهای تشکیل دهنده به تنهایی فاقد آن خواص هستند. نانوکامپوزیت به کامپوزیت‌هایی گفته می‌شود که یکی از ابعاد فاز پراکنده در آن از ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد. یک نانومتر در واقع $1/80000$ قطر موی انسان و یا ۱۰ برابر قطر اتم هیدروژن است. از نظر تاریخی آنچه باعث ظهور نانوفناوری شد، نسبت سطح به حجم بسیار بالا در مواد نانو ساختار است که باعث می‌شود مواد نانویی تولید شده دارای خصوصیات از قبیل وزن بسیار کم و مقاومت و سختی بسیار بالا باشند [۳]. نانوکامپوزیت‌های هیبریدی آلی-معدنی که به روش سل-ژل تهیه می‌شوند، دارای ریخت‌شناسی یکنواخت و خواص خوبی هستند و قابلیت استفاده در کاربردهای متعدد را دارند [۱]. از جمله به عنوان پوشش‌های ضد خراش، ضد سایش، ضد مه‌گرفتگی، ضد چرک، ضد انعکاس، ضد خوردگی، ضد باکتری و قارچ و حتی در زمینه‌های دارورسانی کاربرد دارند [۴-۶].

۳ تعریف پوشش

پوشش، لایه‌ای با ضخامت کمتر از ماده اصلی است که خواص ویژه‌ای به آن می‌دهد. از پوشش‌ها و لایه‌های محافظ به منظورهای مختلفی استفاده می‌شود که مهم‌ترین هدف، جداسازی جسم از محیط اطراف است. در عمل،



شکل ۱ مراحل تهیه پوشش‌های سل-ژل [۹].

(implants) استفاده شد. این مواد با بافت استخوانی زنده ارتباط برقرار کرده به آن متصل می‌شوند، بدون اینکه عفونت یا سمیتی ایجاد کنند. واکنش‌پذیری بالای آن‌ها از مهم‌ترین مزایای شیشه‌های زیست فعال است. علاوه بر این، محصولات واکنشی حاصل از این شیشه‌های زیست فعال، موجب بلور شدن فاز مشابه آپاتیت می‌شوند و محصولات یونی حاصل از تخریب، خواص استخوان‌ساز نشان می‌دهند. به طور کلی از شیشه‌های بر پایه سیلیکا به عنوان سومین نسل زیست‌مواد برای پیوند و داربست استفاده می‌شود. در سال ۱۹۹۰ برای اولین بار شیشه‌های زیست‌فعال توسط فرایند سل-ژل تهیه شدند [۵]. بعضی از پوشش‌های سل-ژل‌های بر پایه زیست‌حسگرها قابلیت کشف گازهای مختلف، مواد سمی، مواد اسیدی، رطوبت، آنزیم‌ها و عوامل فعال زیست‌شناختی را از خود نشان داده‌اند [۶].

با وجود مزایای ذکر شده این روش همچنین دارای معایبی است؛ از جمله اینکه مواد اولیه مورد استفاده در این روش از لحاظ اقتصادی گران قیمت بوده، به عوامل محیطی مثل رطوبت حساس هستند. علاوه بر این، احتمال باقی ماندن حلال در پوشش و ایجاد ترک در پوشش‌های با ضخامت زیاد از دیگر مواردی است که می‌توان در مورد پوشش‌های تهیه شده به روش سل-ژل به آن اشاره کرد [۹].

۵ خوردگی

پدیده خوردگی طبق تعریف، واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی بین ماده، معمولاً فلز و محیط اطراف آن است که به تغییر خواص ماده منجر خواهد شد. پدیده خوردگی در تمامی دسته‌های اصلی موادشامل فلزات، سرامیک‌ها، پلیمرها و کامپوزیت‌ها اتفاق می‌افتد، اما وقوع

محسوب می‌شوند که می‌توانند به منظور بهبود مقاومت حرارتی و مکانیکی، مقاومت به خراش، سایش و افزایش سختی به طور گسترده‌ای در پلیمرها استفاده شوند [۹]. پوشش‌های هیبریدی آلی-معدنی نانوکامپوزیتی معمولاً به روش سل-ژل تهیه می‌شوند.

۴ شیمی سل-ژل

سل، پراکندگی کلوئیدی از ذرات جامد نانویی در محیط مایع است [۴]. ژل به عنوان سامانه کلوئیدی تعریف می‌شود که بیشتر مانند جامد است تا سل. شیمی سل-ژل به فرایندی مربوط است که در آن با انباشته شدن سل، ژل تشکیل می‌شود. در اثر واکنش‌های آبکافت به کمک کاتالیزور اسیدی یا بازی، سل، تشکیل شده و واکنش‌های تراکم به ژل شدن این سل می‌انجامند (شکل ۱)، در واقع در اثر واکنش‌های تراکمی، مولکول‌هایی با وزن مولکولی زیاد تولید می‌شود که به طور پیوسته به هم می‌پیوندند. عوامل موثر در فرایند سل-ژل عبارتند از pH، نسبت مولی واکنش دهنده‌ها، حلال و دما [۹، ۱۰]. از مزایای روش سل-ژل موارد زیر را می‌توان نام برد [۴، ۹]:

۱. دمای فرایندی پایین (نزدیک دمای محیط)
۲. تنوع شیمیایی بالا
۳. آسانی کارکرد
۴. امکان پوشش دادن اشکال هندسی مختلف
۵. برهم‌کنش قوی پوشش با سطح فلز یا زیرلایه
۶. رعایت مسائل زیست‌محیطی
۷. پوشش متخلخل
۸. پایداری شیمیایی و فیزیکی
۹. ساده و ارزان قیمت بودن

همچنین در طی فرایند سل-ژل این امکان وجود دارد که با اضافه کردن مواد افزودنی خواص ویژه‌ای به پوشش داده شود که بر این اساس پوشش‌های سل با خواصی مثل مقاومت در برابر UV، ضد انعکاس، مقاوم در برابر رطوبت و بهبود زیست‌سازگاری و مقاومت در برابر خوردگی تهیه می‌شوند [۴، ۶]. شیشه‌های زیست‌فعال بر پایه سیلیکا نوعی از سرامیک‌های زیستی هستند که به دلیل زیست‌سازگاری بالا و تأثیرات زیستی مثبت، محصولات واکنشی آن‌ها در طی ۴۰ سال گذشته بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. اما خواص مکانیکی ضعیف، کاربردهای بالینی آن‌ها را با مشکل جدی روبرو کرده است. شیشه‌های زیست‌فعال برای اولین بار در سال ۱۹۶۹ توسط هنچ (Hench) برای کاربرد در کاشتنی‌ها

متوقف می‌شود.

پیامدهای اقتصادی خوردگی فلزات بسیار زیاد است، از جمله از دست رفتن مقدار قابل توجهی ماده، تأثیر روی ایمنی و عدم اطمینان از مواد که می‌تواند منجر به توقف واحدهای صنعتی مختلف شود [۱۲]. برآوردی که در مورد خوردگی انجام گرفته، نشان می‌دهد که سالانه هزینه‌های زیادی صرف موضوع خوردگی می‌شود. بیشترین ضررهای خوردگی، هزینه‌هایی است که برای جلوگیری از وقوع خوردگی تحمیل می‌شود. در زیر به چند مورد از آسیب‌هایی که خوردگی ایجاد می‌کند اشاره می‌شود:

۱. کاهش ضخامت فلز که منجر به کاهش استحکام مکانیکی و ساختاری می‌شود، وقتی خوردگی در یک ناحیه از فلز روی می‌دهد مشابه نقص ساختاری به طور قابل توجهی فلز را تضعیف می‌کند.

۲. در اثر تخریب ساختاری مثلاً پل‌ها و هواپیماها ممکن است صدمات و جراحات به افراد وارد شود.

۳. کاهش عمر مفید تجهیزات صنعتی

۴. کاهش ارزش کالاها به دلیل افت در خواص ظاهری

۵. آلودگی سیالات در مخازن و لوله‌ها

۶. سوراخ شدن مخازن و لوله‌ها که سبب ایجاد نشتی و ایجاد آسیب و خسارات احتمالی به اطراف می‌شود.

۷. از دست رفتن خواص سطحی مهم اجزای فلزی مثل خواص اصطکاکی

۸. آسیب‌های مکانیکی به شیرها، پمپ‌ها یا مسدود شدن لوله‌ها بر اثر انباشته شدن محصولات خوردگی

۶ روش‌های جلوگیری از خوردگی

مهم‌ترین و معمول‌ترین روش‌های کنترل خوردگی عبارتند از:

۱. حفاظت کاتدی

۲. حفاظت آنودی

۳. دقت در انتخاب مواد

۴. طراحی مناسب دستگاه‌ها

۵. استفاده از مواد بازدارنده یا کندکننده

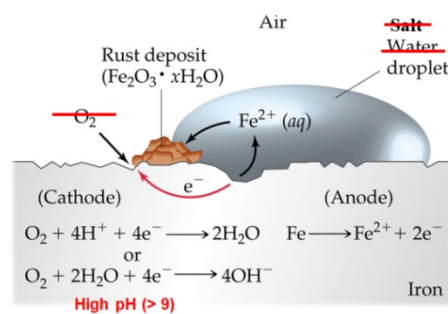
۶. پوشش‌ها

۷ بازدارنده‌های خوردگی

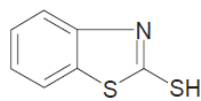
مواد کندکننده یا بازدارنده، آن دسته مواد شیمیایی هستند که با افزودن آن‌ها به میزان خیلی کم در محیط‌های خوردنده، میزان خوردگی به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. تأثیر این مواد به علت کندکردن واکنش‌های آنودی یا

آن در فلزات چنان شایع و فراگیر بوده، آثار مخربی به جای می‌گذارد که هنگام صحبت از خوردگی، ناخودآگاه خوردگی فلزات به ذهن متبادر می‌شود. خوردگی معمولاً فرایندی زیان‌آور است، اما گاهی اوقات مفید واقع می‌شود. به طور مثال آلودگی محیط به محصولات خوردگی و آسیب دیدن عملکرد سامانه از جنبه‌های زیان‌آور خوردگی و تولید انرژی الکتریکی در باطری و حفاظت کاتدی سازه‌های مختلف از فواید آن هستند؛ اما تأثیرات مخرب و هزینه‌های به بار آمده به واسطه این فرایند به مراتب بیشتر است. در اثر این پدیده خودبه‌خودی، فلز از درجه اکسایش صفر به گونه‌ای با درجه اکسایش بالا تبدیل می‌شود. در واقع واکنش اصلی در تخریب فلزات، اکسایش است (شکل ۲). با توجه به اینکه از لحاظ ترمودینامیکی مواد اکسید شده نسبت به مواد در حالت معمولی در سطح پایین‌تری از انرژی قرار دارند، بنابراین تمایل رسیدن به سطح انرژی پایین‌تر سبب اکسید (خورده) شدن فلز می‌شود. با این توضیح می‌توان گفت که هیچگاه نمی‌توان به طور کامل مانع خوردگی شد، بلکه باید به نحوی میزان خوردگی را به حد قابل قبولی رسانید.

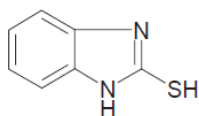
به طور کلی هر واکنشی را که بتوان به دو واکنش جداگانه آنودی و کاتدی تقسیم کرد، واکنش الکتروشیمیایی می‌نامند. برای انجام واکنش خوردگی سه عامل آند (قسمتی که الکترون تولید می‌کند یا به عبارت دیگر اکسید می‌شود)، کاتد (قسمتی از فلز که الکترون می‌گیرد یا واکنش کاهش در آن صورت می‌گیرد) و در نهایت الکترولیت (مکانی برای برقراری اتصال یونی بین آند و کاتد) لازم است. در واقع باید بین آند و کاتد هم اتصال الکتریکی (برای مبادله الکترون) و هم اتصال الکترولیتی (برای مبادله یون) برقرار باشد. با از بین بردن هر کدام از این اتصالات واکنش خوردگی نیز



شکل ۲ واکنش‌های خوردگی در آهن [۱۱].



Mercaptobenzothiazole (MBT)



Mercaptobenzimidazole (MBI)

شکل ۳ ساختار شیمیایی دو بازدارنده مرکاپتو بنزوتیازول (MBT) و مرکاپتو بنزیمیدازول (MBI) [۲۰]

یا حلال‌های قطبی دارند. از جمله کاربردهای این ترکیبات در صنعت می‌توان به استفاده از آن‌ها در صنایع دارویی و همچنین به عنوان افزودنی در تهیه خوراک دام اشاره کرد. اما یکی از کاربردهای مهم این ترکیبات استفاده از آن‌ها تحت عنوان بازدارنده خوردگی است. مرکاپتو بنزوتیازول (MBT) و مرکاپتو بنزیمیدازول (MBI) دو ترکیب مرکابتانی هستند که از بازدارنده‌های آلی به شمار می‌روند (شکل ۳). این دو ترکیب، واکنش‌پذیری کمی با فلزات دارند در حالی که می‌توانند با یون‌های فلزی مختلف تشکیل کمپلکس داده و مانع خوردگی محیط به وسیله آن‌ها شوند [۱۹].

۹ سازوکار پوشش‌های حفاظتی خوردگی

پوشش‌های صنعتی برای مقاصد گوناگون به کار گرفته می‌شوند که به طور حتم یکی از مهم‌ترین دلایل استفاده از آن‌ها در صنعت، جلوگیری از خوردگی است. عمل حفاظتی پوشش‌ها بر اساس یک یا چند سازوکار است. این پوشش‌ها می‌توانند بازدارنده، سدکننده یا از بین‌برنده یا فداشونده (ablative) باشند. در واقع سازوکار حفاظتی این پوشش‌ها را می‌توان به شکل زیر تقسیم‌بندی کرد [۴، ۲۲]:

۱. ایجاد چسبندگی قوی برای جلوگیری از لایه‌لایه شدن فلز
۲. ایجاد مانع برای کاهش انتقال مواد خوردنده به سطح فلز
۳. حاوی رنگ‌دانه‌های از بین‌برنده (قربانی شونده)
۴. حاوی بازدارنده خوردگی

به دلیل خواص شیمیایی و الکتروشیمیایی منحصر به فرد کرومات VI این ترکیب به طور گسترده‌ای در پوشش‌ها برای جلوگیری از خوردگی در فلزات آهنی و غیرآهنی مورد استفاده قرار گرفته شده است، اما خطرات ترکیبات کرومات VI برای سامانه ایمنی بدن و سرطان‌زا بودن آن باعث تلاش جدی برای حرکت به سوی گسترش جایگزین‌های جدیدی برای این ترکیب سمی شده است. در طی برنامه‌ای، آژانس حفاظت از محیط‌زیست آمریکا به طور

تشکیل فیلم سطحی، محافظتی است که مقاومت الکترولیت را افزایش می‌دهد. انواع بازدارنده‌های خوردگی عبارتند از:

الف) بازدارنده‌های آلی

بعضی از مواد آلی غیر یونی معمولاً با جذب شدن روی سطح فلز و تشکیل لایه آب‌گریز روی آن از خوردگی ممانعت می‌کنند، اما به طور کلی سازوکار بازدارندگی آن‌ها به این صورت است که با افزایش مقاومت قطبی کاتدی و آندی و همچنین به تأخیر انداختن نفوذ اجزای خوردنده و رسیدن آن‌ها به سطح فلز از خوردگی جلوگیری می‌کنند. میزان بازدارندگی این اجزا به ترکیب شیمیایی، ساختار مولکولی و پیوستگی آن‌ها به سطح فلز بستگی دارد و رهايش آن‌ها بر اساس pH است بنابراین این اجزا به طور هوشمند در نقاطی که مورد خوردگی واقع می‌شوند آزاد می‌شوند که این یکی از مزیت‌های این بازدارنده‌ها است [۱۳].

ب) بازدارنده‌های معدنی

بسیاری از بازدارنده‌های معدنی با سمیت کم مثل فسفات‌ها، وانادات‌ها و عناصر نادر خاکی تاکنون مورد استفاده قرار گرفته‌اند که تأثیر مثبتی در مقابل خوردگی نشان داده‌اند. یون‌های سریم و لانتانیم نیز به عنوان بازدارنده‌های معدنی شناخته می‌شوند که سازوکار بازدارندگی آن‌ها هنوز به طور کامل مشخص نیست [۱۳، ۱۵، ۱۹].

۸ بازدارنده‌های مرکابتانی

بازدارنده‌های آلی مثل مشتقات تیازول‌ها و تریازول‌ها در مورد آلیاژهای آلومینیوم بسیار به کار می‌روند [۱۵]. در واقع تیول ترکیبی است که شامل گروه عاملی SH- است. به صورت عمومی تیول‌ها معمولاً مرکابتان نامیده می‌شوند. یکی از کاربردهای مهم مرکابتان‌ها در بودار کردن گاز طبیعی مورد استفاده در منازل برای جلوگیری از خطرات احتمالی است. مشخصه اصلی این ترکیبات بوی بد شبیه به تخم مرغ گندیده است. به علت اختلاف الکترونگاتیوی کم بین گوگرد و هیدروژن، پیوند SH- نسبتاً غیرقطبی است. بنابراین پیوند SH- در تیول‌ها دارای ممان دو قطبی کوچک‌تری نسبت به الکل‌ها است و تمایل کمتری به تشکیل پیوند هیدروژنی با آب یا با خودشان دارند. در نتیجه نقطه جوش پایین‌تر و قابلیت انحلال کمتری در آب

را به سمت استفاده به منظور محافظت از آلیاژهای آلومینیوم سوق داده است. استفاده از پوشش‌های نانوهیبریدی آلی-بالیشو (Balbyshev) و همکاران در سال ۲۰۰۳ پیشنهاد شد [۱،۲،۲۷]. این پوشش‌ها بر مبنای حضور یا فقدان بازدارنده خوردگی به دو دسته تقسیم می‌شوند:

الف) پوشش‌های فاقد بازدارنده خوردگی
ب) پوشش‌های حاوی بازدارنده خوردگی

الف) پوشش‌های فاقد بازدارنده خوردگی

از این پوشش‌ها معمولاً در شرایطی که خوردگی، شدید نیست استفاده می‌شود و آنچه که نقش کلیدی ایفا می‌کند نحوه آماده‌سازی سطح زیرلایه است. به طوری که اگر آماده‌سازی سطح زیرلایه به طور مناسب و موثری انجام شود پوشش می‌تواند با سطح فلز پیوندهای کوالانسی ایجاد کرده و با سازوکارهایی مثل جلوگیری از لایه‌لایه شدن و کاهش تماس مواد خوردنده با سطح فلز از خوردگی جلوگیری کند.

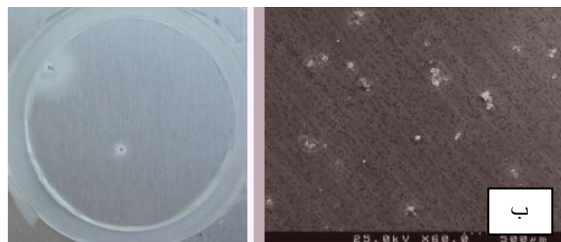
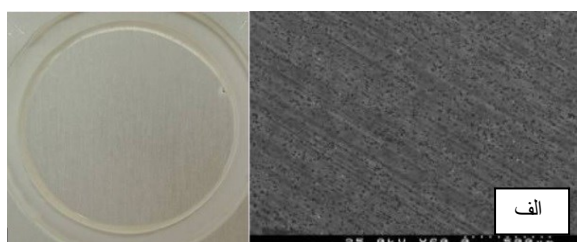
ب) پوشش‌های حاوی بازدارنده خوردگی

هرچند پوشش‌های هیبریدی با ایجاد لایه یکنواخت، بدون ترک و نسبتاً متراکم، سد فیزیکی در مقابل خوردگی تشکیل می‌دهند اما یون‌های خوردگی هم‌چنان می‌توانند از میان تخلخل‌ها نفوذ کرده، سطح مشترک فلز و پوشش را دچار خوردگی کنند. با توجه به این که در عمل نمی‌توان به طور کامل تخلخل‌ها را حذف کرد، بنابراین با اضافه کردن بازدارنده‌های خوردگی به سامانه سل-ژل در طی مراحل تهیه پوشش می‌توان باعث افزایش مقاومت خوردگی شد. شکل ۴ مقاومت خوردگی دو پوشش حاوی بازدارنده و فاقد آن را مقایسه می‌کند. بازدارنده‌های آلی با پوشش‌های هیبریدی، سازگار بوده، از این جهت بسیار مناسب هستند. شکل ۵ تصویر کلی پوشش همراه با

کلی استفاده از کرومات‌ها را به دلیل آثار فوق‌العاده سمی آن در پوشش‌ها ممنوع کرد و طیف وسیعی از تحقیقات برای گسترش پوشش‌های مقاوم در برابر خوردگی غیرسمی و سازگار با محیط زیست فعال شد [۱،۲،۱۵-۱۷،۱۹،۲۳].

۱۰ گسترش پوشش‌های سل-ژل مقاوم در برابر خوردگی به ویژه برای آلومینیوم

سطح تازه آلومینیوم وقتی در شرایط جوی قرار می‌گیرد، بلافاصله لایه اکسیدی با ضخامت ۲ تا ۳ نانومتر بر روی آن تشکیل می‌شود. این لایه در شرایط خوردنده ملایم (pH=۹-۵) یا همان شرایط جوی از سطح آلومینیوم محافظت می‌کند اما در شرایط حاد خوردنده، مقاومت کافی ندارد. از سوی دیگر، برخلاف آلومینیوم خالص، آلیاژهای آن که شامل عناصر مس، منیزیم و سیلیکون هستند به خوردگی‌های جوی نیز حساس هستند و با وجود لایه اکسیدی در بسیاری از محیط‌های خوردنده مثل کلرید دچار خوردگی حفره‌ای می‌شوند. بنابراین آلومینیوم و آلیاژهای آن به دلیل کاربردهای گسترده‌ای که در بسیاری از زمینه‌ها از جمله صنایع ساختمان، خودرو و هوافضا دارند در مورد مطالعات مربوط به خوردگی بسیار مورد توجه قرار می‌گیرند [۲۴، ۳۰-۴]. اولین تلاش‌ها برای یافتن جایگزینی برای پوشش‌های تبدیلی کرومات‌ها که برای آلیاژهای آلومینیوم نیز به طور گسترده استفاده می‌شد در سال ۱۹۷۰ شروع شد. پوشش‌های آلی پلیمری نیز به دلیل ضعف چسبندگی حاصل از لایه اکسیدی موجود روی سطح آلومینیوم نمی‌توانند به تنهایی مورد استفاده قرار بگیرند. پوشش‌های هیبریدی آلی-معدنی به دلیل عملکرد ترکیبی از گروه‌های آلی و معدنی در کنار هم توجه محققان را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده‌اند. مزایای پوشش‌های هیبریدی که به روش سل-ژل تهیه می‌شوند از جمله طراحی ساختار شیمیایی مناسب و ایجاد زمینه‌ای برای گسترش پوشش‌های بادوام و در عین حال سازگار با محیط‌زیست، این پوشش‌ها



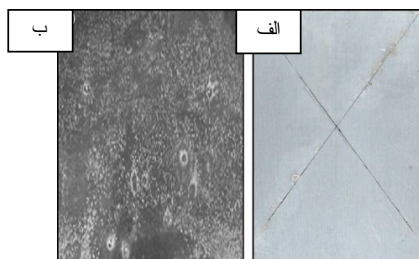
شکل ۴ مقایسه خوردگی در پوشش‌های فاقد بازدارنده و حاوی بازدارنده، الف) بدون بازدارنده، ب) در حضور بازدارنده [۱۴].

است نتواند به طور کافی از خوردگی جلوگیری کند و اگر از غلظت زیاد بازدارنده استفاده شود باعث ایجاد نقص‌هایی در پوشش سل-ژل شده، در نتیجه مقاومت در برابر خوردگی کاهش می‌یابد [۲۱].

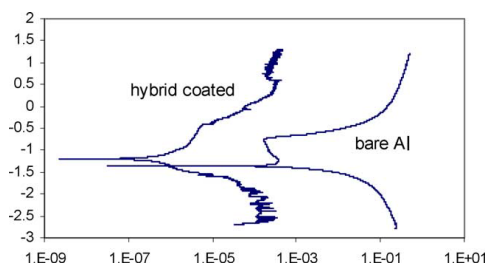
از مهم‌ترین مزایای این دسته از پوشش‌ها عدم به کارگیری برخی بازدارنده‌های شیمیایی نظیر کرومات هاست که به شدت سرطان‌زا هستند. استفاده از بازدارنده‌هایی نظیر کرومات‌ها در پوشش‌های غیرهوشمند به دلیل آزادسازی مداوم آن‌ها حتی هنگام انجام نشدن واکنش خوردگی، موجب مصرف مقادیر بسیار زیاد و بی‌رویه کرومات می‌شود که خطرات زیست-محیطی بسیاری را به دنبال دارد. نانوپوشش‌های ضد خوردگی هوشمند به ویژه برای اعمال بر داخل مخازن ذخیره سوخت هواپیماها که دسترسی به سطح داخلی آن‌ها دشوار است، بسیار کاربردی هستند.

۱۱ بررسی خواص مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌ها

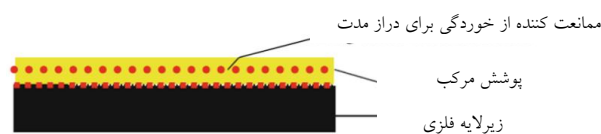
برای بررسی مقاومت در برابر خوردگی معمولاً از آزمون‌های پتانسیومتری و پاشش مه-نمک استفاده می‌شود. در آزمون پتانسیومتری هرچه نمودار در ناحیه پتانسیل‌های بالاتر و جریان کمتر باشد، مقاومت خوردگی بهتری خواهد داشت. همان‌طور که در شکل‌های ۷ و ۸ مشاهده می‌شود،



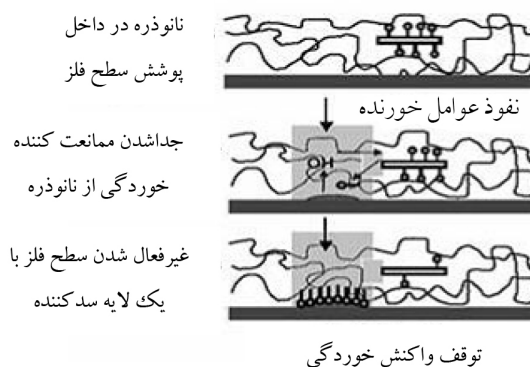
شکل ۷ تصویر نمونه مورد ارزیابی قرار گرفته به وسیله آزمون پاشش مه-نمک، (الف) نمونه پوشش داده شده، (ب) نمونه بدون پوشش [۲۷].



شکل ۸ مقایسه پتانسیومتری مربوط به نمونه بدون پوشش و حاوی پوشش سیلیکایی [۲۷].

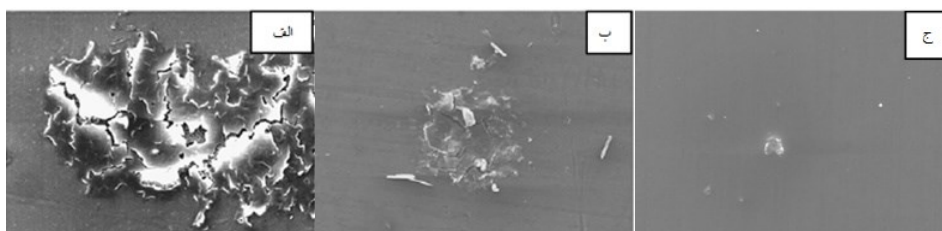


شکل ۹ تصویر کلی پوشش‌های حاوی بازدارنده خوردگی [۱۵].



شکل ۱۰ سازوکار عملکرد پوشش‌های حاوی بازدارنده‌های خوردگی.

بازدارنده را نشان می‌دهد. تiazول‌ها و مشتقات آن‌ها، هم نرخ خوردگی کاتدی و هم آندی را کاهش می‌دهند [۱۵]. از سوی دیگر، نانوذرات با توجه به برخورداری از ویژگی‌هایی نظیر سطح جانبی و واکنش‌پذیری شیمیایی بالا قادرند درصد بالایی از ذرات بازدارنده خوردگی را روی خود حمل کنند. اصل مهم در استفاده از نانو ذرات برای پوشش‌های هوشمند، انتخاب نوعی از نانوذره است که بتواند گونه‌ای از اتصالات موقت با بازدارنده‌ها را ایجاد کند که به محض آزاد شدن محصولات جانبی خوردگی، این اتصالات شکسته شده، آزادسازی بازدارنده در محیط ممکن شود. در دسته‌ای از نانوپوشش‌های هوشمند ضد خوردگی، اتصالات ایجاد شده میان نانوذره و بازدارنده نسبت به یون‌های هیدروکسید که از محصولات جانبی عمده در فرایندهای خوردگی فلزات هستند حساس بوده، به محض آزاد شدن آن در محیط، اتصالات شکسته شده، بازدارنده به طرف محل آسیب دیده حرکت می‌کند. بازدارنده در واکنش با عوامل خوردنده احیا شده، اکسیدهای نامحلولی ایجاد می‌کند که بر روی سطح فلز رسوب و از نفوذ الکترولیت به سطح فلز جلوگیری می‌کند و موجب غیرفعال شدن آن می‌شود که این عملکرد در شکل ۶ دیده می‌شود. غلظت بازدارنده‌های خوردگی باید بهینه شود؛ به طوری که اگر غلظت کم باشد ممکن



شکل ۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) از پوشش‌ها پس از آزمون پتانسیومتری، (الف) نمونه بدون بازدارنده، (ب) نمونه دارای بازدارنده MBI، (ج) نمونه دارای بازدارنده MBT [۲۵].

افزایش ضخامت به دلیل افزایش خاصیت سدکنندگی، رفتار ضد خوردگی بهتر شده است [۲۵].

۱۲ نتیجه‌گیری

استفاده از پوشش‌های ضد خوردگی برای آلومینیوم به ویژه در کاربردهای حساس تحت شرایط محیطی دشوار، ضروری است. از این رو با توجه به مزایای متعدد پوشش‌های هیبریدی نانوکامپوزیتی بر پایه سیلیکا می‌توان از این پوشش‌ها برای محافظت آلومینیوم استفاده کرد. بازدارنده‌های خوردگی آلی به دلیل سازگاری با پوشش هیبریدی به راحتی می‌توانند در ساختار پوشش وارد شده، در شرایط خوردگی مقاومت پوشش را به طور موثری بهبود دهند. این بازدارنده‌ها در محیط خوردگی با محصولات ناشی از خوردگی تشکیل کمپلکس داده، از ادامه خوردگی جلوگیری می‌کنند.

پوشش‌های نانوکامپوزیتی سیلیکایی به خودی خود و حتی بدون حضور بازدارنده نیز در برابر خوردگی مقاومت نشان می‌دهند.

اما با افزودن بازدارنده‌های آلی مثل MBI و MBT به پوشش‌های نانوکامپوزیتی بر پایه سیلیکا خواص سدکنندگی و قابلیت خود ترمیم‌کنندگی پوشش افزایش می‌یابد [۱۴، ۲۵]. این دو ترکیب آلی به طور گسترده به عنوان بازدارنده‌های ضد خوردگی و جمع‌کننده ذرات شناور مورد استفاده قرار می‌گیرند. مطالعات تجربی نشان داده که اتم‌های نیتروژن، اکسیژن و گوگرد موجود در ساختار این مواد می‌توانند در تشکیل پیوند شیمیایی با اتم‌های فلزی روی سطح شرکت کنند و در واقع کمپلکس‌های فلزی تشکیل داده، بدین ترتیب از خوردگی جلوگیری کنند [۱۹]. در طی پژوهشی اثر ضخامت پوشش‌های حاوی این دو بازدارنده روی خواص ضد خوردگی بررسی شد که مطابق انتظار، مشاهده شد با

مراجع

۱. فرهادیار، نازنین، سنتز و بررسی خواص پوشش‌های هیبریدی نانوکامپوزیتی بر پایه اپوکسی-سیلیس، پژوهشکده علوم، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۸۳.

۲. زندگی زند، روح انگیز، بررسی مقاومت در برابر خوردگی، سایش و هوازگی در پوشش‌های هیبریدی نانوکامپوزیتی بر پایه اپوکسی-سیلیس به وسیله روش‌های اسپکتروفوتومتری، پژوهشکده علوم، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۸۳.

3. Lebaron P. C., Wang Z., Pinnavaia T. J., Polymer-layered Silicate Nanocomposites: an Overview , *Applied clay science, Elsevier*, 15, 1, 11-29, **1999**.

4. Figueira R. B., Silva C. J. R., Pereira E. V., Organic-inorganic Hybrid Sol-gel Coatings for Metal Corrosion Protection: A Review of Recent Progress , *Journal of Coatings Technology and Research*, 12, 1, 1-35, **2014**.

5. Arcos D., Vallet-regí M., Acta Biomaterialia Sol-gel Silica-based Biomaterials and Bone Tissue Regeneration , *Acta Biomaterialia*, 6, 8, 2874-2888, **2010**.

6. Podbielska H., Za A. U., Sol-gel Technology for Biomedical Engineering, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, 53, 261-271, **2005**.

7. González-garcía Y., Mol J. M. C., Muselle T., Graeve I. De, Assche G. Van, Scheltjens G., A Combined Mechanical, Microscopic and Local Electrochemical Evaluation of Self-healing Properties of Shape-memory Polyurethane Coatings , *Electrochimica Acta*, 56, 9619-9626, **2011**.

۸. سروری، هانیه، تهیه پوشش‌های سیلیکونی برای استفاده در سامانه‌های دارورسانی خوراکی، پژوهشکده علوم، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۹۰.

۹. قدیمی حرفه، فائزه، تهیه و شناسایی پوشش‌های نانوکامپوزیتی مقاوم به سایش بر پایه اکسیدهای فلزی، پژوهشکده علوم، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۳۹۲.

۱۰. ارشاد لنگرودی، ا. رحیمی، ا. مقدمه‌ای بر پوشش‌های هیبریدی نانو کامپوزیتی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، ۱۳۸۸.

11. <http://www.tebyan.net/newindex.aspxpid=289778>.

12. Suleiman R., Khaled M., Wang H., Smith T. J., Gittens J., Akid R. et al., Comparison of Selected Inhibitor Doped Sol-gel Coating Systems for Protection of Mild Steel , *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 49, 189-196, **2014**.

13. Samide, A., Thermal Behaviour and Adsorption Properties of Some Benzothiazole Derivatives, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118, 651-659, **2014**.

14. Zheludkevich M. L., Salvado I. M., Ferreira M. G. S., Sol-gel Coatings for Corrosion Protection of Metals , *Journal of Materials Chemistry*, 15, 48, 5099, **2005**.

15. Zheng S., Li J., Inorganic - organic Sol-gel Hybrid Coatings for Corrosion Protection of Metals , *Sol-Gel Science Technology*, 54, 2010, 174-187, **2010**.

16. Khramov A. N., Balbyshev V. N., Voevodin N. N., Donley M. S., Nanostructured Sol-gel Derived Conversion Coatings Based on Epoxy- and Amino-silanes, *Progress in Organic Coatings*, 47, 207-213, **2003**.

17. Zha F., Lu R. H., Determination of Thermodynamic and Kinetic Parameters of Inclusion Complex Formation of 2-mercaptobenzothiazole with Beta-cyclodextrin, *Polish Journal of Chemistry*, 79, 9, 1461-1467, **2005**.

18. Basu B. J., Srinivasan A., Manasa J., Grips V. K. W., Improved Corrosion Protection of Aluminium Alloy AA 2024 by Sol-gel Hybrid Coatings After Surface Pretreatment by Silanisation , *Surface Engineering*, 28, 294-299, **2012**.

19. Liu G., Zeng H., Lu Q., Zhong H., Choi P., Xu Z., Adsorption of Mercaptobenzoheterocyclic Compounds on Sulfide Mineral Surfaces: A Density Functional Theory Study of Structure-reactivity Relations , *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 409, 1-9, **2012**.

20. Khramov a. N., Voevodin N. N., Balbyshev V. N., Mantz R. a., Sol-gel-derived Corrosion-protective Coatings with Controllable Release of Incorporated Organic Corrosion Inhibitors , *Thin Solid Films*, 483, 1-2, 191-196, **2005**.
21. Abdollah Zadeh M., van der Zwaag S., Garcia S. J., Routes to Extrinsic and Intrinsic Self-healing Corrosion Protective Sol-gel Coatings: A Review , *Self-Healing Materials*, 1, 1-18, **2013**.
22. Steinha S., Cost-efficient Conversion Coatings for Corrosion Protection Prepared by the Sol-gel Process , 2-7, **2008**.
23. Capelossi V. R., Poelman M., Recloux I., Hernandez R. P. B., Melo H. G. De, Olivier M. G., Electrochimica Acta Corrosion Protection of Clad 2024 Aluminum Alloy Anodized in Tartaric-sulfuric Acid Bath and Protected with Hybrid Sol-gel Coating , *Electrochimica Acta*, 124, 69-79, **2014**.
24. Khelifa F., Druart M., Habibi Y., Bénard F., Leclère P., Olivier M. et al., Progress in Organic Coatings Sol -gel Incorporation of Silica Nanofillers for Tuning the Anti-corrosion Protection of Acrylate-based Coatings, *Progress in Organic Coatings*, 76, 5, 900-911, **2013**.
25. Roussi E., Tsetsekou A., Skarmoutsou A., Charitidis C. A., Karantonis A., Anticorrosion and Nanomechanical Performance of Hybrid Organo-silicate Coatings Integrating Corrosion Inhibitors, *Surface and Coatings Technology*, 232, 2013, 131-141, **2013**.
26. Khramov a. N., Voevodin N. N., Balbyshev V. N., Donley M. S., Hybrid Organo-Ceramic Corrosion Protection Coatings with Encapsulated Organic Corrosion Inhibitors , *Thin Solid Films*, 447-448, 549-557, **2004**.
27. Zandi-zand R., Ershad-langroudi A., Rahimi A., Silica Based Organic-inorganic Hybrid Nanocomposite Coatings for Corrosion Protection , *Progress in Organic Coatings*, 53, 286-291, **2005**.
28. Carneiro J., Tedim J., Ferreira M.G. S. Chitosan smart Coating for Corrosion Protection of Aluminum alloy 2024: A Review., *Prog Org Coatings*, 89, 348-356, **2015**.
29. Chawada G., Dholakiya B. Z., Influence of Organic Corrosion Inhibitors on the Corrosion Performance of Organic-inorganic Hybrid Coating Applied on Aluminium alloy., *Res Chem Intermed*, 42, 545-577, **2016**.
30. Monika S , M Walczak M., Gil M.P , Belashehr T , Kousar K , Lozada P.A , Lindsay R , Determining the Chemical Composition of Corrosion Inhibitor/Metal Interfaces with XPS: Minimizing Post Immersion Oxidation , *Journal of Visualized Experiments*, 121, **2017**.