METALLURGICAL ENGINEERING
The Journal of Iranian Metallurgical and Materials Engineering Society

Investigating the corrosion behavior of LDH modified smart composite coating using stearic acid

Arsalan Karazma[1], *Yahya Palizdar[2], Mohammad Reza Abotalebi[3], Vahdat Zahedi Asl[4]

1- Master's student in metallurgical and materials engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran
2- Professor, Materials and Metallurgy Engineering, Materials and Energy Research center, Karaj, Iran
3- Professor, Materials and Metallurgy Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran
4- Ph.D., Materials and Metallurgy Engineering, Materials and Energy Research center, Karaj, Iran

Citation: Karazma A, Palizdar Y, Abotalebi M, Zahedi V. Investigating the corrosion behavior of LDH modified smart composite coating using stearic acid, Metallurgical Engineering, 2024: 26(4):17 -30 https://doi.org/10.22076/me.2024.1995854.1375

doi: https://doi.org/10.22076/me.2024.1995854.1375

ABSTRACT

In this research, a hydrophobic double layer Mg-Al LDH hydroxide coating has been synthesized on AZ31 magnesium alloy through a facile hydrothermal method followed by chemical modification by stearic acid. The characteristics of the intended coatings were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and infrared spectroscopy (FT-IR). XRD and SEM patterns showed that the LDH film surfaces were nano/micro-layered and the LDH sheets tended to grow vertically on the surface. The static contact angle (CA) was calculated for different surfaces of the samples, which was found to be around 114.4°. The corrosion resistance of LDH-SA hydrophobic coating was measured using electrochemical spectroscopy (EIS) and dynamic polarization (PDP) test and the equivalent circuit of the investigated system was drawn. EIS measurement and polarization curve showed that the hydrophobic coated magnesium alloy had better corrosion resistance in 3.5 wt% NaCl solution. The value of Z for the coating containing stearic acid is close to 10^5 $\Omega.m^2$.

Keywords: corrosion behavior, coating, LDH, stearic acid.

Received: March 11, 2023 | Accepted: March 5, 2024

Corresponding Author:
Yahya Palizdar, PhD
Address: Materials and Energy Research center (MERC), Karaj, Iran
Tel: +98 (26) 36280040
E-mail: y.palizdar@merc.ac.ir

بررسی رفتار خوردگی پوشش هوشمند کامپوزیتی اصلاح شده LDH با استئاریک اسید

ارسلان کارآزما[۱]، *یحیی پالیزدار[۲]، محمدرضا ابوطالبی[۳]، وحدت زاهدی[۴]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی متالورژی و مواد ، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲- دانشیار، مهندسی مواد و متالورژی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

۳- استاد، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۴- دکتری، مهندسی مواد و متالورژی، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

چکیده

در این پژوهش، پوشش آب‌گریز هیدروکسید دوگانه لایه‌ایی Mg-Al LDH بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 از طریق یک روش هیدروترمال آسان و به دنبال آن اصلاح شیمیایی توسط استئاریک اسید سنتز شده است. ویژگی پوشش‌های مورد نظر با پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) مورد بررسی قرار گرفت. الگوهای XRD و SEM نشان دادند که سطوح فیلم LDH در مقیاس نانو/میکرو لایه‌ایی بوده و صفحات LDH تمایل دارند که به صورت عمودی روی سطح رشد کنند. زاویه تماس استاتیک (CA) برای سطوح مختلف نمونه ها محاسبه شد که در حدود ۱۱۴,۴ درجه مشاهده شده است. مقاومت به خوردگی پوشش آب‌گریز LDH-SA با استفاده از طیف سنجی الکتروشیمیایی (EIS) وآزمون پلاریزاسیون دینامیکی (PDP) اندازه‌گیری شد و مدار معادل سیستم مورد بررسی رسم شد. اندازه‌گیری EIS و منحنی پلاریزاسیون نشان داد که آلیاژ منیزیم پوشش داده شده آب‌گریز، مقاومت به خوردگی بهتری در محلول ۳,۵ درصد وزنی NaCl داشت. مقدار Z برای پوشش حاوی استئاریک اسید نزدیک به $10^5\ \Omega.m^2$ است.

واژه‌های کلیدی: رفتار خوردگی، پوشش، LDH، استئاریک اسید.

دریافت: ۱۴۰۱/۱۲/۲۰ | پذیرش: ۱۴۰۲/۱۲/۱۵

مقدمه

امروزه هزینه‌های ناشی از خوردگی و همچنین سرمایه‌گذاری‌های مورد نیاز جهت مقابله با آن بخش قابل‌توجهی از تولید ناخالص ملی کشورهای صنعتی دنیا را به خود اختصاص داده است [۱و۲]. منیزیم و آلیاژهای آن خواص متمایز زیادی نسبت به سایر مواد مهندسی نظیر چگالی پایین، استحکام بالا، سیالیت بسیار خوب برای ریخته‌گری، هدایت حرارتی مناسب، ظرفیت گرمایی پایین، پتانسیل الکتریکی منفی، قابلیت بازیافت مناسب و غیر سمی بودن دارند [۳]. آلیاژهای منیزیم در صنایع هوافضا، پزشکی، بدنه کامپیوترها و خودرو می‌توانند کاربرد گسترده‌ایی داشته باشد، اما مقاومت به خوردگی ضعیف منیزیم، استفاده صنعتی از این فلز را محدود کرده است [۴و۵].

روش‌های زیادی برای بهبود خواص خوردگی منیزیم و آلیاژهای آن وجود دارد که یکی از آن‌ها پوشش‌های هیدروکسید دوگانه لایه‌ایی (Layerd Dobule Hydroxid) است [۶و۷]. تا کنون، مواد LDH تا حد زیادی به عنوان ابرخازن، جاذب، تبادل آنیونی، کاتالیزور، افزودنی های پلیمری، دارورسانی و عوامل محافظت در برابر خوردگی استفاده شده است. به دلیل تنوع در ترکیب و ساختار. مطالعات قابل توجهی بر روی ساخت پوشش های LDH روی آلیاژهای آلومینیوم و روی با استفاده از روش های درجا متمرکز شده است. تا به امروز، پوشش های مختلف LDH بر روی آلیاژهای منیزیم ساخته شده است.

پوشش‌های LDH نوعی از پوشش‌های تبدیلی هستند که به دلیل ساختارهای منحصربه‌فرد خود و همچنین محافظت در برابر خوردگی بر روی فلزات،

* نویسنده مسئول:
دکتر یحیی پالیزدار
نشانی: پژوهشگاه مواد و انرژی،کرج، ایران
تلفن: ۳۶۲۸۰۰۴۰ (۲۶) ۹۸+
پست الکترونیکی: y.palizdar@merc.ac.ir

به‌طور گسترده‌ایی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. عملکرد خوردگی پوشش LDH، برای بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژهای منیزیم، به مکانیزم تبادل یون و گیر انداختن یون‌های خورنده در محیط بستگی دارد [۸و۹]. روش‌های رشد درجا به دلیل سادگی و تطبیق‌پذیری آن‌ها در عمل و چسبندگی قوی پوشش‌ها به سطح فلز توسط پیوندهای شیمیایی، به‌عنوان یک روش امیدوار کننده در نظر گرفته‌شده است. روش ایجاد پوشش‌های LDH آسان و ارزان است و در مقیاس صنعتی نیز قابل تهیه است. روشهای گوناگونی برای تهیه LDH از قبیل روش هم‌رسوبی، هیدروترمال و پوشش‌دهی با بخار گزارش‌شده است. روش رشد درجا به دلیل آسان بودن، چسبندگی خوب و اندازه قابل کنترل بیشترین استفاده را در بین روش‌های مصنوعی بررسی‌شده در بالا دارد. برای پیدا کردن روش مناسب باید عوامل مختلفی ازجمله، زمان، دما، ضخامت پوشش، مقاومت به خوردگی و هزینه در نظر گرفته شود [۱۰]. درروش هیدروترمال عمل رشد و تبلور ذرات سریع انجام می‌گیرد؛ زیرا در اثر برخورد اشعه با ذرات بجای اینکه حرارت از خارج به محلول وارد شود حرارت در داخل محلول ایجاد می‌شود. بنابراین این روشی سریع برای تهیه مواد است [۱۱]. Komarneni و همکارانش [۱۲] اکسیدهای فلزی زیادی از قبیل $BaTiO_3$ و SnO_2 را با این روش سنتز کردند. همچنین آنها بیان کردند که این روش دارای ویژگی‌هایی از قبیل افزایش سینتیک واکنش، گرم شدن سریع، حذف فازهای ناپایدار و تشکیل فاز جدید است. روش هیدروترمال نیز برای سنتز برخی LDH با تبلور بالا به کار می‌رود [۱۳].

نحوه تشکیل پوشش LDH بر روی زیر لایه به این صورت است پس از قرار گرفتن زیر لایه منیزیمی در محلول، کاتیون‌های Mg^{2+} بر روی سطح زیر لایه ایجادشده که با OH^- در محیط واکنش داده و پوشش اولیه را $Mg(OH)_2$ را به وجود می‌آورد. هر چه pH محلول بیشتر باشد، میزان OH^- در محیط افزایش یافته و در نتیجه پوشش اولیه $Mg(OH)_2$ یکنواخت و فشرده‌تری بر روی سطح زیر لایه ایجاد می‌گردد. سپس کاتیون‌های Al^{3+} موجود در محلول $[Al_{13}(OH)_{32}H_2O]^{+7}$ بلافاصله جایگزین Mg^{2+} در پوشش اولیه $Mg(OH)^2$ می‌شود. همچنین آنیون‌ها و مولکول‌های حلال (که در اینجا آب هستند)، بین لایه‌های هیدروکسیدی قرارگرفته تا ساختار از نظر بار الکتریکی خنثی شود و پوشش تبدیلی LDH روی سطح ایجاد شود [۱۴]. یک مکانیزم احتمالی ضد خوردگی پوشش LDH بر روی آلیاژهای منیزیم این است که پوشش می‌تواند به‌عنوان یک‌لایه مانع در برابر جذب یون کلر عمل کند [۱۵]. پوشش LDH به دلیل تراکم بالا یک‌لایه محافظ بر روی سطح ایجاد می‌کند. با این حال بهبود عملکرد خوردگی پوشش LDH به‌واسطه جذب و نگه‌داری Cl^- در بین لایه‌ها و آزادسازی یون‌های CO_3^{2-} بستگی دارد [۱۶] . هم‌چنین LDH حاوی نیترات تله‌ای برای جذب کلر از محیط با مکانیزم تبادل آنیونی هستند؛ بنابراین پوشش LDH می‌تواند تخریب زیر لایه را به تأخیر بیندازد [۱۷].

یکی از محدودیت‌های پوشش LDH، وجود حفره‌هایی روی سطح پوشش LDH است، که براثر صدمه دیدن آن در محلول‌های خورنده تشکیل‌شده و موجب به وجود آمدن مسیری برای نفوذ یون‌های خورنده به زیرلایه و پیشرفت خوردگی با سرعت بالا می‌شود[۱۸و۱۹]. برای بهبود شرایط حفاظتی پوشش و دستیابی به تأثیر طولانی و جلوگیری از پیشرفت فرایند خوردگی، استفاده از پوشش‌های کامپوزیتی هوشمند و خودترمیم شونده موردنیاز است [۲۰و۲۱]. ژانگ و همکاران[۲۲] از یک روش هیدروترمال درجا برای تهیه یک پوشش هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آلومینیوم بر روی سطح آلیاژ آلومینیوم AA5005 استفاده کرد و تأثیر زمان گرمایی را بر مقاومت به خوردگی پوشش‌های LDH مورد مطالعه قرار داد. پوشش LDH سنتز شده، مقاومت به خوردگی زیرلایه آلومینیومی را افزایش داد اما وجود حفره‌هایی روی سطح پوشش LDH باعث کاهش مقاومت به خوردگی در مدت زمانی طولانی غوطه وری شده است. برای اصلاح سطح پوشش می‌توان از اسیدهایی مثل استئاریک اسید (SA) و لوریک اسید (LA) استفاده کرد [۲۳و۲۴]. در تحقیقی جو و همکاران [۲۵و۲۶] ابتدا فیلم‌های ZnAl-LDH را روی آلیاژهای منیزیم AZ91D قرار داده و سپس آن‌ها را با اسید استئاریک اصلاح کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که مقاومت خوردگی پوشش فوق آب‌گریز بیش از ۲ مرتبه افزایش یافته است. در تحقیقی مشابه ژانگ و همکاران پوشش Mg-Al LDH اصلاح شده با استئاریک اسید روی آلیاژ آلومینیوم سنتز شد [۲۷]. نتایج نشان داد که سطح آب‌گریز مقاومت به خوردگی آلیاژ آلومینیوم به طرز قابل‌توجه‌ایی افزایش یافت. اما مقاومت به خوردگی در مدت زمان طولانی برای نمونه‌های سنتز شده توسط محققین عملکرد خوبی نداشته است.

با توجه به توضیحات داده شده و کمبود تحقیقات انجام شده بر روی اثر پوشش استئاریک اسید بر روی آلیاژ منیزیم، هدف اصلی این پژوهش بررسی رفتار خوردگی پوشش LDH اصلاح شده با استئاریک اسید بر روی آلیاژ AZ31 می‌باشد و انتظار می‌رود در مدت زمان طولانی غوطه‌وری، عملکرد خوبی در برابر مقاومت به خوردگی از خود نشان دهد.

مواد و روش تحقیق

آلیاژ مورد استفاده AZ31 بوده که ترکیب آن در جدول ۱ آمده است. از آلیاژ منیزیم تجاری AZ31 به ضخامت ۲ میلی‌متر به عنوان زیرلایه استفاده شده است. برای استفاده بعدی، صفحات به قطعات ۲/۵ در ۲/۵ سانتی‌متر مستطیلی بریده می‌شوند. به‌منظور آماده‌سازی، نمونه‌ها با استفاده از کاغذ سمباده کاربید سیلیسیم (۲۵۰۰-۴۰۰) صاف و صیقلی و به عنوان زیرلایه، استفاده می‌شوند. سپس با آب مقطر شسته شده و به مدت ۱۰ دقیقه در اتانول التراسونیک شده و با هوای گرم خشک شده است. در ادامه برای سنتز پوشش Mg-Al LDH، روش هیدروترمال یک مرحله‌ای انتخاب‌شده است. ابتدا ۰/۱ mol/L نمک آلومینیم نیترات و mol/L

۰/۵ اوره با نسبت مولی ۱:۶ در ۵۰ mL آب دیونیزه حل‌شده و با استفاده از یک همزن، محلول یکنواخت می‌شود. سپس نمونه‌های آماده‌سازی شده به‌طور عمودی در تفلون قرارگرفته می‌شود. درنهایت تفلون درون اتوکلاو و در یک اون قرارگرفته و در دمای ۱۰۰ °C به مدت ۱۵ ساعت پوشش به صورت کامل سنتز می‌شود. سپس برای اصلاح نمونه‌ها، پس از واکنش هیدروترمال در محلول اتانول ۰/۰۵ mol/L استئاریک اسید به مدت ۶۰ دقیقه در دمای اتاق غوطه‌ور شد و در دمای ۱۰۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه خشک شد. پوشش استئاریک اسید با نماد شیمیایی SA، در شرایط محیط بسته سنتز شد. فرمول شیمیایی و جرم مولکولی مواد مورد استفاده در جدول ۲ آورده شده است.

برای آزمون‌های الکتروشیمیایی از نمک NaCl تهیه شده از شرکت مرک استفاده شده است. تمام مواد مورد استفاده به علت دارا بودن خلوص بسیار بالا، جهت انجام محاسبات خالص در نظر گرفته‌شده‌اند و هیچ‌گونه خالص‌سازی یا فرآیند تصفیه اعمال نشده است. برای اطمینان از تشکیل فازهای مد نظر و شناسایی ساختار کریستالی آن‌ها از آنالیز پراش پرتوایکس (XRD) استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده با استفاده از دستگاه Bourevestnik و مدل DRON-8 مجهز به تولیدکننده Cu-Kα با طول‌موج ۱/۵۴ آنگستروم با سرعت ۰/۰۴-۰/۰۵ درجه بر ثانیه به‌دست‌آمده است. ساختار کریستالی بر اساس الگوی XRD با استفاده از نرم‌افزار HighScore plus آنالیز شد. مورفولوژی و ریزساختار با روش آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و با استفاده از دستگاه TESCAN Vega، مورد بررسی قرارگرفته است. زاویه تماس آب (CA) با یک زاویه‌سنج تماس (WCA؛ Dataphysics OCA20، آلمان) در پنج موقعیت مختلف برای هر سطح نمونه ارزیابی شد. حجم یک قطره آب جداگانه در ۲ میکرولیتر ثابت شد. به‌منظور بررسی دقیق پوشش‌ها، آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (PDP) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) به کار گرفته‌شده است. مطالعات الکتروشیمیایی پوشش‌ها، با استفاده از سل ۳ الکترودی استاندارد شامل: صفحات پوشش داده شده (به‌عنوان الکترود کاری)، الکترود ۳ مولار نقره/نقره کلراید (به‌عنوان الکترود مرجع) و الکترود پلاتین (به‌عنوان الکترود کمکی)، توسط دستگاه PARSTAT_POTENTIOSTATE/ GALVANOSTATE در محلول ۳/۵٪ محلول آب و نمک و در نرخ روبش ۵ mV/s صورت گرفته است. بدین منظور مساحت ۱ cm^2 از سطح پوشش را در معرض محیط خورنده قرار داده شده است. پارامترهای خوردگی و همچنین جریان خوردگی از نمودار تافل به‌دست‌آمده است. به‌منظور تشریح بیش‌تر مکانیزم‌های خوردگی، سطح آلیاژ AZ31 و نمونه‌های LDH و LDH-SA پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ آب و نمک تحت آزمون EIS قرارگرفته است. محدوده نوسانات ولتاژ و فرکانس به ترتیب ۱۰± میلی‌ولت و ۱۰ میلی‌هرتز تا ۱۰ کیلوهرتز در نظر گرفته‌شده است. نمودارهای PDP نیز بین پتانسیل ۱۰۰۰ mv+ تا ۵۰۰ mv- برحسب پتانسیل مدار باز با نرخ اسکن ۰/۵ mV/s انجام پذیرفت. جریان خوردگی و سایر پارامترهای الکتروشیمیایی با برازش منحنی در نرم‌افزار EC-LAB به‌دست‌آمده است. با استفاده از نرم‌افزار Zview نیز مدار معادل مناسب بر داده‌ها انطباق شده است. برای اطمینان حاصل کردن از تکرار پذیری، هرکدام از آزمون‌های فوق ۳ مرتبه برای هرکدام از نمونه‌ها تکرار شده است.

جدول۱: ترکیب شیمیایی آلیاژ AZ31

عنصر	Mg	Cu	Si	Ca	Mn	Al	Zn
wt%	باقی‌مانده	۰/۰۵	۰/۱	۰/۰۴	۰/۲-۱	۲/۵ -۳/۵	۰/۶- ۱/۳

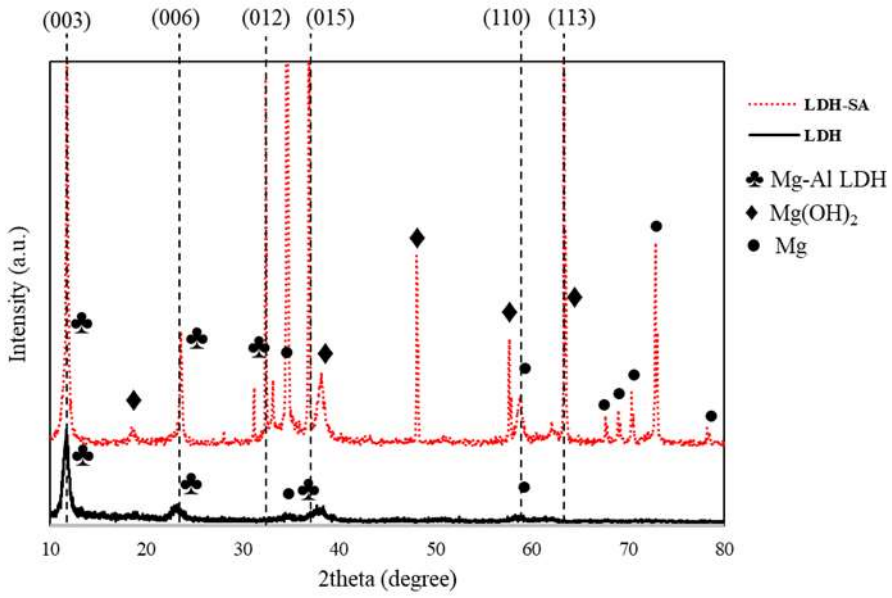
جدول۲: مواد مورد استفاده و ویژگی‌های آن‌ها

نام ماده	فرمول شیمیایی	شرکت تهیه‌شده	جرم مولکولی (g/mol)
آلومینیوم نیترات	$Al(NO_3)_3.9H_2O$	مرک	۳۷۵/۱۳
آب	H_2O	آب مقطر	۱۸
اوره	$CO(NH_2)_2$	مرک	۶۰/۰۶
استئاریک اسید	Stearic acid	مرک	۶۰/۰۵۲

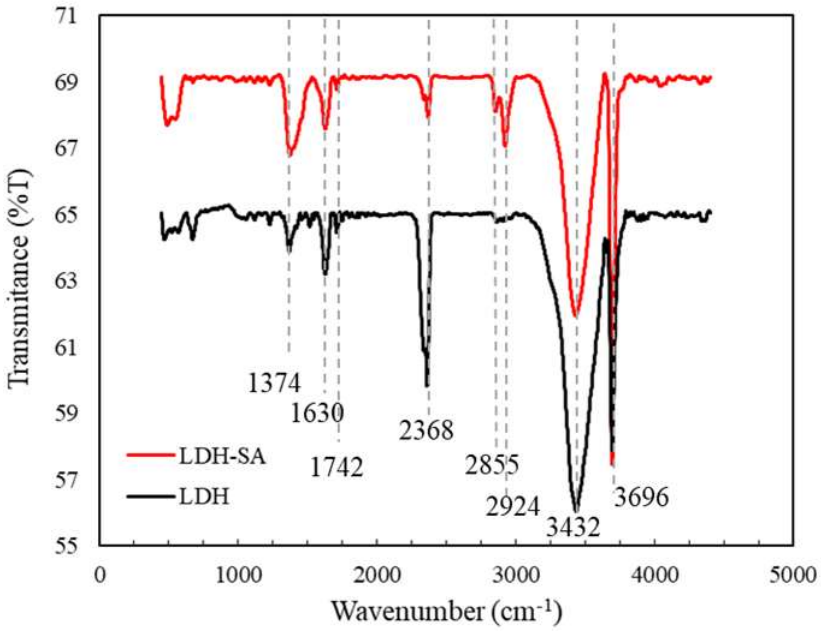
نتایج و بحث

طیف XRD پوشش‌های Mg-Al LDH در شکل ۱ نمایش داده شده است. پیک‌های اصلی در LDHها با تقارن رمبوهدرال R_{3m} در تصویر مشخص است که شامل صفحات کریستالی (۰۰۳)، (۰۰۶)، (۰۰۹)، (۰۱۲)، (۰۱۰)، (۰۱۸)، (۱۱۰)، (۱۱۳) بوده و به ترتیب در زوایای ۱۱، ۲۳، ۳۳، ۳۵، ۳۹، ۴۶.۵، ۶۰، ۶۱ درجه تشکیل شده است. جابجایی پیک‌های اصلی در هیدروکسید دوگانه لایه‌ای به سمت زوایای پایین‌تر نشان‌دهنده جایگزینی آنیون‌های مهمان به‌جای آنیون‌های اولیه است. فاصله صفحات کریستالی (۰۰۳) و (۰۰۶) به ترتیب برابر با ۰/۷۸ و ۰/۳۸ بوده که با نتایج تحقیقات قبلی بر روی پوشش‌های Mg-Al LDH که در بین لایه‌های آن آنیون کربنات قرارگرفته، مطابقت دارد [۲۸]. در پیک مربوط حضور $Mg(OH)_2$ در ساختار پوشش‌ها مشاهده شده است که نشان‌دهنده تشکیل پوشش اولیه $Mg(OH)_2$ و LDH از واکنش تبادل آنیونی است. پس از فرآیند تبادل آنیونی مقادیر عنصر Al و Mg در پوشش‌های LDH-SA افزایش می‌یابد. پس از اصلاح سطح نمونه‌ها، نمونه LDH-SA تغییر قابل‌توجهی در موقعیت پیک‌های پراش LDH وجود نداشت، که نشان می‌دهد استئاریک اسید ممکن است روی سطح خارجی پوشش LDH جذب شده باشد[۲۹].

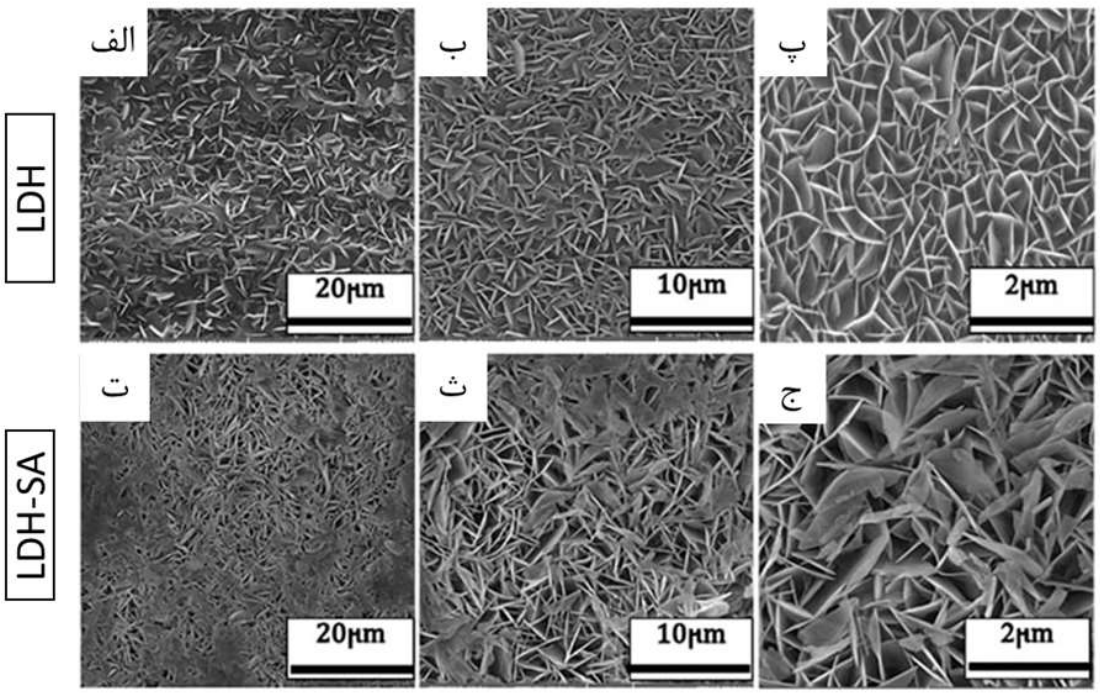
طیف‌سنجی مادون‌قرمز برای مطالعه ریزساختار پوشش‌ها در محدوده cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ مورد استفاده قرارگرفته که در شکل ۲ نمایش داده شده است. از این طیف‌سنجی می‌توان به‌منظور تشخیص گروه‌های هیدروکسیل، وجود آنیون‌ها و پیوندهای تشکیل شده به‌وسیله آن‌ها استفاده کرد[۳۰]. پیک‌ها در حدود cm^{-1} ۴۲۳، ۵۹۰ و ۱۳۷۰ مربوط به ارتعاشات کششی CO_3^{2-}، Al-O و Mg-O در پوشش LDH است[۳۰]. پیک‌های تشکیل شده در حوالی cm^{-1} ۳۶۹۶ ناشی از تشکیل پیوند هیدروژنی موجود در لایه هیدروکسیدهای دوتایی بین Mg-OH بوده، و پیک جذبی ضعیف در حدود cm^{-1} ۲۹۵۹ مربوط به تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب با آنیون‌های کربنات موجود در بین لایه‌ها است [۳۱]. پیک جذبی بین cm^{-1} ۱۶۶۰-۱۶۲۵ مربوط به ارتعاش خمشی مولکول‌های آب است. پیک‌های جذبی در فرکانس پایین‌تر (cm^{-1} ۱۰۰۰-۴۰۰) مربوط به ارتعاشات شبکه است، ارتعاش کاتیون_اکسید (M-O) در محدوده cm^{-1} ۸۵۰-۶۲۰ و ارتعاشات (O-M-O) در حدود cm^{-1} ۴۴۰ است[۳۱]. گاهی اوقات ارتعاشات (M-O) با ارتعاش کششی نامتقارن کربنات هم‌پوشانی دارد. بعد از اصلاح نمونه‌ها با استئاریک اسید، همان‌طور که در شکل مشاهده شد، پیک‌های جذب در ناحیه فرکانس بالا در حدود cm^{-1} ۲۹۲۰ و cm^{-1} ۲۸۵۵ به ترتیب به ارتعاشات کششی C-H نامتقارن و متقارن نسبت داده می‌شوند. این نشان می‌دهد که $CH3(-CH2)16COO^-$ از اسید استئاریک بر روی سطح پوشش LDH جذب می‌شود که با زاویه تماس سازگار است. علاوه بر این،پیک‌های مشهود در cm^{-1} ۱۵۸۴ و cm^{-1} ۱۴۶۶ در ناحیه فرکانس پایین به دلیل ارتعاشات کششی COO نامتقارن و متقارن است که برهم‌کنش بین پوشش LDH و آنیون‌های استئاریک را نشان می‌دهد. این بدان معنی است که بخشی از اسید استئاریک از طریق واکنش شیمیایی بین گروه‌های کربوکسیل و پوشش روی پوشش وجود دارد. بنابراین، اسید استئاریک روی پوشش تحت اثر هم‌افزایی جذب فیزیکی وپیوند شیمیایی قرار می‌گیرد و به پوشش خاصیت آب‌گریزی می‌بخشد. پوشش LDH-SA آب‌گریز دارای پیک جذبی در cm^{-1} ۱۷۰۰ که مربوط به گروه COO^- در $COOH^-$ است و اسید استئاریک نیز این پیک را در موقعیت مشابه (cm^{-1} ۱۷۰۲) داشت که نشان می‌دهد گروه کربوکسیل مربوط به پوشش روی سطح واکنش نمی‌دهد[۳۲]، اما توسط پوشش جذب شده است.



شکل۱: الگوی XRD پوشش‌های LDH و LDH-SA.



شکل ۲: الگوی FT-IR پوشش‌های LDH و LDH-SA.



شکل ۳: تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی متفاوت برای نمونه‌های: (الف-پ) LDH و (ت-ج) LDH-SA.

به‌منظور بررسی ریزساختار، مورفولوژی و اندازه ذرات نمونه‌های سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM استفاده شده است. مورفولوژی پوشش‌ها در شکل ۳ قابل مشاهده است. همان‌طور که در شکل ۳ الف، ب و پ نشان داده شده است، پوشش LDH بر روی سطح آلیاژ منیزیم تشکیل گردیده است. ساختار LDH، لایه‌ای بوده و صفحات LDH تمایل دارند به شکل عمودی بر روی سطح رشد کنند. جالب توجه است که بعد از غوطه‌وری نمونه‌ها در استئاریک اسید، مورفولوژی سطح به‌شدت تغییر کرد. اصلاح سطح پوشش‌ها با مواد کم انرژی سطحی باعث تغییر مورفولوژی سطحی و مقطعی پوشش می‌شود. استئاریک اسید در پوشش باعث می‌شود ساختار سطح متراکم‌تر و حفرات پوشش LDH را بپوشاند. خوشه‌های گلبرگ مانند رو سطح پوشش LDH رشد می‌کنند و باعث می‌شود ساختار سطح فشرده‌تر شود.

شکل ۴ تصاویر قطرات آب را بر روی سطح نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. ترشوندگی سطح آلیاژ منیزیم با اصلاح سطح تغییر کرد. بستر فلزی AZ31 آب‌دوست، زاویه تماس $36^o \pm 4.1^o$ درجه را نشان می‌دهد که بعد از تشکیل پوشش LDH روی سطح زاویه تماس به $60^o \pm 7.9^o$ درجه افزایش یافت که به دلیل پدیده مویینگی و ساختار لایه مانند زبر در سطح نمونه است. جالب توجه است که نمونه‌های اصلاح شده با استئاریک اسید دارای CA بالایی هستند که مقدار آن برای پوشش LDH-SA $114^o \pm 9.8^o$ درجه است که نشان می‌دهد سطح این نمونه آب‌گریز شده است.

در پاسخ به این پدیده، احتمالا به دلیل اثر هم‌افزایی ریزساختار زبر و انرژی آزاد سطحی پایین استئاریک اسید است. پس ساخت یک سطح آب‌گریز، سبب سطحی با انرژی کم میشود که دارای زبری با ساختار نانو می‌باشد.

استئاریک اسید دارای یک زنجیره بلند هیدروکربنی، قطب آب گریز، یک قطب هیدورکسیل و قطب آب‌دوست است. زمانی که سطح نمونه‌ها رو با استئاریک اسید اصلاح می‌کنیم، ناحیه کربوکسیل (COOH) استئاریک اسید با ناحیه آب‌دوست سطح واکنش داده و جایگزین OH می‌شود. این واکنش باعث شده است که قسمت آب‌دوست استئاریک اسید در تماس با سطح نمونه و زنجیره بلند اسید چرب که آب‌گریز است در تماس با آب قرار گیرد و عامل افزایش در زاویه ترشوندگی سطح می‌شود. با توجه به پیوند شیمیایی هیدورکسید آلومینیوم $Al(OH)_2$ و هیدروکسید منیزیم $Mg(OH)_2$، واکنش اصلی بین گروه – OH ناشی از انحلال پوشش LDH در محلول آبی و COOH– استئاریک اسید اتفاق افتاده که منجر به تشکیل COOAl– و COOMg– شده است. بر اساس این واکنش‌ها الکیل بلند زنجیره با سطح منیزیم پیوند شیمیایی ایجاد کرده و باعث اصلاح شیمیایی سطح و در نتیجه کاهش در انرژی سطحی شده است. طبق بررسی‌های صورت گرفته، تحت عملیات پوشش‌دهی با استئاریک اسید، Al^{3+} و Mg^{2+} آزاد شده و با $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ واکنش داده و سبب تشکیل آلومینیوم کربوکسیلات و منیزیم کربوکسیلات بر طبق رابطه ۱ و۲ شده است:

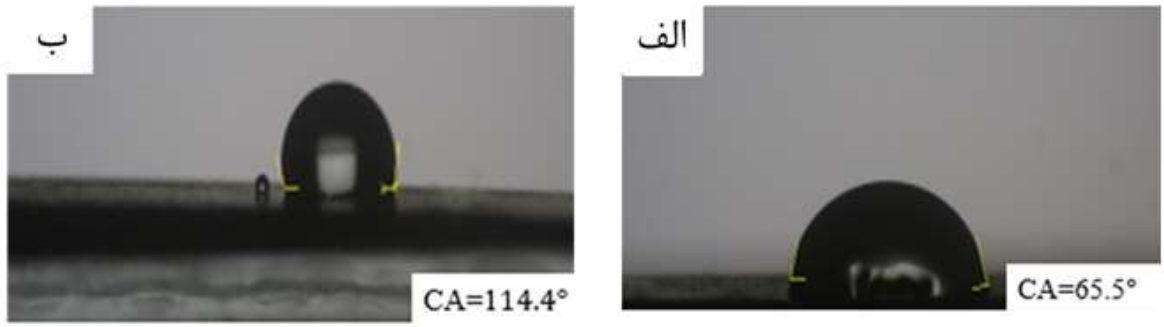
$$Al^{3+} + 3CH_3(CH_2)_{16}COOH \rightarrow Al[CH_3(CH_2)_{16}COO]_3 + 3H^+ \quad (۱)$$

$$Mg^{2+} + 3CH_3(CH_2)_{16}COOH \rightarrow Mg[CH_3(CH_2)_{16}COO]_3 + 3H^+ \quad (۲)$$

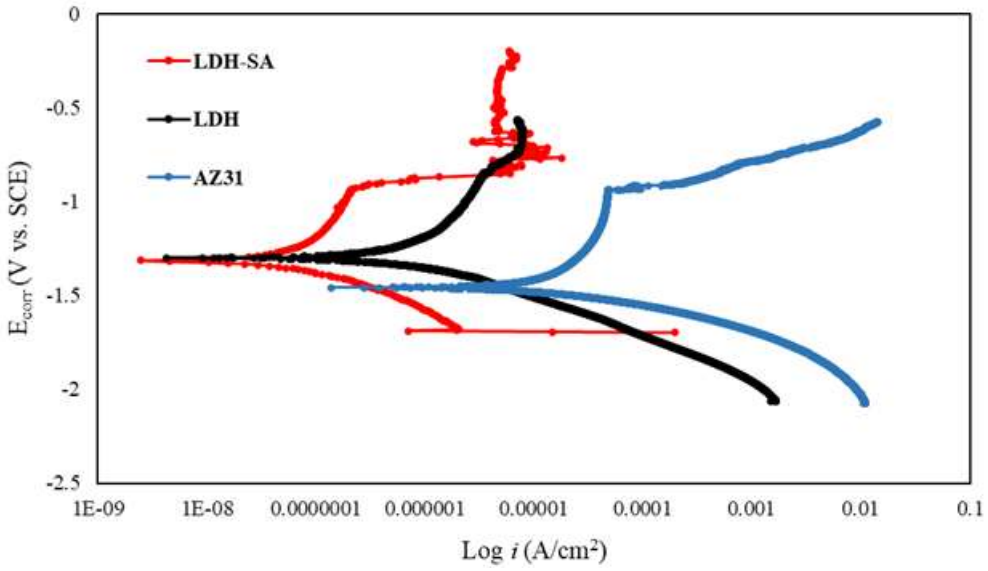
علاوه بر این، زاویه تماس را می توان به صورت نظری با معادله Cassie-Baxter و به کمک رابطه ۳ تجزیه و تحلیل کرد[۳۳]:

$$Cos\theta = f_s\,(cos\theta_0+1) - 1 \quad (۳)$$

که θ نشان دهنده CA آب روی یک سطح ناهموار است، θ_0 نشان دهنده CA آب روی یک سطح صاف است، و f_s بخش‌های بین سطحی کسری جامد/آب روی سطح را نشان می‌دهد. مقدار $\theta_0 = 36^o$ برای سطح صاف غیر قابل تغییر است. بنابراین، با افزایش مقدار کسر هوا (f_s-1) مقدار θ افزایش می‌یابد. با استفاده از مقادیر اندازه‌گیری شده θ توسط شکل ۴، کسر هوا بین لایه و سطح آب را می‌توان از رابطه ۳ استنتاج کرد. نتیجه کسر هوا برای نمونه LDH و LDH-SA به ترتیب برابر ۷۸ و ۳۲/۶ درصد است، به این معنی که برای نمونه LDH-SA تنها ۳۲/۶% محلول با سطح ناهموار تماس دارد. این نتیجه بهتر از بقیه نمونه‌ها است. بخش بزرگی از هوای محبوس شده در ساختار میکرو/نانو، فصل مشترک هوا/مایع را تا حد زیادی افزایش می‌دهد، بنابراین به طور موثری از نفوذ مایع به نمونه جلوگیری می‌کند.



شکل۴: تصاویر زاویه تماس نمونه‌های: (الف) LDH و (ب) LDH-SA.



شکل۵: نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش‌های LDH و LDH-SA.

پس در مورد پوشش LDH-SA رفتار آب‌گریزی را نشان می‌دهد که به زبری بالای سطح ریزساختار پوشش LDH و همچنین انرژی سطح پایین SA نسبت داده شد. چنین نتیجه‌ایی با تصاویر SEM نیز تطابق دارد.

آزمایش الکتروشیمیایی یک روش مفید برای بررسی تأثیر سطح آب‌گریز بر عملکرد حفاظتی در برابر خوردگی آلیاژهای منیزیم است. شکل ۵ منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک زیرلایه AZ31، پوشش‌های LDH و پوشش‌های LDH اصلاح شده توسط SA در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl را نشان می‌دهد. در بازه پتانسیل V ۰/۵- تا ۱+ و استفاده از الکترود مرجع کالومل را با سرعت mV/s ۵ انجام شده و آزمون تافل نیز پس از قرار گرفتن پوشش‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در محلول NaCl ۳/۵ %، انجام شده است. پتانسیل خوردگی (E_{Corr}) و جریان خوردگی (i_{Corr}) از برخورد دو شاخه کاتدی (β_c) و آندی (β_a) به دست می‌آید. به‌طورکلی هر چه E_{Corr} مثبت‌تر باشد و i_{Corr} کم‌تر، مقاومت به خوردگی پوشش در محیط حاوی یون کلر بیش‌تر است. بنابراین در منحنی پلاریزاسیون، نرخ خوردگی متناسب با چگالی جریان غیرفعال است. مقاومت به خوردگی پوشش‌های متفاوت توسط نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بررسی می‌شود. پارامترهای عددی نظیر جریان خوردگی (i_{Corr}) و پتانسیل خوردگی (E_{Corr}) ، شیب منطقه کاتدی (β_c)، شیب منطقه آندی(β_a) از طریق برون‌یابی استخراج شده و مقادیر پارامترها در جدول ۳ نمایش داده شده است. بعلاوه پارامترهای دیگری نظیر مقاومت در برابر پلاریزاسیون (R_p)، بازدهی محافظت از خوردگی PE و CR نیز از طریق روابط ۴ تا ۶ محاسبه می‌شود[۳۴]:

$$R_p = (\beta_c\beta_a) / 2.303(\beta_a+\beta_c)i_{cor} \quad (۴)$$

$$PE = i_{corr}\ (\text{after coating}) - i_{corr}\ (\text{before coating}) / i_{corr}\ (\text{before coating}) \quad (۵)$$

$$CR = 3270 \times i_{corr}M / V_d \quad (۶)$$

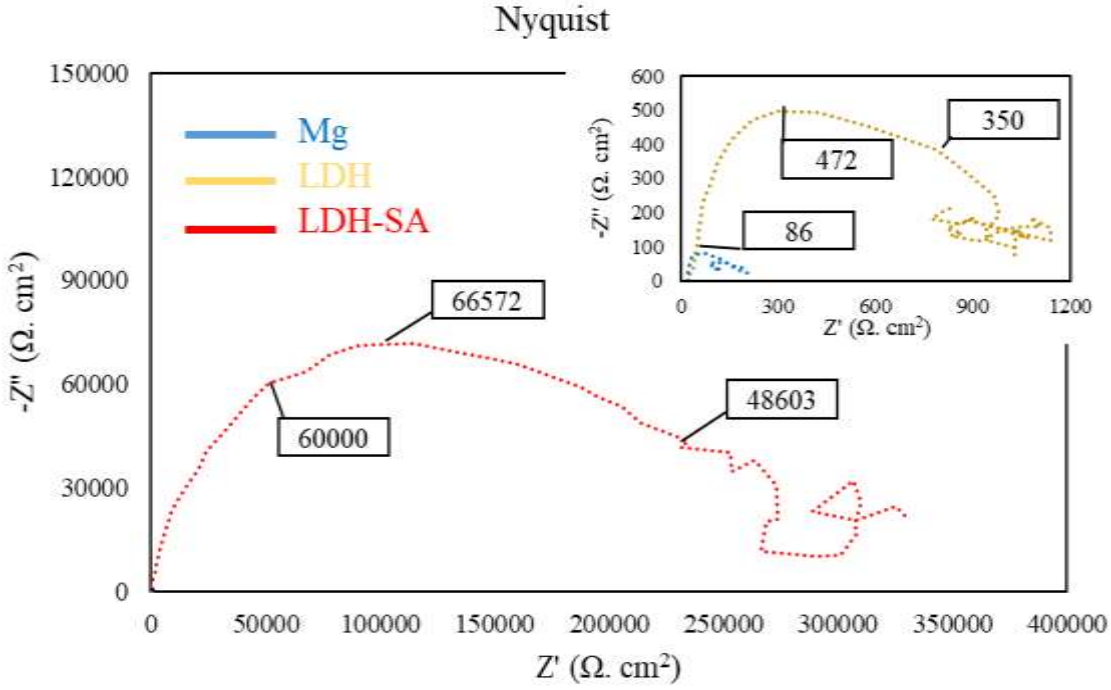
i_{Corr} قبل از پوشش و بعد از پوشش به ترتیب به جریان خوردگی منیزیم زیرلایه، قبل از پوشش دهی و نمونه پوشش‌دار اطلاق می‌شود. در فرمول CR نیز V، d و M به ترتیب به ظرفیت، جریان زیرلایه و جرم اتمی ارتباط دارد.

مکانیزم‌های غالب خوردگی آلیاژ منیزیم در محلول NaCl ۳/۵% خوردگی حفره‌ای بوده و آزادسازی یون‌های CO_3^{2-} و تشکیل لایه‌های محافظ $MgCO_3$ در پوشش LDH باعث افزایش مقاومت به خوردگی شده که از تماس محلول خورنده با زیرلایه جلوگیری می‌کند. هرچند پس از گذشت مدتی مقاومت به خوردگی پوشش LDH کاهش یافته، که به دلیل حفره‌های روی سطح پوشش LDH وجود دارد، عاملی برای نفوذ الکترولیت به پوشش است. جریان خوردگی برای پوشش‌های AZ31 و LDH به ترتیب برابر A/cm^{-2} ۱۰$^{-6}$ ۰/۷۲×۱۰$^{-6}$ ± ۷/۱۴×۱۰$^{-6}$ و برابر A/cm^{-2} ۰/۱۱×۱۰$^{-6}$ ± ۰/۹۲×۱۰$^{-6}$ است. سپس بعد از اصلاح کردن نمونه‌ها با استئاریک اسید

جریان خوردگی برای پوشش LDH-SA برابر $۱۰^{-۲}$ A/cm^{۲} $\pm$ ۰/۰۱×$۱۰^{-۶}$ ۰/۰۴× است. پتانسیل خوردگی برای نمونه‌ها AZ31، LDH و LDH-SA به ترتیب برابر با ۰/۰۲ mV $\pm$ ۱/۴۴-، ۰/۰۱ $\pm$ ۱/۳۲- و ۰/۰۱ $\pm$ ۱/۲۹- است. i_{corr} پس از اصلاح نمونه با استئاریک اسید به طور چشمگیری کاهش پیدا کرده و هم‌چنین پتانسیل خوردگی نیز مثبت‌تر شده است که نشان‌دهنده، بهبود مقاومت به خوردگی پوشش تحت تأثیر اصلاح سطح توسط استئاریک اسید است. در میان پوشش‌های آماده شده، کم‌ترین مقدار i_{corr} مربوط به پوشش LDH-SA است که نشان می‌دهد با اصلاح سطح توسط استئاریک اسید می‌توان زاویه تماس محلول خورنده را با سطح در تماس کاهش داد. این کاهش زاویه تماس سطح (آب‌گریزی) به معنی محدودیت نفوذ محلول خورنده در پوشش، و کاهش سرعت خوردگی می‌باشد. پس به کمک اصلاح سطح با ترکیب ذکر شده، سطح به عنوان یک مانع در برابر نفوذ یون‌های خورنده به زیرلایه عمل می‌کند.

جدول ۳: مقادیر پارامترهای مورد استفاده

نمونه	E_{corr} (mV)	i_{corr} (μA.cm^{-2})	β_c	β_a	R_p (Ω x10^6)	PE (%)	CR (μm/year)
AZ31	-۱/۴۴ × $۱۰^{۳}$	۷/۱۴۳	۱۳۳/۸	۶۱۳/۹	۰/۱۱	–	–
LDH	-۱/۳۲ × $۱۰^{۳}$	۰/۹۲	۱۸۳/۶	۶۳۹/۹	۳۰/۶۵	۱۹۲/۰۵	۸۴۶/۰۹
LDH-SA	-۱/۲۹ × $۱۰^{۳}$	۰/۰۴۱	-۱۷۸/۳	۳۷۹/۴	۴۸/۲۵	۳۱۹/۷۳	۳۸۶/۶۵

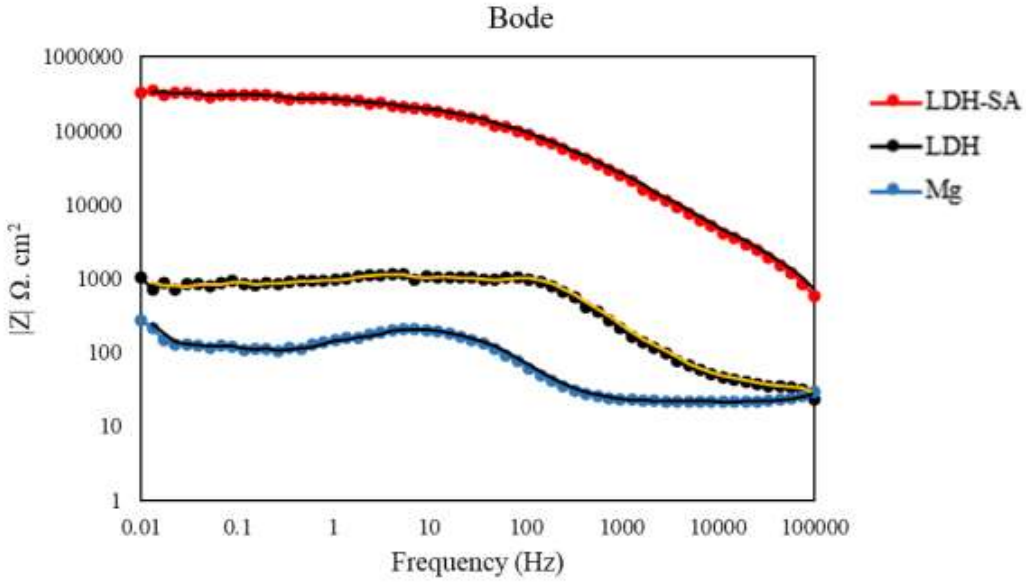


شکل ۶: نمودار نایکوئیست نمونه‌های LDH و LDH-SA.

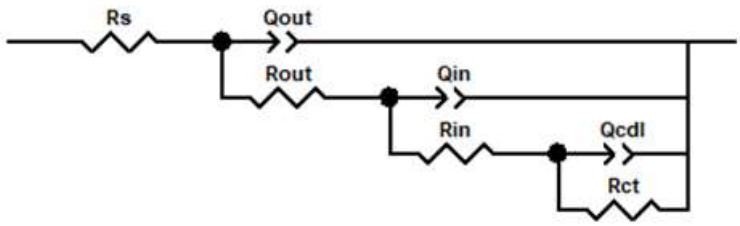
برای بررسی بیشتر رفتار خوردگی آلیاژ منیزیم AZ31، پوشش LDH، و پوشش SA-LDH در زمان ۱ ساعت در محلول آبی ۳/۵ درصد وزنی NaCl از طریق آزمون طیف‌سنجی امپدانس EIS مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده است.

در طیف‌سنجی EIS، انتقال بار در مرز بین فلز و محلول باعث تشکیل نیم‌دایره در فرکانس بالا می‌شود. قطر نیم‌دایره نمودار نایکوئیست برای زیرلایه آلیاژ منیزیم AZ31 در مقایسه با نمونه‌های پوشش داده شده با عملیات هیدروترمال و اصلاح توسط استئاریک اسید بسیار کوچک است (نمودار بزرگ در شکل ۶ ارائه شده است). با افزایش قطر نیم‌دایره، در نمونه‌ی LDH نسبت به نمونه زیرلایه AZ31 نشان‌دهنده توانایی بالای پوشش در تبادل آنیونی و همچنین محافظت از پوشش است. یون‌های خورنده از طریق حفرات نفوذ کرده ولی به سطح آلیاژ منیزیم نمی‌رسد. هرچند پس از گذشت مدت زمانی از غوطه‌وری پوشش‌های LDH در محلول خورنده، حفراتی روی سطح پوشش به وجود آمده که عامل نفوذ یون‌های خورنده به درون پوشش است. نتایج نمودار نایکوئیست تأیید می‌کند که در مقایسه با پوشش LDH، قطر نیم‌دایره پوشش LDH-SA به‌طور چشم‌گیری افزایش پیدا کرده است. خواص منحصر به فرد پوشش LDH-SA نتیجه تأثیر همزمان حضور پوشش LDH به همراه استئاریک اسید است. پوشش Mg-Al LDH با توانایی تبادل آنیونی مانع نفوذ یون‌های خورنده به لایه درونی پوشش شده است. صفحات Mg-Al LDH به طور اتفاقی در جهات عمود بر زیرلایه و به صورت مختلف رشد کرده است. صفحات هیدروکسید دوگانه لایه‌ای، ساختار را پیچیده کرده و مسیر دسترسی یون‌های خورنده همچون Cl^- راه سخت‌تر و طولانی‌تر نموده است. هم‌چنین اصلاح سطح توسط SA و آب‌گریزی این پوشش با ایجاد یک لایه هوا کار می‌کند که آب، رطوبت و اکسیژن اتمسفر را از رسیدن به فلز زیرلایه دور نگه می‌دارد.

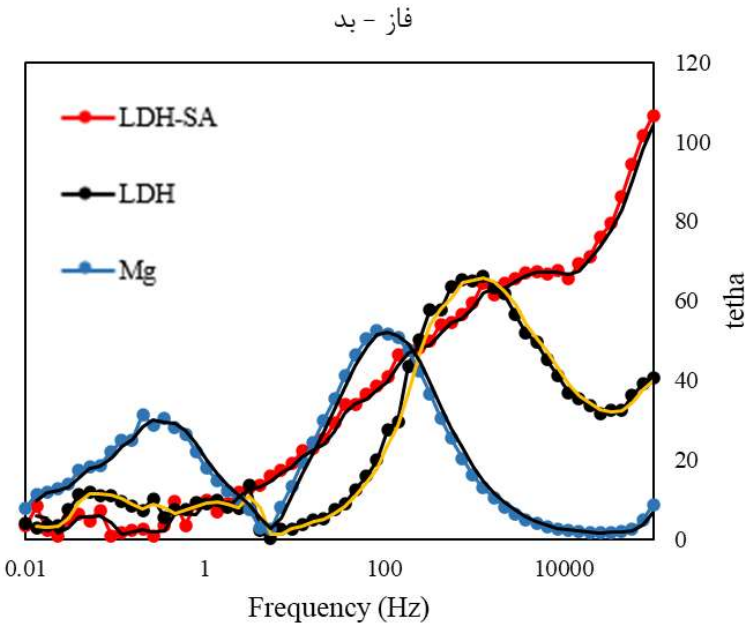
نمودار بد (Bode)، مدار معادل و نمودار زاویه فاز نیز به ترتیب در شکل ۷، ۸ و ۹ رسم شده است. مقدار امپدانس در فرکانس پایین $|Z|_{0/01HZ}$ امپدانس و مقاومت به خوردگی کل پوشش را مشخص می‌کند. میزان $|Z|_{0/01HZ}$ در فرکانس پایین برای نمونه‌ها AZ31، LDH و LDH-SA به ترتیب تقریبا برابر $\Omega.m^2$ ۷۵ ± ۲۷۰، ۱۰۱ ± ۱۰۳۶ و ۸۷۴ ± ۳۲۳۷۴۳ است. که میزان امپدانس $|Z|_{0/01HZ}$ در فرکانس پایین برای پوشش LDH-SA بیشتر از پوشش LDH و پوشش LDH بیشتر AZ31 است؛ که ثابت می‌کند حضور ترک و حفره روی سطح پوشش LDH محلی برای شروع خوردگی بوده و مقاومت به خوردگی نسبت به نمونه حاوی استئاریک اسید کاهش یافته است. مقدار امپدانس در فرکانس پایین برای نمونه اصلاح شده LDH-SA به طور قابل‌توجهی افزایش یافت که نشان می‌دهد، سطح آب‌گریز به طور قابل توجهی مقاومت خوردگی آلیاژ منیزیم را بهبود می‌بخشد و از نفوذ یون‌های خورنده به زیرلایه و از تماس مستقیم با سطح به طور موثری جلوگیری و مانند یک عایق عمل می‌کند، که با نتایج پلاریزاسیون مطابقت خوبی دارد و در نتیجه مقاومت به خوردگی زیرلایه افزایش پیدا می‌کند. زاویه فاز در فرکانس بالا (شکل۹)، برای پوشش LDH-SA از دیگر پوشش‌ها بیش‌تر بوده است. این پوشش در محدوده وسیعی رفتار خازنی از خود نشان می‌دهد که نشان‌دهنده محافظت بهتر پوشش از زیرلایه و کاهش خوردگی پوشش است. حضور ترک بر روی پوشش LDH محلی برای شروع خوردگی بوده و مقاومت در برابر خوردگی کاهش یافته است، به‌طوری‌که میزان $|Z|_{0/01HZ}$ برای پوشش به $\Omega.m^2$ ۱۰۳ کاهش می‌یابد. این نتایج در هماهنگی کامل با نتایج آزمون پلاریزاسیون و تست SEM است.



شکل۷: نمودار بد نمونه‌های LDH و LDH-SA.



شکل۸: مدل‌های مدار معادل سیستم مورد مطالعه.



شکل۹: نمودار فاز-بد نمونه های LDH و LDH-SA.

در مـدار معـادل بـرازش شـده بـا نـرم افـزار Zview در مرحلـه اول غوطـه‌وری، پوشـش LDH ۳ ثابـت زمانـی از خـود نشـان می‌دهنـد (شـکل ۸)؛ کـه بـه ترتیـب بـه لایـه متراکـم بیرونـی، لایـه متراکـم درونـی و فصـل مشـترک بیـن زیرلایـه و پوشـش بـر میگـردد. بـا توجـه بـه توضیحـات فـوق، ۳ لایـه تشـکیل شـده عبارتنـد از:

۱- لایه متراکم بیرونی (Q_{out}, R_{out})

۲- لایه متراکم داخلی (R_{in}, Q_{in})

۳- فصل مشترک بین فلز/پوشش (Q_{dl}, R_{ct})

در مـدار معـادل، R_s بـه مقاومـت الکترولیـت، Q_{out} و R_{out} بـه ترتیب به ثابـت فـازی و مقاومـت لایـه بیرونـی آب‌گریـز، Q_{in} و R_{in} بـه ترتیـب به ثابـت فـازی و مقاومـت لایـه درونـی LDH مرتبـط می‌شـود. محلـول خورنـده از طریـق حفره‌هـا و تـرک موجـود روی پوشـش بـه فصـل مشـترک رسـیده اسـت. Q_{dl} و R_{ct} بـه واکنش‌هـای فصـل مشـترک بیـن پوشـش و فلـز بـاز می‌گـردد کـه بـه ترتیـب نشـان‌دهنده ثابـت فـازی لایـه دوگانـه و مقاومـت در برابـر انتقـال بـار اسـت. نـرخ خوردگی نیـز بـا R_{ct} رابطـه معکوسـی دارد. ثوابـت فـازی Q_{out}، Q_{in} و Q_{dl} بـه ظرفیـت لایـه بیرونـی، لایـه درونـی و لایـه دوگانـه الکتریکـی ارتبـاط دارد. CPE نیـز توسـط رابطـه‌ی ۷ بـه دسـت می‌آیـد:

$$CPE = 1 / C\,(jw)^{\alpha} \qquad (۷)$$

بـه کمـک پارامتـر α، میـزان ظرفیـت غیـر ایـده‌آل آن محاسـبه می‌شـود. پارامتـر α فاکتـور پراکندگـی فرکانـس بـوده و مقادیـر عـددی آن بیـن ۰ تـا ۱ متغییـر اسـت. فقـط زمانـی کـه α=۱ باشـد، Q رفتـار خازنـی ایـده‌آل دارد. انحـراف از حالـت ایـده‌آل بـه فاکتورهـای زیـادی از جملـه زبـری سـطح، سـطح ویـژه و محصـولات خوردگـی تـرد کـه بـه واسـطه‌ی واکنـش الکتروشـیمیایی تشـکیل می‌شـوند، ارتبـاط دارد. بـه علـت وجـود ناهمگنی‌هـای روی سـطح از CPE به‌جـای خـازن اسـتفاده شـده اسـت. امپدانـس CPE از طریـق رابطـه ۸ بـه دسـت می‌آیـد:

$$i_{CPE} = [Y(jw)_n]^{-1} Z_{CPE} \qquad (۸)$$

Y یک فاکتور نسبی بوده، j واحد موهومی، W فرکانس زاویه‌ای و n پارامتر متغییر می‌باشد. مقدار n بین ($1 \leq n \leq 0$) متغییر بوده که به ناهمگنی و سختی سطح پوشش باز می‌گردد. به طور کلی، نفوذ الکرولیت به پوشش باعث افزایش Q می‌شود. هر چه R بیش‌تر و Q کم‌تر باشد محیط خورنده کم‌تری به پوشش نفوذ می‌کند که نشان‌دهنده کاهش نرخ خوردگی و حفرات روی پوشش است. علت استفاده از ثوابت فازی در مدار معادل شکل ۸، زبری و حفره‌های موجود روی سطح پوشش و ناخالصی‌های موضعی LDH می‌باشد. همان گونه که پیش‌تر اشاره شد، یون‌های مهاجم از طریق حفرات، به سطح مشترک فلز/ زیرلایه رسیده و باعث خوردگی زیرلایه می‌شود.

مقادیر Q_{dl} کم‌تر از Q_{out} است چرا که امکان نفوذ یون‌های مهاجم به لایه‌های بیرونی بیش‌تر است. مقدار Q_{dl} کمتر، نشان دهنده وجود یک پوشش پسیو متراکم است. R_{ct} نیز ارتباط معکوسی با نرخ خوردگی دارد و R_{ct} بیش‌تر به این معناست که پوشش از خوردگی جلوگیری می‌کند. این موضوع نشان می‌دهد که استئاریک اسید می‌تواند در محیط‌های خورنده با سرعت بخشیدن به عملکرد ممانعت‌کننده‌های خوردگی یک لایه پسیو (هوا) را به‌وجود آورد. پس از قرار گرفتن پوشش LDH در محیط خورنده محصولات خوردگی روی سطح LDH ایجاد شده و ممانعت کنندهی CO_3^{2-} بین لایه‌ها از انحلال کامل پوشش LDH جلوگیری می‌کند.

تحت تأثیر اثر بخشی استئاریک اسید CO_3^{2-} به سرعت یک لایه پسیو با توانایی روی سطح ایجاد می‌شود که مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهد. در همین حال، مقادیر Q_{dl} کاهش می‌یابد چرا که پوشش پسیو مثل یک عایق خوب برای عبور الکترون می‌باشد. استئاریک اسید همانند یک عایق عمل کرده و سطح سطح به عنوان یک مانع در برابر نفوذ یون‌های خورنده به زیرلایه عمل می‌کند.

به‌طور کلی، نتایج حاصل از برازش منحنی هنگامی قابل قبول است، که میزان پارامتر خطای برازش $x^2 < 5\times10^{-3}$ باشد. مجموع مقاومت در برابر خوردگی از رابطه‌ی ۹ به‌دست می‌آید:

$$R_{ct} = (R_{out} + R_{in} + R_{cdl}) \quad (9)$$

R_{ct} برای پوشش‌های LDH-SA، LDH به ترتیب ۸۵ $\Omega.cm^2$ ± ۳۳۶۱ و ۹۱ ± ۱۵۱۴ $\Omega.cm^2$ می‌باشد. میزان مقاومت کل برای پوشش کامپوزیتی LDH-SA بالاترین مقدار بوده که نشان دهنده محافظت عالی پوشش از زیرلایه منیزیمی می‌باشد، که در جدول ۴ لیست پارامترهای تطبیق داده شده EIS آمده است. یکی از مهم‌ترین مباحث در زمینه پوشش دهی تحلیل مکانیزم حفاظتی پوشش در برابر خوردگی می‌باشد. اصلاح سطح پوشش‌ها با مواد کم انرژی سطحی باعث تغییر مورفولوژی سطحی پوشش می‌شود. نتایج نشان داد که، پوشش LDH وقتی با استئاریک اسید اصلاح می‌شود ساختار سطحی به شدت تغییر می‌کند. استئاریک اسید در پوشش باعث می‌شود ساختار سطح متراکم تر و حفرات پوشش LDH را بپوشاند. خوشه‌های گلبرگ مانند رو سطح پوشش LDH رشد می‌کنند و باعث می‌شود ساختار سطح فشرده‌تر شود. در نمونه LDH-SA ساختار متراکم و حفرات پوشانده شده است که به دلیل ترکیب کامپوزیتی LDH وSA است که سطح آب‌گریز باعث می‌شود گونه‌های خورنده به راحتی به زیرلایه نفوذ نکنند و LDH مسیر نفوذ یون‌های خورنده به زیرلایه را دشوار می‌کند. به این ترتیب وقتی قطره‌ی آب روی چنین سطحی قرار گیرد، سبب دفع آب از روی سطح می‌گردد. در واقع این ساختار زبر متخلخل به دست آمده، برای به دام انداختن حجمی از هوا درون حفره‌ها بسیار مناسب است. هوای به دام افتاده مانع از تماس قطرات آب روی سطح نانو ذرات پوشش LDH-SA شده است.

جدول ۴: لیست پارامترهای تطبیق داده‌شده

نمونه	R_s ($\Omega.cm^2$)	Q_{out} n_{cdl}	Q_{out} Y_{cdl} S.sn.cm^{-2}	R_{out} ($\Omega.cm^2$)	Q_{in} n_{in}	Q_{in} Y_{in} S.sn.cm^{-2}	R_{in} ($\Omega.cm^2$)	Q_{cdl} Y_{out} S.sn.cm^{-2}	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)
Mg	۱۸/۰۲	–	–	–	–	–	–	–	–
LDH	۳۲	۰/۶۸	۲/۵۴ × ۱۰$^{-۵}$	۲۹۵۴	۰/۵۴	۳/۸۹ × ۱۰$^{-۴}$	۱۹/۶۹	۱/۶۵۸ × ۱۰$^{-۵}$	۱۵۱۴/۵۷
LDH-SA	۵۸۷/۱	۰/۷۹	۶/۸۷ × ۱۰$^{-۶}$	۳۳۳۰	۰/۵۸	۱/۵۹ × ۱۰$^{-۵}$	۳۲/۱۶	۴/۷۵۳ × ۱۰$^{-۷}$	۳۳۶۱/۱۶

جدول۵: مقایسه نتایج با مقالات دیگر

زیرلایه	افزودنی	روش	LDH	توضیحات	مرجع
AZ31	استئاریک اسید	هیدروترمال-غوطه وری	Mg-Al LDH	$I_{corr} = 0.04\ \mu A.cm^{-2}$ $\|Z\| = 3.2\times10^{5}\ \Omega.cm^{2}$	همین مقاله
Mg	-	غوطه وری	Mg-LDH	$I_{corr} = 0.4\ \mu A.cm^{-2}$	۳۵
AA5005	استئاریک اسید	غوطه وری	Mg-Al LDH	$\|Z\| = 2\times10^{4}\ \Omega.cm^{2}$	۲۷
AZ31	لوریک اسید	هیدروترمال-غوطه وری	Mg-Zn-Al LDH	$I_{corr} = 0.16\ \mu A.cm^{-2}$	۳۶
Mg	میریستیک اسید	غوطه وری	Mg-Mn LDH	$\|Z\| = 0.86\times10^{4}\ \Omega.cm^{2}$	۳۷

پوشش LDH-SA به طورکلی، پس از قرار گرفتن در محیط خورنده به مدت طولانی از خوردگی محافظت می‌کند. دلایل این امر در زیر اشاره شده است:
(۱) محافظت فعال لایه‌های LDH به واسطه خواص تبادل آنیونی بین یون‌های بازدارنده از خوردگی و کلر در محیط خورنده.
(۲) استئاریک اسید موجب بسته‌شدن حفره‌های ریز پوشش LDH می‌شود و موجب متراکم تر شدن پوشش و در نتیجه بهبود مقاومت به خوردگی می‌شود.
(۳) با اصلاح سطح پوشش LDH به کمک استئاریک اسید، سطح مانند یک عایق عمل می‌کند و عامل افزایش در زاویه ترشوندگی سطح است که، از نفوذ یون‌های خورنده به زیرلایه و تماس مستقیم با سطح پوشش به طور موثری جلوگیری می‌کند.
به منظور مقایسه نتایج بدست آمده در این پژوهش با تحقیقات دیگر در جدول ۵ مشخصات برخی از این تحقیقات آورده شده است. همانطور که مشاهده میشود استفاده از استئاریک اسید در مقایسه با لوریک اسید و میریستیک اسید سبب دستیابی به مقدار امپدانس بیشتری شده است. همچنین در این نمونه مقدار جریان خوردگی در مقایسه با لوریک اسید بسیار کمتر است.

نتیجه‌گیری

یک سطح آب‌گریز پوشش Mg-Al LDH با خاصیت ضد خوردگی با موفقیت بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 از طریق روش هیدروترمال آسان به دنبال اصلاح شیمیایی با استئاریک اسید ساخته شد. سطوح فیلم سلسله مراتبی میکرو/نانو در مقیاس Mg-Al LDH می‌توانند مقدار زیادی هوا را به دام بیندازند، که می‌تواند سطح مشترک هوا-مایع را تا حد زیادی افزایش دهد و قطره آب نمی‌تواند به ساختار ناهموار نفوذ کند. زاویه تماس ایستا برای سطوح آماده شده حدود ۱۱۴.۴درجه بود و سطح آب‌گریز پایداری طولانی مدت خوبی در محیط خورنده دارد. سطح پوشش آب‌گریز LDH-SA می‌تواند به طور موثر از آلیاژ منیزیم در برابر خوردگی با توجه به منحنی‌های پلاریزاسیون و EIS محافظت کند. چگالی جریان خوردگی کم و مقاومت انتقال بار بالا نشان می‌دهد که لایه‌های LDH در محل رشد می‌کنند و اصلاح سطح پوشش به کمک استئاریک اسید، سطح مانند یک عایق عمل می‌کند و از نفوذ یون‌های خورنده به زیرلایه به طور موثری جلوگیری می‌کند. پس یک سطح آب‌گریز می‌تواند یک حفاظت طولانی مدت در برابر خوردگی برای آلیاژهای منیزیم ایجاد کند.
مهم‌ترین نتایج بدست آمده عبارتند از:

۱. پوشش LDH به شکل کاملا موفقیت‌آمیز بر روی زیرلایه AZ31 تشکیل شد.
۲. پوشش LDH به وسیله استئاریک اسید به روش غوطه‌وری و بدست آوردن پوشش آب‌گریز به صورت موفقیت آمیز اصلاح گردید.
۳. نتایج CA نمونه‌ها نشان داد که بالاترین CA مربوط به نمونه LDH-SA می‌باشد.
۴. جریان خوردگی پوشش LDH -SA کاهش یافته و کمترین جریان خوردگی را دارد.
۵. نتایج تست امپدانس نیز نشان میدهد که پوشش LDH-SA، بیشترین مدول امپدانس |Z| در برابر خوردگی را دارد.
۶. در مقایسه با پوشش LDH، پوشش کامپوزیتی LDH-SA عملکرد بهتری در مدت زمان طولانی غوطه‌وری نشان داده است.

References

1. Guixiang W, Nana C, Xiaohong Z, Lili Z. Corrosion properties of the polypyrrole-molybdate film electro-polymerized on the AZ31 Mg alloy. Rare Metal Materials and Engineering. 2017 Jun 1;46(6):1480-5.
2. Sørensen PA, Kiil S, Dam-Johansen K, Weinell CE. Anticorrosive coatings: a review. Journal of coatings technology and research. 2009 Jun; 6:135-76.
3. Ramalingam VV, Ramasamy P, Kovukkal MD, Myilsamy G. Research and development in magnesium alloys for industrial and biomedical applications: a review. Metals and Materials International. 2020 Apr;26:409-30.
4. Choi HY, Kim WJ. The improvement of corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy through development of dense and tight network structure of Al-rich α phase by addition of a trace amount of Ti. Journal of Alloys and Compounds. 2017 Mar 5;696:736-45.
5. Li X, Liu X, Wu S, Yeung KW, Zheng Y, Chu PK. Design of magnesium alloys with controllable degradation for biomedical implants: From bulk to surface. Acta biomaterialia. 2016 Nov 1; 45:2-30.
6. Tan JK, Balan P, Birbilis N. Advances in LDH coatings on Mg alloys for biomedical applications: A corrosion perspective. Applied Clay Science. 2021 Mar 1; 202:105948.
7. Cui LY, Wei GB, Zeng RC, Li SQ, Zou YH, Han EH. Corrosion resistance of a novel SnO2-doped dicalcium phosphate coating on AZ31 magnesium alloy. Bioactive Materials. 2018 Sep 1;3(3):245-9.
8. Zeng RC, Li XT, Liu ZG, Zhang F, Li SQ, Cui HZ. Corrosion resistance of Zn–Al layered double hydroxide/poly (lactic acid) composite coating on magnesium alloy AZ31. Frontiers of Materials Science. 2015 Dec; 9:355-65.
9. Tedim J, Kuznetsova A, Salak AN, Montemor MF, Snihirova D, Pilz M. ML heludkevich, MGS Ferreira. Corros. Sci. 2012;55(1).
10. Cao Y, Zheng D, Zhang F, Pan J, Lin C. Layered double hydroxide (LDH) for multi-functionalized corrosion protection of metals: A review. Journal of Materials Science & Technology. 2022 Mar 10; 102:232-63.
11. Qiu X, Wang W. Removal of borate by layered double hydroxides prepared through microwave-hydrothermal method. Journal of water process engineering. 2017 Jun 1; 17:271-6.
12. Komarneni S, Roy R, Li QH. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. Materials Research Bulletin. 1992 Dec 1;27(12):1393-405..
13. Wang L, Zhang K, Sun W, Wu T, He H, Liu G. Hydrothermal synthesis of corrosion resistant hydrotalcite conversion coating on AZ91D alloy. Materials Letters. 2013 Sep 1; 106:111-4.
14. Asl VZ, Zhao J, Anjum MJ, Wei S, Wang W, Zhao Z. The effect of cerium cation on the microstructure and anti-corrosion performance of LDH conversion coatings on AZ31 magnesium alloy. Journal of Alloys and Compounds. 2020 Apr 25;821:153248.
15. Zhang F, Liu ZG, Zeng RC, Li SQ, Cui HZ, Song L, Han EH. Corrosion resistance of Mg–Al-LDH coating on magnesium alloy AZ31. Surface and Coatings Technology. 2014 Nov 15; 258:1152-8.
16. Zhou M, Yan L, Ling H, Diao Y, Pang X, Wang Y, Gao K. Design and fabrication of enhanced corrosion resistance Zn-Al layered double hydroxides films-based anion-exchange mechanism on magnesium alloys. Applied Surface Science. 2017 May 15; 404:246-53.
17. Kaseem M, Ramachandraiah K, Hossain S, Dikici B. A review on LDH-smart functionalization of anodic films of Mg alloys. Nanomaterials. 2021 Feb 19;11(2):536.
18. Shen G, Zhang L, Wu W, Wu H, Gu Z, Liu S, Tan G, Jie X. Design and fabrication of enhanced corrosion-resistant LDH-Zn-G/Ni dual-layer structural coatings on magnesium alloys. Journal of Alloys and Compounds. 2022 Oct 5;917:165475.
19. Chen C, He Y, Xiao G, Zhong F, Li H, Wu Y, Chen J. Synergistic effect of graphene oxide at phosphate-intercalated hydrotalcite for improved anti-corrosion and self-healable protection of waterborne epoxy coating in salt environments. Journal of Materials Chemistry C. 2019;7(8):2318-26.
20. Chen J, Fang L, Wu F, Xie J, Hu J, Jiang B, Luo H. Corrosion resistance of a self-healing rose-like MgAl-LDH coating intercalated with aspartic acid on AZ31 Mg alloy. Progress in Organic Coatings. 2019 Nov 1;136:105234.
21. Tabish M, Yasin G, Anjum MJ, Malik MU, Zhao J, Yang Q, Manzoor S, Murtaza H, Khan WQ. Reviewing the current status of layered double hydroxide-based smart nanocontainers for corrosion inhibiting applications. Journal of Materials Research and Technology. 2021 Jan 1; 10:390-421.
22. F. Zhang, C.L. Zhang, L. Song, R.C. Zeng, Z.G. Liu, H.Z. Cui, Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Edition) 25 (2015) 3498–3504.
23. Cao H. Low adhesive and superhydrophobic LDH coating for anti-corrosion and self-cleaning. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2022 Nov 5;652:129893.
24. Wu W, Sun X, Zhu CL, Zhang F, Zeng RC, Zou YH, Li SQ. Biocorrosion resistance and biocompatibility of Mg–Al layered double hydroxide/poly-L-glutamic acid hybrid coating on magnesium alloy AZ31. Progress in Organic Coatings. 2020 Oct 1;147:105746.
25. Guo L, Wu W, Zhou Y, Zhang F, Zeng R, Zeng J. Layered double hydroxide coatings on magnesium alloys: A review. Journal of materials science & technology. 2018 Sep 1;34(9):1455-66.
26. Zhou M, Pang X, Wei L, Gao K. Insitu grown superhydrophobic Zn–Al layered double hydroxides films on magnesium alloy to improve corrosion properties. Applied Surface Science. 2015 May 15; 337:172-7.
27. Zhang F, Song L, Zeng RC, Cui LY. Corrosion Resistance of Superhydrophobic Mg–Al Layered Double Hydroxide Coatings on Aluminum Alloys. Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.), 2015, 28(11), 1373–1381.
28. Wang J, Li D, Yu X, Jing X, Zhang M, Jiang Z. Hydrotalcite conversion coating on Mg alloy and its corrosion resistance. Journal of Alloys and compounds. 2010 Apr 2;494(1-2):271-4.
29. Shamsayei, M., Yamini, Y., Asiabi, H., 2018. Evaluation of reusable organic-inorganic nafion/layered double hydroxide nanohybrids for highly efficient uptake of mercury ions from aqueous solution. Appl. Clay Sci. 162, 534–542.
30. Wang Y, Zhou X, Yin M, Pu J, Yuan N, Ding J. Superhydrophobic and self-healing Mg-Al layered double hydroxide/silane composite coatings on the Mg alloy surface with a long-term anti-corrosion lifetime. Langmuir. 2021 Jul 2;37(27):8129-38.
31. X. Guo, S. Xu, L. Zhao, W. Lu, F. Zhang, D.G. Evans, X. Duan, Langmuir 25, 9894 (2009)
32. Zang J, Yu S, Zhu G, Zhou X (2019) Fabrication of superhydrophobic surface on aluminum alloy 6061 by a facile and effective anodic oxidation method. Surf Coat Tech 380:125078.
33. P. Feng, Z. Dongdong, Z. Yu, "Recent progress in superhydrophobic coating on Mg alloys": A general review, Journal of Magnesium and Alloys. 2020.
34. Fontana MG, Greene ND. Corrosion engineering. McGraw-hill; 2018 Oct 26.
35. Kuang J, Ba Z, Li Z, Wang Z, Qiu J. The study on corrosion resistance of superhydrophobic coatings on magnesium. Applied Surface Science. 2020 Jan 31;501:144137.
36. Zhu YX, Song GL, Wu PP, Huang JF, Zheng DJ. A protective superhydrophobic Mg–Zn–Al LDH film on surface-alloyed magnesium. Journal of Alloys and Compounds. 2021 Feb 25;855:157550.
37. Kuang J, Ba Z, Li Z, Jia Y, Wang Z. Fabrication of a superhydrophobic Mg-Mn layered double hydroxides coating on pure magnesium and its corrosion resistance. Surface and Coatings Technology. 2019 Mar 15;361:75-82.