

پوشش‌های هوشمند حسگر خوردگی با قابلیت تغییر رنگ یا نورتابی

ناهید پیرهادی تواندشتی^{۱*}، محدثه صفری^۲

۱-استادیار، دانشکده فنی و مهندسی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۵۱۵/۷۷۵.

۲-دانشجوی کارشناسی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۵۱۵/۷۷۵.

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۶/۲۷ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۸/۰۹/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۹/۱۷ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۸/۱۲/۷

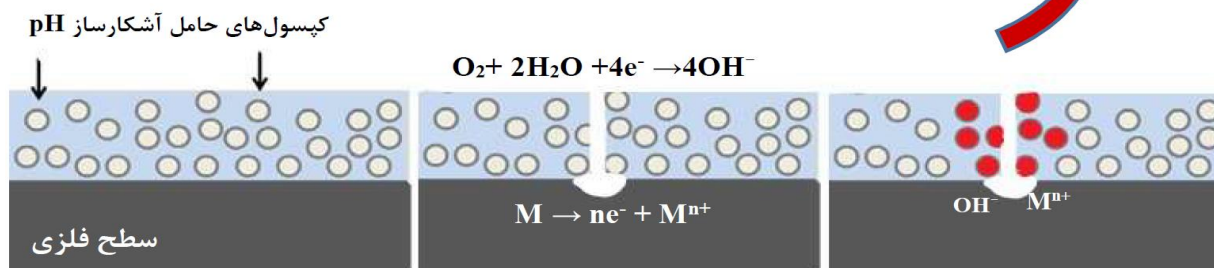
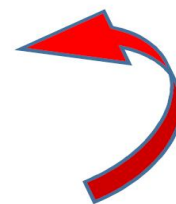
چکیده

پوشش‌های پلیمری برای حفاظت از سطوح فلزی کاربردهای فراوانی در صنعت یافته‌اند. تشخیص وقوع فرآیند خوردگی در زیر پوشش‌ها، امری بسیار چالش برانگیز و مهم است. لذا پوشش‌های حسگر خوردگی می‌توانند تشخیص فرآیند خوردگی را حتی قبل از اینکه با چشم غیرمسلح قابل مشاهده باشد، امکان‌پذیر نمایند. بنابراین استفاده از پوشش‌های حسگر خوردگی می‌تواند به صرفه‌جویی در زمان و هزینه‌ی نگهداری و حفاظت از سازه‌های فلزی کمک شایانی کند. در این پوشش‌ها از مواد شیمیایی خاصی به عنوان نشانگر در فرمول‌بندی پوشش استفاده می‌شود. تغییر pH موضعی در اثر واکنش‌های کاتدی و آندی خوردگی می‌تواند به عنوان محرکی برای دسته‌ای از ترکیبات نشانگر محسوب شده و منجر به تغییر رنگ یا نورتابی (فلورسنت) در آن‌ها گردد. همچنین برخی دیگر از انواع نشانگرها با کاتیون‌های فلزی حاصل از واکنش‌های آندی تشکیل کمپلکس رنگی می‌دهند. بدین ترتیب وقوع فرآیند خوردگی در سطح زیرین پوشش، قابل ردیابی و مشاهده خواهد بود. در مقاله حاضر به مروری بر پژوهش‌های انجام شده در سال‌های اخیر در زمینه پوشش‌های حسگر خوردگی با قابلیت تغییر رنگ یا نورتابی، پرداخته شده و سازوکارهای مختلف موثر در حسگری خوردگی مورد طبقه‌بندی و بحث قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی

پوشش هوشمند، نشانگر خوردگی، پوشش حسگری خوردگی، واکنش‌های الکتروشیمیایی، کپسوله کردن.

چکیده تصویری



شروع فرآیند خوردگی

تغییر رنگ پوشش در پاسخ
به فرآیند خوردگی



Smart Corrosion Sensing Coatings Based on Color Change or Fluorescence

Nahid Pirhady Tavandashti*, Mohaddeseh Safari

Department of Materials Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 14515/775, Tehran, Iran.

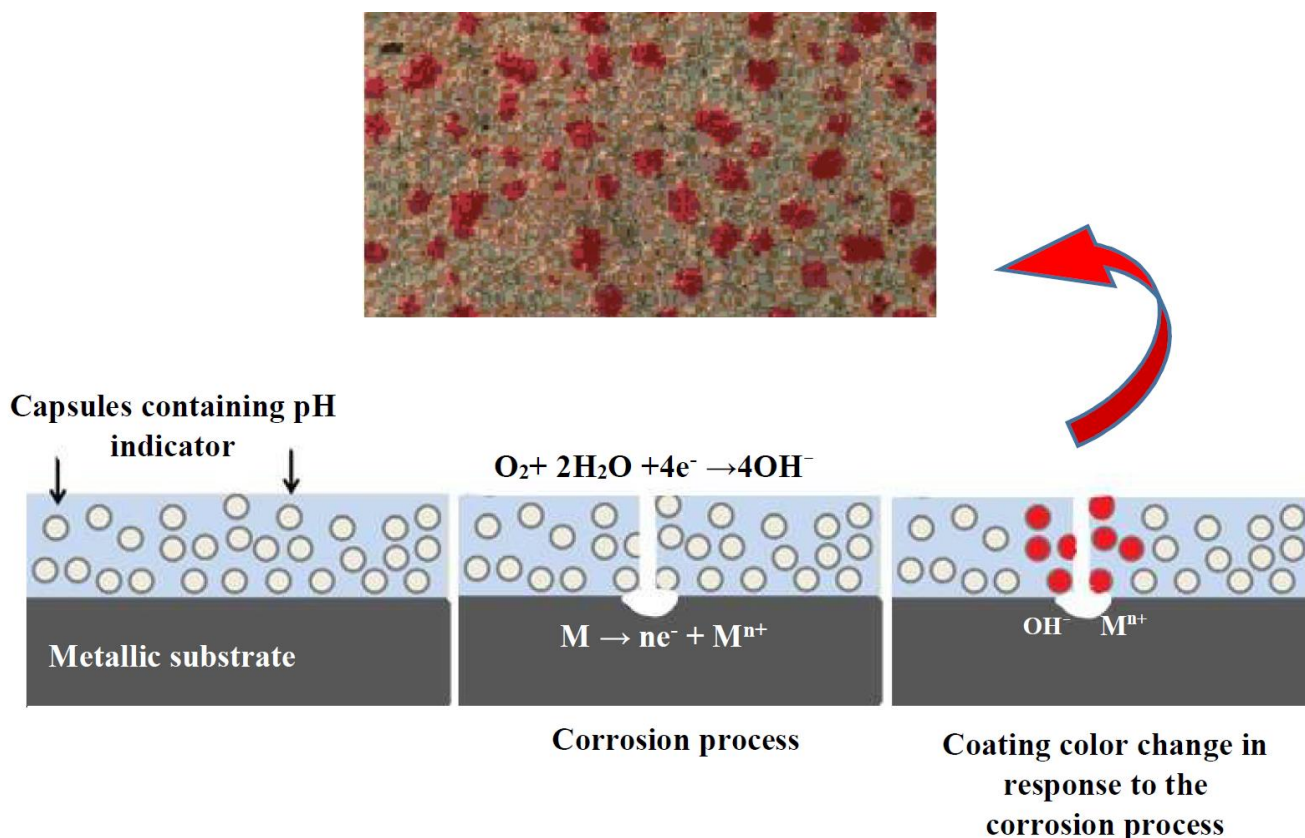
Abstract

Polymer coatings have found various applications for corrosion protection of metallic substrates. Detection of corrosion beneath the coatings is of great importance, and corrosion sensing coatings can provide early detection of occurrence of corrosion before it would otherwise be visible. So, application of corrosion sensing coatings is expected to reduce costs by detecting corrosion in the early stages, reducing the cost of repairing and structural metal replacement. Generally, corrosion indicators are incorporated into the coatings directly, or via encapsulation. Localized corrosion is often associated with pH and electrochemical changes. Coating systems containing color-change or fluorescing corrosion indicators are found to be sensitive to underlying corrosion processes by reacting to the increase of pH associated with the cathodic reaction. Moreover, in some cases corrosion indicating compounds can make a complex with metallic cations from anodic reaction, resulting in color change and detection of corrosion. This review emphasizes the recent advances in corrosion sensing coatings based on color change or fluorescence, and different mechanisms associated with corrosion sensing are categorized and discussed precisely.

Keywords

Smart coating, Corrosion indicator, Corrosion sensing, Electrochemical reactions, Encapsulation.

Graphical abstract



۱- مقدمه

در سال‌های اخیر تغییر قوانین زیست‌محیطی، استفاده از بسیاری از پوشش‌های مقاوم به خوردگی مرسوم را محدود کرده است. بنابراین فناوری‌های تشخیص و کنترل خوردگی از نیازهای بسیار ضروری و اولیه در صنایع مختلف هستند. در این راستا توسعه پوشش‌های هوشمند مورد توجه بسیاری از محققین در سرتاسر جهان قرار گرفته است. مواد هوشمند، موادی هستند که می‌توانند به محرک‌های فیزیکی، شیمیایی یا مکانیکی پاسخ دهند [۱، ۲].

فرآیند خوردگی یک واکنش الکتروشیمیایی می‌باشد که معمولاً با تغییرات موضعی pH همراه است. به این ترتیب که در مناطق آندی، pH اسیدی و در مناطق کاتدی، pH قلیایی می‌شود. بنابراین موادی که به تغییرات pH یا واکنش‌های الکتروشیمیایی حساس هستند، می‌توانند برای ارزیابی (حسگری) و کنترل خوردگی، در پوشش‌های هوشمند استفاده شوند. به عنوان مثال در بسیاری از تحقیقات، پلیمرهای هادی مانند پلی‌آنیلین^۱ و پلی‌پیرول^۲ [۳-۶] برای حفاظت فعال از سطوح فلزی به کار گرفته شده‌اند. همچنین از کپسول‌های متنوعی برای حمل و رهایش هوشمند بازدارنده خوردگی در پوشش‌های خود ترمیم‌کننده^۳ استفاده شده است. از مزایای پوشش‌های هوشمند این است که هزینه‌های بازرسی و جلوگیری از خوردگی در مراحل اولیه را کم کرده، هزینه‌های تعمیرات (شامل حذف کامل رنگ قبلی و رنگ کردن دوباره) و هزینه‌های تعویض را کاهش می‌دهد [۷-۱۴].

تاکنون برای تشخیص و حسگری خوردگی از روش‌های دستگاهی مختلفی مانند فراصوت، رادیوگرافی، تصویرگیری حرارتی، الکترومغناطیسی و الکتروشیمیایی استفاده شده است. البته این روش‌ها تنها زمانی موثر هستند که به صورت فیزیکی در سیستم پوشش تعبیه شوند، یا در نزدیک محل خوردگی قرار گیرند. هم‌چنین، برخی از آن‌ها چندان دقیق نبوده و مستلزم اسکن فیزیکی تمام سطح پوشش داده شده هستند و اغلب در تشخیص خوردگی در مناطق دور از دسترس (مثل پیوندها و غیره) ناکارآمد می‌باشند. بنابراین، این روش‌ها عمدتاً نیاز به صرف هزینه و زمان زیادی دارند. در نتیجه، پوشش‌های هوشمند حسگر خوردگی با قابلیت تغییر رنگ یا نورتایی می‌توانند به عنوان جایگزین بسیار مناسبی برای روش‌های گفته شده، محسوب گردند [۱۵].

در پوشش‌های هوشمند حسگر خوردگی از مواد شیمیایی خاصی تحت عنوان نشانگر^۴، در فرمول‌بندی پوشش استفاده می‌شود. برای آشکارسازی فرآیند خوردگی این ترکیبات با محصولات واکنش‌های الکتروشیمیایی در فصل مشترک فلز-پوشش واکنش داده و این واکنش منجر به تغییر رنگ یا نورتایی (فلورسنت) در ترکیبات نشانگر می‌گردد. در نتیجه، وقوع فرآیند خوردگی، قابل ردیابی و مشاهده خواهد بود. عمل حسگری خوردگی به دلیل این‌که می‌تواند به بازرسی‌ها این امکان را بدهد که بروز فرآیند خوردگی را قبل

از این‌که حتی قابل رویت باشد، تشخیص دهند؛ می‌تواند باعث صرفه‌جویی در هزینه‌ها گردد. بنابراین قبل از این‌که فرآیند خوردگی به مراحل پیشرفته برسد، می‌توان عملیات تعمیر و ترمیم را انجام داد. تشخیص زود هنگام خوردگی به افزایش طول عمر قطعات، بهبود امکان حفاظت از فلزات و کاهش خطر انهدام‌های ناگهانی کمک می‌کند. البته لازم به ذکر است که کاربرد پوشش‌های حسگر خوردگی با قابلیت تغییر رنگ یا نورتایی محدود به پوشش‌های شفاف می‌باشد و مشاهده عملکرد آن‌ها در پوشش‌های غیرشفاف (دارای رنگدانه) و یا پوشش‌های ضخیم ممکن است امکان‌پذیر نباشد [۱۶].

در این مقاله مروری، در ابتدا انواع سازوکارهای حسگری خوردگی معرفی شده و بر این اساس انواع پوشش‌های هوشمند حسگر خوردگی به دو دسته کلی: پوشش‌های حسگر خوردگی حساس به pH و پوشش‌های حسگر خوردگی حساس به کاتیون‌های فلزی محصول واکنش آندی، تقسیم شده‌اند. در ادامه، مهم‌ترین پژوهش‌های انجام شده در این زمینه‌ها و دستاوردهای اصلی این پژوهش‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- سازوکارهای حسگری خوردگی

در پوشش‌های حسگر خوردگی از ترکیبات شیمیایی ویژه‌ای به عنوان نشانگر در فرمول‌بندی پوشش استفاده می‌شود. در صورت وقوع فرآیند خوردگی، این ترکیبات فعال با محصولات واکنش‌های الکتروشیمیایی خوردگی واکنش داده و این واکنش‌ها منجر به تغییر رنگ یا نورتایی (فلورسنت) در ترکیبات نشانگر می‌گردند. مواد شیمیایی که با سازوکار تغییر رنگ در پوشش‌های حسگر خوردگی استفاده می‌شوند، عمدتاً شامل فنل فتالئین^۵ و بروموتیمول آبی^۶ هستند. هم‌چنین، ترکیباتی که در محدوده‌ی تابش فرابنفش یا نزدیک زیر قرمز از خود خاصیت فلورسنت نشان می‌دهند، می‌توانند در پوشش‌های حسگر خوردگی استفاده شوند. البته برای کاربرد در پوشش‌های حسگر خوردگی، ترکیبات مورد نظر باید قابلیت نورتایی (فلورسنت) را فقط در صورت اکسید شدن یا واکنش دادن با محصولات خوردگی داشته باشند. ترکیباتی که با سازوکار فلورسنت در پوشش‌های حسگر خوردگی استفاده می‌شوند، عمدتاً شامل فلورئوسین^۷، مورین^۸، کومارین^۹، هیدروکسی کوئینولین‌ها^{۱۰}، اکسین‌ها^{۱۱}، بازهای شیف^{۱۲} و غیره می‌باشند [۱۶]. مطالعات نشان داده است که ترکیبات فلورسنت قابلیت استفاده در حسگری مراحل اولیه خوردگی را دارند و سطوح بزرگ فلزی را می‌توان با تابش نور با طول موج مناسب اسکن کرده و شروع خوردگی را تشخیص داد [۱۶].

⁵ Phenolphthalein

⁶ Bromothymol blue

⁷ Fluorescein

⁸ Morin

⁹ Coumarin

¹⁰ Hydroxyquinolines

¹¹ Oxines

¹² Schiff bases

¹ Polyaniline

² Polypyrrole

³ Self-healing coatings

⁴ Indicator, اندیکاتور

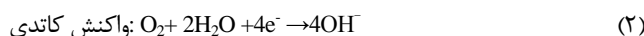
۳- پوشش‌های هوشمند حسگر خوردگی حساس به pH

۳-۱- وارد کردن مستقیم مواد فعال در پوشش

یکی از اولین پژوهش‌ها در زمینه پوشش‌های حسگر خوردگی توسط ژانگ^۱ و فرانکل^۲ [۱۷] انجام گرفت. در این تحقیق به منظور نشانگری تغییرات pH بر اثر فرآیند خوردگی از ترکیبات مختلفی در زمینه پوشش پایه آکرلیک استفاده شد. ترکیبات استفاده شده برای حسگری خوردگی شامل دو گروه بودند: گروه اول- ترکیباتی که با تغییر pH محیط رنگشان تغییر می‌کند (شامل فنل فتالئین و بروموتیمول آبی)؛ گروه دوم- ترکیباتی که با تغییر pH محیط قابلیت نورتایی (فلورسنت) دارند (شامل ۷-هیدروکسی کومارین^۳ و کومارین). علت استفاده از این نشانگرها این بود که محدوده pH که باعث تغییر رنگ آنها می‌شود در محدوده قلیایی است؛ مثلاً برای فنل فتالئین محدوده pH بین ۸/۲ تا ۱۰ و برای بروموتیمول آبی محدوده pH بین ۶ تا ۷/۶ باعث ایجاد رنگ می‌شود. هم چنین ۷-هیدروکسی کومارین در محدوده pH بین ۶/۵ تا ۸ و کومارین در محدوده pH بین ۹/۵ تا ۱۰/۵ خاصیت نورتایی از خود نشان می‌دهند. البته وقتی که ترکیبات نشانگر با زمینه پوشش آلی مخلوط می‌گردند، مقدار pH بحرانی تغییر رنگ آنها نسبت به حالت خالص تفاوت دارد. این تفاوت در جدول ۱ نشان داده شده است. در این پژوهش برای بررسی قابلیت پوشش‌های مذکور برای حسگری pH، نمونه‌های آلومینیم ۲۰۲۴ توسط سیستم‌های مختلف پوشش دهی شده و در محلول NaCl با غلظت یک مولار غوطه‌ور شدند. بعد از گذشت زمان معین و با شروع فعالیت خوردگی، نقاط رنگی بر روی سطح قابل مشاهده بوده است. به عنوان مثال در شکل ۱ نمونه‌ای از پوشش حاوی فنل فتالئین پس از غوطه‌وری در محلول خورنده نشان داده شده است. نقاط صورتی رنگ تنها بعد از ۲۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول تشکیل شده‌اند و آثار خوردگی حفره‌دار شدن نیز در همین مناطق به چشم می‌خورد [۱۸].

در پژوهش انجام شده توسط لیو^۴ و همکارانش [۱۹] از یک نشانگر فلورسنت فلورسنت برای ایجاد پوشش حسگر خوردگی استفاده شد؛ بدین منظور از یکی از مشتقات کومارین^۵ ۱۲۰ در پوشش اپوکسی روی آلیاژ آلومینیم ۲۰۲۴ استفاده شد. این پوشش در وضعیت ابتدایی (قبل از قرارگیری در معرض محیط خورنده) از قابلیت نورتایی تحت تابش فرابنفش^۶ برخوردار می‌باشد.

خوردگی یک واکنش الکتروشیمیایی است که می‌توان آن را به صورت واکنش‌های جزئی آندی (اکسید شدن فلز) و کاتدی (احیا) در نظر گرفت (واکنش‌های ۱ و ۲) [۱۷].



در این رابطه منظور از M اتم فلزی است و n نیز نشان دهنده ظرفیت فلز است. همان‌طور که در واکنش ۲ نشان داده شده است، واکنش احیا اکسیژن در محیط آبی یکی از مهم‌ترین و مرسوم‌ترین واکنش‌های کاتدی می‌باشد. در طی فرآیند خوردگی، به دلیل تشکیل یون‌های هیدروکسید در مناطق کاتدی، pH به صورت موضعی افزایش می‌یابد؛ این درحالی است که در مناطق آندی کاهش pH می‌تواند در اثر واکنش آبکافت اتفاق بیافتد (واکنش ۳) [۱۷].



بنابر آنچه گفته شد، واکنش الکتروشیمیایی خوردگی با تغییرات موضعی pH در مناطق آندی و کاتدی و نیز تولید کاتیون‌های فلزی به عنوان محصول واکنش‌های آندی همراه است، که هرکدام می‌توانند به عنوان محرکی برای تغییر رنگ یا نورتایی ترکیبات نشانگر خوردگی محسوب شوند. بر اساس نوع سازوکارهای حسگری می‌توان پوشش‌های حسگر خوردگی را به دو دسته تقسیم‌بندی نمود که عبارتند از:

الف- پوشش‌های حسگر خوردگی حساس به pH

در این دسته از پوشش‌های هوشمند حسگر خوردگی، تغییرات موضعی pH بر اثر واکنش‌های الکتروشیمیایی خوردگی به عنوان محرکی برای تغییر رنگ یا نورتایی (فلورسنت) ترکیبات نشانگر خوردگی محسوب می‌شود. تغییر رنگ یا نورتایی ترکیبات نشانگر تحت تاثیر pH به دلیل واکنش دادن با یون‌های هیدروکسید و یا اکسید شدن این ترکیبات اتفاق می‌افتد.

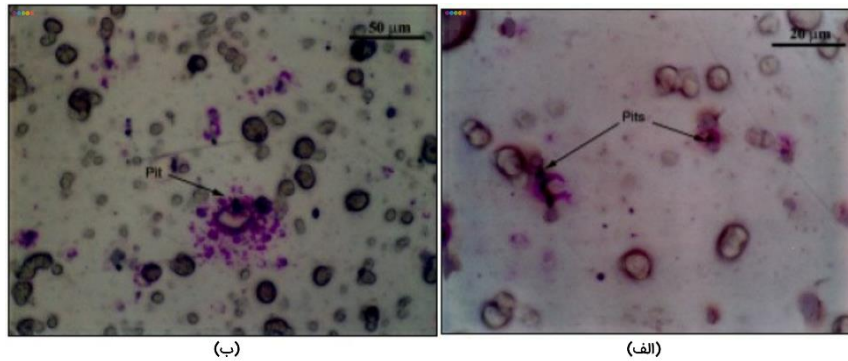
ب- پوشش‌های حسگر خوردگی حساس به کاتیون فلزی

در این دسته از پوشش‌های هوشمند حسگر خوردگی، کاتیون‌های فلزی (مانند Fe^{2+} ، Al^{3+} و غیره) حاصل از واکنش آندی می‌توانند با برخی از ترکیبات نشانگر کمپلکس تشکیل دهند. ایجاد کمپلکس موجب تغییر در رنگ یا قابلیت نورتایی ماده نشانگر می‌شود. بدین ترتیب وقوع فرآیند خوردگی در سطح زیرین پوشش، قابل ردیابی و مشاهده خواهد بود [۱۷]. در ادامه مروری جامع بر روی هر کدام از این سازوکارهای و انواع سیستم‌های استفاده شده در مقالات انجام شده است.

جدول ۱- مقادیر pH لازم برای شروع تغییر رنگ یا نورتایی در ترکیبات خالص یا مخلوط با پوشش آکرلیک [۱۷].

ماده	ترکیبات با قابلیت تغییر رنگ		ترکیبات نورتاب (فلورسنت)	
	فنل فتالئین	بروموتیمول	۷-هیدروکسی کومارین	کومارین
ترکیب خالص	۸/۲-۱۰	۶-۷/۶	۶/۵-۸	۹/۵-۱۰/۵
مخلوط با پوشش آکرلیک	۱۰	۱۰	۷	-

¹ Zhang² Frankel³ 7-hydroxycoumarin⁴ Liu⁵ 7-amino-4-methylcoumarin⁶ Ultraviolet (UV)



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح نمونه آلومینیم ۲۰۲۴ با پوشش آکریلیک-فنل فتالئین (۲/۴ درصدوزنی) بعد از غوطه‌وری در محلول یک مولار نمک طعام: (الف) ۲۰ دقیقه و (ب) ۱ ساعت. فلش‌ها مناطق تشکیل حفره‌های خوردگی را نشان می‌دهند [۱۸].

گزینه‌هاست؛ چون این ترکیب در pH کمتر از ۸/۲ بی‌رنگ بوده و در صورت افزایش pH به رنگ صورتی در می‌آید. بنابراین، می‌توان از آن برای حسگری افزایش pH در مناطق کاتدی و در نتیجه تشخیص وقوع فرآیند خوردگی استفاده کرد. همان طور که پیش‌تر گفته شد، اولین بار ژانگ^۵ و همکارانش [۱۸] از فنل فتالئین در پوشش حساس استفاده کردند. بعد از آن محققین متعددی بر روی این موضوع کار کردند. لی^۶ و همکارانش [۲۱، ۲۲] میکروکپسول‌هایی از جنس فرمالدئید-اوره و فرمالدئید-ملامین، با پوسته حساس به pH قلیایی تهیه کردند. در صورت مواجهه این میکروکپسول‌ها با pH قلیایی پوسته آن‌ها شکسته شده و نشانگر فنل فتالئین آزاد می‌شود. در نتیجه در مناطقی از پوشش که واکنش خوردگی در حال انجام است تغییر رنگ اتفاق می‌افتد. در گزارشی دیگر کاله^۷ و همکارانش [۲۰] از فنل فتالئین در کپسول‌های با هسته روغنی در پوشش پلی‌یورتان شفاف بر روی فولاد استفاده کردند. مقدار میکروکپسول به کار رفته در پوشش ۲۰ درصد وزنی بود. روی پوشش‌ها به صورت دستی خراش ایجاد شد و در معرض آزمون مه نمک قرار گرفتند. وقتی که فرآیند خوردگی شروع می‌شود، نشانگر خوردگی از داخل کپسول‌ها آزاد شده و تغییر رنگ می‌دهد. نتایج نشان داد که این سیستم پوششی قادر به آشکارسازی مراحل بسیار اولیه خوردگی در ناحیه خراش قبل از ظاهر شدن زنگ‌زدگی و تغییر رنگ ناشی از محصولات خوردگی بوده است (شکل ۲).

در تحقیقات دیگری لی و کاله [۱۷] از کپسول‌های با پوسته حساس به pH برای کپسوله‌کردن نشانگر خوردگی استفاده کردند. این میکروکپسول‌ها به گونه‌ای طراحی شده بود که در پاسخ به تغییرات pH محیطی، شکسته شده و محتوای خود را آزاد کنند. نکته جالب توجه اینجاست که محتوای این کپسول‌ها می‌تواند یک عامل ترمیم‌کننده برای جلوگیری از ادامه فرآیند خوردگی (مثلاً یک بازدارنده خوردگی) یا یک عامل نشانگر خوردگی و یا هر دو باشد. لازم به ذکر است که برای عملکردهای مختلف به کپسول‌های با اندازه متفاوت نیاز است.

اما نتایج نشان داد که در صورت قرارگیری در معرض محیط خورنده، شروع فرآیند خوردگی به واسطه تغییرات pH موضعی منجر به کاهش فلورسنت (نورتایی) در نقاط آسیب‌دیده می‌شود. در واقع رنگدانه فلورسنت به کار رفته در این پژوهش در محیط قلیایی قابلیت نورتایی داشته و در محیط اسیدی خاصیت نورتایی آن خاموش^۱ می‌شود. لذا سیستم پوشش حاوی کومارین ۱۲۰ در ابتدا فلورسنت بوده و بعد از شروع فرآیند خوردگی به دلیل کاهش pH در مناطق آندی، شدت نورتایی در این مناطق آسیب دیده کاهش یافته و یا کاملاً از بین می‌رود [۱۹].

۳-۲- کپسوله‌کردن ترکیبات فعال در میکروکپسول‌های پلیمری

اگرچه وارد کردن مستقیم ترکیبات فعال در پوشش می‌تواند روشی ساده و موثر باشد، اما در بسیاری موارد، می‌تواند مضراتی مانند غیرفعال شدن گونه فعال، کم‌شدن چسبندگی، کاهش خواص حفاظتی پوشش و غیره را داشته باشد [۱۰]. بنابراین در بسیاری از پژوهش‌ها کپسوله‌کردن ترکیبات فعال به منظور جلوگیری از غیرفعال شدن یا واکنش دادن آن‌ها با زمینه پوشش انجام می‌شود. کپسوله‌کردن همچنین می‌تواند با حفظ گونه فعال عملکردی هوشمند در پاسخ به محرک‌های محیطی را ایجاد کند. سازوکارهای رهایش مواد از داخل میکروکپسول‌ها می‌توانند شامل شکسته شدن مکانیکی دیواره کپسول، انحلال شیمیایی دیواره و نفوذ از دیواره باشند. اگر هرکدام از این سازوکارها در پاسخ به تغییرات pH محیطی اتفاق بیفتد، این مزیت را دارد که می‌توان از این کپسول‌ها برای رهایش مواد فعال در پاسخ به فرآیند خوردگی و توسعه پوشش‌های هوشمند مانند پوشش‌های حسگر خوردگی و پوشش‌های خودترمیم‌کننده استفاده کرد. تاکنون، روش‌های مختلفی برای کپسوله‌کردن استفاده شده‌اند که می‌توان به پلیمریزاسیون فصل مشترکی، پلیمریزاسیون درجا و خشک کردن پاششی^۲ اشاره کرد [۲۰]. برای نشان دادن تغییرات pH ناشی از خوردگی می‌توان از نشانگرهای^۳ مختلفی استفاده کرد. به عنوان مثال فنل فتالئین^۴ یکی از بهترین

⁵ Zhang

⁶ Li

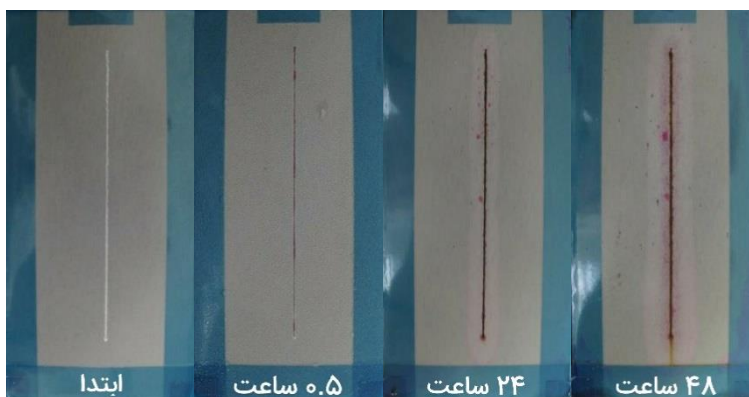
⁷ Calle

¹ Quench

² Spray drying

³ Indicators

⁴ Phenolphthalein



شکل ۲- نتایج آزمون مهنمکی پوشش پلی‌یورتان حاوی کپسول‌های حامل نشانگر خوردگی [۲۰].

میکروکپسول‌های از جنس پلی‌اوره حاوی فنل فتالین تهیه شده و در پوشش پلی‌یورتان وارد گشت. میکروکپسول‌های پلی‌اوره حاوی فنل فتالین توسط پلیمریزاسیون فصل مشترکی در یک میکروامولسیون روغن در آب سنتز شدند. این کپسول‌ها به شکل کروی و توزیع اندازه بین ۱۰۰ نانومتر تا ۱ میکرومتر برخوردار بودند. انتخاب جنس کپسول‌ها با هدف تامین بیشترین سازگاری بین کپسول‌ها و زمینه پوشش بود. به این دلیل که شیمی آن‌ها بسیار به هم نزدیک بوده و برای تهیه هر دو پلیمر پلی‌اوره و پلی‌یورتان از دی‌ایزوسیانات استفاده می‌شود. لازم به ذکر است که در صورت واکنش دادن دی‌ایزوسیانات با یک دی‌ال^۱، پلی‌یورتان و در صورت واکنش دادن دی‌ایزوسیانات با یک آمین، پلی‌اوره تشکیل می‌گردد. به منظور بررسی قابلیت پوشش‌های مذکور برای حس کردن شروع خوردگی، پوشش‌دهی روی دو آلیاژ فلزی (آلیاژ آلومینیم ۲۰۲۴ و آلیاژ منیزیم AZ31) انجام شد. سپس نمونه‌های پوشش داده شده در محلول کلرید سدیم ۰/۵ مولار غوطه‌ور شدند. شکل ۴ نشان می‌دهد که پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری پوشش به کار برده شده روی سطح آلیاژ آلومینیم ۲۰۲۴، در نتیجه فعالیت خوردگی نقاط کوچک صورتی رنگ ظاهر شدند. با این حال، این نقاط به سرعت به دلیل نفوذ یون‌های هیدروکسید به داخل محلول کم رنگ می‌شوند.

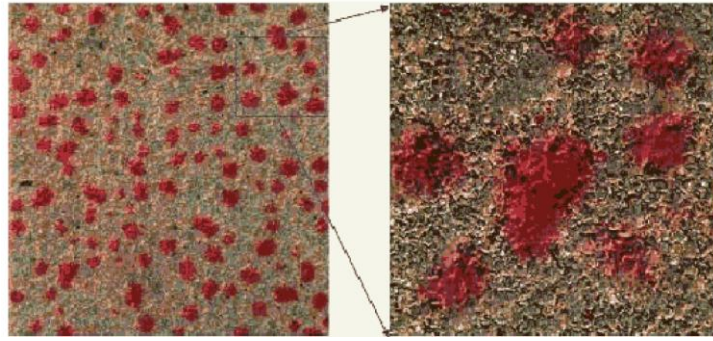
آزمایش مشابه روی آلیاژ منیزیم AZ31 (شکل ۵) نشان داد که پس از ۲۰ ساعت غوطه‌وری اثرات واکنش کاتدی در مقایسه با آلیاژ آلومینیم ۲۰۲۴ به طور قابل توجهی متفاوت است. تاول زنی در نتیجه احیای هیدروژن و تغییر رنگ به صورتی، بر اثر تشکیل یون‌های هیدروکسید اتفاق می‌افتد. با توجه به نتایج به دست آمده به نظر می‌رسد که قابلیت حسگری pH در پوشش تهیه شده روی آلیاژ منیزیم به دلیل واکنش‌پذیری بالاتر این آلیاژ، بیشتر آشکار شده است. علاوه بر این، یون‌های Mg^{2+} در محلول با pH حدود ۱۰ تا ۱۱ پایدار است؛ در نتیجه یون‌های هیدروکسید مجال بیشتری برای واکنش با فنل فتالین را دارند. این واکنش به وضوح باعث ایجاد تغییر رنگ در پوشش می‌شود [۲۳].

به عنوان مثال برای آشکارسازی خوردگی اندازه کپسول‌ها بین ۲۰ تا ۴۰ میکرومتر مناسب است و برای رهایش بازدارنده خوردگی، اندازه‌های کوچک‌تر کپسول می‌تواند بهتر باشد. کپسول‌های حساس به pH با روش پلیمریزاسیون فصل مشترکی سنتز شدند. بدین منظور ماده اولیه پلیمر و عامل ایجاد پیوندهای عرضی در فاز روغنی حل شدند و کاتالیزور مورد نیاز برای واکنش‌های پلیمریزاسیون، که یک اسید معدنی بود در فاز آبی وارد شد. در اثر حرارت دادن، واکنش پلیمریزاسیون در فصل مشترک دو فاز آبی و آلی انجام شده و کپسول‌ها تشکیل می‌شوند. کپسول‌های پلیمری تهیه شده به دلیل وجود گروه‌های استری یا تیو-استری در عامل ایجادکننده پیوندهای عرضی، به تغییرات pH محیطی حساس هستند و در صورت قرار گرفتن در معرض pH قلیایی، پیوندهای آنها بر اثر واکنش آبکافت برگشت‌ناپذیر شکسته می‌شود. برای افزایش حساسیت کپسول‌ها به pH دو راه وجود دارد: ۱- افزایش عامل ایجادکننده پیوندهای عرضی، ۲- کاهش ضخامت دیواره کپسول‌ها. با افزایش مقدار عامل ایجادکننده پیوندهای عرضی در حین فرآیند پلیمریزاسیون، گروه‌های استری بیشتری در ساختار پوسته کپسول‌ها وجود خواهد داشت، که منجر به افزایش حساسیت پوسته به pH می‌شود. کاهش زمان واکنش می‌تواند باعث نازک‌تر شدن پوسته میکروکپسول‌ها بشود. البته باید توجه داشت که دیواره کپسول‌ها باید ضخامت کافی برای تحمل تنش‌های مکانیکی وارده در حین وارد کردن در پوشش و اعمال پوشش را داشته باشد. حدود ۸۰٪ تغییر رنگ برای میکروکپسول‌های با دیواره نازک‌تر و ۲۵٪ تغییر رنگ برای کپسول‌های ضخیم‌تر مشاهده شد. میکروکپسول‌های حامل نشانگر pH در سیستم‌های مختلف پوشش (آکرلیک، اپوکسی، پلی‌یورتان و سیلوکسان) وارد شدند و پوشش دهی روی آلیاژهای آلومینیم و فولاد انجام شد. نتایج آزمون‌های چسبندگی نشان داد که حضور کپسول‌ها تاثیر منفی بر چسبندگی پوشش‌های مذکور نداشته است. حساسیت به pH کپسول‌ها در رنگ خشک مورد مطالعه قرار گرفت. در شکل ۳ تغییر رنگ پوشش‌های حاوی میکروکپسول‌ها در معرض محلول با pH قلیایی نشان داده شده است [۱۷].

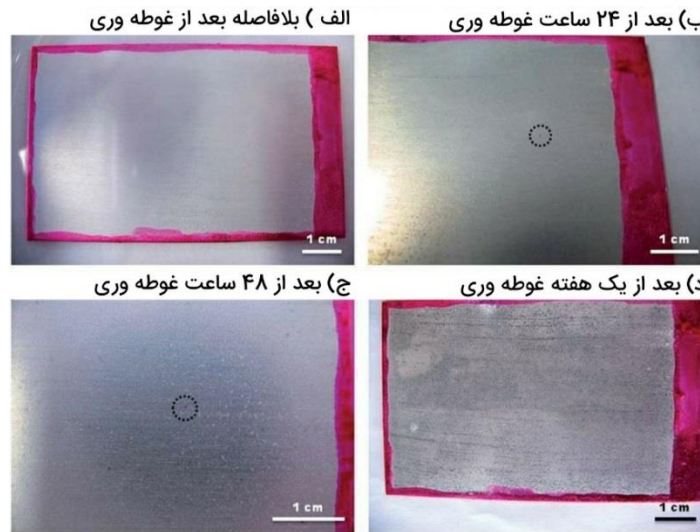
در تحقیقاتی که توسط مایا^۱ و همکارانش انجام شده است [۲۳]

² Diol

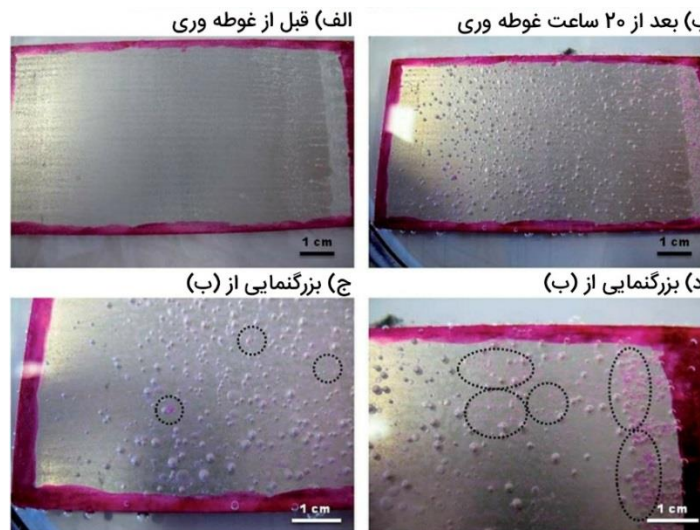
¹ Maia



شکل ۳- تغییر رنگ مشاهده شده وقتی میکروکپسول‌ها در رنگ خشک در معرض محلول قلیایی قرار گرفتند [۱۷].



شکل ۴- ارزیابی آلیاژ آلومینیم ۲۰۲۴ پوشش داده شده بعد از غوطه‌وری در محلول $0.5 M NaCl$ [۲۳].



شکل ۵- ارزیابی آلیاژ منیزیم AZ31 پوشش داده شده بعد از غوطه‌وری در محلول $0.5 M NaCl$ [۲۳].

پژوهش انجام شده توسط گالوا^۱ و همکارانش [۲۴] از نانو کپسول‌های سیلیکا برای کپسوله کردن فنل فتالین استفاده شده است. نانو کپسول‌های

^۱ Galvão

۳-۳- استفاده از مواد نانو ساختار

در سال‌های اخیر استفاده از نانوفناوری برای ایجاد پوشش‌های حسگر خوردگی مورد توجه قرار گرفته است و کپسول‌های نانومتری برای حمل و نگهداری ترکیبات نشانگر خوردگی در تحقیقات مختلفی به کار رفته‌اند. در

مقاله

می‌دهد. به این ترتیب شدت رنگ به خوبی حفظ می‌شود و استفاده از این ذرات حسگر می‌تواند امکان حفظ عملکرد پوشش برای مدت زمان طولانی‌تری را فراهم سازد. نکته جالب توجه در این پژوهش این بود که حتی مقادیر بسیار کم خوردگی که خارج از قابلیت تشخیص آزمون EIS بود، توسط این سیستم قابل تشخیص می‌باشد؛ که نشان‌دهنده دقت تشخیص و تفکیک بالای این سیستم در مقیاس میکرومتری است.

در پژوهش دیگری مایا^۳ و همکارانش [۲۶] نشانگر pH فنل فتالئین را در نانوکپسول‌های سیلیکای مزومتخلخل کپسوله کردند. ایده اصلی این کار این بود که در صورت وقوع خوردگی و تغییر موضعی pH یون‌های هیدروکسید به نانوکپسول‌های متخلخل سیلیکا نفوذ کرده و پس از واکنش با فنل فتالئین منجر به ایجاد تغییر رنگ می‌شوند. نانومخازن سیلیکا متخلخل حامل فنل فتالئین در یک پوشش اپوکسی پایه آبی شفاف وارد شدند و پوشش‌دهی روی سطوح آلومینیم و منیزیم انجام شد. سپس نمونه‌های پوشش داده شده در محلول ۰/۵ مولار NaCl وارد شدند. بعد از گذشت چند روز نقاط صورتی رنگ روی پوشش‌ها به دلیل تغییرات موضعی pH در اثر شروع فرآیند خوردگی، قابل مشاهده بود. در واقع، افزایش موضعی pH در مناطق کاتدی و تجمع یون‌های هیدروکسید باعث تغییر رنگ نانومخازن حامل فنل فتالئین می‌شود. جنبه متفاوت این روش این بود که در سایر گزارش‌ها نشانگر pH پس از رهایش از داخل کپسول با محیط واکنش داده و تغییر رنگ می‌دهد؛ اما در پژوهش اخیر نانوکپسول در نقش یک نانوراکتور جهت حسگری فعال خوردگی عمل می‌کند. برای بررسی قابلیت حسگری pH نانوکپسول‌ها، یک سوسپانسیون حاوی نانومخازن سیلیکای متخلخل حامل فنل فتالئین در آب تهیه شد. بعد از اضافه کردن یک قطره محلول ۰/۵ مولار NaOH، رنگ سوسپانسیون به سرعت به صورتی تغییر یافت. نکته جالب توجه این است که بعد از چند دقیقه به دلیل پایداری کم سوسپانسیون، نانوکپسول‌های سیلیکا ته‌نشین شدند و یک تفاوت رنگ واضح بین محلول (بی‌رنگ) و نانوکپسول‌های صورتی مشاهده شد (شکل ۶). در واقع، همان طور که گفته شد تغییر رنگ توسط نفوذ یون‌های هیدروکسید به درون نانومخازن صورت گرفته و رهایش فنل فتالئین به داخل محلول اتفاق نیفتاده است.

سیلیکا حامل فنل فتالئین با استفاده از روش پلیمریزاسیون امولسیون روغن در آب مورد سنتز قرار گرفتند. میزان کپسوله شدن فنل فتالئین در نانو ذرات سیلیکا ۱۰ درصد وزنی بود. نانوکپسول‌های مذکور در زمینه پوشش پایه آبی یورتان-آکرلیک وارد شده و پوشش‌دهی بر روی نمونه‌های آلومینیم ۲۰۲۴ انجام شد. نتایج آزمون‌های غوطه‌وری و مهنمک نمونه‌ها در محلول حاوی ۵ درصد وزنی نمک طعام نشان داد که سیستم‌های پوشش حاوی نانوکپسول‌های سیلیکا حامل فنل فتالئین می‌توانند به وضوح تغییر رنگ دهند و فرآیند خوردگی را آشکارسازی کنند. این در حالی است که پوشش‌هایی که فنل فتالئین مستقیماً در آن‌ها وارد شده بود، کارایی چندانی در نشانگری فرآیند خوردگی از خود نشان ندادند، که می‌تواند به دلیل برهم‌کنش بین گروه‌های هیدروکسیل از فنل فتالئین، با گروه‌های ایزوسیانات از پوشش باشد که منجر به غیرفعال شدن فنل فتالئین می‌گردد. به طور کلی، نتایج این تحقیق نشان داد که کپسوله کردن فنل فتالئین در نانوکپسول‌های سیلیکا روشی بسیار موثر در جهت ایجاد پوشش‌های حسگر خوردگی است؛ چرا که پوسته نانوکپسول‌های سیلیکا می‌تواند از هرگونه برهم‌کنش ناخواسته بین گونه فعال و فرمول‌بندی پوشش درحین فرآیند پخت جلوگیری کند. در این صورت نشانگر فنل فتالئین به خوبی در سیستم پوشش حفظ شده و می‌تواند در صورت تغییر pH در نتیجه فرآیند خوردگی، به رنگ صورتی تغییر رنگ داده و واکنش خوردگی را آشکارسازی نماید. هم چنین، اضافه کردن نانو ذرات سیلیکا حامل فنل فتالئین می‌تواند باعث افزایش سختی و مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها شود [۲۴].

در پژوهش انجام شده توسط ماتا^۱ و همکارانش [۲۵] به منظور ایجاد پوشش حسگر خوردگی بر روی آلیاژ منیزیم AZ31، نانو کپسول‌های سیلیکا حامل فنل فتالئین در زمینه پوشش پلی‌اتر ایمید^۲ (PEI) وارد شد. نتایج نشان داد که فنل فتالئین کپسوله شده در داخل نانو ذرات سیلیکا به خوبی محافظت شده و در صورت افزایش pH محیطی تغییر رنگ می‌دهد. در واقع، وقتی که خوردگی اتفاق می‌افتد، تشکیل آنیون‌های هیدروکسیل (OH⁻) در مناطق کاتدی باعث تغییر رنگ فنل فتالئین از بی‌رنگ به صورتی پرنرنگ می‌شود. این اتفاق معمولاً در بازه pH بین ۸/۲ تا ۱۲ رخ

³ Maia

¹ Mata

² poly ether imide



اضافه کردن یک قطره محلول NaOH

تنها نانوکپسول‌ها تغییر رنگ می‌دهند،
محلول بدون رنگ باقی می‌ماند.

شکل ۶- تغییر رنگ نانومخازن سیلیکای متخلخل حامل فنل فتالئین در محلول [۲۶].

اپوکسی- پلی آمید^۲ عمل می‌کند. این نقاط کوانتومی همانند حسگرهایی عمل می‌کنند که در تمام پوشش توزیع (پراکنده) شده‌اند و می‌توانند از شرایط خوردگی موضعی در پوشش اطلاعات مناسبی را به دست بدهند. در واقع در شرایط اسیدی، نقاط کوانتومی CdSe دچار تخریب شده و از شدت نورتایی آن‌ها کاسته می‌شود. در نتیجه، این نانو ذرات می‌توانند به عنوان حسگر pH به ویژه در شرایط خوردگی آندی در آلیاژهای آلومینیم به کار رفته در صنایع هوافضا عمل کنند. همچنین استفاده از مواد با ساختار ورقه‌ای با نسبت منظر بالا و غیر قابل نفوذ، در پوشش‌های پلیمری می‌تواند به بهبود مقاومت به خوردگی از طریق سدکنندگی مسیر عبور آب و گونه‌های خوردنده کمک کند [۲۸] به عنوان مثال استفاده از نانورس‌های کائینی (مانند منتموریلونیت^۳) و یا آنیونی (هیدروتالکیت^۴) با ساختار کاملاً ورقه‌ای می‌تواند خواص سدی پوشش‌ها را افزایش دهد. همچنین می‌توان از مناطق فعال موجود روی صفحات رس برای سوار کردن ترکیبات حساس به pH با قابلیت تغییر رنگ (مثلاً رنگدانه‌های قابل یونیزه‌شدن) استفاده کرد. در برخی پژوهش‌ها نانورس اصلاح شده با ترکیبات رنگی حساس به pH به عنوان حسگر خوردگی در پوشش‌های پلیمری اعمال شده روی سطح آلومینیم و فولاد استفاده شده است [۲۹-۳۱].

۴- پوشش‌های هوشمند حسگر خوردگی حساس به کاتیون‌های فلزی

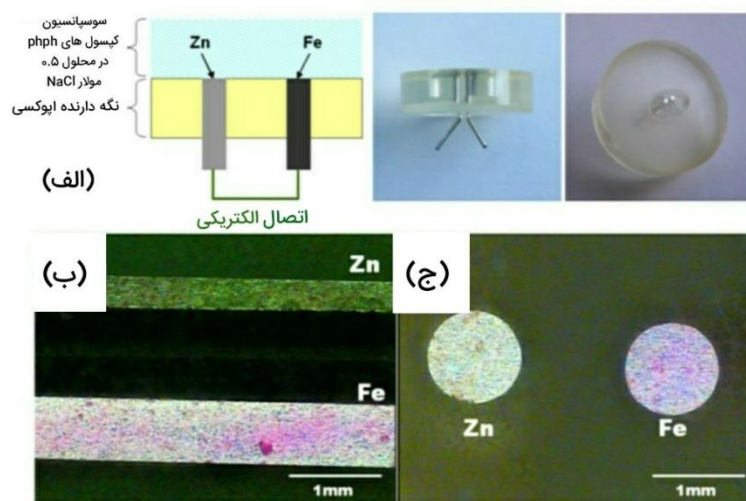
یکی از پرکاربردترین پوشش‌های محافظ برای فولادها، پوشش‌های پایه اپوکسی هستند؛ به دلیل این که این پوشش‌ها از مقاومت شیمیایی بالا، استحکام مکانیکی و چسبندگی مناسب به سطح فلزی برخوردار می‌باشند.

علت این پدیده تفاوت بین اندازه نسبی مولکول‌های فنل فتالین و آنیون‌های هیدروکسید می‌باشد. به دلیل اینکه ورود آنیون‌های هیدروکسید به نانومخازن سیلیکای متخلخل از آزاد شدن مولکول‌های فنل فتالین ساده‌تر است، تغییر رنگ به صورتی در داخل نانوکپسول‌ها، به جای محلول اتفاق می‌افتد. در این صورت، نانومخازن حامل مولکول‌های فنل فتالین می‌توانند به عنوان یک نوع "نانو رآکتور با قابلیت حسگری" در نظر گرفته شوند [۲۶]. برای رسیدن به شرایط واقعی، در یک آزمایش دیگر از یک زوج گالوانیک Zn-Fe در یک الکترولیت خورنده حاوی نانومخازن سیلیکا حامل فنل فتالین استفاده شد (شکل ۷). هنگامی که اتصال الکتریکی بین دو فلز ایجاد می‌شود، دو واکنش موازی الکتروشیمیایی رخ می‌دهد: روی (که آند است) شروع به اکسایش می‌کند و واکنش کاتدی احیا اکسیژن روی سطح آهن انجام می‌گردد. در نتیجه فرآیند کاتدی، آنیون‌های هیدروکسید بر روی سطح کاتد (آهن) تولید می‌شود. تغییر رنگ مشاهده شده در شکل ۷ (ب) و (ج) ثابت می‌کند که نانوکپسول‌های حسگر خوردگی، امکان تشخیص قلیایی شدن موضعی حاصل از انجام فرآیندهای کاتدی و تولید گروه‌های OH بر روی سطح آهن را فراهم کرده است. این درحالی است که هیچ تغییر رنگی در سطح آند (روی) مشاهده نشده است. این آزمایش‌ها نشان داد که نانومخازن سیلیکا حامل فنل فتالین تنها می‌تواند وقوع واکنش کاتدی خوردگی را آشکارسازی نمایند. یک مزیت این روش، امکان استفاده کردن مجدد از نانومخازن است؛ زیرا می‌توان از طریق صاف کردن و شستشو با آب دوباره آنها را بازیابی کرده و به صورت بی‌رنگ درآورد [۲۶].

در پژوهش انجام شده توسط ترینچی^۱ و همکارانش [۲۷] از نقاط کوانتومی نورتاب (نانو ذرات کوانتومی نیمه‌هادی) برای پایش وضعیت حفاظتی پوشش‌های به کار رفته در صنایع هوافضا استفاده شده است. این سیستم بر اساس اندازه‌گیری شدت نشر فلورسنس (نورتایی) نانوذرات کوانتومی CdSe/ZnS با ساختار هسته-پوسته، به کار رفته در پوشش تجاری پایه

² Polyamide
³ Montmorillonite
⁴ Hydrotalcite

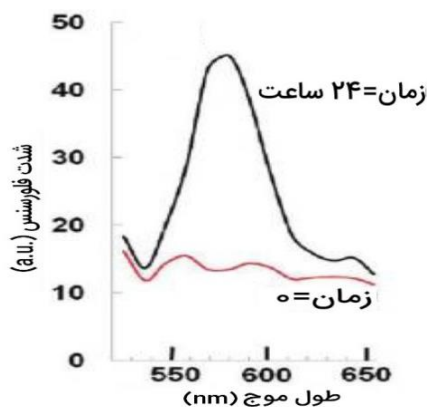
¹ Trinchi



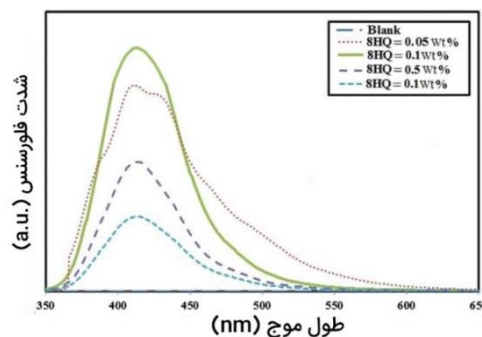
شکل ۷- (الف) زوج گالوانیکی Zn-Fe جاسازی شده در یک نگهدارنده اپوکسی؛ تغییر رنگ نانومخازن حامل فنل فتالین در ناحیه کاتدی زوج گالوانیک Zn-Fe به شکل‌های: (ب) ورق و (ج) میله [۲۶].

مقاله

شده است. بیشترین شدت نورتابی مربوط به پوشش اپوکسی حاوی ۰/۱ درصد وزنی 8-HQ بوده است. نتایج آزمون‌های خوردگی نیز نشان داده است که به دلیل خاصیت بازدارندگی خوردگی 8-HQ این سیستم پوشش از قابلیت حفاظتی مناسبی در مقابل خوردگی برخوردار است. سانگ-می^۵ و همکارانش [۳۴] نوعی پوشش حسگر خوردگی را با استفاده از وارد کردن رنگدانه فنیل فلئورون (PF)^۶ در پوشش آکرلیک روی آلومینیم ۲۰۲۴ ایجاد کردند. فنیل فلئورون رنگدانه‌ای است که می‌تواند در تشخیص مقادیر بسیار جزئی از یون آلومینیم Al^{3+} موثر باشد. در واقع ایجاد کمپلکس بین PF و یون‌های Al^{3+} منجر به کاهش فلورسنت می‌شود. کاهش فلورسنت به غلظت یون‌های آلومینیم در محلول بستگی دارد. میزان کاهش فلورسنت به صورت تابعی از غلظت یون‌های آلومینیم در شکل ۱۰ نشان داده شده است. هنگامی که واکنش خوردگی روی سطح آلومینیم اتفاق می‌افتد، یون‌های Al^{3+} به عنوان محصولات واکنش آندی ایجاد می‌گردند. رنگدانه فلورسنت فنیل فلئورون می‌تواند با یون‌های آلومینیم حاصل از واکنش خوردگی تشکیل کمپلکس دهد؛ که این امر منجر به کاهش فلورسنت (که قابل مشاهده در نور UV است) می‌گردد.



شکل ۸- تغییرات شدت نورتابی یک نمونه فیلم آزاد اپوکسی حاوی $FeCl_3$ ۰/۰۲ مولار بعد از ۰ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول آبی حاوی ۰/۰۲ مولار $FeCl_3$ [۳۲].



شکل ۹- تغییرات شدت تابش فلورسنت (نورتابی) فیلم‌های آزاد اپوکسی حاوی درصد‌های مختلف 8-HQ در معرض محلول ۰/۰۵ مولار $FeCl_3$ بعد از ۲۴ ساعت [۳۳].

برخلاف اینکه سیستم‌های برپایه پاسخدهی به تغییرات pH برای پوشش‌هایی مانند آکرلیک، پلی‌یورتان و غیره موفق عمل کرده‌اند، اما در مورد پوشش‌های اپوکسی وضع می‌تواند متفاوت باشد. به دلیل احتمال واکنش نشانگر خوردگی حساس به pH با گروه‌های آمینی هاردنر به کار رفته در پوشش اپوکسی، امکان پاسخدهی زود هنگام نشانگر pH قبل از شروع فرآیند خوردگی وجود دارد. بنابراین استفاده از ترکیبات نشانگر حساس به pH برای حسگری خوردگی در پوشش‌های اپوکسی غیرمحمتمل به نظر می‌رسد. لذا یک روش جایگزین مناسب در پوشش‌های حسگر خوردگی استفاده از ترکیبات نشانگری است که می‌توانند با یون‌های فلزی آزاد شده در ضمن فرآیند خوردگی واکنش بدهند و این واکنش منجر به تغییر در رنگ یا خواص نورتابی آن‌ها گردد. در تحقیقات انجام شده توسط اگوستینیاک^۱ و همکارانش [۳۲] از ترکیبی به نام اختصاری FDI^۲ به عنوان نشانگر هوشمند در پوشش پایه اپوکسی استفاده شده است. نتایج این تحقیق نشان داد که با مصرف ۰/۵ درصد وزنی FDI در پوشش اپوکسی در مناطقی که خوردگی شروع می‌شود، FDI خاصیت فلورسنت پیدا می‌کند. در نتیجه، حتی قبل از آنکه آثار آشکاری از فرآیند خوردگی مشاهده شود، وقوع خوردگی قابل ردیابی خواهد بود. ویژگی خاص این ترکیب این است که در صورت تماس با یون‌های آهن کمپلکس تشکیل داده و قابلیت نورتابی از خود نشان می‌دهد. این در حالی است که FDI قبل از وقوع فرآیند خوردگی و در حالت مخلوط با زمینه پوشش (رزین اپوکسی و آمین) خاصیت نورتابی ندارد. در شکل ۸ تغییرات شدت نورتابی یک نمونه فیلم آزاد اپوکسی حاوی FDI بعد از صفر و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول آبی حاوی ۰/۰۲ مولار $FeCl_3$ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که قبل از غوطه‌وری در پوشش هیچ‌گونه نورتابی وجود نداشته است. در حالی که بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید آهن افزایش شدت تابش فلورسنت (نورتابی) در پوشش به وضوح قابل مشاهده است. این نشان می‌دهد که FDI موجود در فیلم آزاد اپوکسی در واکنش با یون‌های Fe^{3+} از محلول، یک کمپلکس با قابلیت نورتابی ایجاد کرده است [۳۲].

در پژوهش انجام شده توسط روشن^۳ و همکارانش [۳۳] از ۸-هیدروکسی کوئینولین^۴ (8-HQ) به عنوان نشانگر حساس به یون‌های آهن در پوشش اپوکسی روی فولاد St-37 استفاده شده است. 8-HQ به کار رفته در پوشش اپوکسی در صورت تماس با یون‌های Fe^{2+}/Fe^{3+} حاصل از واکنش‌های آندی خوردگی، کمپلکس تشکیل داده و قابلیت نورتابی پیدا می‌کند. در نتیجه می‌توان از این پوشش‌ها برای حسگری مراحل ابتدایی خوردگی استفاده کرد. در این تحقیق فیلم آزاد اپوکسی حاوی درصد‌های مختلف (۰/۰۵، ۰/۰۵، ۰/۱ و ۱ درصد وزنی 8-HQ) در معرض محلول حاوی یون‌های آهن قرار گرفت و تغییرات شدت نورتابی مطالعه شد (شکل ۹). نتایج نشان داد که قرار گرفتن فیلم‌های اپوکسی حاوی درصد‌های مختلف 8-HQ در معرض یون‌های آهن به وضوح باعث نورتابی در این فیلم‌ها در مقایسه با پوشش اپوکسی خالص

¹ Augustyniak

² Spiro [1H-isoindeole-1,9'-[9H]xanthen]-3(2H)-one,3',6'-bis (diethylamino) -2-[(1-methylethylidene)-amino]

³ Roshan

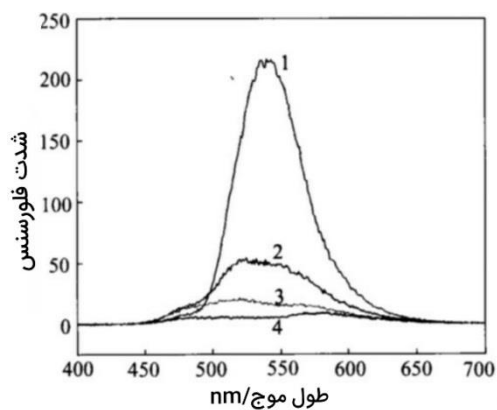
⁴ 8-hydroxyquinoline

⁵ Song-mei

⁶ Phenylfluorone

گردد. در واقع در این روش، مولکول‌های نشانگر فنانترولین^۲ از طریق پیوند شیمیایی در ساختار پوشش آلکیدی وارد شده است. بدین ترتیب، دسترسی به ترکیب حسگر خوردگی در تمام قسمت‌های پوشش به صورت یکنواخت وجود دارد. ضمن اینکه، احتمال حل شدن و خروج ترکیب نشانگر از پوشش در معرض محیط خورنده، منتفی است.

فنانترولین برای تشخیص حضور یون‌های آهن در مواد غذایی و آب آشامیدنی استفاده می‌شود. سازوکار آشکارسازی این ترکیب به این گونه است که در صورت تماس با یون‌های آهن، یک کمپلکس قرمز رنگ تشکیل می‌دهد. سازوکار حسگری خوردگی رزین آلکیدی اصلاح شده با فنانترولین با استفاده از طیف سنجی UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که پیک‌های جدیدی در طول موج ۳۱۸ و ۳۶۰ نانومتر طیف UV مشاهده می‌شود که نشان دهنده تشکیل کمپلکس بین یون‌های Fe^{2+} و رزین اصلاح شده با فنانترولین است. برای بررسی تغییر رنگ حاصل از این سازوکار، دو نمونه رزین آلکیدی اصلاح شده با فنانترولین و رزین آلکیدی اصلاح نشده را در ظرف‌های مختلف در معرض محلول تتراهیدروفوران حاوی ۵ درصد وزنی کلرید آهن قرار دادند. نتایج در شکل ۱۱ نشان می‌دهد که تغییر رنگ تنها برای نمونه آلکیدی اصلاح شده با فنانترولین، به دلیل تشکیل کمپلکس اتفاق افتاد. هم چنین سطوح فولادی توسط رزین آلکیدی پوشش‌دهی شده و در معرض محلول نمک طعام ۳/۵ درصد وزنی قرار گرفتند. بعد از ۷ روز قرارگیری در معرض محیط خورنده نقاط قرمز رنگ روی سطح نمونه پوشش داده شده با رزین آلکیدی اصلاح شده با فنانترولین مشاهده شد (شکل ۱۲).



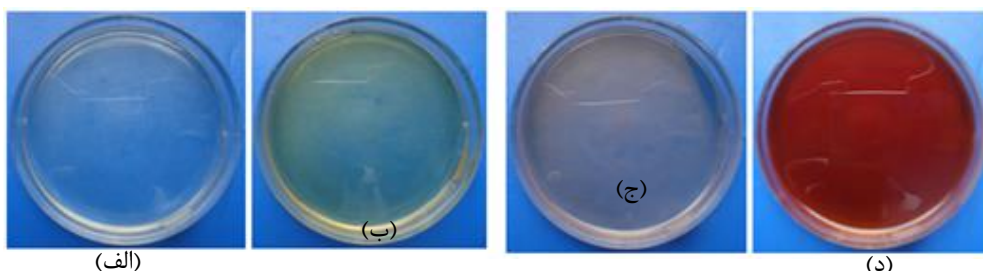
شکل ۱۰- میزان نورتایی (فلورسنس) PF (۱) بدون Al^{3+} و در حضور: (۲) ۱۰٪ وزنی Al^{3+} ; (۳) ۲۰٪ وزنی Al^{3+} و (۴) ۳۰٪ وزنی Al^{3+} [۳۴].

حتی بعد از قرارگیری نمونه آلومینیم پوشش داده شده با رنگ آکرلیک حاوی فنیل فلورنورن در معرض محلول خورنده در زمان کافی و مشخص، نقاط مربوط به کاهش فلورسنت با چشم غیرمسلح قابل مشاهده خواهد بود. ضمناً نتایج این پژوهش نشان داده است که وارد کردن مستقیم رنگدانه فلورسنت در پوشش، پایداری آن را کاهش نداده است. علاوه بر این، تاثیر منفی روی مقاومت به خوردگی پوشش نداشته و امکان حسگری خوردگی در تمام نقاط سطح را فراهم کرده است [۳۴].

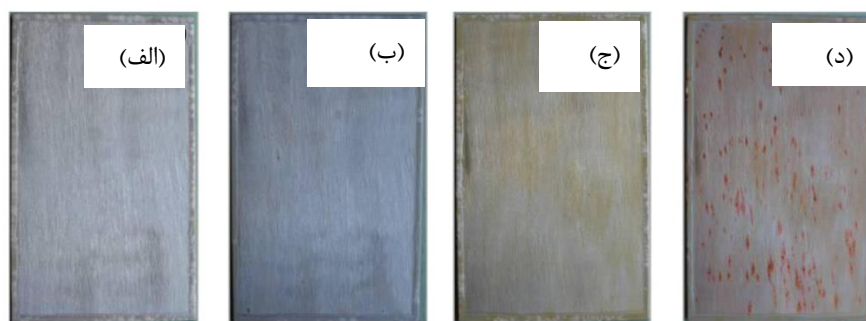
در تحقیقات دیگری که توسط گوناسکاران^۱ و همکارانش [۱۵] انجام شد، ایده اصلی کار این بود که به جای مخلوط کردن فیزیکی ماده نشانگر با رزین، فرمول‌بندی رزین به صورت شیمیایی با مولکول‌های ماده نشانگر اصلاح

^۲ 1,10- Phenanthroline-5-amine

^۱ Gunasekaran



شکل ۱۱- تصاویر ظروف حاوی نمونه‌های رزین آلکیدی اصلاح نشده (الف) بدون حضور محلول، (ب) در معرض محلول $FeCl_2$ ، (ج) رزین آلکیدی اصلاح شده با فنانترولین بدون حضور محلول و (د) در معرض محلول $FeCl_2$ [۱۵].



شکل ۱۲- تصاویر نمونه‌های فولاد پوشش داده شده با رزین آلکیدی اصلاح نشده (AM-0) و اصلاح شده با فنانترولین (AM-1) قبل (الف) و (ج) و بعد از قرارگیری در معرض محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl (ب) و (د) [۱۵].

مقاله

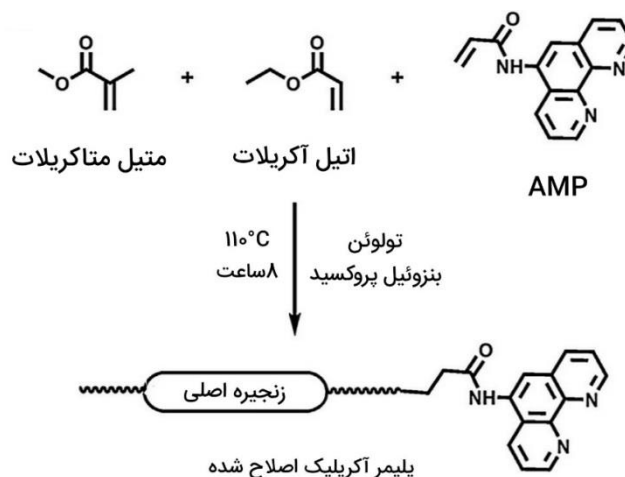
ساختارش، می‌تواند با یون‌های Fe^{2+} کمپلکس تشکیل بدهد (شکل ۱۴). این پدیده از طریق مشاهده پیک جذبی در ۳۵۹ نانومتر در طیف-UV-Vis اثبات شده است.

از آنجایی که در اثر واکنش آندی خوردگی فولاد یون‌های Fe^{2+} آزاد می‌شوند، این پوشش می‌تواند به عنوان حسگر خوردگی مورد استفاده قرار بگیرد؛ چرا که تشکیل کمپلکس بین AMP و Fe^{2+} منجر به تغییر رنگ در پوشش می‌گردد. این موضوع از طریق انجام آزمون‌های غوطه‌وری در محلول حاوی ۳/۵ درصد وزنی NaCl مورد بررسی قرار گرفت. مزیتی که روش اصلاح شیمیایی با مولکول‌های نشانگر خوردگی می‌تواند داشته باشد، این است که از توزیع غیریکنواخت ماده نشانگر در پوشش و همچنین از انحلال و خروج بی‌رویه آن در محیط‌های خوردنده جلوگیری می‌شود [۳۵].

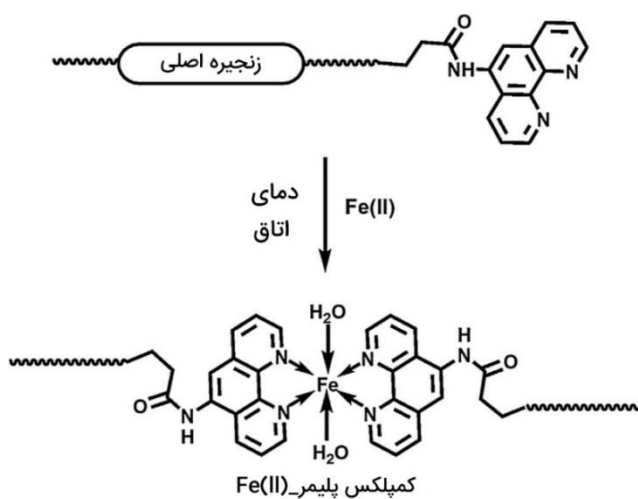
در حالی که روی سطح نمونه اصلاح‌نشده اثری از نقاط قرمز رنگ نبود. علت تغییر رنگ در نمونه آلودگی اصلاح‌شده با فنانترولین این است که یون‌های Fe^{2+} آزاد شده ضمن واکنش آندی اکسایش آهن در فرآیند خوردگی، با مولکول‌های فنانترولین موجود در پوشش واکنش داده و کمپلکس تشکیل می‌دهند. تشکیل کمپلکس قرمز رنگ منجر به ایجاد نقاط قرمز در مناطقی که خوردگی اتفاق می‌افتد می‌شود. به این ترتیب حسگری فرآیند خوردگی در همان مراحل اولیه صورت می‌گیرد [۱۵].

این گروه در پژوهش دیگری [۳۵] فرمول‌بندی پوشش پلیمری آکرلیک را با آکرلامیدو- فنانترولین^۱ (AMP) اصلاح شیمیایی کردند. مولکول AMP (شکل ۱۳) از طریق پیوند آمیدی با پلیمر آکرلیک پیوند شیمیایی برقرار می‌کند. پلیمر اصلاح شده به دلیل وجود فنانترولین در

1 5.acrylamido-1,10- phenanthroline



شکل ۱۳- تصویر شمایی از روش سنتز پلیمر آکرلیک اصلاح شده [۳۵].



شکل ۱۴- تصویر شمایی از تشکیل کمپلکس پلیمر با یون‌های Fe^{2+} [۳۵].

۵- نتیجه گیری

که از این سازوکار استفاده کرده‌اند، سیستم‌های پوشش به روش‌های مختلفی تهیه شدند. یک روش، وارد کردن مستقیم نشانگر در پوشش است، که در این صورت علاوه بر این که pH تغییر رنگ پوشش با نشانگر متفاوت خواهد بود؛ این روش می‌تواند باعث غیرفعال شدن نشانگر، واکنش آن با زمینه، کاهش چسبندگی و خواص حفاظتی پوشش گردد. روش دیگر، کپسوله کردن نشانگر در کپسول‌های میکرو و نانومتری است، که می‌توان به میکروکپسول‌های از جنس پلی اوره، فرمالدئید-اوره، فرمالدئید-ملامین و غیره؛ و هم چنین استفاده از نانوساختارهایی نظیر نانو کپسول‌های سیلیکا، نانوذرات سیلیکای مزومتخلخل، صفحات رس و غیره اشاره کرد. اما سازوکار دوم حسگری خوردگی کاملاً متفاوت است. در این روش کاتیون‌های فلزی (مانند Fe^{2+} ، Al^{3+} و غیره) حاصل از واکنش آندی خوردگی، با ترکیبات نشانگر کمپلکس تشکیل می‌دهند. ایجاد کمپلکس موجب تغییر در رنگ ماده نشانگر می‌شود. نکته‌ای که درباره نشانگرهای به کار رفته در این روش وجود دارد این است که توانایی تشخیص مقدار جزئی از یون‌های فلزی را داشته باشند.

پوشش‌های هوشمند حسگر خوردگی به دلیل تشخیص زود هنگام خوردگی (پیش از آن که خوردگی توسط چشم غیرمسلح قابل مشاهده باشد) می‌تواند از انهدام ناگهانی سازه‌های فلزی جلوگیری کرده و هزینه‌های حفاظت، تعمیر و نگهداری را کاهش دهد. این پوشش‌ها در درلایه اولیه خود دارای مواد نشانگری هستند که به محرک‌های ناشی از فرآیند خوردگی (تغییرات pH و یا تشکیل یون فلزی) از طریق تغییر رنگ و یا نورتایی (فلورسنت) پاسخ می‌دهند. در واقع، خوردگی یک واکنش الکتروشیمیایی است که می‌تواند منجر به تغییرات موضعی pH و هم چنین تشکیل کاتیون‌های فلزی (محصول واکنش آندی) گردد. در نتیجه، می‌توان گفت که به طور کلی دو سازوکار برای حسگری خوردگی وجود دارد. در سازوکار اول، تغییرات موضعی pH بر اثر واکنش‌های الکتروشیمیایی خوردگی به عنوان محرکی برای تغییر رنگ یا نورتایی (فلورسنت) ترکیبات نشانگر خوردگی محسوب می‌شود. تغییر رنگ یا نورتایی ترکیبات نشانگر تحت تاثیر pH به دلیل واکنش دادن با یون‌های هیدروکسید و یا اکسید شدن این ترکیبات اتفاق می‌افتد. در تحقیقاتی

۶- مراجع

- W. Feng, S.H. Patel, M-Y. Young, J. L. Zunino III, M. Xanthos, "Smart polymeric coatings-recent advances", Adv. Polym. Technol. 26, 1-13, 2007.
- A. Abdel Nazeer, M. Madkour, "Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review", J. Mol. Liq. 253, 11-22, 2018.
- N. Pirhady Tavandashti, M. Ghorbani, A. Shojaei, Y. Gonzalez-Garcia, H. Terryn, J.M.C. Mol, "pH responsive Ce(III) loaded polyaniline nanofibers for self-healing corrosion protection of AA2024-T3", Prog. Org. Coat. 99, 197-209, 2016.
- A. Merz, M. Uebel, M. Rohwerder, "The Protection Zone: A Long-Range Corrosion Protection Mechanism around Conducting Polymer Particles in Composite Coatings: Part I. Polyaniline and Polypyrrole", Ecs J. Electrochem. Soc. 166, c304-c313, 2019.
- M. Mrad, Y. Ben Amor, L. Dhouibi, M.F. Montemor, "Corrosion prevention of AA2024-T3 aluminum alloy with a polyaniline/poly (γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane) bi-layer coating: Comparative study with polyaniline mono-layer feature", Surf. Coat. Technol. 337, 1-11, 2018.
- ن. نطقی طاهری، ب. رمضان‌زاده، م. مهدویان احدی، "مروری بر عملکرد ضد خوردگی پلی‌آنیلین در پوشش اپوکسی"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۸، ۱۴-۱، ۱۳۹۷.
- N. Pirhady Tavandashti, M. Ghorbani, A. Shojaei, J.M.C. Mol, H. Terryn, K. Baert, Y. Gonzalez-Garcia, "Inhibitor-loaded conducting polymer capsules for active corrosion protection of coating defects", Corr. Sci. 112, 138-149, 2016.
- N. Pirhady Tavandashti, M. Ghorbani, A. Shojaei, J.M.C. Mol, H. Terryn, Y. Gonzalez-Garcia, "pH-responsive nanostructured polyaniline capsules for self-healing corrosion protection: The influence of capsule concentration", Scientia Iranica, 24, 3512-3520, 2017.
- N. Pirhady Tavandashti, S. Sanjabi, "Corrosion study of hybrid sol-gel coatings containing boehmite nanoparticles loaded with cerium nitrate corrosion inhibitor", Prog. Org. Coat. 69, 384-391, 2010.
- F. Zhang, P. Ju, M. Pan, D. Zhang, Y. Huang, G. Li, X. Li, "Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review", Corr. Sci. 144, 74-88, 2018.
- S. Ana, M.W. Lee, A.L. Yarin, S.S. Yoon, "A Review on Corrosion-Protective Extrinsic Self-Healing: Comparison of Microcapsule-Based Systems and Those Based on Core-Shell Vascular Networks", Chem. Eng. J. 344, 206-220, 2018.
- م. داوودی، ا. قاسمی، ب. رمضان‌زاده کراتی، م. مهدویان احدی، "مروری بر ترکیبات آلی معدنی حاوی بازدارنده‌های خوردگی: بررسی روش‌های ساخت و سازوکار حفاظت"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۸، ۳۸-۲۵، ۱۳۹۷.
- م. یگانه، س. م. مرعشی، ن. محمدی، "پوشش‌های هوشمند ضد خوردگی: انواع سازوکارهای خوردگی"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۷، ۴۶-۲۹، ۱۳۹۶.
- م. محمودی، پ. کادر، ام. اعرابی، ر. امینی، "مروری بر پوشش‌های خودترمیم‌شونده حاوی نانو حامل‌های لوله‌ای هالوزیت"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۸، ۲۲-۱۳، ۱۳۹۷.
- G. Dhole, G. Gunasekaran, S. Singh, M. Vinjamur, "Smart corrosion sensing phenanthroline modified alkyd coatings", Prog. Org. Coat. 89, 8-16, 2015.
- S. B. Ulaeto, R. Rajan, J. K. Pancrecius, T.P.D. Rajan, B.C. Pai, "Developments in smart anticorrosive coatings with multifunctional Characteristics" Prog. Org. Coat. 111, 294-314, 2017.
- W. Li, L. M. Calle, "Micro-encapsulation for corrosion detection and control, Proceedings of the First International

- Conference on Self-Healing Materials", 1, Noordwijk, The Netherlands, **2007**.
18. J. Zhang, G.S. Frankel, "Corrosion-sensing behavior of an acrylic-based coating system", *Corros.* 55, 957-967, **1999**.
 19. G. Liu, H. G. Wheat, "Use of a Fluorescent Indicator in Monitoring Underlying Corrosion on Coated Aluminum 2024-T4", *J. Electrochem. Soc.* 156, C160-C166, **2009**.
 20. L.M. Calle, P.E. Hintze, W. Li, J.W. Buhrow, "Smart coatings for autonomous corrosion detection and control", *AIAA SPACE Conference & Exposition*, 8877, Anahelm, California, **2010**.
 21. W. Li and L. M. Calle, "Controlled release microcapsules for smart coatings", *NACE Corrosion 2007*, Paper 07228, Nashville, Tennessee, **2007**.
 22. W. Li and L. M. Calle, "A smart coating for the Early Detection and Inhibition of Corrosion", *Proceeding of the Smart Coatings*, 191, Orlando, Florida, **2007**.
 23. F. Maia, J. Tedim, A. C. Bastos, M.G.S. Ferreira, M.L. Zheludkevich, "Active sensing coating for early detection of corrosion processes", *RSC Adv.* 4, 17780–17786, **2014**.
 24. T.L.P. Galvão, I. Sousa, M. Wilhelm, J. Carneiro, J. Opršal, H. Kukačková, V. Špaček, F. Maia, J. R. B. Gomes, J. Tedim, M.G.S. Ferreira, "Improving the functionality and performance of AA2024 corrosion sensing coatings with nanocontainers", *Chem. Eng. J.* 341, 526–538, **2018**.
 25. D. Mata, N. Scharnagl, S.V. Lamaka, E. Malheiro, F. Maia, M.L. Zheludkevich, "Validating the early corrosion sensing functionality in poly (ether imide) coatings for enhanced protection of magnesium alloy AZ31", *Corr. Sci.* 140, 307-320, **2018**.
 26. F. Maia, J. Tedim, A.C. Bastos, M.G.S. Ferreira, M. L. Zheludkevich, "Nanocontainer-based corrosion sensing coating. *Nanotechnol*", 24, 1-9, **2013**.
 27. A. Trinchi, T.H. Muster, S. Hardin, D. Gomez, I. Cole, P. Corrigan, A. Bradbury, "Distributed quantum dot sensors for monitoring the integrity of protective aerospace coatings", *IEEE Aerospace Conference*, 6187252, Big Sky, MT, USA, **2012**.
 28. د. جعفری، م. ر. شیشه ساز، د. زارعی، ا. دانایی، "ارزیابی اثر حضور نانو رس‌ها بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش‌های نانوکامپوزیت پلیمری"، *نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ*، ۵، ۳۳-۱۹، **۱۳۹۴**.
 29. G. D. Moggridge, N. K. Lape, C. Yang, E. L. Cussler, "Barrier films using flakes and reactive additives", *Prog. Org. Coat.* 46, 231–240, **2003**.
 30. C. Yang, W.H. Smyrl, E. L. Cussler, "Flake alignment in composite coatings", *J. Membr. Sci.* 231, 1-12, **2004**.
 31. T. G. Gopakumar, W. Feng, M-W. Young, J. L. Zunino, M. Xanthos, "Preparation and characterization of acrylic coatings containing functional nanoclays for sensing corrosion in ferrous and non-ferrous metals", *Proceedings of Polymer Processing Society Meeting PPS-2005*, 14, Quebec City, Canada, **2005**.
 32. A. Augustyniak, J. Tsavalas, W. Ming, "Early Detection of Steel Corrosion via Turn-On Fluorescence in Smart Epoxy Coatings", *Appl. Mater. Interfaces.* 1, 2618-2623, **2009**.
 33. Sh. Roshan, A. Sarabi Dariani, J. Mokhtari, "Monitoring underlying epoxy-coated St-37 corrosion via 8-hydroxyquinoline as a fluorescent indicator", *App. Surf. Sci.* 440, 880-888, **2018**.
 34. L. Song-mei, Z. Hong-rui, L. Jian-hua, "Preparation and performance of fluorescent sensing coating for monitoring corrosion of A1 alloy 2024", *T. Nonferr. Metal Soc.* 16, 159s-164s, **2006**.
 35. G.S. Dhole, G. Gunasekaran, T. Ghorpade, M. Vinjamur, "Smart acrylic coatings for corrosion detection", *Prog. Org. Coat.* 110, 140–149, **2017**.