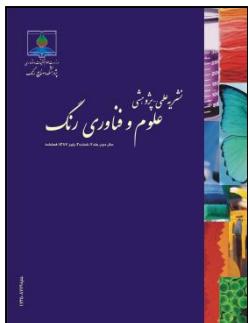


# مقالات پذیرفته شده



## مقاله پذیرفته شده

عنوان مقاله: تاثیر نانو کامپوزیت اکسید گرافن آمین دار شده بر پایه بنزیدین- اکسید روی بر میزان مقاومت به خوردگی الکتروبوشش های کاتدی  
نویسنده: خسرو امامقلی، شهرام مرادی دهقی، زهرا رنجبر، فرشته مطیعی

JCST-2305-1201

شماره مقاله:

۱۴۰۲-۰۲-۲۲

۱۴۰۲-۰۳-۲۲

۱۴۰۲-۰۳-۳۰

تاریخ دریافت:

تاریخ اصلاح:

تاریخ پذیرش:

این فایل pdf مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. ماتحت مقاله توسط دفتر نشریه علوم و فناوری رنگ تهیه شده و قبل از چاپ برای ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می شود.

## Accepted Manuscript

Title: The effect of aminated graphene oxide nanocomposite based on benzidine-zinc oxide on the corrosion resistance of cathode electrocoatings

Authors: kh. emamgholi, Sh. Moradi Dehaghi, Z. Ranjbar, F. Motiee  
To appear in: Journal of Color Science and Technology

Receives date: 12-05-2023

Revise date: 12-06-2023

Accepted date: 20-06-2023



Please cite this article as:

kh. emamgholi, Sh. Moradi Dehaghi, Z. Ranjbar, F. Motiee, The effect of aminated graphene oxide nanocomposite based on benzidine-zinc oxide on the corrosion resistance of cathode electrocoatings. *J. Color. Sci. Tech.* (2023), JCST-2305-1201.

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form.

# مقالات پذیرفته شده

## تأثیر نانو کامپوزیت اکسید گرافن آمین دار شده بر پایه بنزیدین- اکسید روی بر میزان

### مقاومت به خوردگی الکتروپوشش‌های کاتدی

خسرو امامقلی<sup>۱</sup>، شهرام مرادی دهقی<sup>۲\*</sup>، زهرا رنجبر<sup>۳</sup>، فرشته مطیعی<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکترا، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

۲- دانشیار، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

۳- استاد، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۴

۴- استادیار، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

### چکیده

در این مطالعه، ترکیب اکسید گرافن عامل دار شده با بنزیدین و نانوذرات اکسید روی برای بهبود خواص حفاظت در برابر خوردگی سنتز شد. نانو کامپوزیت سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی پراش انرژی پرتوا ایکس (EDS)، طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، پراش پرتوا ایکس (XRD) و آنالیز گرماسنجی حرارتی (TGA) مشخصه یابی شد. نانوذرات سنتز شده در الکتروپوشش کاتدی پراکنده شد. پوشش حاوی اکسید گرافن آمین دار- اکسید روی بر روی صفحات فولادی اعمال شده و مقاومت به خوردگی آن با آزمون مه نمکی و آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) بررسی شد. آزمون مه نمکی با درصدهای مختلف نانوذرات (۰/۰۰۰۱، ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۲ و ۰/۰۰۱۰) بعد از ۴۵ روز در محفظه مه نمکی نشان داد که عملکرد ضد خوردگی پوشش حاوی ۰/۰۱ درصد اکسید گرافن آمین دار- اکسید روی با عمق نفوذ از محل خراش ۱/۲ میلی‌متر بالاترین مقاومت به خوردگی را دارد. نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نتایج مه نمکی را تایید کرد. نمونه حاوی ۰/۰۱ درصد نانوذرات رفتار مقاومتی بالاتری در برابر کلرید سدیم نشان داد. منحنی‌های باد نمونه با ۰/۰۱ درصد نانوذرات در زمان‌های مختلف (۳، ۷، ۱۵، ۳۰، ۴۵ روز) بررسی شد و نمونه حاوی ۰/۰۱ درصد نانوذرات پس از ۴۵ روز بالاترین خاصیت ضد خوردگی را نشان داد.

**کلمات کلیدی:** اکسید گرافن، نانوذرات اکسید روی، بنزیدین، الکتروپوشش کاتدی

## The effect of aminated graphene oxide nanocomposite based on benzidine-zinc oxide on the corrosion resistance of cathode electrocoatings

khosro Emamgholi<sup>1</sup>, Shahram Moradi Dehaghi<sup>1</sup>, Zahra Ranjbar<sup>2</sup>, Fereshte Motiee<sup>1</sup>

1- Faculty of chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Tehran, Iran.

2- Department of Surface Coating and Corrosion, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 167654-654, Tehran, Iran.

### Abstract

This study aimed to enhance the adhesion and corrosion resistance properties of cathodic electrocoatings by functionalizing graphene oxide with benzidine and zinc oxide nanoparticles. The synthesized nanocomposite underwent characterization through scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy diffraction spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectrum (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and thermal gravimetric analysis (TGA). The epoxy-based coating dispersed with nanoparticles was applied onto steel panels, and the anti-corrosion performance was evaluated through a 45-day salt spray test. The results revealed that the coating containing 0.01% graphene oxide containing amine-zinc oxide exhibited the highest corrosion resistance, with a penetration depth of 1.2 mm from the scratch. The increase of nanoparticles up to 0.01% correlated with higher anti-corrosion properties as demonstrated through the salt spray and EIS tests. **Keywords:** graphene oxide, zinc oxide nanoparticles, benzidine, epoxy, corrosion, EIS

# مقالات پذیرفته شده

## -۱- مقدمه

امروزه یکی از رایج‌ترین راهکارها برای حفاظت در برابر خوردگی فلزات، استفاده از پوشش‌های محافظ است [۱-۲]. در بین پوشش‌های مختلف پلیمری، الکتروپوشش‌های کاتدی به دلیل خواص مکانیکی و ضدخوردگی عالی و همچنین چسبندگی بالا به زیرآیندهای فلزی، کاربرد وسیعی دارد [۳-۵]. اغلب پوشش‌ها در برابر الکتروولیت خورنده نفوذپذیر هستند که منجر به تشکیل محصولات خوردگی در زیر پوشش، از دست دادن چسبندگی و جدا شدن پوشش از سطح می‌شود [۶]. بنابراین بهبود خاصیت محافظت در برابر خوردگی الکتروپوشش‌ها موضوعی جذاب است. ماهیت پیوندهای چسبندگی بین بستر فولادی و پوشش اپوکسی محافظت در برابر خوردگی الکتروپوشش‌ها می‌باشد. ماهیت پیوندهای چسبندگی بین بستر فولادی و پوشش اپوکسی است که در شرایط مرتبط پایدار نیستند. بنابراین، ایجاد یک چسبندگی خوب نیاز به پیوند کوالانسی بین بستر فولادی و پوشش اپوکسی دارد [۷]. استفاده از نانوذرات به پوشش برای مسدود کردن و/یا طولانی کردن مسیرهای انتشار الکتروولیت بسیار مهم است [۸-۱۰].

اکسید گرافن، یک ماده دو بعدی با آرایه شش ضلعی با گروه‌های هیدروکسیل، اپوکسید، کربوکسیل و کربونیل است که به دلیل خواص مکانیکی خیلی خوب، رفتار الکتریکی قابل توجه و خواص سدگری قابل توجه به واسطه صفحه ای بودن ساختار، به عنوان افزودنی ضدخوردگی برای افزودن به الکتروپوشش‌ها مناسب است [۱۱-۱۵]. گروه‌های عاملی مکان‌های واکنشی مناسبی برای عامل دار کردن کوالانسی اکسید گرافن هستند. بنابراین عامل دار کردن اکسید گرافن یک رویکرد موثر برای بهبود تعامل سطحی بین اکسید گرافن و پلیمرها است [۱۶].

بازهای شیف به دلیل وجود گروه آزمتین بازدارنده‌های خوردگی خوبی به شمار می‌روند و می‌توان برای عامل دار کردن اکسید گرافن از آن‌ها استفاده کرد. رفتار بازدارندگی نه تنها تحت تأثیر گروه‌های ایمین است، بلکه با جایگزینی عناصر مختلف در ساختار آنها نیز می‌تواند بهبود یابد. بنزیدین‌ها نمونه‌های خوبی از این گروه هستند [۱۷].

علی‌رغم پیشرفت‌های انجام شده در این خصوص، پوشش حاوی اکسید گرافن رفتار محافظت در برابر خوردگی غیرفعال نشان می‌دهد و نمی‌تواند از بروز و انتشار خوردگی زمانی که ریزترک‌ها در پوشش ناشی از عوامل خارجی مانند دما، تش مکانیکی یا اشعه ماوراء بنفس وغیره ایجاد می‌شود، جلوگیری کند [۱۸]. بنابراین، ایجاد یک پوشش اپوکسی مبتنی بر اکسید گرافن با عملکرد خود ترمیم شونده برای دستیابی به حفاظت در برابر خوردگی فعال زیرآیندهای فلزی ضروری است. یک استراتژی برای دستیابی به این اثر فعال، پیوند نانومواد بر روی سطح اکسید گرافن برای تکمیل بارگیری و آزادسازی بازدارنده‌ها در زمانی است که خوردگی رخ می‌دهد [۱۹].

اکسیدهای فلزی مانند اکسید روی، اکسید تیتانیوم، اکسید آلومینیوم و سیلیکا خواص شگفت‌انگیزی در عملکرد ضد خوردگی از

# مقالات پذیرفته شده

خود نشان می‌دهند [۲۰]. نانوذرات اکسید روی عمدتاً به دلیل هزینه کم، اثرات زیست محیطی کم، پایداری بالا و خواص فیزیکی، شیمیایی و نوری عالی؛ شناخته شده‌اند [۲۱]. نانوذرات اکسید روی دارای خواص ضد باکتری، ضد خوردگی، ضد قارچی و مقاوم در برابر اشعه فرابنفش هستند [۲۲].

روش الکتروپوشانش یکی از مهمترین روش‌های پوشش دهی بخصوص در قطعاتی با هندسه پیچیده است. از جمله مهمترین مزایای فرایند الکتروپوشانش نسبت به سایر روش‌های پوشش دهی برای قطعات فلزی می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

استفاده از آب به عنوان حلال رزین در این فرایند موجب کاهش انتشار مواد آلی سمی و خطرناک در محیط، کاهش خطر آتشگیری و کاهش قیمت در تولید پوشش می‌شود. به واسطه وجود پدیده الکترواسمز، آب موجود در فیلم ترسیب شده خارج می‌شود و درنتیجه ویسکوزیته فیلم ترا فزايش می‌يابد و در حين پخت مشكلاتی مانند شره کردن پوشش و حفره رخ نمی‌دهد. به علت توان پرت پوشی در این روش امکان تشکیل یک فیلم یکنواخت و عاری از خلل و فرج در تمام قسمت‌ها از جمله در لبه‌ها، گوشه و کنارها و زوایای اشکال پیچیده که امکان دسترسی به آنها در سایر روش‌ها وجود ندارد، در این روش به سهولت امکان‌پذیر است. خواص مکانیکی و ضد خوردگی به خصوص در نقاط حساس (به دلیل تشکیل فیلم یکنواخت و بدون عیب) بالاتر است.

اعطاف پذیری عملیاتی در این روش بیشتر است، در فرایندهای معمول غوطه وری، ضخامت و یکنواختی فیلم توسط خواص رئولوژی ماده پوششی تعیین می‌شود؛ اما در این روش علاوه بر عواملی مثل pH، دما، درصد جامد، از پارامترهای الکتریکی مانند اختلاف پتانسیل نیز می‌توان برای دستیابی به فیلمی با خواص و ضخامت مورد نظر بهره جست. صرفه جویی اقتصادی در این فرایند به علت راندمان انتقال بسیار بالا (۹۰-۹۵٪) مواد جامد موجود حذف پاشش مازاد و امکان خودکارسازی کامل خط تولید و نیاز کمتر به نیروی انسانی، بیشتر است. سرعت فرایند الکتروپوشانش بالا می‌باشد.

در این تحقیق، اکسید گرافن با بنزیدین عامل دار شده و سپس با نانوذرات اکسید جهت بهبود مقاومت به خوردگی الکتروپوشش کاتدی اصلاح شده است. عامل دار کردن اکسید گرافن توسط بنزیدین برای ایجاد بار مثبت روی اکسید گرافن و قابلیت حرکت در میدان الکتریکی در نظر گرفته شده است. نانوکامپوزیت سنتز شده با روش‌های مختلف (میکروسکوب الکترونی روبشی، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، طیف مادون قرمز تبدیل فوریه، پراش پرتو ایکس و آنالیز گرماسنجی حرارتی) مشخصه یابی شده است. نانوذرات سنتز شده به روش فراصوت در الکتروپوشش کاتدی پراکنده شدند. اثر اکسید گرافن عامل دار-اکسید روی برخواص ضد خوردگی الکتروپوشش‌های کاتدی با آزمون‌های مهندسی و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شده است.

# مقالات پذیرفته شده

## ۲- بخش تجربی

### ۱-۲- مواد

اکسید گرافن (۹۹ درصد) از شرکت کیمیا آزما تهیه شد. بنزیدین (۹۹ درصد)، نیترات روی، دی متیل فرمامید، اگزالیل کلرايد (۹۸ درصد)، اتانول و استون از شرکت سیگما-آلدریچ خریداری شد. الکتروپوشش کاتدی (cathoGard 5000) از شرکت ایران خودرو تهیه شد.

### ۲-۲- دستگاه‌ها

مورفولوژی نانوذرات با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM KYKY-EM-3200) مجهز به طیف سنج پراش اشعه ایکس (PW 1730, Philips) بررسی شد. گروه‌های عاملی نانوذرات با طیف سنج مادون قرمز (WQF-Rayleigh-510) در محدوده  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  بررسی شد. از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (Oxford) برای بررسی ساختار بلوری و آنالیز عنصری نانوذرات استفاده شد. آنالیز گرما وزن سنجی حرارتی نانوذرات با دستگاه TGA (Perkin-Elmer) در محدوده دمایی  $30-850^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد انجام شد. دستگاه آزمون مه نمکی (CTS-114) و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) برای ارزیابی رفتار ضد خوردگی پوشش‌ها استفاده شد. اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها با ضخامت سنج (Elcometer 456) انجام شد.

### ۳-۲- سنتز نانوذرات اکسید روی بر روی اکسید گرافن آمین دار شده

۰/۹۵ گرم نیترات روی در ۲۰ میلی‌لیتر اتانول حل شد ( محلول ۱). سپس، ۰/۰ گرم سود جامد در ۱۰ میلی‌لیتر اتانول حل شد ( محلول ۲). در مرحله بعد، ۰/۰ گرم سود جامد در ۵ میلی‌لیتر اتانول حل شد ( محلول ۳). رسوب اکسید گرافن آمین دار شده با بنزیدین در ۱۰۰ میلی‌لیتر حل دی متیل فرمامید حل شد ( محلول ۴). سپس، محلول شماره ۱ و ۴ به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط و بهم زده شدند تا یک دست و یکنواخت شوند. بعد از آن، محلول شماره ۲ قطره قطره به آن اضافه شد تا رسوب سفید رنگ مشاهده شود. در صورت عدم مشاهده رسوب سفید رنگ، pH محلول کنترل شد و بتدریج محلول شماره ۳ قطره قطره به آن اضافه شد. مشاهده رسوب سفید رنگ، افزایش محلول شماره ۳ متوقف و pH اندازه‌گیری شد. بارسیدن به pH برابر ۱۲، مخلوط در داخل آون با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا کاملاً خشک شود. سپس، رسوب بدست آمده دو مرتبه با آب یون زدایی شده شستشو داده شد و مجدداً در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد.

# مقالات پذیرفته شده

## ۲-۴- پراکنش نانوذرات در الکتروپوشش کاتدی

در صد مورد نظر از نانوذرات توزین، به الکتروپوشش کاتدی اضافه شده و به مدت یک ساعت توسط دستگاه فراصوت پروفی با قدرت ۴۰۰ وات (ساخت شرکت هیلشر آلمان) پراکنده شد. پس از حصول یکنواختی و عدم مشاهده هر گونه ذره بر روی میله شیشه ای نمونه آماده اجرا خواهد شد.

## ۲-۵- پوشش دهی صفحات

جهت تهیه الکتروپوشش حاوی نانو ذرات گرافن اکسید اصلاح شده از روش الکتروپوشش کاتدی صفحات فولادی فسفات تری کاتیونیک با منبع تغذیه ولتاژ جریان مستقیم ۲۱۰ ولت و ۴۰۰ میلیآمپر، مدت زمان ثابت ۳ دقیقه و دمای حمام ۳۰ درجه سانتی گراد که در دمای ۱۶۵ درجه سانتی گراد به مدت ۲۰ دقیقه پخت می شود، استفاده شد. یک صفحه فولاد ضد زنگ به عنوان آند در نظر گرفته شد و نسبت سطح کاتد به آند ۳:۱ بود. فاصله بین کاتد و آند ۷ سانتی متر بود که توسط یک میکسر حمام به طور مداوم در طول طول فرایند الکتروپوشش نمونه ها هم زده شد. ضخامت فیلم خشک  $2 \pm 20$  میکرومتر بود. ضخامت فیلم پوشش پخت شده توسط ضخامت سنج در ۶ نقطه اندازه گیری و میانگین آنها گزارش شد.

## ۲-۶- ارزیابی رفتار ضد خوردگی پوشش ها

ورق های پوشش دهی شده با درصد های مختلف نانوذرات (بدون پوشش، ۰/۰۲، ۰/۰۱، ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۰۱) تهیه شدند. با استفاده از دو آزمون مه نمکی و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مقاومت به خوردگی الکتروپوشش های اکسید گرافن اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲-۶-۱- آزمون مه نمکی

آزمون مه نمکی بر روی نمونه های پخت شده انجام شد. بر این اساس دو خراش متقاطع بر سطح نمونه ها ایجاد شد. نمونه ها طبق استاندارد ASTM D1654 به مدت ۴۵ روز در دستگاه مه نمکی قرار گرفتند. نمونه ها در معرض محلول ۵ درصد وزنی سدیم کلرید در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد قرار گرفتند. پس از اتمام مدت زمان انجام آزمایش، نمونه ها با جریان آب با حداکثر دمای ۳۸ درجه سانتی گراد جهت حذف ذرات نمک از روی سطح شسته شدند. سپس، سریعاً خشک و طبق استاندارد ذکر شده ارزیابی شدند.

# مقالات پذیرفته شده

## ۲-۶-۲- طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

با استفاده از این آزمون می‌توان اطلاعات کمی و کیفی دقیقی در مورد خوردگی و تخریب پوشش بدست آورد. آزمون در یک سیستم سه الکترودی (الکترود مرجع: نقره/انقره کلرید، الکترود کمکی: پلاتین، الکترود کار: نمونه فلزی پوشش داده شده) در محدوده فرکانسی ۱۰ مگاهرتز تا ۱۰ کیلوهرتز انجام شد. بخشی از سطح الکتروپوشیده به اندازه  $1 \times 1$  سانتی‌متر مربع توسط مخلوط موم-کلوفونی (به نسبت ۳:۱/۲) جدا شد. نمونه‌ها در محلول  $3/5$  درصد کلرید سدیم در زمان‌های مختلف (۳، ۷، ۱۵، ۴۵ روز) غوطه ور شدند. پس از گذشت هر یک از زمان‌ها، آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (AUTOLAB GI) انجام شد. جهت بررسی تکرارپذیری، آزمون بر روی سه نمونه انجام شد.

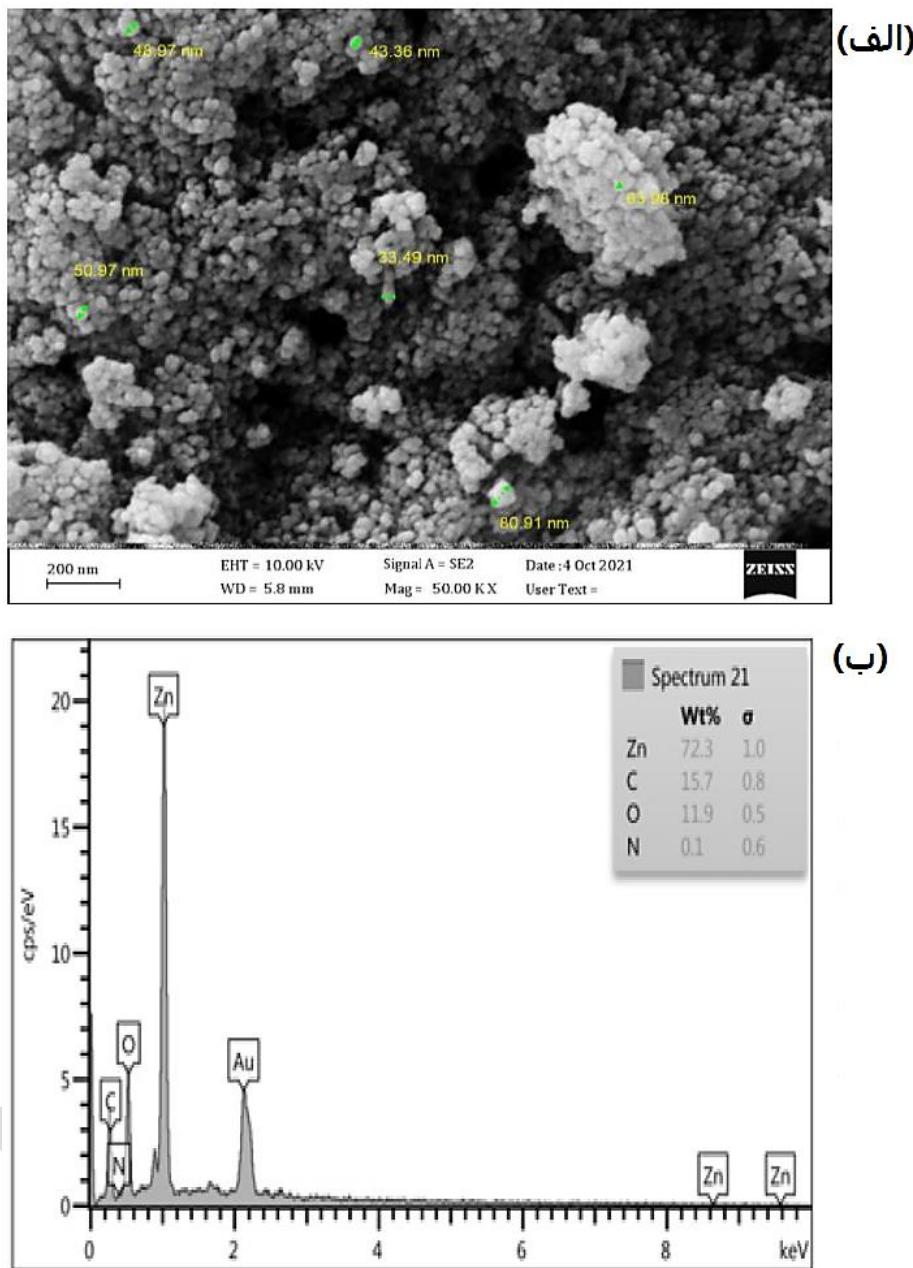
## ۳- بحث و نتیجه‌گیری

### ۳-۱- شناسایی نانوذرات

#### ۳-۱-۱- بررسی مورفولوژی نانوذرات

تصویر مورفولوژی نانوذرات در شکل ۱ (الف) نشان داده شده است. نانوذرات اکسید روی گرافن اکسید آمین دار قرار داده شده اند. ساختار تقریباً کروی نانوذرات به همراه تجمع آن‌ها در شکل ۱ قابل مشاهده است. میانگین اندازه نانوذرات ۵۵ نانومتر است. حضور عناصر روی ( $72/3$  درصد)، کربن ( $15/7$  درصد)، اکسیژن ( $11/9$  درصد) و نیتروژن ( $1/0$  درصد) در طیف پراش انرژی پرتو ایکس (شکل ۱ب) تشکیل نانوذرات گرافن اکسید آمین دار-اکسید روی را تایید می‌کند.

# مقالات پذیرفته شده



شکل ۱: تصاویر (الف) میکروسکوپ الکترونی روبشی و (ب) آنالیز عنصری نانوکامپوزیت اکسید گرافن آمین دار-اکسید روی

Figure 1: SEM & EDX Images of (a) morphology and (b) elemental analysis amine-

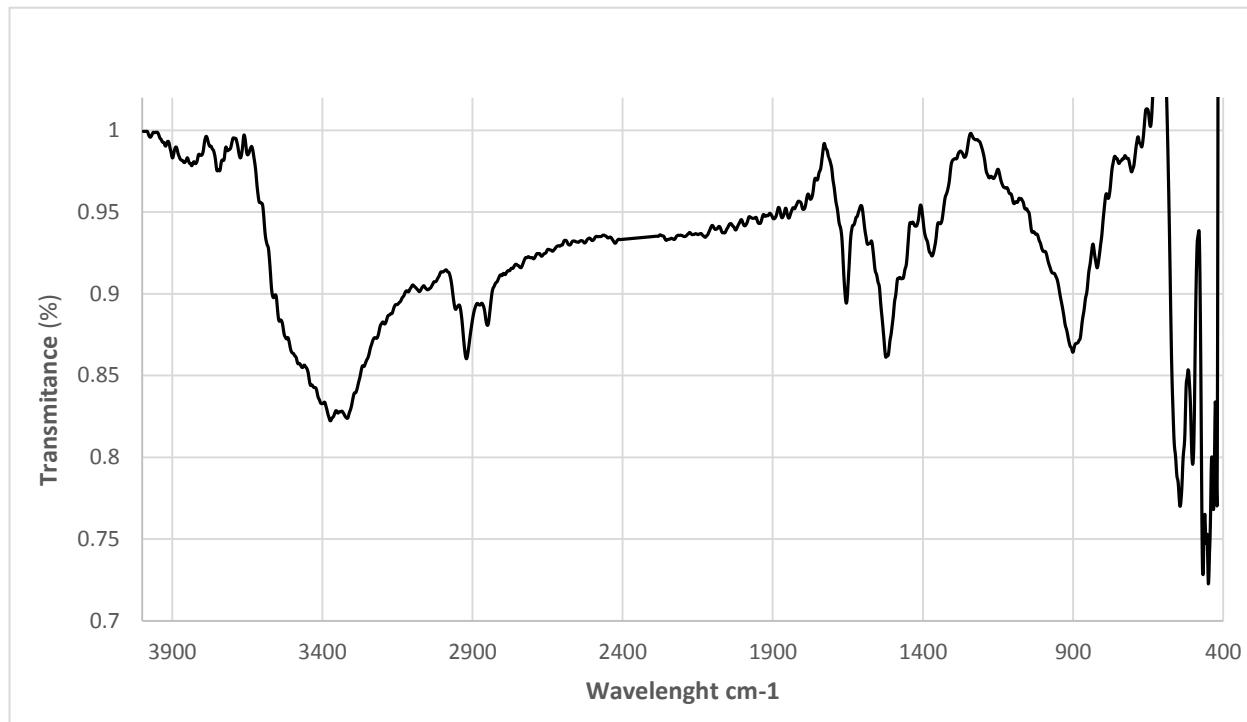
functionalized-zinc oxide graphene oxide nanocomposite

## ۳-۲-۱-۳- آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ

شکل ۲ طیف FTIR اکسید گرافن آمین دار-اکسید روی سنتز شده را نشان می‌دهد. پیک جذبی مشاهده شده در  $3373\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های O-H است. پیک جذبی در  $1523\text{ cm}^{-1}$  به گروه‌های C=O اسید کربوکسیلیک تعلق دارد. پیک‌های مهم

# مقالات پذیرفته شده

۱۵۸۰ و ۱۶۵۶ به ترتیب مربوط به حلقه بنزیدی و اتصالات آمیدی می باشد. ارتعاشات Zn-O در ناحیه  $448\text{cm}^{-1}$  مشاهده می شود [۱۸].



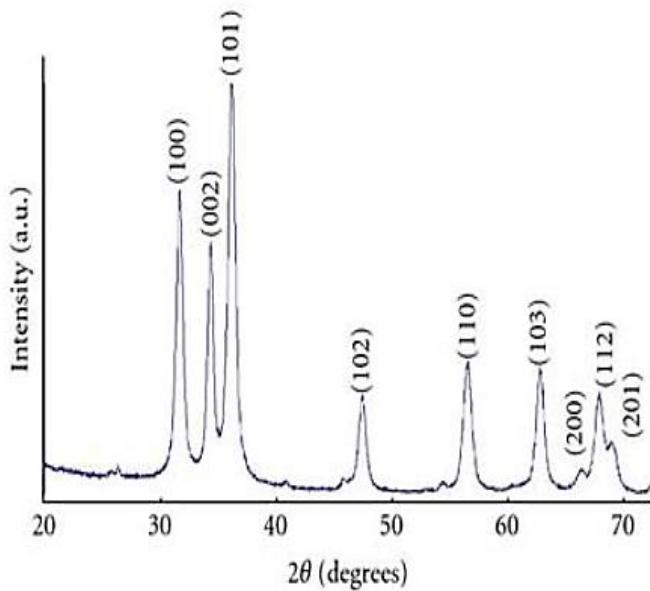
شکل ۲: طیف FTIR مربوط به نانوکامپوزیت اکسید گرافن آمین دار-اکسید روی

Figure 2: FTIR spectrum of amine-functionalized- zinc oxide graphene oxide nanocomposite

## ۳-۱-۳- آنالیز پراش اشعه ایکس

الگوی پراش اشعه ایکس اکسید گرافن آمین دار-اکسید روی در محدوده  $20-70$  درجه ثبت شد. در شکل ۳، قله های  $2\theta$  برابر  $31/44$  درجه،  $35/91$  درجه،  $47/20$  درجه،  $56/32$  درجه،  $62/54$  درجه و  $68/67$  درجه به ترتیب مربوط به صفحات (۰۰۲)، (۰۰۱)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۲۰۰)، (۱۱۲)، (۲۰۱) و (۱۱۳) است. این الگو با استاندارد مرجع (۰۰-۱۴۵۱-۱۴۳۶-۰۰) مطابقت دارد. پیک ها را می توان به ساختار ورتزیت اکسید روی نسبت داد [۱۹].

# مقالات پذیرفته شده



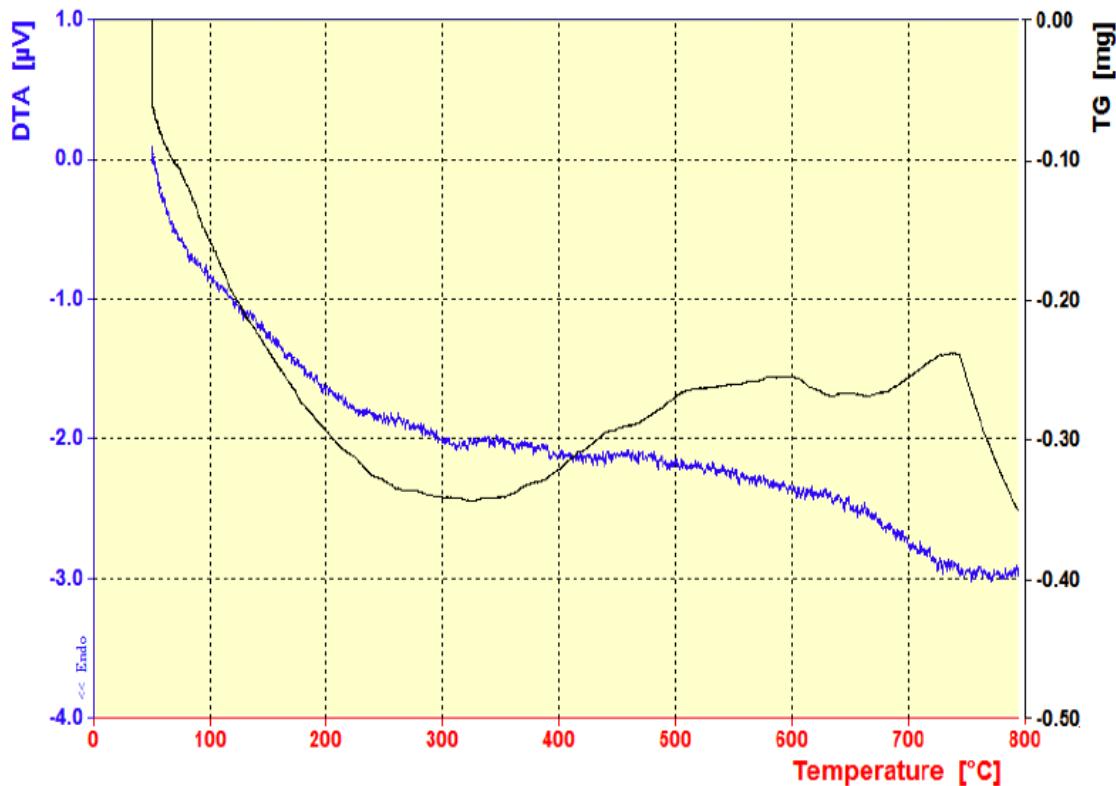
شکل ۳: الگو پراش اشعه ایکس مربوط به نانوکامپوزیت اکسید گرافن آمین دار-اکسید روی

Figure 3: X-ray diffraction pattern of amine-functionalized- zinc oxide graphene oxide nanocomposite

## ۴-۱-۴- آنالیز گرما- وزن سنجی (TGA)

طیف آنالیز گرما وزن سنجی اکسید گرافن آمین دار-اکسید روی در شکل ۴ نمایش داده شده است. در محدوده دمایی ۱۰۰ درجه سانتیگراد یک کاهش وزن ۱۸ درصدی قابل مشاهده است. این کاهش وزن را می توان به خروج آب و حلالها از نمونه نسبت داد. کاهش وزنی ۱۲ درصد در محدوده دمایی ۱۰۰-۳۰۰ درجه سانتیگراد مربوط به تجزیه بنزیدین است. تجزیه مربوط به اکسید گرافن و هیدروکسید روی در محدوده دمایی ۳۰۰-۸۰۰ درجه سانتی گراد با کاهش وزنی ۱۰ درصد رخ داده است. این نتایج تایید کننده فرایند عامل دار شدن گرافن اکسید میباشد.

# مقالات پذیرفته شده



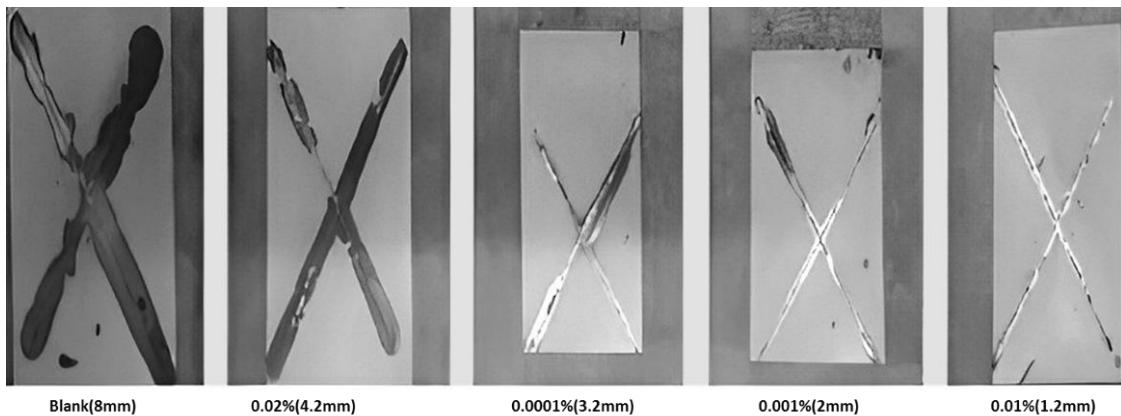
شکل ۴: طیف آنالیز گرمای سنجی حرارتی مربوط به اکسید گرافن آمین دار-اکسید روی

Figure 4: Thermal gravimetric analysis spectrum of amine-functionalized- zinc oxide graphene oxide

## ۳-۲-۳- نتایج آزمون مه نمکی

عملکرد ضد خوردگی الکتروپوشش‌های حاوی درصدهای مختلف نانوذرات کسید گرافن آمین دار- اکسید روی بعد از ۴۵ روز قرارگیری در محفظه مه نمکی مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده بصری نمونه ها حاکی از این بود که هیچ گونه تاولی در هیچیک از نمونه ها مشاهده نشد. نتایج بررسی میزان جدادگی از محل خراش یا میزان خوش عوامل خورنده به زیر محل خراش پوشش ها در شکل ۵ نشان داده است. نمونه حاوی ۰/۱۰ درصد وزنی گرافن اکسید اصلاح شده با میزان خوش به زیر خراش ۱/۲ میلی‌متر بالاترین مقاومت به خوردگی را نشان میدهد.

# مقاله پذیرفته شده



شکل ۵: تصاویر مربوط به نمونه های با درصد های وزنی مختلف اکسید گرافن آمین دار-اکسید روی قرار گرفته به مدت ۴۵ روز در محفظه مه نمکی

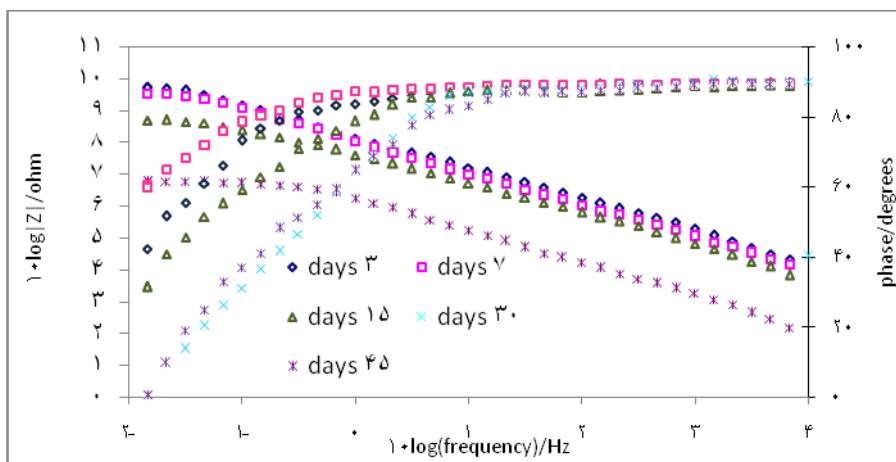
Figure 5: The salt spray test images and results of different weight percentages of amine-functionalized-zinc oxide graphene oxide

## ۳-۳- نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

به منظور بررسی ویژگی مقاومت به خوردگی بهترین نمونه بر اساس نتایج آزمون مه نمکین نمونه پوشش داده شده با ۱۰۰ درصد اکسید گرافن آمین دار-اکسید روی مورد آزمون قرار گرفت، آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی طبق استاندارد ASTMB457-67 در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و پس از ۴ هفته انجام شد. نمودار باد در شکل ۶ آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود با حضور نانوذرات، مقاومت به خوردگی نمونه در ساعتی پس از غوطه وری مناسب و در مقایسه با سایر مراجع قابل قبول است. در لحظات اولیه، لایه پوشش مانند یک لایه سدگر عمل می کند و واکنش های خوردگی را متوقف می کند، در این حالت مدار معادل نمونه  $R_s = R_C \cdot NaCl$  است. رفتار مقاومتی لایه پوشش را نشان می دهد که موازی با  $C_C$  است و  $C_C$  رفتار خازنی خالص لایه پوشش را نشان می دهد. با گذشت زمان، آنیون های کلر به زیر لایه نفوذ می کنند. بنابراین، بستر در مکانیزم خوردگی شرکت می کند و مدار معادل آن تغییر خواهد کرد. در این مورد، مدار معادل مناسیاست.  $R_s = C_C \cdot NaCl$  لایه رفتار خازنی خالص،  $R_C$  رفتار مقاومتی لایه پوشش،  $R_{CT}$  مقاومت انتقال بار و  $Q_{DL}$  رفتار خازنی لایه الکتریکی دوگانه را نشان می دهند. واکنش های خورنده الکتروشیمیایی در زیر لایه شامل ظرفیت الکتریکی مضاعف و مقاومت انتقال بار بود. در واقع به دلیل وجود آب و اکسیژن در سطح مشترک لایه و بستر، واکنش های الکتروشیمیایی در سطح زیر لایه و محلول  $NaCl$  ایجاد می شود. برای بررسی خواص ضد خوردگی

# مقاله پذیرفته شده

لایه‌های پوشش از منحنی‌های باد استفاده شد. نمونه با ۰/۰۱ درصد نانوذرات رفتار مقاومتی بالاتری در برابر خوردگی دارد. منحنی باد نمونه با ۰/۰۱ درصد اکسید گرافن عامل دار-اکسید روی در زمان‌های مختلف (۳، ۷، ۱۵، ۳۰ و ۴۵ روز) در شکل ۶ ارائه شده است. نمونه پس از ۴۵ روز غوطه وری در محلول نمک خاصیت ضد خوردگیقابل قبولی را نشان می‌دهد. در واقع در زمان‌های طولانی تر، الکتروولیت به سطح مشترک پوشش و بستر می‌رسد و باعث شروع واکنش‌های خورنده مخرب در فصل مشترک فلز/پوشش می‌شود.



شکل ۶: منحنی‌های باد نمونه حاوی ۰/۰۱ درصد اکسید گرافن آمین دار-اکسید روی در محلول ۳.۵ درصد وزنی کلرید سدیم در زمان‌های مختلف

Figure 6: Bode plots of electrocoat containing 0.01% of amine-functionalized- zinc oxide graphene oxide- in 3.5wt.% sodium chloride solution at different times

## ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، نانوکامپوزیت اکسید گرافن آمین دار-اکسید روی سنتز شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ، آنالیز پراش اشعه ایکس و ترمومگراییمتري برای شناسایی نانوذرات استفاده شد. بنزیدین در ترکیب با اکسید گرافن و اکسید روی به عنوان یک افزودنی ضد خوردگی استفاده شد. برای تایید خواص ضد خوردگی اکسید گرافن آمین دار-اکسید روی، آزمون مه نمکی انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که بهبود قابل توجهی در خواص محافظتی صفحات الکتروپوشش در برابر خوردگی ایجاد شد. نتیجه حاکی از این بود که اکسید گرافن آمین دار-اکسید روی دارای پتانسیل بالایی به عنوان یک عامل ضد خوردگی است که آن را به یک نامزد مناسب در صنایع پوشش‌های ضد خوردگی تبدیل می‌کند.

تقدیر و تشکر

# مقالات پذیرفته شده

بدینوسیله از حمایت‌های پژوهشگاه رنگ در انجام این پژوهه قدردانی می‌گردد.

## مراجع

1. M. Montemor, "Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances." *Surface and Coatings Technology*. 258, 17-37, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.031>
2. G. Munger, "Corrosion prevention by protective coatings." 1985.
3. رشوند آوه، معصومه، رنجبر، زهراء. (۱۳۹۲). 'بررسی اثر نانوذرات اکسیدی روی و نانوتیانیا بر خواص حفاظتی پوشش‌های پلی‌یورتانی آبپایه در محیط استabilde محفظه نور فرابنفش، *'علوم و فناوری رنگ*. 7(1), pp. 69-74.
4. S. L.Esfahani, , Z. Ranjbar, S. Rastegar, An electrochemical and mechanical approach to the corrosion resistance of cathodic electrocoatings under combined cyclic and DC polarization conditions. *Progress in Organic Coatings*, 77(8), 1264-1270. 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.03.028>
5. لاجوردی اصفهانی، سپهر، رنجبر، زهراء، رستگار، سعید. (۱۳۹۳). 'ارزیابی رفتار حفاظتی الکتروپوشش‌های کاتدی به روش‌های EIS و AC/DC/AC اصلاح شده، *'علوم و فناوری رنگ*. 8(2), pp. 117-128.
- [6] Y.J. Wan, L.C. Tang, L.X. Gong, D. Yan, Y.B. Li, L.B. Wu, J.X. Jiang, G.Q. Lai, Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties.,*Carbon*. 69, 467–80, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.050>.
- [7] Y. Ma, H. Di, Z. Yu, L. Liang, L. Lv, Y. Pan, Y. Zhang, D. Yin, "Fabrication of silicadecorated graphene oxide nanohybrids and the properties of composite epoxy coatings research", *Appl Surf Sci*. 360, 936–45, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.088>.
- [8] B. Ramezanzadeh, E. Rasi, M. Mahdavian, "Studying various mixtures of 3-Aminopropyltriethoxysilane (APS) and Tetraethylorthosilicate (TEOS) silanes on the corrosion resistance of mild steel and adhesion properties of epoxy coating", *Int J Adhes Adhes*. 63, 166-176, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2015.09.007>.
- [9] M. Rashvand; Z. Ranjbar. "Cathodic electrodeposition of nano Titania along the epoxy based coating and evaluation of its anticorrosion properties". *Progress in Color, Colorants and Coatings*, 7, 4, 2014, 227-235. doi: 10.30509/pccc.2014.75836
- [10] B. Ramezanzadeh, M. Rostami, "The effect of cerium-based conversion treatment on the cathodic delamination and corrosion protection performance of carbon steel-fusion-bonded

epoxy coating systems”, Appl. Surf. Sci. 392, 1004-1016, **2017**. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.140>.

[11] X. Luo, J. Zhong, Q. Zhou, S. Du, S. Yuan, Y. Liu, “Cationic reduced graphene oxide as self-aligned nanofiller in the epoxy nanocomposite coating with excellent anticorrosive performance and its high antibacterial activity”, ACS Appl Mater Interfaces. 10, 18400–18415, **2018**. DOI: 10.1021/acsami.8b01982.

[12] S. Amrollahi, B. Ramezan-zadeh, H. Yari, M. Ramezan-zadeh, M. Mahdavian, “Synthesis of polyaniline-modified graphene oxide for obtaining a high performance epoxy nanocomposite film with excellent UV blocking/anti-oxidant/anti-corrosion capabilities”. Compos B Eng. 173, 106804, **2019**. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.015>.

[13] H. Cheng, Y. Huang, Q. Cheng, G. Shi, L. Jiang, L. Qu, “Self-healing graphene oxide based functional architectures triggered by moisture”, Adv Funct Mater.; 27, 1703096, **2017**. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201703096>.

[14] N. Parhizkar, T. Shahrabi, B. Ramezan-zadeh, “A New Approach for Enhancement of the Corrosion Protection Properties and Interfacial Adhesion Bonds between the Epoxy Coating and Steel Substrate through Surface Treatment by Covalently Modified Amino Functionalized Graphene Oxide Film”, Corros. Sci. 123, 55-75, **2017**. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.04.011>.

[15] M.A. Bedair, S.A. Soliman, Mostafa F. Bakr, E.S. Gad, Hassane Lgaz, Ill-Min. Chung, Mohamed Salama, Faleh Z. Alqahtany, “Benzidine-based Schiff base compounds for employing as corrosion inhibitors for carbon steel in 1.0M HCl aqueous media by chemical, electrochemical and computational methods”, J. Mol. Liq. 317, 114015, **2020**. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114015>.

[16] J. Tedim, S.K. Poznyak, A. Kuznetsova, D. Raps, T. Hack, M.L. Zheludkevich, M.G. Ferreira. “Enhancement of active corrosion protection via combination of inhibitor-loaded nanocontainers”, ACS Appl Mater Interfaces. 2, 1528–1535, **2010**. DOI: <https://doi.org/10.1021/am100174t>.

[17] D. Yan, J. Liu, Z. Zhang, Y. Wang, M. Zhang, D. Song, T. Zhang, J. Liu, F. He, J. Wang, “Dual-functional graphene oxide-based nanomaterial for enhancing the passive and active corrosion protection of epoxy coating”, Composites Part B. 222, 109075, **2021**. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109075>.

- [18] N. Farahin Ibrahim, W. Rafizah Wan Abdullah, M. Syazrinni Rooshde, M. Sabri Mohd Ghazali, W. Mohd Norsani Wan Nik, “Corrosion Inhibition Properties of Epoxy-Zinc Oxide Nanocomposite Coating on Stainless Steel 316L”, Solid State Phenom. 307, 285-290, **2020**. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.307.285>.
- [19] R. Somoghi, V. Purcar, E. Alexandrescu, I. Catalina Gifu, C. Mihaela Ninciuleanu, C. Mihai Cotrut, F. Oancea, H. Stroescu, “Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials via Sol-Gel Process with Anti-Corrosive Effect for Cu, Al and Zn Metallic Substrates”, Coatings. 11, 444, **2021**. DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings11040444>.
- [20] A. Dad Chandio, M. Hamza Saleem, H. Raza Khan, I. Naeem Hyder, M. Ali, “Modified Zinc Oxide Nanoparticles for Corrosion Resistance Applications”, J.Chem.Soc.Pak. 42, 705-712, **2020**.
- [21] K. Hedayati, “Fabrication and Optical Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles Prepared via a Simple Sol-gel Method”, J Nanostruct. 5, 395-401, **2015**. DOI: [10.7508/JNS.2015.04.010](https://doi.org/10.7508/JNS.2015.04.010).
- [22] A. Khorsand Zak, R. Razali, W.H. Abd Majid, M. Darroudi, “Synthesis and characterization of a narrow size distribution of zinc oxide nanoparticles”, Int J Nanomedicine. 6, 1399–1403, **2011**. DOI: [10.2147/IJN.S19693](https://doi.org/10.2147/IJN.S19693).