

Investigation of the Effect of Hybrid Multi-layered Graphene Oxide/talc on Hydrophobicity and Long-term Corrosion Resistance of Epoxy Coatings on Steel Substrates

Saeed Hosseini Keleshteri¹, Somayeh Mohammadi^{*1}, Sheritasadat Shahidi²

1- Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, P.O. Box: 41996-13776, Rasht, Iran.

2- Organic Chemistry, Road, Housing and Urban Development Research Center, P.O.Box: 13145-1696, Tehran, Iran.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 25-12-2022

Accepted: 20-04-2022

Available online: 21-02-2023

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.4.3.1

Keywords:

Multi-layered graphene oxide-talc

nano-hybrid

Hydrophobicity

Adhesion

Long-term corrosion resistance

Epoxy

Carbon steel

ABSTRACT

This research aims to prepare a hybrid nanostructure including multi-layered graphene oxide and talc (MLGO/Talc) with hydrophobicity to obtain a corrosion-resistant epoxy coating with high adhesion to the steel substrate in low weight percentages. This coating was subjected to a detailed and long-term corrosion study. Three epoxy coatings containing 0.5, 1.5 and 1.5 wt. % of MLGO/Talc were prepared and analyzed using a salt spray, electrochemical impedance spectroscopy, polarization, contact angle, Fourier transform infrared spectroscopy, Atomic force microscopy, and Thermogravimetric analysis. Their analysis showed that the highest corrosion resistance performance is obtained in the presence of 1 wt. % of MLGO / Talc. Based on the water contact angle test, the contact angle value of 94.03 in this nano-coating indicates a hydrophobic property. Also, after 10 months of immersion in sodium chloride solution, 3.5 % by weight, the impedance resistance of the nano-coating was more than $10^8 \Omega \text{ cm}^2$, which indicates the high corrosion protection efficiency of this nano-coating.

*Corresponding author: somaye.mohammadi32@guilan.ac.ir





بررسی اثر هیبرید نانولایه های گرافن اکساید / تالک بر آبگریزی و مقاومت به خوردگی طولانی مدت پوشش اپوکسی بر زیر آینه فولادی

سعید حسینی کلشتری^۱، سمیه محمدی^{۲*}، شریتاسادات شهیدی^۳

۱- کارشناسی ارشد، گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۹۹۶-۱۳۷۷۶

۲- استادیار، گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۹۹۶-۱۳۷۷۶

۳- دکتر، مرکز تحقیقات راه، مسکن و شهرسازی، تهران، صندوق پستی: ۱۶۹۶-۱۳۱۴۵

چکیده

در این تحقیق، هدف تهیه یک نانوساختار هیبریدی شامل نانولایه‌های گرافن اکساید و تالک (MLGO/Talc) با خاصیت آب‌گریزی و به دست آوردن یک پوشش اپوکسی مقاوم به خوردگی با خاصیت چسبندگی بالا به بستر فولاد در ترکیب درصد‌های وزنی پایین می‌باشد که مورد بررسی دقیق و طولانی مدت خواص مقاومت به خوردگی قرار گرفت. سه پوشش اپوکسی حاوی ۰،۵، ۱ و ۱،۵ درصد وزنی MLGO/Talc تهیه و با استفاده از آزمون‌های مه‌نمکی، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون، زاویه تماس، طیف‌سنجی زیر قرمز، میکروسکوپ نیروی اتمی و آنالیز گرماسنجی وزنی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل از این آنالیزها و تحلیل و بررسی آن‌ها نشان دادند که در حضور ۱ درصد وزنی از MLGO/Talc بیشترین کارایی مقاومت به خوردگی حاصل می‌شود. براساس آزمون زاویه تماس آب، مقدار زاویه تماس ۹۴،۰۳ در این نانوپوشش بیانگر ایجاد خاصیت آبگریزی در مقایسه با سایر پوشش‌ها است. همچنین بعد از ۱۰ ماه غوطه‌وری در محلول سدیم کلراید ۳،۵ درصد وزنی مقاومت امپدانس نانوپوشش مذکور بیش از $10^8 \Omega \text{ cm}^2$ بود که نشان دهنده کارایی بالای حفاظت از خوردگی این نانوپوشش است.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱/۳۱

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۱۲/۲

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.4.3.1

واژه‌های کلیدی:

هیبرید نانولایه‌های گرافن اکساید-تالک

خاصیت آب‌گریزی

چسبندگی

مقاومت به خوردگی طولانی مدت

اپوکسی

فولاد کربنی



۱- مقدمه

بر این اساس کوی و همکارانش^۳ با استفاده از یک واکنش سل-ژل کاتالیز شده با امواج مایکروویو نانوصفحات گرافیت پوشش داده شده با نانوذرات سیلیکا را تهیه کردند که در ترکیب ۲ درصد وزنی موجب بهبود هدایت گرمایی و الکتریکی رزین اپوکسی شد [۱۷]. رمضانزاده و همکارانش نیز سنتز گرافن اکساید پوشش داده شده با نانوذرات سیلیکا را گزارش کردند که با استفاده از یک روش دو مرحله‌ای سل-ژل و با استفاده از مخلوط ۳-(آمینوپروپیل) تری اتوکسی سیلان (APTES) و تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) تهیه شد [۱۷]. طبق نتایج به دست آمده توسط این گروه، نانوساختار تولیدی به دلیل افزایش خاصیت سدکنندگی فیزیکی و کاهش جدایش کاتدی موجب بهبود مقاومت به خوردگی پوشش اپوکسی شد [۱۷]. در مطالعه‌ای دیگر، ونگ و همکارانش یک نانوساختار لایه‌ای از فاز تالک (سیلیکات منیزیم $(Mg_3 Si_4O_{10}(OH)_2)$) را بر روی نانولایه‌های گرافن اکساید با روش سل-ژل سنتز کردند که مانع تجمع فاز تالک و افزایش مساحت سطح نانوساختار حاصله شد [۱۸]. یکی از سیلان‌های معدنی که در پوشش‌های آلی به‌عنوان پرکننده استفاده می‌شود تالک به‌عنوان یک کانی دگرگون شده است که از دگرگونی کانی‌هایی مانند سرپانتین، اولیوین، پیروکسن و آمفیبول در حضور دی‌اکسید کربن و آب تشکیل می‌شود. تالک به دلیل فراوانی و قیمت مناسب به‌عنوان یک ماده پرکن مناسب در ماتریس‌های پلیمری به‌منظور بهبود خواصی چون آبگریزی، پایداری حرارتی بالا، مقاومت شیمیایی و مقاومت به خوردگی استفاده می‌شود [۱۹-۲۵]. ترکیب درصد وزنی مورد استفاده برای تالک به‌عنوان یک تقویت کننده در اغلب ماتریس‌های پلیمری بین ۱۵ تا ۳۰ درصد وزنی هست که به‌منظور افزایش سازگاری آن با پلیمرها اغلب از ترکیبات اصلاح کننده سطحی در کنار آن استفاده می‌شود [۲۵]. دزولکافلی و همکارانش، نشان دادند که افزایش مقدار تالک به میزان ۱۵ تا ۲۰ درصد در پوشش اپوکسی حاوی اجزای مقاوم به آتش منجر به ایجاد لایه محافظ سرامیکی می‌شود و از نفوذ حرارت به زیر لایه جلوگیری می‌کند. براساس نتایج این تحقیق مشخص شده است در این پوشش‌ها مقاومت در برابر رطوبت با افزایش درصد وزنی تالک تا ۲۰ درصد وزنی بهبود می‌یابد که به دلیل ساختار صفحه‌ای و آبگریز تالک می‌باشد [۲۶]. به‌منظور بهبود ویژگی پوشش‌های اپوکسی برخی محققان از کامپوزیت‌های هیبریدی حاصل از مخلوط گرافیت و تالک نیز استفاده کردند. در این خصوص می‌توان به تحقیقات کاتیار و همکارانش اشاره نمود که با تولید یک مخلوط فیزیکی متشکل از ترکیب درصد وزنی بهینه گرافیت و تالک (۱۵ wt. % گرافیت و ۱۵ wt. % تالک) و افزودن آن به ماتریس پلیمری پایه اپوکسی موجب بهبود خواص مکانیکی مانند مدول الاستیک و سختی شدند [۲۷]. در پژوهشی دیگر که بر روی ترکیبات هیبریدی نانو صفحات گرافن

سطح گرافن خالص عاری از گروه‌های عاملی است که کاربرد آن را در بسیاری از پلیمرهای قطبی دشوار می‌سازد. بنابراین، پراکنش پایدار و یکنواخت گرافن و مشتقات آن در پوشش‌های آلی بسیار حائز اهمیت است. یک راهکار به منظور غلبه بر تجمع شدید صفحات گرافن در داخل پلیمرها و به ویژه پلیمرهای قطبی نظیر اپوکسی، استفاده از اشکال دیگر گرافن از جمله گرافن اکساید (GO)^۱ و نانو لایه‌های گرافن اکساید^۲ (MLGO) است که حاوی گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار هستند [۴-۱]. نانوساختار MLGO شامل یک سری لایه‌های گرافنی دو بعدی است که در آن صفحات گرافنی با نیروهای واندروالس ضعیف و با فاصله ۰,۳۴ نانومتر به هم متصل هستند که در سطح لایه‌ها و لبه‌های کناری آنها گروه‌های عاملی اکسیژن‌داری مانند هیدروکسیل، اپوکسید، کربوکسیل و کربونیل وجود دارد. وجود این گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در ساختار این نانوساختارها موجب ایجاد خاصیت آب‌دوستی در آنها و سازگاری آنها با بسیاری از حلال‌ها و پلیمرها می‌شود [۶، ۵]. از سوی دیگر وجود همین گروه‌های عاملی با اختلال در سیستم الکترونی π مزدوج لایه‌های گرافن و انفعال آنها موجب کاهش رسانایی الکتریکی و کاهش استحکام مکانیکی لایه‌های گرافن اکساید در مقایسه با گرافن بکر می‌شوند [۷]. علاوه بر این، خاصیت آب‌دوستی در MLGO کاربرد آن را در برخی از حوزه‌ها از جمله پوشش‌های آلی محافظ خوردگی به دلیل افزایش جذب رطوبت و الکترولیت به داخل پوشش محدود می‌سازد [۸]. به‌منظور کاهش میزان خاصیت آب‌دوستی در MLGO از شیوه‌های مختلفی از جمله احیای MLGO و GO توسط روش‌های متعددی نظیر روش احیای حرارتی، شیمیایی، الکتروشیمیایی، مایکروویو و احیای فوتوکاتالیستی استفاده می‌شود [۹-۱۲]. اگرچه این روش‌ها به ویژه روش‌های احیای شیمیایی قادر به حذف درصد بالایی از گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در GO و MLGO هستند، اما مهم‌ترین عیب این روش‌ها تجمع برگشت‌ناپذیر گرافن اکساید احیا شده طی فرآیند احیا هست که اثرات نامطلوبی در خواص نانوکامپوزیت‌های پلیمری تشکیل شده بر جا می‌گذارد [۱۴، ۱۳]. در برخی از تحقیقات برای حل این مساله از پایدارکننده‌هایی چون پورفیرین، بوتیریک اسید یا پلی اکسی آلکن آمین‌ها در پلیمر استفاده شده است [۱۵]. عامل‌دار کردن شیمیایی گرافن اکساید با برخی از مولکول‌ها و ماکرو مولکول‌ها و یا اتصال ذرات معدنی میکرو و نانو بر سطح گرافن اکساید و مشتقات آن، رویکرد دیگری برای کاهش میزان گروه‌های اکسیژن‌دار سطحی بدون اختلال در کیفیت توزیع گرافن اکساید احیا شده در ماتریس‌های پلیمری است [۱۶].

1- Graphene Oxide

2- Multi-layered Graphene oxide

3- Choi et al

اپوکسی از شرکت رنگ سمن تهیه شد. صفحات فولاد کربنی (ST37) با ابعاد $15 \times 10 \text{ cm}^2$ و ضخامت 0.7 میلی‌متر از شرکت ناپوشش اعتماد رشت خریداری و پیش از اعمال رنگ، سطح فولاد با کاغذ سمباده شماره 100 و 180 زنگ زدایی و صیقل داده شدند و سپس با استون چربی‌زدایی شد. اتانل 96 درصد از شرکت مجللی ایران تهیه شد.

۲-۲- روش کار

از کوره به منظور انبساط GIC به صورت گرافیت انبساطی (EG) و به منظور تهیه نانولایه‌های MLGO از EG از دستگاه تراسونیک همونایزر FAPEN 400 R استفاده شد. طیف FT-IR از MLGO-Talc و MLGO با استفاده از دستگاه FT-IR مدل alpha تهیه شد. آزمون امپدانس اکتروشیمیایی توسط دستگاه پتانسیواستات گالواتوستات Autolab ۸۴۱۶۵ و نرم‌افزار Nova 1.6 انجام شد. به این منظور از یک سل سه الکترودی که در آن سطوح فولادی پوشش داده شده به عنوان الکترود کار توسط استوانه‌های شیشه‌ای از جنس پیرکس با مساحت 19.64 cm^2 ، در معرض 50 میلی‌لیتر محلول سدیم کلراید 3.5 درصد وزنی استفاده شد. الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود AgCl/Ag به عنوان الکترود مرجع استفاده شد. این آزمایش در دمای محیط در محدوده فرکانس 10 mHz تا 100 kHz انجام شد و داده‌های تجربی با استفاده از نرم‌افزار تجاری 3.22 ZsimpWin ساخته شده توسط USA TN Princeton Applied Research، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. زاویه تماس آب به منظور بررسی خاصیت ترشوندگی پوشش‌ها در دمای 25 ± 2 درجه سانتی‌گراد و رطوبت 3.5 درصد (با انجام ۳ اندازه‌گیری برای هر پوشش) با استفاده از زاویه تماس‌سنج (CAM 100 KSV Instruments) ثبت گردید. آنالیز AFM به کمک میکروسکوب الکترونی روبشی مدل Nanosurf Mobile S شرکت Nanosurf سوئیس با دقت 10 نانومتر توپوگرافی سه بعدی از پوشش‌های اعمال شده بر روی فولاد به دست آمد. به منظور تعیین تغییرات دما و تغییرات وزن حاصل از واکنش‌های تخریب تحت شرایط کنترل شده از آنالیز TGA با استفاده از دستگاه وزن‌سنجی گرمایی مدل ASTM-D1238 TG 209F3 NETZSCH آلمانی با استاندارد ASTM-D1238 استفاده شد. آزمون مه نمکی در کابین مه نمکی PARSHORM با استاندارد ASTM B117-18 مورد بررسی قرار گرفت و نمونه‌های پوشش داده شده در معرض مستقیم مه نمکی 0.7 بار حاصل از محلول 5 درصد وزنی NaCl در دمای 35 درجه سانتی‌گراد برای 850 ساعت قرار داده شده‌اند. چسبندگی پوشش‌ها با استفاده از روش چسبندگی مستقیم pull-off مطابق استاندارد ASTM D4541 نوع III با ابزار چسبندگی دیجیتال PosiTest-AT-N اندازه‌گیری شد.

منبسط شده (xGnPs) و تالک توسط قاسمی و همکارانش [۲۸] انجام شد، درصد‌های وزنی مختلف از تالک، نانو صفحات گرافن و مالئیک انیدرید پلی‌پروپیلن مورد بررسی قرار گرفت که از این میان با افزودن ترکیب درصد وزنی بهینه برای MAPP/xGnPs/Talc به ترتیب ($30 - 0.69 - 4$) به ماتریس پلی‌پروپیلن خواص مکانیکی افزایش یافت [۲۸]. رادور و همکارانش اثر 10 درصد وزنی گرافیت و 10 درصد وزنی تالک در اپوکسی را بررسی کردند که موجب کاهش 63 درصد ضریب اصطکاک و افزایش 34 درصد مقاومت به سایش شد [۲۹]. اغلب تحقیقاتی که در زمینه استفاده از گرافیت و مشتقات گرافن در ترکیب با ترکیبات سیلیکاتی از جمله تالک انجام شده است به منظور بهبود خواص هدایت گرمایی، الکتریکی و خواص سدکنندگی پلیمر هستند [۲۸-۲۲]. در این تحقیق، هدف تهیه یک نانو ساختار هیبریدی شامل MLGO و تالک با خاصیت آب‌گریزی و به‌دست آوردن یک پوشش اپوکسی مقاوم به خوردگی با خاصیت چسبندگی خوب به بستر فولاد در ترکیب درصد وزنی پایین هست. بر طبق مطالعات انجام شده در این زمینه، تا کنون پژوهشی بر روی مشتقات گرافن و تالک در زمینه بررسی دقیق مقاومت به خوردگی پوشش‌ها انجام نشده است. نانو ساختار هیبریدی MLGO/Talc تهیه شده با استفاده از روش رفلکس [۳۳] به منظور بررسی دقیق و طولانی مدت خواص مقاومت به خوردگی در پوشش اپوکسی بررسی شد. در اثر هیبرید شدن MLGO و تالک به دلیل برهمکنش‌های فیزیکی و شیمیایی بین تالک و نانولایه‌های گرافن اکساید و کاهش بخشی از گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار آزاد در MLGO نانو ساختار هیبریدی حاصل دارای هر دو مزیت مربوط به MLGO (بهبود چسبندگی و توزیع مناسب نانو ساختار در پوشش) و تالک (بهبود خاصیت آب‌گریزی) در ترکیب درصد پایین از این نانو ساختار هیبریدی و بدون نیاز به عوامل سازگار کننده در پوشش اپوکسی ایجاد شد [۳۳]. در نانو ساختار هیبریدی به دست آمده به دلیل اثرات هم‌افزایی بین MLGO و تالک بهبود قابل توجهی در افزایش خواص سدکنندگی، آب‌گریزی، چسبندگی و مقاومت به خوردگی طولانی مدت در پوشش اپوکسی مشاهده شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

گرافیت قابل انبساط (GICs) از شرکت Graphitwerk kropfmuhel (Germany)، با محتوای کربن 98 درصد و درجه انبساط 350 ml/g خریداری شد. تالک صنعتی با ضخامت سایز 29 نانومتر از شرکت معدن کاوان ایران تهیه شد. رزین اپوکسی دی‌گلیسیدیل اتر بیسفنول A (EPIRAN-06 (EEW: 185-192) از شرکت پتروشیمی خوزستان (ایران) و عامل پخت پلی‌امید 100 از شرکت پارس گهر خریداری و از نسبت استوکیومتری $1:2$ رزین اپوکسی به هاردنر استفاده شد. تینر

تهیه MLGO

به منظور تهیه MLGO، گرافیت قابل انبساط و اصلاح شده^۱ (GIC) به مدت ۱ دقیقه در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. تحت تاثیر این دما لایه‌های گرافنی از هم باز شده و ترکیبی با ساختار آکاردئونی تحت عنوان گرافیت منبسط شده^۲ (EG) تشکیل شد. سپس ترکیب EG با نسبت حجمی ۲۵ به ۷۵ از آب مقطر به اتانل در دستگاه التراسونیک به مدت ۱ ساعت سونیکیت شد (شکل ۱). MLGO به دست آمده در محلول آب و الکل در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد بر روی هیتر استیرر قرار گرفت تا حلال آن تبخیر شده و به شکل خمیر درآید. در انتها به مدت ۲ روز در دمای ۵۰ درجه سلسیوس در آون قرار داده شد تا کاملاً خشک شود [۳۴]. لازم به توضیح است که در اثر اصلاح گرافیت با اسیدهای معدنی از جمله سولفوریک اسید و نیتریک اسید و تشکیل GIC، فرآیند انبساط در دمای بالا موجب اکسیداسیون و قرار گرفتن گروه‌های عاملی اکسیژن دار در صفحات گرافنی و در نهایت ایجاد MLGO می‌شود

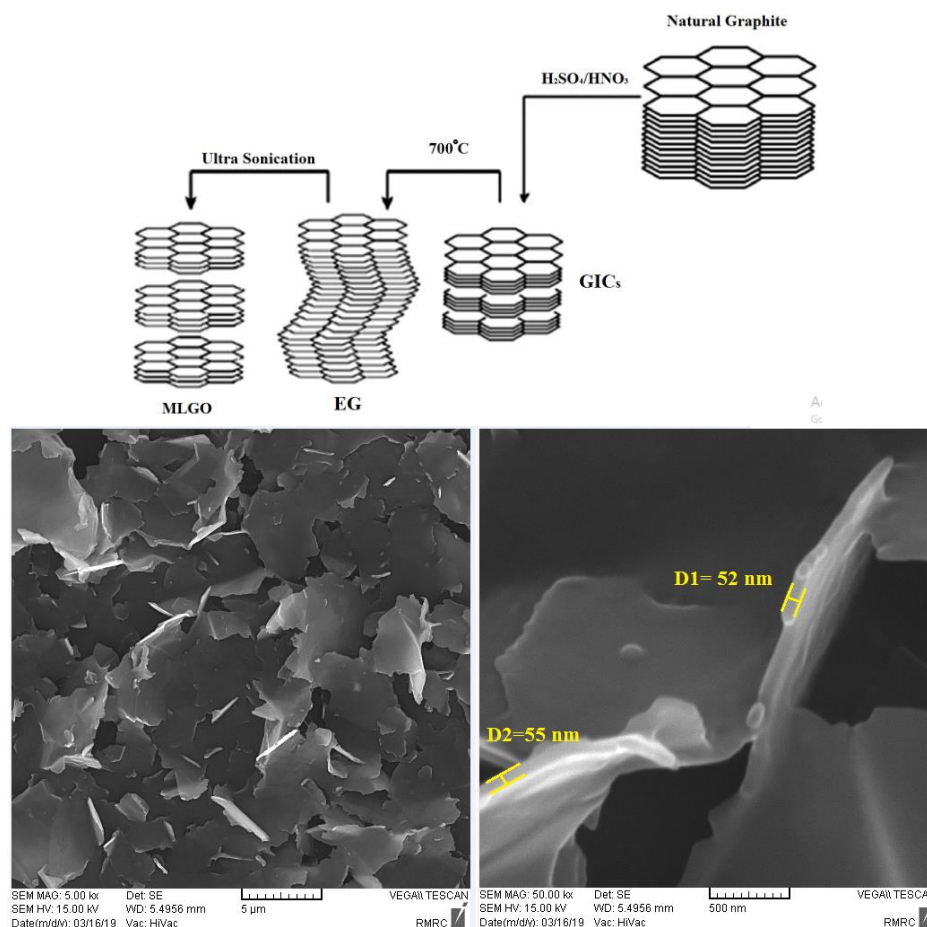
[۳۵]. طبق تصاویر SEM حاصل از MLGO ضخامت متوسط این نانوساختار بین ۵۰ تا ۶۰ نانومتر به دست آمد (شکل ۱).

روش تهیه نانو ساختار هیبریدی MLGO-Talc

در این روش، ابتدا EG به مدت یک ساعت در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آب/الکل (۷۵،۲۵ VOL-%) سونیکیت شد و پس از آن، پودر تالک به MLGO که کاملاً در آب و الکل توزیع شده اضافه و مخلوط حاصل در سیستم رفلاکس در دمای ۸۰-۷۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۲) به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. در ادامه محصول نهایی در آون ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۲ ساعت قرار گرفت. نسبت وزنی بین MLGO و Talc، در این نانو ساختار هیبریدی ۵ : ۱ بود [۳۳].

1- Graphite intercalated compound

2- Expanded graphite



شکل ۱: شمایی از مراحل تهیه MLGO از GIC و تصاویر SEM جهت تعیین ضخامت لایه‌های MLGO به دست آمده.

Figure 1: The schematic of the MLGO preparation process from GIC and SEM images obtained to determine the thickness of MLGO layers.

در ناحیه 1716 cm^{-1} و 1385 cm^{-1} ظاهر شدند و پیک‌های جذبی در ناحیه 1241 cm^{-1} و 1105 cm^{-1} ، به ترتیب نشانه ارتعاشات کششی گروه‌های اپوکسی (C-O-C) می‌باشند. باندهای دوگانه در (2925 cm^{-1}) و (2862 cm^{-1}) متعلق به نوسانات متقارن و نامتقارن پیوندهای CH_2 است. علاوه بر این، پیوند دوگانه $\text{C}=\text{C}$ (1633 cm^{-1}) نیز مشاهده می‌شود که مربوط به هیبریداسیون sp^2 اتم‌های کربن است که در یک ساختار شبکه‌ای دو بعدی از صفحات گرافن قرار دارند و موجب ایجاد پیوندهای $\pi-\pi$ بین اتم‌های کربن در ساختار گرافن می‌شوند [۳۶، ۳۷]. در طیف FT-IR پودر تالک (شکل ۳ b) باندهای موجود در ناحیه (677 cm^{-1}) و (539 cm^{-1}) مربوط به پیوند Si-O- (Mg) می‌باشند [۳۸] و باندهای مشاهده شده در ناحیه (3441 cm^{-1}) و (3676 cm^{-1}) مربوط می‌شود به ارتعاشات گروه‌های هیدروکسیل متصل به Si (Si-OH) و Mg (Mg-OH) و همچنین یک پیک شدید مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Si-O در طول موج (992 cm^{-1}) و یک پیک نسبتاً ضعیف مربوط به ارتعاشات پیوندی Si-O-Si در ناحیه (465 cm^{-1}) ظاهر شد [۳۸، ۳۹]. پس از واکنش MLGO با Talc دو پیک جدید در ناحیه (1126 cm^{-1}) و (694 cm^{-1}) دیده می‌شود که مربوط به پیوند Si-O-C (ارتعاشات نامتقارن و ارتعاشات خمشی) است که نشان دهنده تشکیل پیوند بین سیلان‌های تالک و MLGO می‌باشد (شکل (c) ۳). همچنین، پیک‌های Si-O-Si در موقعیت‌های (1090 cm^{-1}) و (795 cm^{-1}) (472 cm^{-1}) (ارتعاشات نامتقارن، ارتعاشات متقارن و ارتعاشات خمشی) ظاهر شدند [۴۰]. پیک‌های ظاهر شده در ناحیه (1126 cm^{-1}) و (694 cm^{-1}) تأیید کننده برهم‌کنش شیمیایی گروه‌های عاملی اکسیژن دار MLGO و سیلان‌های تالک می‌باشد [۴۱]. از مقایسه طیف FT-IR پودر تالک با طیف FT-IR هیبرید MLGO-Talc مشخص شد پیک‌های موجود در ناحیه (677 cm^{-1}) و (539 cm^{-1}) مربوط به پیوند (Si-O-Mg) موجود در تالک در هیبرید MLGO-Talc به ترتیب ضعیف‌تر و ناپدید شده‌اند. این امر بیانگر آن است که بعضی از پیوندهای (Si-O-Mg) موجود در تالک طی فرآیند رفلکس شکسته شده است [۴۲]. همچنین پیک مربوط به Si-O-Si در موقعیت‌های (1090 cm^{-1}) مربوط به طیف FT-IR هیبرید MLGO-Talc حضور گروه‌های سیلان تالک را در سطح MLGO تأیید می‌کنند [۴۱]. براساس طیف FT-IR هیبرید MLGO-Talc مشخص شد که ناپدید شدن پیک‌های مختص به پیوندهای C=O (گروه کربونیل) در ناحیه (1716 cm^{-1}) و (1385 cm^{-1}) و پیوند C-O-C (گروه اپوکسی) در ناحیه (1241 cm^{-1}) مربوط به MLGO ناشی از واکنش موفقیت‌آمیز گروه‌های سیلان تالک با گروه اپوکسی و گروه کربونیل بر روی سطح MLGO است [۴۱]. یک تفاوت اساسی در طیف FT-IR هیبرید MLGO-Talc، ضعیف شدن پیک کششی هیدروکسیل (-OH) می‌باشد که در ناحیه (3435 cm^{-1}) پهن شده است و در کنار آن سایر گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند کربونیل و



شکل ۲: سیستم رفلکس جهت تهیه نانو ساختار هیبریدی MLGO-Talc.

Figure 2: Reflux system for preparing MLGO-Talc hybrid nanostructure.

تهیه نانوپوشش‌ها

در این پژوهش، پوشش اپوکسی و نانوپوشش اپوکسی حاوی ۰٫۵ درصد وزنی از MLGO به عنوان پوشش‌های شاهد و نانوپوشش‌های اپوکسی حاوی ۰٫۵، ۱ و ۱٫۵ درصد وزنی از MLGO-Talc تهیه شدند. همچنین به منظور تهیه پوشش اپوکسی/تالک نیز طبق مراجع [۱۹، ۲۲] با توجه به خواص بهتر سدکنندگی و آبگریزی تالک در ۲۰ درصد وزنی، پوشش اپوکسی با ۲۰ درصد وزنی از تالک تهیه شد. مراحل تهیه نانو پوشش‌ها به این صورت است که ابتدا مقدار مشخصی از رزین اپوکسی وزن شد و به همراه مقدار مورد نظر از نانو ساختارهای MLGO و MLGO-Talc که پیش‌تر با حلال تینر اپوکسی به مدت ۱ دقیقه سونیکیت شده بودند درون بشر ریخته شد و به مدت ۳ ساعت توسط همزن مکانیکی با دور ۱۲۰ rpm هم خورد. در انتهای کار میزان مورد نظر از هاردنر اپوکسی به مخلوط فوق افزوده و ۱۰ دقیقه هم زده شد و سپس با استفاده از یک قلم مو روی صفحات فولادی با ابعاد $15 \times 10 \text{ cm}^2$ که از قبل سمباده زده و با استون چربی زدایی شده بودند اعمال و به مدت ۱۴ روز در دمای محیط خشک شدند. ضخامت فیلم خشک پوشش‌ها 20 ± 120 میکرومتر به دست آمد.

۳- نتایج و بحث

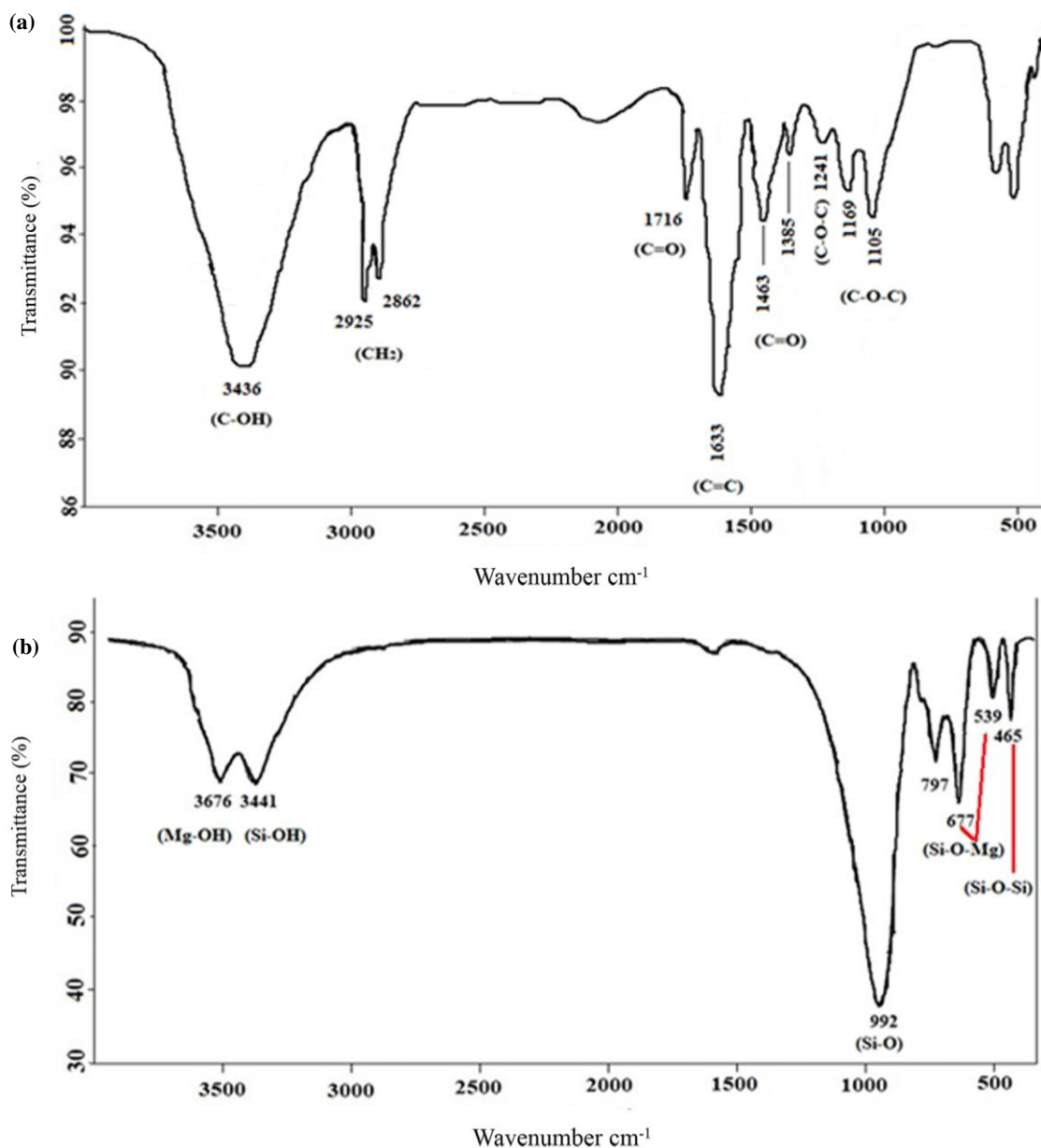
۳-۱- آنالیز FT-IR

به منظور بررسی نحوه اتصال گروه‌های سیلان در تالک به MLGO، طیف‌های FT-IR نرمالایز شده حاصل از MLGO، Talc و هیبرید MLGO-Talc بررسی شدند (شکل ۳ a-c).

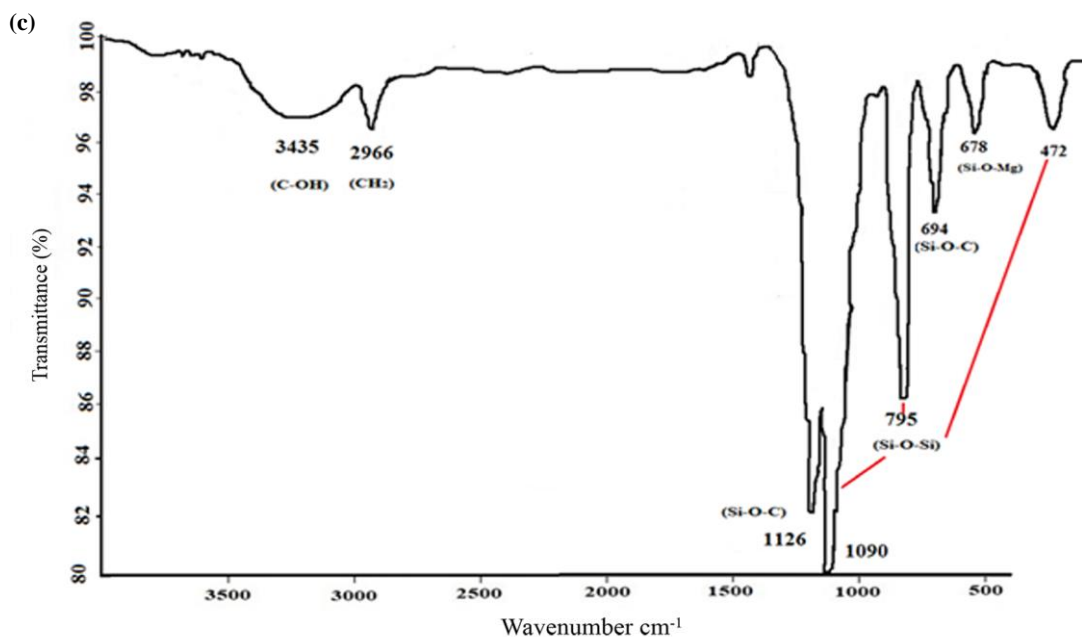
در طیف MLGO (شکل (a) ۳) گروه هیدروکسیل (C-OH) در ناحیه 3436 cm^{-1} به صورت یک پیک کششی پهن و کربونیل (C=O)

نسبت ۱ به ۵ از MLGO و تالک توسط طیف XRD و SEM بررسی شد که در مقایسه با کامپوزیت فیزیکی ایجاد یک نانوساختار هیبریدی جدید تایید شد (به دلیل وجود این نتایج در مرجع ۳۳ فقط به ذکر مرجع اکتفا و از آوردن مجدد داده‌ها در مقاله حاضر خودداری شد). علاوه بر این با بررسی‌های انجام شده روی مخلوط واکنش حاوی MLGO و تالک طی فرآیند رفلکس و مراجع موجود در این زمینه، برهم‌کنش شیمیایی بین MLGO و تالک مجدداً تایید شد [۳۳].

اپوکسی ضعیف‌تر شده‌اند. کلیه این نتایج تایید می‌کنند نانو هیبرید MLGO-Talc تهیه شده دارای طبیعت آب‌گریز می‌باشد. در سنتز نانو هیبرید MLGO-Talc به روش رفلکس طی فرآیند هیدرولیز و تراکم به طور هم‌زمان گروه‌های سیلان موجود در تالک با گروه‌های هیدروکسیل، کربونیل و اپوکسی بر روی سطح MLGO واکنش می‌دهند [۳۷]. لازم به ذکر است با توجه به بررسی‌های دقیق‌تر انجام شده در کار قبلی (مرجع ۳۳) برهم‌کنش شیمیایی بین تالک و MLGO در نسبت ۱:۱ از MLGO و تالک توسط طیف FT-IR و در



شکل ۳: طیف FTIR حاصل از نمونه‌های (a) MLGO، (b) تالک و (c) MLGO/Talc.
Figure 3: FT-IR spectra from samples a) MLGO, b) Talc and c) MLGO / Talc.



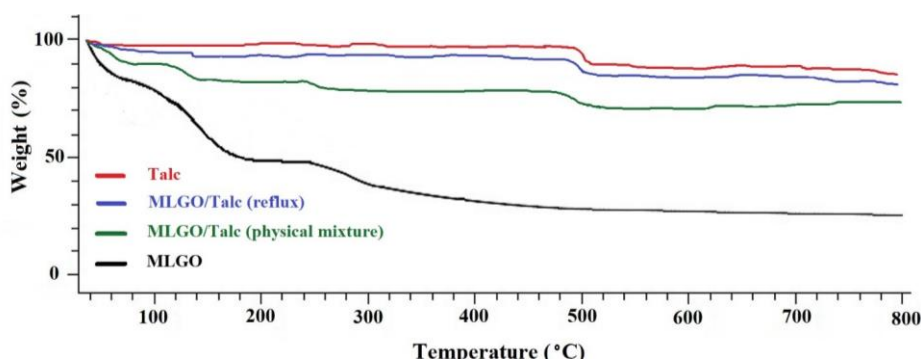
شکل ۳: ادامه.

Figure 3: Continue.

با افزایش دما از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، به دلیل تجزیه گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن MLGO، کاهش وزن قابل توجهی در حدود ۳۵ درصد مشاهده شد [۴۴، ۴۵]. در نهایت، در مرحله سوم، کاهش وزن مشاهده شده بالای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به تجزیه گروه‌های عاملی اکسیژن پایدارتر به شکل CO و CO₂ مربوط می‌شود [۴۴، ۴۵]. در مخلوط فیزیکی MLGO و تالک به دلیل حضور تالک و MLGO رفتار مستقل هر کدام پایداری حرارتی در حدواسط تالک و MLGO مشاهده شد. این در حالی است که در نمونه هیبرید MLGO-Talc به دلیل برهم‌کنش بین گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار موجود در MLGO و گروه‌های سیلان در تالک و تشکیل یک نانوکامپوزیت ترکیبی، پایداری حرارتی نسبت به مخلوط فیزیکی MLGO و تالک بالاتر است.

آنالیز TGA

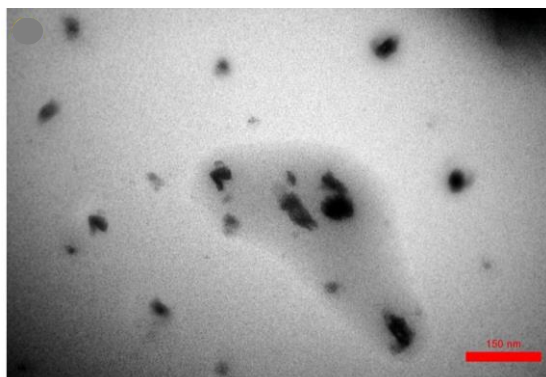
رفتارهای حرارتی MLGO، Talc و MLGO-Talc با آنالیز گرما گرانشی (TGA) در اتمسفر نیتروژن مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۴). در نمونه تالک در مرحله اول در گستره دمای ۵۰-۵۲۰ درجه سانتی‌گراد کاهش وزنی (حدود ۱۰ درصد وزنی) که مربوط به تجزیه حرارتی منیزیت و همچنین به هیدروکسیلاسیون ورقه بروسیت در فضای بین لایه ای تالک می‌باشد مشاهده شد. در مرحله دوم، کاهش وزن بسیار ناچیزی (حدود ۳ درصد وزنی) بین گستره دمای ۷۲۰-۷۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به تجزیه حرارتی کلسیت ایجاد شده است [۴۳]. MLGO در سه مرحله تجزیه شد به صورتی که در مرحله اول، کاهش وزن اولیه حدود ۱۵ درصد وزنی قبل از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد که نشان دهنده حذف فیزیکی مولکول‌های آب جذب شده به دلیل خاصیت آب دوستی MLGO است [۴۴]. در مرحله دوم



شکل ۴: ترموگرام TGA حاصل از نمونه‌ها.

Figure 4: TGA thermogram from the samples.

میزان مقاومت در برابر خوردگی افزایش یافته و مانع تماس و نفوذ الکترولیت خورنده به داخل پوشش آلی می‌شود [۴۸].
میزان زاویه تماس آب با پوشش‌های اپوکسی، اپوکسی / MLGO، اپوکسی / Talc و اپوکسی / MLGO-Talc (0.5 wt. %) / اپوکسی / MLGO-Talc (1 wt. %) به ترتیب 70.62° ، 73.85° ، 78.29° ، 80.06° ، 80.06° و 96.10° به دست آمد (شکل (a-f) ۶).



شکل ۵: تصاویر TEM از نحوه توزیع نانو هیبرید MLGO-Talc در پوشش اپوکسی.

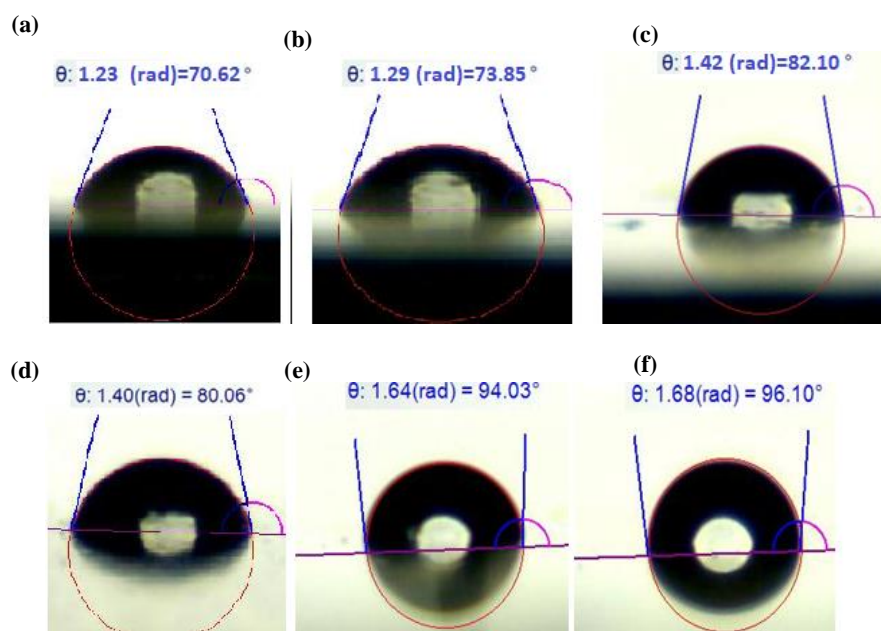
Figure 5: TEM images of the distribution of MLGO - Talc nano-hybrid in epoxy coating.

1- Water contact angle

ارزیابی توزیع نانو ساختار هیبریدی MLGO-Talc در اپوکسی برای بررسی بیشتر اندازه و توزیع نانو هیبرید MLGO-Talc، آنالیز TEM انجام شد. شکل ۵، تصویر TEM از پوشش اپوکسی حاوی ۱ درصد وزنی نانو هیبرید MLGO-Talc را نشان می‌دهد. این تصویر، توزیع یکنواخت و کامل نانو هیبرید MLGO-Talc در پوشش اپوکسی را تایید می‌کند. همچنین نشان می‌دهد که وجود تالک در سطح MLGO هیچگونه تأثیر منفی بر توزیع نانو هیبرید MLGO-Talc در پوشش اپوکسی ندارد. در تصویر TEM پس زمینه روشن مربوط به اپوکسی و نقاط تیره داخل مربوط به نانو هیبرید MLGO-Talc است. در این تصویر، ضخامت متوسط نانو ساختار هیبریدی بین ۷۰ تا ۸۰ نانومتر به دست آمد.

نتایج آزمون زاویه تماس آب (WCA) ^۱

زاویه تماس آب به‌عنوان زاویه‌ای تعریف می‌شود که یک قطره از مایع با سطح جامد ایجاد می‌کند. اگر زاویه تماس برای یک سطح کوچک‌تر از ۹۰ درجه باشد، سطح جامد به عنوان سطح آب‌دوست و اگر بزرگ‌تر از ۹۰ درجه باشد، سطح آب‌گریز در نظر گرفته می‌شود [۴۶]. وجود قطره آب بر روی یک سطح آب‌دوست، موجب می‌شود که سطح تا حد ممکن تر شود و در نتیجه آب فرصت کافی برای ورود به منافذ سطح را داشته و آن را کاملاً اشباع کند [۴۷]. از سوی دیگر، قطره آب توسط یک سطح آب‌گریز دفع می‌شود و تقریباً یک شکل کروی به خود می‌گیرد. در پوشش‌های آلی، هر چه میزان زاویه تماس آب بالاتر باشد



شکل ۶: آزمون زاویه تماس آب؛ (a) پوشش‌های اپوکسی، (b) اپوکسی / MLGO، (c) اپوکسی / Talc، (d) اپوکسی / MLGO-Talc (0.5 w/w)، (e) اپوکسی / MLGO-Talc (1 w/w) and (f) اپوکسی / MLGO-Talc (1.5 w/w) coatings.

Figure 6: Water contact angle test a) Epoxy, b) Epoxy / MLGO, c) Epoxy / Talc, d) Epoxy / MLGO-Talc (0.5 w/w), e) Epoxy / MLGO-Talc (1 w/w) and f) Epoxy / MLGO-Talc (1.5 w/w) coatings.

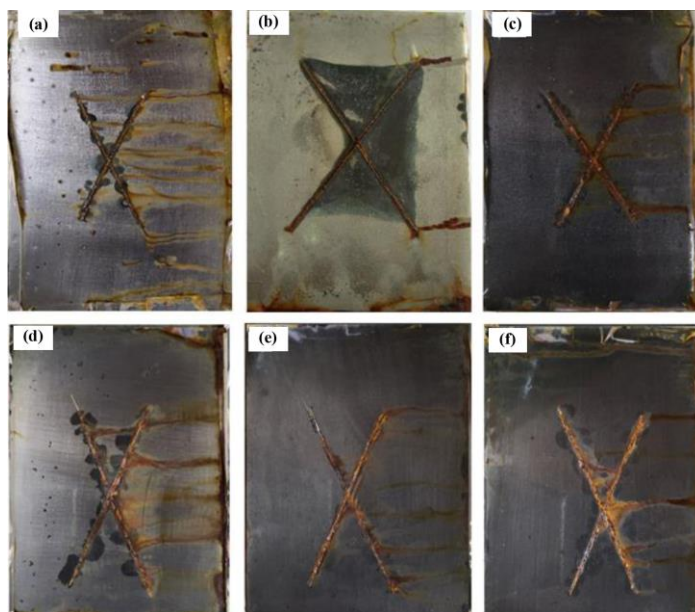
می‌شوند. علاوه بر این، مقادیر نسبتاً زیادی از محصولات و آثار زنگار بر سایر نقاط پوشش مشاهده شد. در پوشش اپوکسی/Talc (شکل (b) ۷) نیز بعد از ۸۵۰ ساعت پاشش مه نمکی وجود ناحیه وسیعی از پوشش جدا شده از سطح به همراه محصولات خوردگی فولاد در اطراف نواحی خراش در پوشش مشاهده شد که می‌تواند مربوط به چسبندگی کم این پوشش به بستر فلز باشد. در نانوپوشش اپوکسی / MLGO، مقادیر کمتری از محصولات خوردگی در محل خراش‌ها در مقایسه با پوشش‌های شاهد اپوکسی و اپوکسی/talc مشاهده می‌شود (شکل (c) ۷) که ناشی از چسبندگی بیشتر این نانوپوشش به بستر فلز و اثرات سد کنندگی فیزیکی نانو صفحات MLGO در نانوپوشش است. در نانو پوشش اپوکسی / MLGO-Talc از بین سه ترکیب درصد ۵، ۱۰ و ۱۵، (اشکال ۷ (d-f))، بهترین نتیجه مربوط به نانو پوشش اپوکسی / MLGO-Talc (1 wt.%) (شکل ۷ (e)) بود. بنابراین در ادامه نتایج مربوط به بررسی‌ها روی این ترکیب درصد ارائه شدند. در مقایسه با نانوپوشش اپوکسی / MLGO ترکیب هیبریدی MLGO و تالک نانو ساختاری را ایجاد می‌کند که دارای ترکیب متعادلی از MLGO و تالک بوده و علاوه بر داشتن چسبندگی مناسب به بستر فلز و اثر سد کنندگی فیزیکی (مربوط به نانو ساختار MLGO) دارای خاصیت آبگریزی خوب (مربوط به ترکیب آبگریز تالک) نیز می‌باشد که این ویژگی دوگانه سبب کاهش محصولات خوردگی و گسترش فرآیند خوردگی در نواحی خراش ایجاد شده در پوشش می‌شود.

1- Disbonding area

در پوشش‌های اپوکسی، اپوکسی / MLGO، اپوکسی / Talc و اپوکسی / MLGO-Talc (0.5 wt. %) زاویه تماس آب پایین‌تر از 90° است که این امر بیانگر این است که این سطوح به طور کلی آب‌گریزی نیستند. در اینجا MLGO نقش بسیار کوچکی را در بهبود آب‌گریزی ایفا نموده است، زیرا حاوی تعداد زیادی گروه عاملی دارای اکسیژن آب‌دوست بر روی سطح می‌باشد اما میزان آب‌گریزی در پوشش تالک (80.08°) به مراتب بیشتر از پوشش اپوکسی / MLGO (73.85°) است. از طرفی، در پوشش‌های اپوکسی / MLGO-Talc (1 wt. %) و اپوکسی / MLGO-Talc (1.5 wt. %) میزان زاویه تماس آب بالاتر از 90° است. به دلیل ترکیب شدن دو ساختار تالک و MLGO علاوه بر خاصیت آبگریزی تالک به دلیل کاهش میزان گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار آزاد بر سطح MLGO یک ترکیب نانو ساختار با خاصیت آبگریزی مناسب ایجاد می‌شود که با افزایش ترکیب درصد MLGO-Talc در پوشش موجب افزایش میزان آبگریزی سطح پوشش می‌شود.

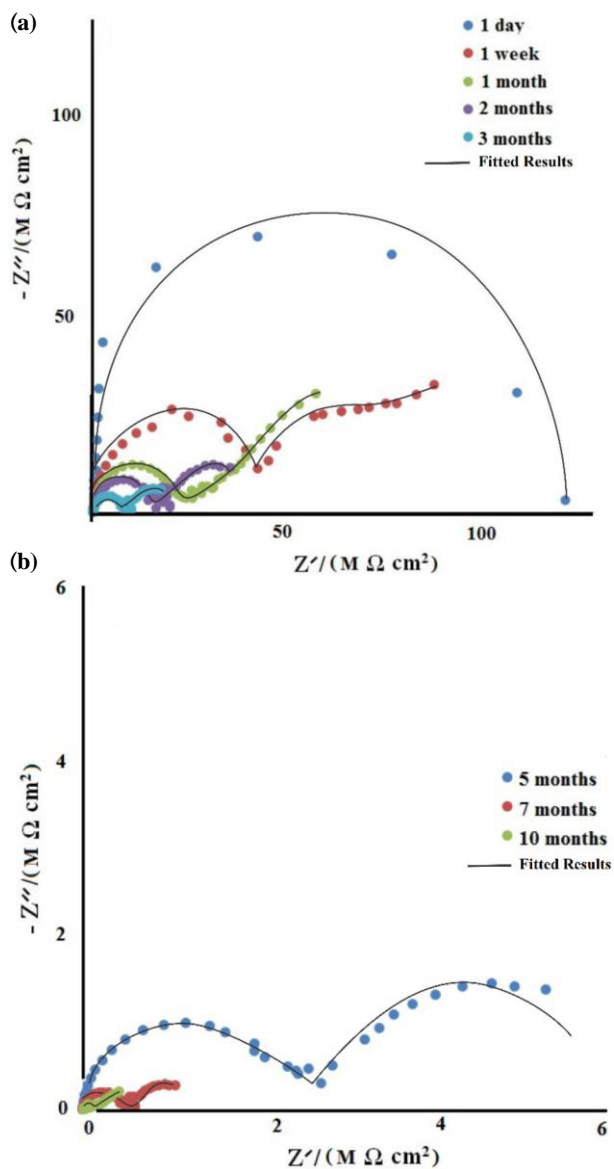
آزمون مه نمکی

آزمون مه نمکی اغلب به عنوان یک آزمایش تجربی سریع و محبوب چشمی بر روی نمونه پوشش‌های اعمال شده بر فلز انجام می‌شود. شکل ۷ (a-f) آزمون مه نمکی را پس از ۸۵۰ ساعت بر روی پوشش‌های تهیه شده نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۷ (a) مشاهده می‌شود، مقادیر زیادی از محصولات خوردگی و نواحی پوشش جدا شده از سطح^۱ در اطراف خراش‌ها در پوشش اپوکسی مشاهده



شکل ۷: تصاویر حاصل از انجام ۸۵۰ ساعت آزمون مه نمک بر روی (a) پوشش اپوکسی، (b) نانو پوشش اپوکسی / Talc، (c) نانو پوشش اپوکسی / MLGO (۵ درصد)، (d) نانو پوشش اپوکسی / MLGO-Talc (0.5 wt.%)، (e) نانو پوشش اپوکسی / MLGO-Talc (1 wt.%)، (f) نانو پوشش اپوکسی / MLGO-Talc (1.5 wt.%)
Figure 7: The photograph images obtained after 850 hours of salt spray test on (a) epoxy coating, (b) nano-epoxy coating / Talc, (c) nano-epoxy coating / MLGO (0.5%), (d) nano-epoxy coating / MLGO-Talc (0.5 wt.%), (e) nano epoxy coating / MLGO-Talc (1 wt.%) and (f) nano epoxy coating / MLGO-Talc (1.5 wt.%).

به عنوان مدار مناسب از شبیه‌سازی داده‌های امپدانس به دست آمد. براساس یافته‌های امپدانس ظاهر شدن دو ثابت زمانی در نمودار نایکوئیست و کاهش مقدار امپدانس به کمتر از $10^7 \Omega \text{ cm}^2$ بعد از سه ماه نشان دهنده ی این نکته است که پوشش بعد از سه ماه خاصیت حفاظتی خود را از دست داده است.



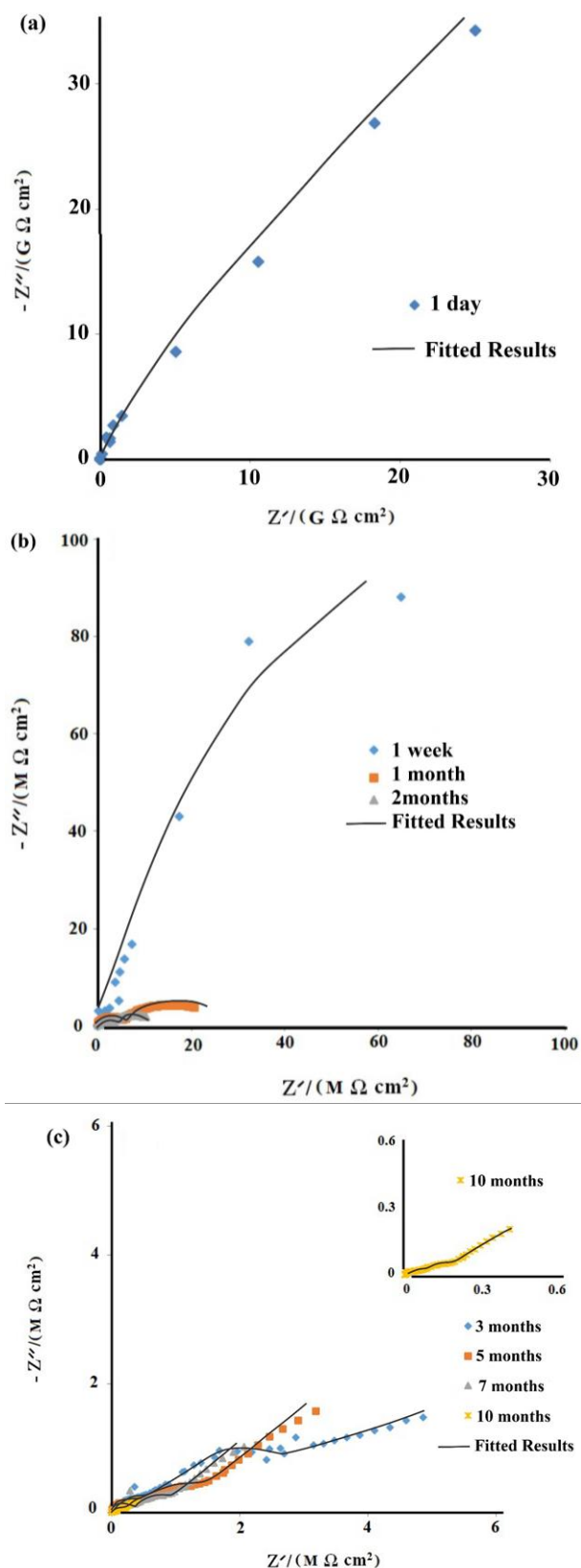
شکل ۸: نمودارهای نایکوئیست حاصل از پوشش اپوکسی طی ۱۰ ماه غوطه‌وری در محلول آب نمک ۳,۵ درصد.

Figure 8: The Nyquist diagrams of epoxy coating during 10 months of immersion in 3.5 % NaCl solution.

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)^۱

اشکال ۸ تا ۱۱ و شکل ۱۲ به ترتیب نمودارهای نایکوئیست و باد^۲ حاصل از پوشش‌های اپوکسی، اپوکسی / Talc، اپوکسی / MLGO و اپوکسی / MLGO-Talc (1 % w/w) را طی ۱۰ ماه غوطه‌وری در محلول سدیم کلراید ۳,۵ درصد نشان می‌دهند (لازم به توضیح است که طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای نانوپوشش‌های حاوی ۰,۵ و ۱,۵ درصد وزنی از MLGO/Talc نیز طی ۱۰ ماه غوطه‌وری بررسی شدند که به دلیل بهتر بودن نتایج مربوط به نانوپوشش اپوکسی حاوی ۱ درصد وزنی از MLGO/Talc نمودارهای مربوط به این نانوپوشش در مقاله ارائه شدند). همچنین مدل‌های مدارهای الکتریکی معادل حاصل از فیت کردن داده‌های حاصل از امپدانس توسط نرم‌افزار Z-Sim در شکل ۱۳ آورده شده است که در آنها R_s مربوط به مقاومت الکتریکی الکترولیت، Q_c ظرفیت پوشش، R_c مقاومت پوشش، Q_{dl} ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی مربوط به واکنش‌های خوردگی در فصل مشترک فلز/پوشش، R_{ct} مقاومت انتقال بار الکتریکی مربوط به واکنش‌های خوردگی در فصل مشترک فلز/پوشش و W مقاومت عنصر واربرگ است. در این مدارات به دلیل ناهمگون بودن ساختار پوشش و اثر پراکندگی، عنصر ثابت فاز (CPE)^۳ جایگزین عنصر ظرفیت در پوشش شده است که به منظور کاهش درصد خطا در شبیه‌سازی داده‌های امپدانس استفاده می‌شود [۴۹]. در نمونه پوشش اپوکسی طبق شکل (a) ۸ مشاهده می‌شود که در زمان‌های اولیه غوطه‌وری (بعد از یک روز) در نمودار نایکوئیست یک نیم دایره منطبق بر یک ثابت زمانی مشاهده می‌شود. در طول این مرحله، پوشش به عنوان یک لایه مانع عمل می‌کند که عملکرد محافظتی خوبی را ارائه می‌دهد و در مدار معادل الکتریکی به صورت یک مقاومت الکتریکی موازی با عنصر خازن ظاهر می‌شود [۵۰]. در اینجا پارامترهای الکتروشیمیایی از طریق فیت شدن داده‌های امپدانس با مدار الکتریکی شکل (b) ۱۳ به دست آمدند. بعد از سپری شدن یک هفته با رسیدن الکترولیت به فصل مشترک پوشش/فلز از طریق میکرو منافذ موجود در پوشش، دو ثابت زمانی (دو نیم دایره) جداگانه در نمودار نایکوئیست مشاهده شد. به مرور طی ۱۰ ماه غوطه‌وری و با گسترش مداوم ناحیه خوردگی در فصل مشترک پوشش/فلز، در نمودار نایکوئیست، رفته رفته شعاع نیم دایره‌ها کاهش می‌یابد که ناشی از تخریب پوشش و کاهش مقاومت آن است. بر اساس این رفتار، مدار الکتریکی معادل شکل (c) ۱۳

- 1- Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)
- 2- Bode
- 3- Constant phase element



شکل ۹: نمودارهای نایکوئیست حاصل از پوشش اپوکسی/تالک طی ۱۰ ماه غوطه‌وری در محلول سدیم کلراید ۳٫۵ درصد وزنی .

Figure 9: The Nyquist diagrams of epoxy/Talc coating during 10 months of immersion in 3.5 % NaCl solution.

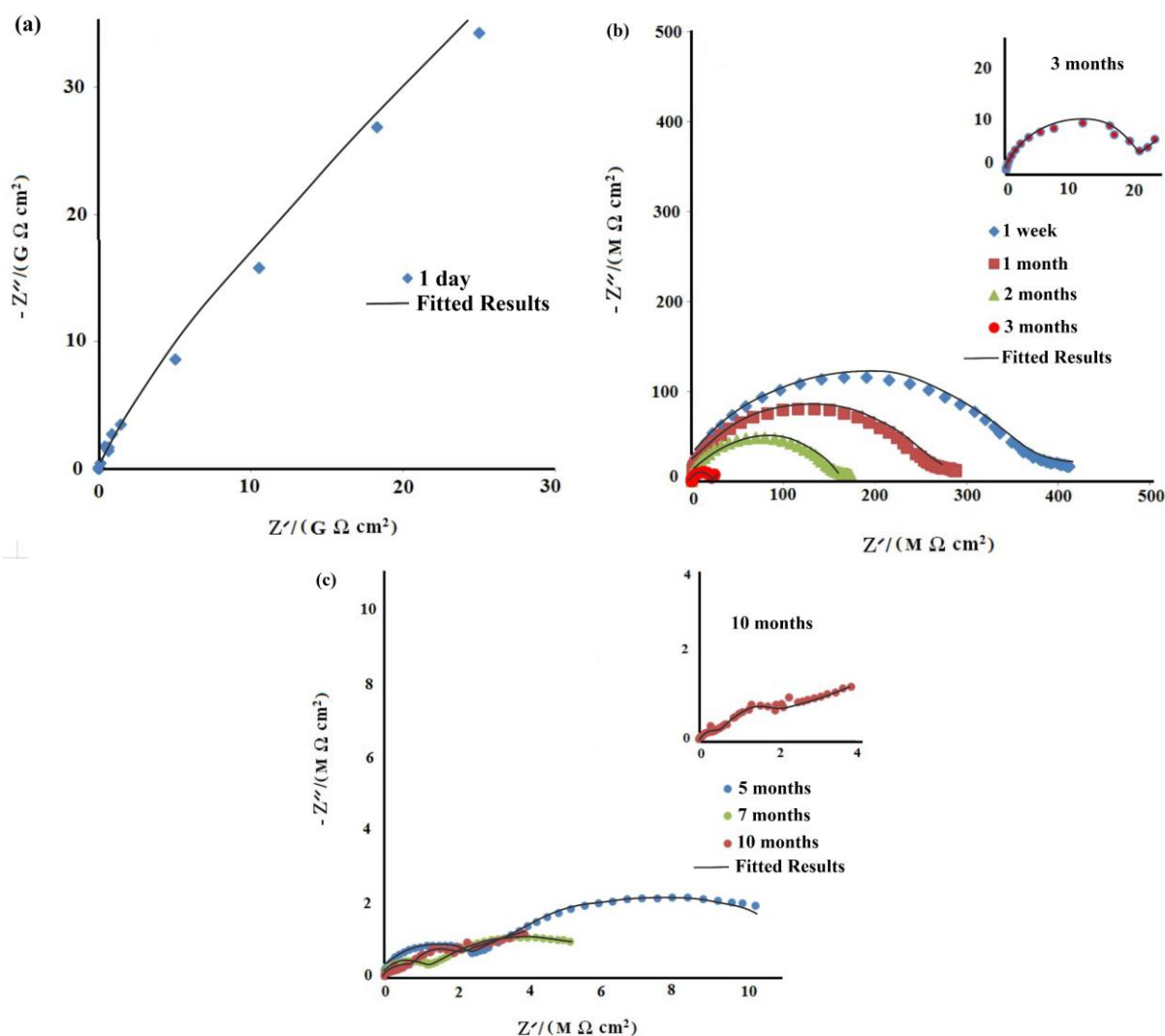
نمودارهای پوشش اپوکسی / Talc در اشکال (a-c) ۹ مشاهده می‌شوند. همان‌طور که در شکل (a) ۹ مشاهده می‌شود، بعد از ۲۴ ساعت یک ثابت زمانی مشاهده شد و مقدار امپدانس حوالی $10^{10} \Omega \text{ cm}^2$ بود. در این حالت مدار معادل شکل (a) ۱۳، یک مدار مناسب برای توجیه رفتار پوشش است و در این مرحله نمودارهای باد نایکوئیست با مدل (RCW) بهتر از مدل‌های مرسوم RCR و یا RQR منطبق شدند [۵۱]. این نتایج مطابق با نتایج به‌دست آمده توسط اسکیل^۱ در مراحل اولیه آزمون امپدانس است که نشان می‌دهد قبل از به‌وجود آمدن مسیرهای هادی الکتروسیسته در نانوپوشش (میکرو حفرات پر شده با الکترولیت و میکرو حفرات مرتبط به هم)، نفوذ توسط اختلاف پتانسیل شیمیایی بین سطح داخلی و سطح خارجی پوشش رخ می‌دهد [۵۱]. بعد از اینکه به مرور زمان حفرات و میکرو حفرات موجود در پوشش با محلول الکترولیت پر شدند، کارایی پوشش محافظ می‌تواند توسط مقاومت پوشش (R_c) و ظرفیت پوشش (Q_c) تشریح شود [۵۲، ۵۳]. با افزایش زمان غوطه‌وری به یک هفته، به دلیل جذب بیشتر آب در نانوپوشش و انحراف تدریجی طیف‌های امپدانس نانو پوشش از رفتار خازنی، رفتار مقاومتی بیشتری در ناحیه با فرکانس پایین مشاهده شد. در طول این مرحله، پوشش همچنان به عنوان یک لایه محافظ با عملکرد محافظتی خوب عمل می‌کند که در مدار معادل الکترونیکی به‌صورت یک مقاومت الکترونیکی موازی با عنصر خازن ظاهر می‌شود که با مدار الکترونیکی شکل (b) ۱۳ مطابقت دارد. در دوره زمانی یک ماه و دو ماه همان‌طور که در شکل (b) ۹ مشاهده می‌شود، دو ثابت زمانی جداگانه در نمودار نایکوئیست ظاهر شد که بیانگر نفوذ محلول خورنده از طریق منافذ و میکرو ترک‌های موجود در پوشش به فصل مشترک پوشش / فلز و انجام واکنش خوردگی الکتروشیمیایی بر بستر فلز است [۴۹، ۵۰]. این رفتار نیز با مدار الکترونیکی معادل شکل (c) ۱۳ مطابقت دارد. بعد از سه ماه غوطه‌وری علاوه بر دو ثابت زمانی (دو نیم دایره) در نمودار نایکوئیست مشخصه فرآیند نفوذ (عنصر واربرگ) در نمودار نایکوئیست آشکار شد که این رفتار تا پایان دوره با کاهش مقدار امپدانس همراه است (مطابق با مدار معادل شکل (d) ۱۳. در این حالت پوشش یک اثر مهاری در انتشار محصولات خوردگی فلز به سمت محلول دارد که موجب می‌شود فرآیند انتشار محصولات خوردگی، مرحله کنترل کننده فرآیند فارادی می‌باشد [۵۰]. ظاهر شدن دو ثابت زمانی در نمودار نایکوئیست و کاهش مقدار امپدانس به کمتر از $10^7 \Omega \text{ cm}^2$ بعد از ۲ ماه نشان دهنده این نکته است که پوشش بعد از ۲ ماه خاصیت حفاظتی خود را از دست داده است.

در نمونه اپوکسی/MLGO طبق شکل (a) ۱۰ همان‌طور که مشاهده می‌شود، بعد از ۲۴ ساعت یک ثابت زمانی مشاهده شد و مقدار

1- Skale

ظاهر شد که این رفتار نیز همان‌طور که قبلاً شرح داده شد بیانگر نفوذ محلول خورنده در داخل نانوپوشش و رسیدن آن به فصل مشترک پوشش/ فلز و انجام واکنش خوردگی الکتروشیمیایی بر بستر فلز است (منطبق بر مدار الکتریکی معادل شکل (c) ۱۳). [۴۹، ۵۰]. در زمان ۱۰ ماه غوطه‌وری نیز علاوه بر دو ثابت زمانی (دو نیم دایره) در نمودار نایکوئیست، مشخصه فرآیند نفوذ (عنصر واربرگ) در نمودار نایکوئیست آشکار شد که طبق این مشاهده نتیجه‌گیری می‌شود که فرآیند انتشار محصولات خوردگی از داخل نانوپوشش به سمت محلول، مرحله کنترل کننده فرآیند فارادی می‌باشد (منطبق بر مدار معادل شکل (d) ۱۳) [۵۰]. ظاهر شدن دو ثابت زمانی در نمودار نایکوئیست و کاهش مقدار امپدانس به کمتر از $10^7 \Omega \text{ cm}^2$ بعد از پنج ماه نشان دهنده این نکته است که پوشش بعد از پنج ماه خاصیت حفاظتی خود را از دست داده است.

امپدانس در حوالی $3 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}^2$ بود. در این حالت نیز مشابه پوشش اپوکسی/Talc مدار معادل شکل (a) ۱۳، یک مدار مناسب برای توجیه رفتار نانوپوشش است و نمودارهای باد و نایکوئیست با مدل (RCW) بهتر از مدل‌های مرسوم RCR و یا RQR منطبق می‌شوند و خطای کمتری دارند [۵۱]. با افزایش زمان غوطه‌وری به یک هفته، به دلیل جذب بیشتر آب در نانوپوشش و انحراف تدریجی طیف‌های امپدانس نانو پوشش از رفتار خازنی، رفتار مقاومتی بیشتری در ناحیه با فرکانس پایین مشاهده شد که این رفتار تا سه ماه در پوشش مشاهده شد. همان‌طور که قبلاً شرح داده شد، این رفتار بیانگر این است که در این بازه زمانی نانوپوشش همچنان به صورت یک لایه محافظ خوب عمل می‌کند (مطابق با مدار الکتریکی شکل (b) ۱۳). با افزایش زمان غوطه‌وری به بیش از پنج ماه همان‌طور که در شکل (c) ۱۰ مشاهده می‌شود، دو ثابت زمانی جداگانه در نمودار نایکوئیست

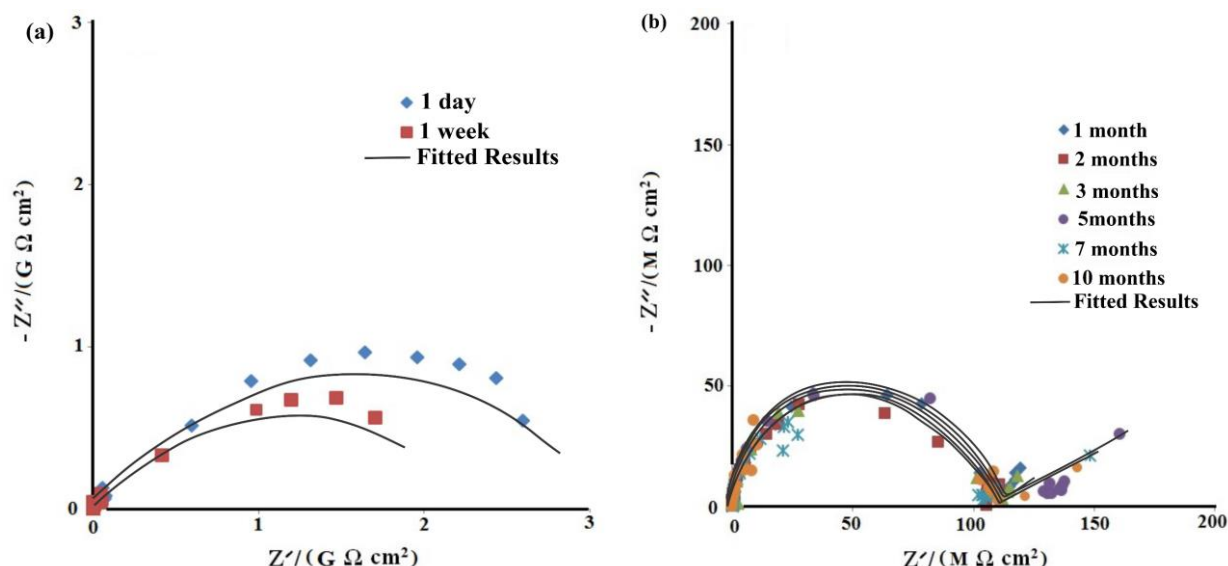


شکل ۱۰: نمودارهای نایکوئیست حاصل از پوشش اپوکسی/MLGO طی ۱۰ ماه غوطه‌وری در محلول سدیم کلراید ۳٫۵ درصد وزنی.

Figure 10: The Nyquist diagrams of epoxy/MLGO coating during 10 months of immersion in 3.5 % of NaCl solution.

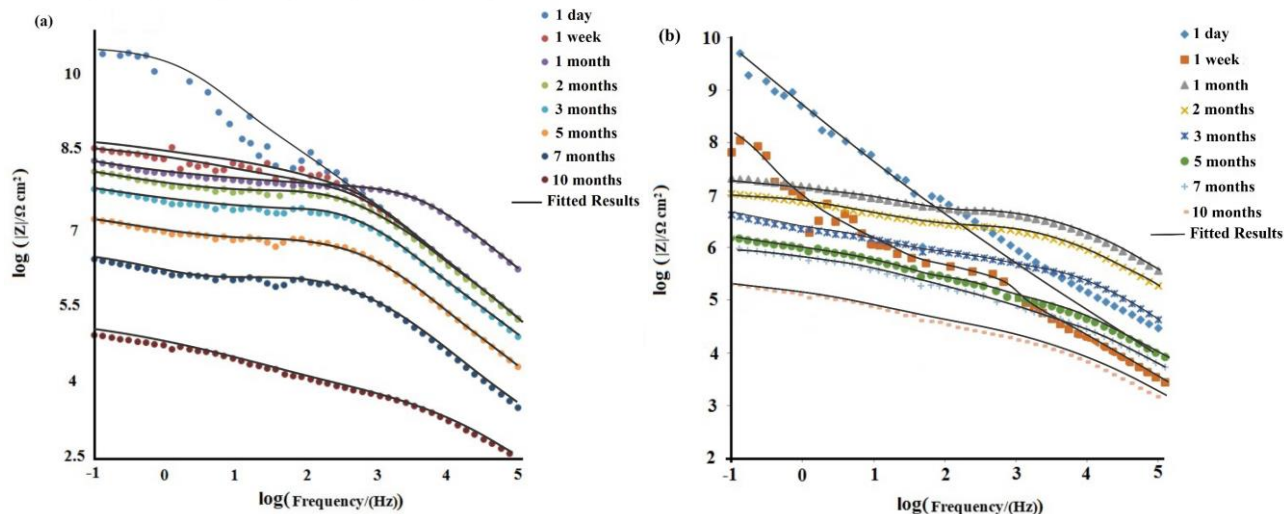
امپدانس طی این دوره مشاهده نشد و مقدار امپدانس طی ده ماه غوطه‌وری در محلول سدیم کلراید بیشتر از $10^8 \Omega \text{ cm}^2$ بود. این رفتار بیانگر این است که بعد از دوره طولانی ده ماه غوطه‌وری، واکنش الکتروشیمیایی خوردگی بر بستر فلز آغاز نشده است و پوشش رفتار حفاظتی بسیار عالی در مقایسه با سایر پوشش‌ها دارد. این رفتار می‌تواند ناشی از طبیعت آبگریز نانوپوشش اپوکسی MLGO-Talc (1 % w/w) باشد که با نتایج آزمون مه نمکی همخوانی دارد. در جدول ۱ و ۲ پارامترهای بهینه حاصل از آزمون امپدانس پوشش‌های مختلف در طول ده ماه غوطه‌وری در محلول NaCl ارزیابی شده است.

بر اساس شکل ۱۱ در نمودارهای نایکوئیست پوشش اپوکسی MLGO-Talc (1 % w/w) بعد از ۲۴ ساعت یک ثابت زمانی و با مقدار امپدانس $3 \times 10^9 \Omega \text{ cm}^2$ مشاهده شد که داده‌های امپدانس در این حالت با مدار الکتریکی معادل در شکل (b) ۱۳ تطابق دارند. این رفتار طی سه ماه غوطه‌وری در پوشش مشاهده شد که بیانگر رفتار یک پوشش سالم است [۵۴، ۵۰]. بعد از پنج ماه غوطه‌وری تا پایان ده ماه علاوه بر وجود نیم دایره در فرکانس‌های بالا یک دنباله نفوذی کوچک در فرکانس‌های کمتر در نمودار نایکوئیست مشاهده می‌شود که نشانه نفوذ تدریجی الکترولیت به داخل پوشش با افزایش زمان غوطه‌وری است. این درحالی است که کاهش محسوسی در مقاومت



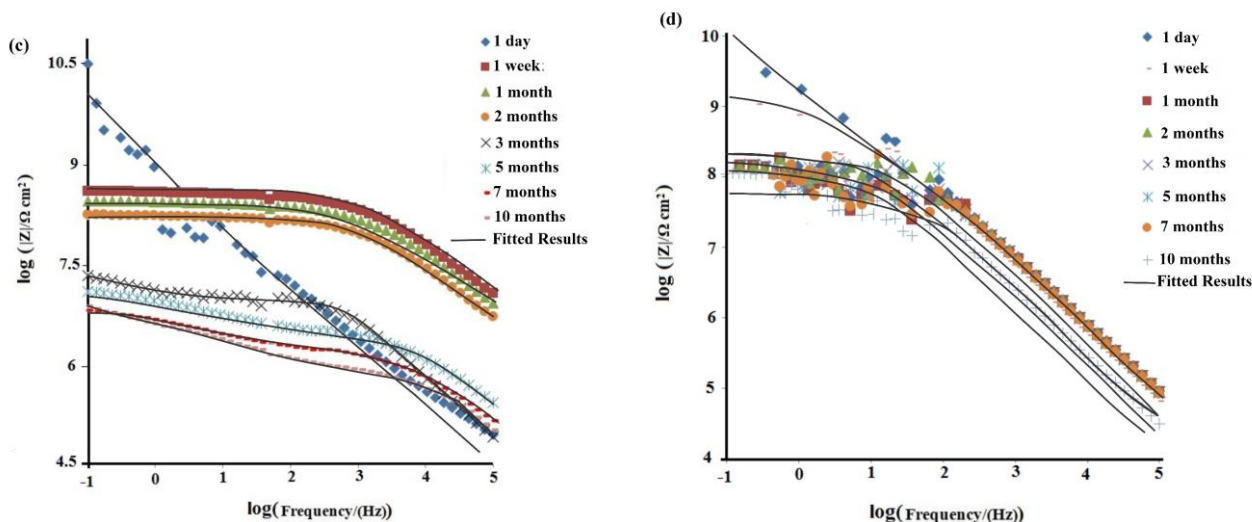
شکل ۱۱: نمودارهای نایکوئیست حاصل از پوشش اپوکسی/MLGO-Talc (1 % w/w) طی ۱۰ ماه غوطه‌وری در محلول سدیم کلراید ۳٫۵ درصد وزنی.

Figure 11: The Nyquist diagrams of epoxy/MLGO-Talc coating (1 % w/w) during 10 months of immersion in 3.5 % of NaCl solution.



شکل ۱۲: نمودارهای باد حاصل از پوشش‌های (a) اپوکسی، (b) اپوکسی/Talc، (c) اپوکسی/MLGO و (d) اپوکسی/MLGO-Talc (1 % w/w) طی ۱۰ ماه غوطه‌وری در محلول سدیم کلراید ۳٫۵ درصد.

Figure 12: The Bode diagrams from coatings a) Epoxy, b) Epoxy/Talc, c) Epoxy/MLGO, d) epoxy/MLGO-Talc (1% w/w) during 10 months' immersion in 3.5 % NaCl solution.



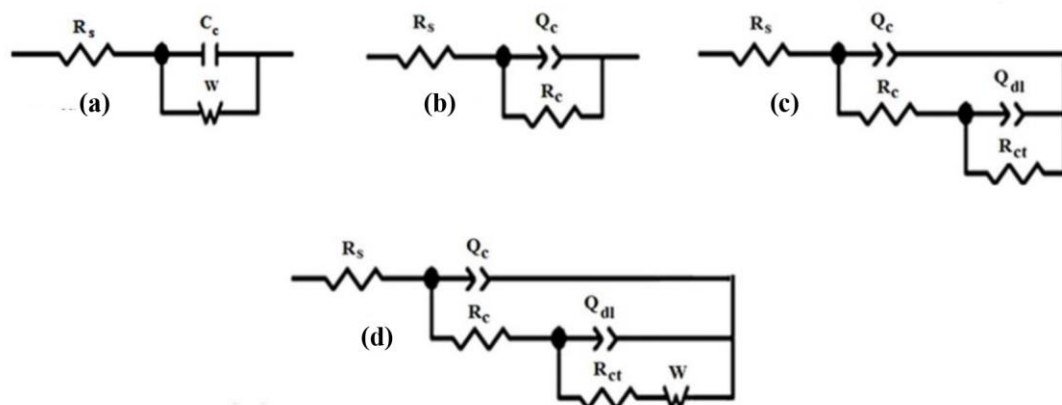
شکل ۱۲: ادامه

Figure 12: Continue.

جدول ۱: پارامترهای بهینه حاصل از آزمون امپدانس پوشش‌های اپوکسی و اپوکسی/Talc در طول ده ماه غوطه‌وری در محلول NaCl.

Table 1: The optimal parameters obtained from the impedance test of epoxy and epoxy/Talc coatings during 10 months of immersion in NaCl solution.

Coatings	Time	$R_c (\Omega \text{ cm}^2)$	$Q_c (Y_0 (\Omega^{-1} \text{S}^n \text{ cm}^{-2}))$	n	$R_{ct} (\Omega \text{ cm}^2)$	$Q_{dl} (Y_0 (\Omega^{-1} \text{S}^n \text{ cm}^{-2}))$	n	$Z_w (\Omega \text{ cm}^2)$
Epoxy	1 day	1.23×10^8	8.50×10^{-12}	0.88	-	-	-	-
	1 week	4.20×10^7	1.80×10^{-11}	0.83	8.87×10^7	3.30×10^{-9}	0.89	-
	1 month	2.40×10^7	1.34×10^{-10}	0.76	5.80×10^7	2.75×10^{-8}	0.85	-
	2 months	1.97×10^7	3.37×10^{-10}	0.78	3.50×10^7	4.23×10^{-8}	0.78	-
	3 months	9.11×10^6	6.65×10^{-10}	0.72	1.77×10^7	9.00×10^{-8}	0.76	-
	5 months	2.73×10^6	1.12×10^{-9}	0.76	5.30×10^6	1.00×10^{-7}	0.80	-
	7 months	5.90×10^5	8.52×10^{-9}	0.77	1.10×10^6	8.30×10^{-7}	0.77	-
	10 months	1.70×10^5	2.25×10^{-8}	0.79	2.60×10^5	3.80×10^{-6}	0.82	-
Epoxy/Talc	1 day	-	2.70×10^{-11}	0.86	-	-	-	1.60×10^{10}
	1 week	6.50×10^7	2.50×10^{-8}	0.87	-	-	-	-
	1 month	4.00×10^6	3.62×10^{-8}	0.88	1.85×10^7	8.62×10^{-8}	0.85	-
	2 months	1.80×10^6	8.87×10^{-8}	0.89	8.85×10^6	1.82×10^{-7}	0.86	-
	3 months	4.50×10^5	3.87×10^{-7}	0.85	2.46×10^6	6.18×10^{-7}	0.82	2.30×10^6
	5 months	3.58×10^5	5.87×10^{-7}	0.83	1.30×10^6	9.96×10^{-7}	0.87	2.32×10^6
	7 months	2.88×10^5	1.87×10^{-6}	0.86	9.42×10^5	1.96×10^{-6}	0.81	1.83×10^6
	10 months	1.18×10^5	5.27×10^{-6}	0.88	1.73×10^5	3.96×10^{-6}	0.88	3.85×10^6



شکل ۱۳: مدل‌های مدار معادل پیشنهاد شده برای شبیه‌سازی داده‌های حاصل از امپدانس پوشش‌ها.

Figure 13: The proposed equivalent circuit models from simulation of the coatings impedances data.

جدول ۲: پارامترهای بهینه حاصل از آزمون امپدانس پوشش‌های اپوکسی/MLGO و اپوکسی / MLGO-Talc(1 wt. %) در طول ده ماه غوطه‌وری در محلول NaCl.

Table 2: The optimal parameters obtained from the impedance test of epoxy/MLGO and epoxy/MLGO-Talc (1 wt. %) coatings during 10 months of immersion in NaCl solution.

Coatings	Time	R_c ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_c (Y_0 ($\Omega^{-1} \text{S}^n \text{ cm}^{-2}$))	n	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_{dl} (Y_0 ($\Omega^{-1} \text{S}^n \text{ cm}^{-2}$))	n	Z_w ($\Omega \text{ cm}^2$)
Epoxy/M LGO	1 day	-	2.27×10^{-13}	-	-	-	-	2.84×10^{10}
	1 week	4.20×10^8	5.27×10^{-13}	0.83	-	-	-	-
	1 month	2.73×10^8	8.47×10^{-13}	0.86	-	-	-	-
	2 months	1.57×10^8	3.14×10^{-12}	0.82	-	-	-	-
	3 months	2.18×10^7	3.32×10^{-9}	0.82	-	-	-	-
	5 months	2.53×10^6	8.14×10^{-12}	0.86	1.03×10^7	9.14×10^{-10}	0.89	-
	7 months	1.007×10^6	1.52×10^{-11}	0.81	4.97×10^6	2.14×10^{-9}	0.81	-
	10 months	2.12×10^5	3.82×10^{-11}	0.88	1.93×10^6	8.24×10^{-9}	0.86	2.54×10^7
Epoxy/M LGO- Talc(1 wt.%)	1 day	2.44×10^9	1.27×10^{-11}	0.89	-	-	-	-
	1 week	1.88×10^9	6.25×10^{-11}	0.85	-	-	-	-
	1 month	1.18×10^8	8.57×10^{-11}	0.82	-	-	-	-
	2 months	1.12×10^8	8.14×10^{-11}	0.82	-	-	-	-
	3 months	1.18×10^8	7.72×10^{-11}	0.82	-	-	-	1.48×10^8
	5 months	1.05×10^8	8.14×10^{-11}	0.88	-	-	-	1.86×10^8
	7 months	1.06×10^8	1.52×10^{-11}	0.83	-	-	-	1.46×10^8
	10 months	1.12×10^8	3.82×10^{-11}	0.88	-	-	-	-

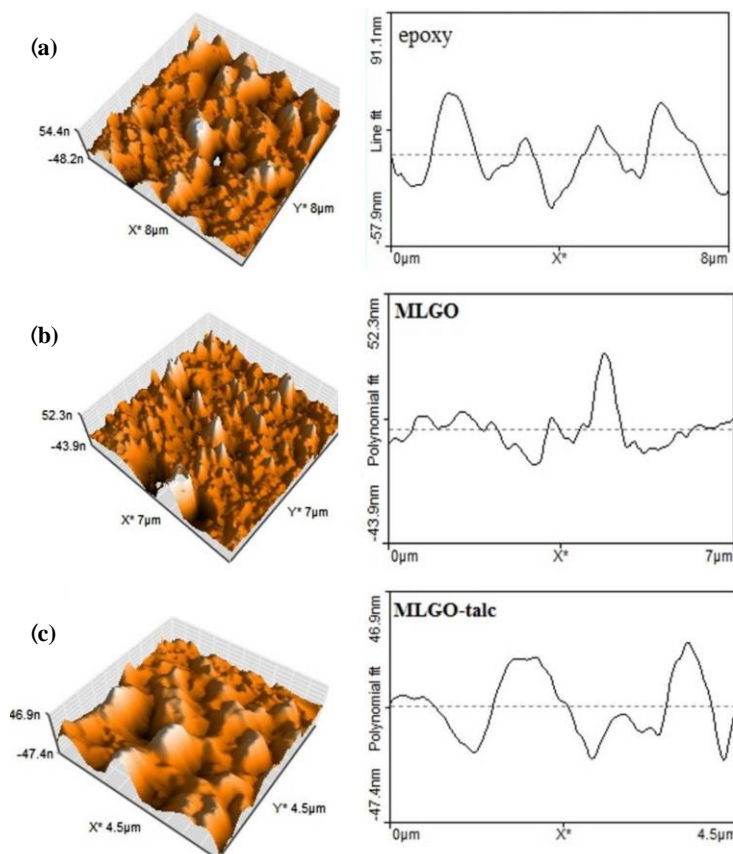
میزان جدایش کاتدیک و همچنین میزان تاول در نانوپوشش حاوی MLGO می‌شود. این در حالی است که به دلیل برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی بین MLGO و تالک و کاهش میزان گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار آزاد و همچنین وجود خاصیت آبگریزی در تالک، هر چند میزان چسبندگی در حالت خشک اندکی کاهش نشان می‌دهد، اما میزان نفوذ الکترولیت به داخل نانوپوشش حاوی MLGO-Talc و در نتیجه واکنش‌های خوردگی کاهش می‌یابد که خود موجب کاهش میزان جدایش کاتدیک و تاول در نانوپوشش در طولانی مدت و موجب افزایش استحکام چسبندگی در حالت تر می‌شود. نتایج آزمون‌های رطوبت [۳۳]، مه‌نمکی و آزمون طولانی مدت امپدانس الکتروشیمیایی و همچنین آزمون چسبندگی تایید کننده این موضوع است.

آنالیز AFM

شکل (a-c) ۱۴ مشخصه توپوگرافی سه بعدی آنالیز AFM به همراه دیاگرام زبری سطح نمونه پوشش‌های اپوکسی، اپوکسی/MLGO و اپوکسی/MLGO-Talc (1 wt.%) را نشان می‌دهد.

آزمون چسبندگی Pull-off

به منظور ارزیابی کمی استحکام چسبندگی پوشش‌ها به بستر فولاد، آزمون چسبندگی Pull-off بر روی نمونه‌ها انجام شد. این آزمون روی نمونه پوشش‌های اپوکسی، اپوکسی/MLGO و اپوکسی/MLGO-Talc (1 wt.%) قبل و بعد از ۸۵۰ ساعت آزمون مه‌نمکی انجام شد. همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، مقدار کاهش استحکام چسبندگی در نمونه اپوکسی/MLGO-Talc (1 % w/w) که به میزان ۵۵,۱۰ درصد به دست آمد در مقایسه با اپوکسی/MLGO (۶۴,۴ درصد) کمتر است. علیرغم استحکام چسبندگی بیشتر در حالت خشک برای نمونه اپوکسی/MLGO که مربوط به حضور گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در MLGO و برهم‌کنش بین جفت الکترون‌های ناپیوندی موجود در اتم‌های اکسیژن گروه‌های عاملی و اوربیتال d خالی در اتم‌های فلز (در کنار شبکه الکترونی غیر مستقر π در لایه‌های گرافن) است [۳۵]، اما میزان کاهش استحکام چسبندگی در نهایت متفاوت است. در واقع به مرور زمان وجود این گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار که موجب ایجاد خاصیت آبدوستی بالا در MLGO می‌شود با افزایش میزان جذب الکترولیت به داخل نانوپوشش موجب انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی کاتدی و افزایش



شکل ۱۴: نتایج آزمون AFM برای پوشش‌های الف) اپوکسی، ب) اپوکسی/MLGO و ج) اپوکسی/MLGO-Talc.

Figure 14. AFM test results of a) epoxy, b) epoxy / MLGO and c) epoxy/MLGO-Talc coatings.

جدول ۴: نتایج آزمون چسبندگی Pull-off خشک و تر حاصل از پوشش‌های مختلف بعد از ۸۵۰ ساعت آزمون مه نمکی.

Table 4: Dry and wet pull-off adhesion test results from different coatings after 850 hours salt spray test.

Coatings	Epoxy	Epoxy/MLGO	Epoxy/MLGO-Talc(1 wt.%)
Dry adhesive strength (Mpa)	5.85	8.86	7.88
Wet adhesion strength (Mpa)	1.62	3.15	3.55
Loss of adhesive strength (%)	72.30 %	64.4 %	55.10 %

دهند. ماهیت آبگریز بودن نانوپوشش حاصل توسط آنالیز AFM و آزمون زاویه تماس تایید شد و آنالیز TGA نشان داد در نمونه هیبرید MLGO-Talc به دلیل برهمکنش بین گروه‌های عاملی اکسیژن دار موجود در MLGO و گروه‌های سیلان در تالک و تشکیل یک نانوکامپوزیت ترکیبی، پایداری حرارتی نسبت به مخلوط فیزیکی MLGO و تالک بالاتر است. همچنین نتایج آزمون بلند مدت امیدانس الکتروشیمیایی نشان دادند که بعد از ده ماه غوطه‌وری در محلول سدیم کلراید ۳٫۵ درصد وزنی مقاومت امیدانس نانوپوشش مذکور بیش از $10^8 \Omega \text{ cm}^2$ بود که نشان دهنده کارایی بالای این نانوپوشش در مقایسه با پوشش‌های اپوکسی/Talc و اپوکسی/MLGO است. در نانساختار هیبریدی به دست آمده به دلیل اثرات هم‌افزایی بین MLGO و تالک بهبود قابل توجهی در افزایش خواص سدکنندگی، آب‌گریزی، چسبندگی و مقاومت به خوردگی طولانی مدت در پوشش اپوکسی مشاهده شد. به عبارتی دیگر در اثر هیبرید شدن MLGO و تالک نانساختار هیبریدی حاصل دارای هر دو مزایای مربوط به MLGO (بهبود چسبندگی، ایجاد خاصیت سدکنندگی و توزیع مناسب نانساختار در پوشش) و تالک (بهبود خاصیت آبگریزی و افزایش خاصیت سدکنندگی) در ترکیب درصد پایین از این نانساختار و بدون نیاز به عوامل سازگار کننده در پوشش اپوکسی ایجاد می‌شود.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مراتب تقدیر و تشکر خود را از دانشگاه گیلان برای حمایت از این پروژه تحقیقاتی ابراز می‌دارند.

- 1- average roughness
- 2- root mean square roughness

مشخص شده که کارایی حفاظت از خوردگی یک پوشش برای یک بستر فلزی متاثر از کیفیت و زبری یا نرمی سطح پوشش است و هرچه سطح یک پوشش میزان زبری بیشتری داشته باشد بستر فلز راحتتر دچار فرآیند خوردگی می‌شود [۵۵]. مقدار زبری متوسط^۱ (R_a) و ریشه مربع متوسط زبری^۲ (R_q) به ترتیب برای پوشش اپوکسی ۱۵/۵۲ nm و ۱۸/۶۱ nm، اپوکسی/MLGO برابر با ۱۰/۵۷ nm و ۱۲/۵۳ nm و برای پوشش اپوکسی/MLGO-Talc (1 wt.%) برابر با ۵/۴۷ nm و ۷/۹۵ nm بدست آمد. مقادیر کمتر زبری به دست آمده برای پوشش اپوکسی/MLGO-Talc (1 wt.%) در مقایسه با دو پوشش دیگر نشان می‌دهد که با ورود نانو کامپوزیت MLGO-Talc به داخل پوشش اپوکسی کارایی حفاظت از خوردگی پوشش به دلیل کاهش میزان زبری سطح افزایش یافته است.

۴- نتیجه‌گیری

در این کار، اثرات یک نانوکامپوزیت ترکیبی (تهیه شده با روش رفلکس) حاوی نانولایه‌های گرافن اکساید و تالک (MLGO/Talc) بر مقاومت به خوردگی و رطوبت پوشش اپوکسی مورد بررسی قرار گرفت. در اثر هیبرید شدن MLGO و تالک نانساختار هیبریدی حاصل دارای هر دو مزایای مربوط به MLGO (بهبود چسبندگی و توزیع نانساختار در پوشش) و تالک (بهبود خاصیت آبگریزی) در ترکیب درصد پایین از این نانساختار و بدون نیاز به عوامل سازگار کننده در پوشش اپوکسی ایجاد شد. سه پوشش اپوکسی حاوی ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی از MLGO/Talc تهیه شد که بهترین نتایج مربوط به نانوپوشش حاوی ۱ درصد وزنی از MLGO/Talc بود. بر اساس نتایج آزمون FT-IR در روش رفلکس طی فرآیند هیدرولیز و تراکم به طور همزمان گروه‌های سیلان موجود در تالک با گروه‌های هیدروکسیل، کربونیل و اپوکسی بر روی سطح MLGO واکنش می‌

۵- مراجع

1. Y. H. Yu, Y. Y. Lin, C. H. Lin, C. C. Chan, Y. C. Huang, High-performance polystyrene/graphene-based nanocomposites with excellent anti-corrosion properties. *Polym. Chem.* 5(2) (2014) 535-550.
2. G. Christopher, M. A. Kulandainathan, G. Harichandran, Comparative study of effect of corrosion on mild steel with

- waterborne polyurethane dispersion containing graphene oxide versus carbon black nanocomposites. *Prog. Org. Coat.* 89 (2015). 199-211.
3. A. A. Javidparvar, R. Naderi, B. Ramezanzadeh, Incorporation of graphene oxide nanoparticles modified with benzimidazole into an epoxy polyamide coating to enhance the physical-mechanical properties. *J. Color Sci. Tech.* 13(2020), 341-352. [In Persian]
 4. M. Ganjaee Sari, M. Rostami, S. Khamseh, Poly(amidoamine)-grafted Graphene oxide/epoxy nanocomposite: thermal/ mechanical characteristics and viscoelastic properties. *Prog. Color Colorants Coat.* 15 (2022), 157-174.
 5. M. Ehsanjoo, S. Mohammadi, N. Chaibakhsh Langroodi, A Review on the role of nanoparticles in improvement of anti-corrosion properties of zinc rich coatings. *J. Stud. Color World*, 9(2019), 27-44. [In Persian]
 6. F. A. Ghauri, M. A. Raza, M. S. Baig, S. Ibrahim. Corrosion study of the graphene oxide and reduced graphene oxide-based epoxy coatings. *Mater. Res. Express.* 4(12) (2017), 125601.
 7. T. S. Qureshi, D. K. Panesar. Impact of graphene oxide and highly reduced graphene oxide on cement based composites. *Constr. Build. Mater.* 206 (2019) 71-83.
 8. Y. Su, V.G. Kravets, S. L. Wong, J. Waters, A. K. Geim, R. R. Nair. Impermeable barrier films and protective coatings based on reduced graphene oxide. *Nature communications*, 5(2014) 1-5.
 9. R. Flyunt, W. Knolle, A. Kahnt, C. E. Halbig, A. Lotnyk, T. Häupl, A. Prager, S. Eigler, B. Abel. High quality reduced graphene oxide flakes by fast kinetically controlled and clean indirect UV-induced radical reduction. *Nanoscale.* 8(14) (2016) 7572-7579.
 10. Y. Harima, S. Setodoi, I. Imae, K. Komaguchi, Y. Ooyama, J. Ohshita, H. Mizota, J. Yano. Electrochemical reduction of graphene oxide in organic solvents. *Electrochim. Acta.* 56(2011) 5363-5368.
 11. A. T. Smith, A. M. LaChance, S. Zeng, B. Liu, L. Sun. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano. Mater. Sci.* 1(1), (2019) 31-47.
 12. A. J. Glover, M. Cai, K. R. Overdeep, D. E. Kranbuehl, H. C. Schniepp. In situ reduction of graphene oxide in polymers. *Macromol.* 44(2011). 9821-9829.
 13. H. Guo, F. Liu, J. Zhao. In situ iodoalkane-reduction of Graphene oxide in polymer matrix: an easy and effective approach for the fabrication of 20 S. SHAHIDI ET AL. conductive composites. *J. Mater Chem c.*(2015) 11531-11539.
 14. A. Liu, T. Kuila, N. H. Kim. In situ synthesis of the reduced Graphene oxide polyethyleneimine composite and its gas barrier properties. *J. Mater Chem A.*(2013) 3739-3746.
 15. M. Khan, AH. Al-Marri, Green approach for the effective reduction of Graphene oxide using *Salvadora persica* L. Root (Miswak) extract. *Nano-Scale Res Lett.* (2015) 281-290.
 16. S. Choi, J. Yang, Y. Kim. Microwave-accelerated synthesis of silica nanoparticle-coated graphite nano-platelets and properties of their epoxy composites. *Compos Sci. Technol.* (2014) 8-15.
 17. Ramezanzadeh, H. Haeri, M. Ramezanzadeh, A facile route of making silica nanoparticles-covered Graphene oxide nanohybrids (SiO₂-GO); fabrication of SiO₂-GO/epoxy composite coating with superior barrier and corrosion protection performance. *Chem Eng. J.* 303 (2016) 511-528.
 18. Y. Wang, B. Chi, C. Xiao, Graphene oxide@ Mg₃Si₄O₉(OH)₁₀: a hierarchical layered silicate nanocomposite with superior adsorption capacity for enriching Eu(III). *Chem. Eng. J.* 338 (2018):628-635.
 19. A. Mierczynska-Vasilev, D. A. Beattie. The effect of impurities and cleavage characteristics on talc hydrophobicity and polymer adsorption. *Int. J. Miner. Process.* 118 (2013) 34-42.
 20. N. D. Barcelos, A. R. Cadore, A. B. Alencar. Infrared fingerprints of natural 2D Talc and plasmon-phonon coupling in Graphene-Talc heterostructures. *ACS Photonics.* 5 (2018) 1912-1918.
 21. Rotenberg, A. J. Patel, D. Chandler. Molecular explanation for why talc surfaces can be both hydrophilic and hydrophobic. *J. Am Chem. Soc.* 133(2011) 20521-20527.
 22. Y. Liu, Y. Chen. Anticorrosion performance of epoxy-resin coating incorporating talcum powder loaded with sodium tungstate. *Int J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 530-541.
 23. A. Bahrani, R. Naderi, M. Mahdavian. Chemical modification of Talc with corrosion inhibitors to enhance the corrosion protective properties of epoxy-ester coating. *Prog Org Coat.* 120 (2018) 110-122.
 24. F. A. Ghasemi, I. Ghasemi, S. Menbari. Optimization of mechanical properties of polypropylene/Talc/Graphene composites using response surface methodology. *Polym Test.* 53(2016) 283-292.
 25. S. Habib, E. Fayyed, R. Shakoor. Improved self-healing performance of polymeric nanocomposites reinforced with talc nanoparticles (TNPs) and urea-formaldehyde microcapsules (UFMCs). *Arab. J. Chem.* 14(2021) 102926.
 26. P. S. M. Effects of talc on fire retarding, thermal degradation and water resistance of intumescent coating. *Appl. Clay Sci.* (2017) 146,350-361.
 27. J. K. Katiyar, S. K. Sinha, A. Kumar, Friction and wear durability study of epoxy-based polymer (su-8) composite coatings with talc and graphite as fillers. *Wear.* (2016) 362-363.
 28. F. Ghasemi, I. Ghasemi, S. Menbari, M. Ayaz, A. Ashori, Optimization of mechanical properties of polypropylene/talc/graphene composites using response surface methodology. *Polym. Test.* 53(2016), 283-292.
 29. A. Rathaur, V. Patel, J. K. Katiyar, Tribo-mechanical properties of graphite/talc modified polymer composite bearing balls, *Mater. Res. Express* 7 (2020), 015305.
 30. C. Shen, H. Wang, T. Zhang. Silica coating onto Graphene for improving thermal conductivity and electrical insulation of Graphene/polydimethylsiloxane nanocomposites. *J. Mater Sci Technol.* 35 (2019) 36-43.
 31. R. Sun, H. Yao, HB. Zhang HB. Decoration of defect free Graphene nanoplatelets with alumina for thermally conductive and electrically insulating epoxy composites. *Compos Sci Technol.* 137(2016) 16-23.
 32. X. Pu, H. B. Zhang, X. Li. Thermally conductive and electrically insulating epoxy nanocomposites with silica-coated Graphene. *RSC Adv.* 4(2014), 15297-15303.
 33. Sh. Shahidi, B. Mohammadi, S. Mohammadi, Es. Vessallya, The effect of the hybrid multi-layered Graphene oxide/Talc as a hydrophobic agent in epoxy coating, *Plast. Rubber Compos.* 51(2022), 13-34.
 34. M. Moradi Kooshksara, S. Mohammadi, Investigation of the in-situ solvothermal reduction of multi-layered Graphene oxide in epoxy coating by acetonitrile on improving the hydrophobicity and corrosion resistance. *prog. Org. Coat.* 159 (2021) 106432.

35. S. Mohammadi, F. Afshar Taromi, H. Shariatpanahi, J. Neshati, M. Hemmati, Electrochemical and anticorrosion behavior of functionalized graphite nanoplatelets epoxy coating, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014), 4124-4139.
36. S. Z. Haeri, B. Ramezanzadeh, M. Asghari, A novel fabrication of a high performance SiO₂-graphene oxide (GO) nanohybrids: Characterization of thermal properties of epoxy nanocomposites filled with SiO₂-GO nanohybrids. *J. Colloid Interface Sci.* 493 (2017), 111-122.
37. S. Pourhashem, M. R. Vaezi, A. Rashidi. Investigating the effect of SiO₂-graphene oxide hybrid as inorganic nanofiller on corrosion protection properties of epoxy coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 311 (2017), 282-294.
38. M. E. Ossman, M. S. Mansour, M. A. Fattah, N. Taha, Y. Kiros. Peanut shells and talc powder for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions, *Bulg. Chem. Commun.*, 46 (2014), 629 – 639.
39. N.H. Jamil, S. Palaniandy, Comparative study of water-based and acid-based sonications on structural changes of talc. *Appl. Clay Sci.* 51 (2011), 399-406.
40. S. Z. Haeria, M. Asgharia, B. Ramezanzadeh, Enhancement of the mechanical properties of an epoxy composite through inclusion of graphene oxide nanosheets functionalized with silica nanoparticles through one and two steps sol-gel routes. *Prog. Org. Coat.* 111 (2017), 1-12.
41. B. Ramezanzadeh, H. Haeri, M. Ramezanzadeh, A facile route of making silica nanoparticles-covered graphene oxide nanohybrids (SiO₂-GO); fabrication of SiO₂-GO/epoxy composite coating with superior barrier and corrosion protection performance. *Chem. Eng. Trans.* 303 (2016) 511-528.
42. M. Cypryk, Y. Apeloig, Mechanism of the Acid-Catalyzed Si-O bond cleavage in siloxanes and siloxanols. a theoretical study. *Organometallics*, 21(2002), 2165-2175.
43. S. Dikmen, B. Ersoy, Z. Dikmen, Adsorption behavior of ionic and non-ionic surfactants onto talc a naturally hydrophobic mineral a comparative study. *J. Sci. Tech. Appl. Sci. Eng.* 21 (2020) 139-152.
44. G. B. Olowojoba, S. Eslava, E. S. Gutierrez, A. J. Kinloch. C. Mattevi, V. G. Rocha, In situ thermally reduced graphene oxide/epoxy composites: thermal and mechanical properties. *Appl. Nanosci.* 6(7) (2016.) 1015-1022.
45. U. S. Tayade, A. U. Borse, J. S. Meshram, Green reduction of graphene oxide and its applications in band gap calculation and antioxidant activity. *Green Materials.* 7 (2019) 143-155.
46. G. L. Hornyak, A. K. Rao. Fundamentals of Nanoscience (and Nanotechnology). In *Nanoscience in Dermatology* (2016) 15-29.
47. Z. Lin, Y. Yao, Z. Li, Liu, Z. Li, C.P. Wong Solvent-assisted thermal reduction of graphite oxide. *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010), 14819-14825.
48. M. H. Wang, Q. Li, X. Li, Effect of oxygen-containing functional groups in epoxy/reduced graphene oxide composite coatings on corrosion protection and antimicrobial properties. *App. Surf. Sci.* 448 (2018) 351-361.
49. J. T. Zhang, J. M. Hu, J. Zhang, C. N. Cao. Studies of impedance models and water transport behaviors of polypropylene coated metals in NaCl solution. *Prog. Org. Coat.* 49(2004), 293-301
50. R. Ding, J. Jiang, T. Gui. Study of impedance model and water transport behavior of modified solvent-free epoxy anticorrosion coating by EIS. *J. Coat Technol Res*, 13(2016) 501-515.
51. S. Skale, V. Doleček, M. Slemnik, Substitution of the constant phase element by Warburg impedance for protective coatings, *Corros. Sci.* 49 (2007), 1045-1055.
52. X. Wang, L. Zhi, K. Müllen. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano letters.* 8(2008), 323-327.
53. G. Gonçalves, M. Vila, I. Bdkin, Breakdown into nanoscale of graphene oxide: confined hot spot atomic reduction and fragmentation. *Scientific reports.* 4(2014), 1-8.
54. Z. Kefallinou, S. B. Lyon, S. R. Gibbon A bulk and localised electrochemical assessment of epoxy-phenolic coating degradation. *Prog. Org. Coat.* 102(2017), 88-98.
55. J. Balaji, M. G. Sethuraman, Chitosan-doped-hybrid/TiO₂ nanocomposite based solgel coating for the corrosion resistance of aluminum metal in 3.5 % NaCl medium, *Int. J. Biol. Macromol.* 104 (2017), 1730–1739.

How to cite this article:

S. Hosseini Keleshteri, S. Mohammadi, Sh. S. Shahidi, Investigation of the Effect of Hybrid Multi-layered Graphene Oxide/talc on Hydrophobicity and Long-term Corrosion Resistance of Epoxy Coatings on Steel Substrates. *J. Color Sci. Tech.* 16, 4(2023), 305-324.

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.4.3.1