

## The Effect of Amine Functionalized Graphene Oxide Nanocomposite Based on Benzidine-Zinc Oxide on the Corrosion Resistance of Cathodic 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, P.O.Code: 1651153511, Tehran, Iran.

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

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: 12-05-2023

Accepted: 20-06-2023

Available online: 20-09-2023

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.2.5.6

### Keywords:

Graphene oxide  
Zinc oxide nanoparticles  
Benzidine  
Cathodic electrocoating  
Corrosion  
EIS

### ABSTRACT

*In this study, graphene oxide functionalized with benzidine and zinc oxide nanoparticles were synthesized to improve corrosion protection properties of cathodic electrocoatings. The synthesized nanocomposite was characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy diffraction spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectrum (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and thermal calorimetry analysis (TGA). Synthesized nanoparticles were dispersed in cathodic electrocoating. The coating containing amine-containing graphene oxide-zinc oxide was applied on steel plates and its corrosion resistance was checked by salt spray test and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) test. The salt spray test with different percentages of nanoparticles (0.0001, 0.001, 0.01 and 0.02%) after 45 days in the salt spray chamber showed that the anti-corrosion performance of the coating containing 0.01% of amine-containing graphene oxide - Zinc oxide with a creep depth of 1.2 mm from the scratch has the highest corrosion resistance. The results of the electrochemical impedance test confirmed the salt spray results. The sample containing 0.01% nanoparticles showed a higher resistance behavior against sodium chloride. The wind curves of the sample with 0.01% nanoparticles were examined at different times (3, 7, 15, 30, 45 days) and the sample containing 0.01% nanoparticles showed the highest anti-corrosion property after 45 days.*



## تاثیر نانو کامپوزیت اکسید گرافن آمین دار شده بر پایه بنزیدین - اکسید روی بر میزان مقاومت به خوردگی الکتروپوشش های 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، کدپستی: ۱۶۵۱۱۵۳۵۱۱

۲- دانشیار، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران، کدپستی: ۱۶۵۱۱۵۳۵۱۱

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

۴- استادیار، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران، کدپستی: ۱۶۵۱۱۵۳۵۱۱

### چکیده

### اطلاعات مقاله

در این مطالعه، اکسید گرافن عامل دار شده با بنزیدین و نانوذرات اکسید روی برای بهبود خواص حفاظت در برابر خوردگی الکتروپوشش های کاتدی سنتز شد. نانو کامپوزیت سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)، طیف زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، پراش پرتو 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 مهنمکی و آزمون طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) بررسی شد. آزمون مهنمکی با درصدهای مختلف نانوذرات (۰،۰۰۱، ۰،۰۰۱، ۰،۰۱ و ۰،۰۲ درصد) بعد از ۴۵ روز در محفظه مهنمکی 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 میلی متر بالاترین مقاومت به خوردگی را دارد. نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نتایج مهنمکی را تایید کرد. نمونه حاوی ۰،۰۱ درصد نانوذرات رفتار مقاومتی بالاتری در برابر کلرید سدیم نشان داد. منحنی های باد نمونه با ۰،۰۱ درصد نانوذرات در زمان های 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.

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۲/۲۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۳/۳۰

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۲/۶/۲۹

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.2.5.6

### واژه های کلیدی:

اکسید گرافن

نانوذرات اکسید روی

بنزیدین

الکتروپوشش کاتدی



## ۱- مقدمه

امروزه یکی از رایج ترین راهکارها برای حفاظت در برابر خوردگی فلزات، استفاده از پوشش های محافظ است (۱، ۲). در بین پوشش های مختلف پلیمری، الکتروپوشش های کاتدی به دلیل خواص مکانیکی و ضد خوردگی عالی و همچنین چسبندگی بالا به زیرآیندهای فلزی، کاربرد وسیعی دارد (۳-۵). اغلب پوشش ها در برابر الکترولیت خورنده نفوذپذیر هستند که منجر به تشکیل محصولات خوردگی در زیر پوشش، از دست دادن چسبندگی و جدا شدن پوشش از سطح می شود (۶). بنابراین بهبود خاصیت محافظت در برابر خوردگی الکتروپوشش ها موضوعی جذاب است. ماهیت پیوندهای چسبندگی بین بستر فولادی و پوشش اپوکسی عمدتاً به شکل پیوندهای چسبنده فیزیکی و هیدروژنی از طریق اتصال مکانیکی و/یا پیوند شیمیایی است که در شرایط مرطوب پایدار نیستند. بنابراین، ایجاد یک چسبندگی خوب نیاز به پیوند کووالانسی بین بستر فولادی و پوشش اپوکسی دارد (۷). استفاده از نانوذرات به پوشش برای مسدود کردن و/یا طولانی کردن مسیرهای انتشار الکترولیت بسیار مهم است (۸-۱۰).

اکسید گرافن، یک ماده دو بعدی با آرایه شش ضلعی با گروه های هیدروکسیل، اپوکسید، کربوکسیل و کربونیل است که به دلیل خواص مکانیکی خیلی خوب، رفتار الکترونیکی قابل توجه و خواص سدگری قابل توجه به واسطه صفحه ای بودن ساختار، به عنوان افزودنی ضد خوردگی برای افزودن به الکتروپوشش ها مناسب است (۱۱-۱۵). گروه های عاملی مکان های واکنشی مناسبی برای عامل دار کردن کووالانسی 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 آزومتین بازدارنده های خوردگی خوبی به شمار می روند و می توان برای عامل دار کردن اکسید گرافن از آن ها استفاده کرد. رفتار بازدارندگی نه تنها تحت تاثیر گروه های ایمین است، بلکه با جایگزینی عناصر مختلف در ساختار آنها نیز می تواند بهبود یابد. بنزیدین ها نمونه های خوبی از این گروه هستند (۱۷).

علی رغم پیشرفت های انجام شده در این خصوص، پوشش حاوی اکسید گرافن رفتار محافظت در برابر خوردگی غیرفعال نشان می دهد و نمی تواند از بروز و انتشار خوردگی زمانی که ریز ترک ها در پوشش ناشی از عوامل خارجی مانند دما، تنش مکانیکی یا پرتو فرابنفش و غیره ایجاد می شود، 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

بازدارنده ها در زمانی است که خوردگی رخ می دهد (۱۹). اکسیدهای فلزی مانند اکسید روی، اکسید تیتانیوم، اکسید آلومینیم و سیلیکا خواص شگفت انگیزی در عملکرد ضد خوردگی از خود نشان می دهند (۲۰). نانوذرات اکسید روی عمدتاً به دلیل هزینه کم، اثرات زیست محیطی کم، پایداری بالا و خواص فیزیکی، شیمیایی و نوری عالی؛ شناخته شده اند (۲۱). نانوذرات اکسید روی دارای خواص ضدباکتری، ضد خوردگی، ضدقارچی و مقاوم در برابر پرتو فرابنفش هستند (۲۲).

روش الکتروپوشانش یکی از مهم ترین روش های پوشش دهی بخصوص در قطعاتی با هندسه پیچیده است. از جمله مهم ترین مزایای فرآیند الکتروپوشانش نسبت به سایر روش های پوشش دهی برای قطعات فلزی می توان به موارد زیر اشاره نمود:

استفاده از آب به عنوان حلال رزین در این فرآیند موجب کاهش انتشار مواد آلی سمی و خطرناک در محیط، کاهش خطر آتش گیری و کاهش قیمت در تولید پوشش می شود. به واسطه وجود پدیده الکترواسمز، آب موجود در فیلم ترسیب شده خارج می شود و در نتیجه گرانروی فیلم تر افزایش می یابد و در حین پخت مشکلاتی مانند شره کردن پوشش و حفره رخ نمی دهد. به علت توان پرت پوشی در این روش امکان تشکیل یک فیلم یکنواخت و عاری از خلل و فرج در تمام قسمت ها از جمله در لبه ها، گوشه و کنارها و زوایای اشکال پیچیده که امکان دسترسی به آنها در سایر روش ها وجود ندارد، در این روش به سهولت امکان پذیر است. خواص مکانیکی و ضد خوردگی به خصوص در نقاط حساس (به دلیل تشکیل فیلم یکنواخت و بدون عیب) بالاتر است. انعطاف پذیری عملیاتی در این روش بیشتر است، در فرآیندهای معمول غوطه وری، ضخامت و یکنواختی فیلم توسط خواص رئولوژی ماده پوششی تعیین می شود؛ اما در این روش علاوه بر عواملی مثل pH، دما، درصد جامد، از مشخصه های الکترونیکی مانند اختلاف پتانسیل نیز می توان برای دستیابی به فیلمی با خواص و ضخامت مورد نظر بهره جست. صرفه جویی اقتصادی در این فرآیند به علت بازده انتقال بسیار بالا (۹۵-۹۰ درصد) مواد جامد موجود حذف پاشش مازاد و امکان خودکارسازی کامل خط تولید و نیاز کمتر به نیروی انسانی، بیشتر است. سرعت فرآیند الکتروپوشانش بالا است.

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 الکترونیکی در نظر گرفته شده است. نانوکامپوزیت سنتز شده با روش های مختلف (میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس، طیف زیر 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

قرار داده شد تا کاملا خشک شود. سپس، رسوب بدست آمده دو مرتبه با آب یون زدایی شده شستشو داده شد و مجددا در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد.

#### ۴-۲- پراکنش نانوذرات در الکتروپوشش کاتدی

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

#### ۵-۲- پوشش دهی صفحات

جهت تهیه الکتروپوشش حاوی نانو ذرات گرافن اکسید اصلاح شده از روش الکتروپوشانش کاتدی صفحات فولادی فسفات تری کاتیونیک با منبع تغذیه ولتاژ جریان مستقیم ۲۱۰ ولت و ۴۰۰ میلی آمپر، 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 ۱:۳ بود. فاصله بین کاتد و آند ۷ سانتی متر بود که توسط یک همزن حمام به طور مداوم در طول فرآیند الکتروپوشانش نمونه‌ها 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.

#### ۶-۲- ارزیابی رفتار ضد خوردگی پوشش‌ها

ورق‌های پوشش دهی شده با درصدهای مختلف نانوذرات (بدون پوشش، ۰،۰۲، ۰،۰۱، ۰،۰۰۱، ۰،۰۰۰۱) تهیه شدند. با استفاده از دو آزمون مه نمکی و طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی مقاومت به خوردگی الکتروپوشش‌های اکسید گرافن اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت.

#### ۶-۱- آزمون مه نمکی

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

اکسید گرافن عامل دار-اکسید روی بر خواص ضد خوردگی الکتروپوشش‌های کاتدی با آزمون های مه نمکی و طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شده است.

#### 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 کلراید (۹۸ درصد)، اتانل و استن از شرکت سیگما-آلد ریچ خریداری شد. الکتروپوشش کاتدی (cathoGard 5000) از شرکت ایران خودرو تهیه شد.

##### ۲-۲- دستگاه‌ها

ریخت شناسی نانوذرات با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM KYKY-EM-3200) مجهز به طیفسنج پراش پرتو ایکس (PW 1730, Philips) بررسی شد. گروه‌های عاملی نانوذرات با طیفسنج زیر قرمز (WQF-Rayleigh-510) در محدوده  $4000-400$   $cm^{-1}$  بررسی شد. از طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (Oxford) برای بررسی ساختار بلوری و آنالیز عنصری نانوذرات استفاده شد. آنالیز گرما وزن سنجی حرارتی نانوذرات با دستگاه (Perkin-Elmer) TGA در محدوده دمایی ۸۵۰-۳۰ درجه سانتی گراد انجام شد. دستگاه آزمون مه نمکی (CTS-114) و طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) برای ارزیابی رفتار ضد خوردگی پوشش‌ها استفاده شد. اندازه گیری 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 میلی لیتر اتانل حل شد (محلول ۱). سپس، ۰،۲ گرم سود جامد در ۱۰ میلی لیتر اتانل حل شد (محلول ۲). در مرحله بعد، ۰،۲ گرم سود جامد در ۵ میلی لیتر اتانل حل شد (محلول ۳). رسوب اکسید گرافن آمین دار شده با بنزیدین در ۱۰۰ میلی لیتر حلال 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 به تدریج محلول شماره ۳ قطره قطره به آن اضافه شد. با مشاهده رسوب سفید رنگ، افزایش محلول شماره ۳ متوقف و pH اندازه گیری شد. با رسیدن به pH برابر ۱۲، مخلوط در داخل آون با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد

## ۲-۶-۲- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

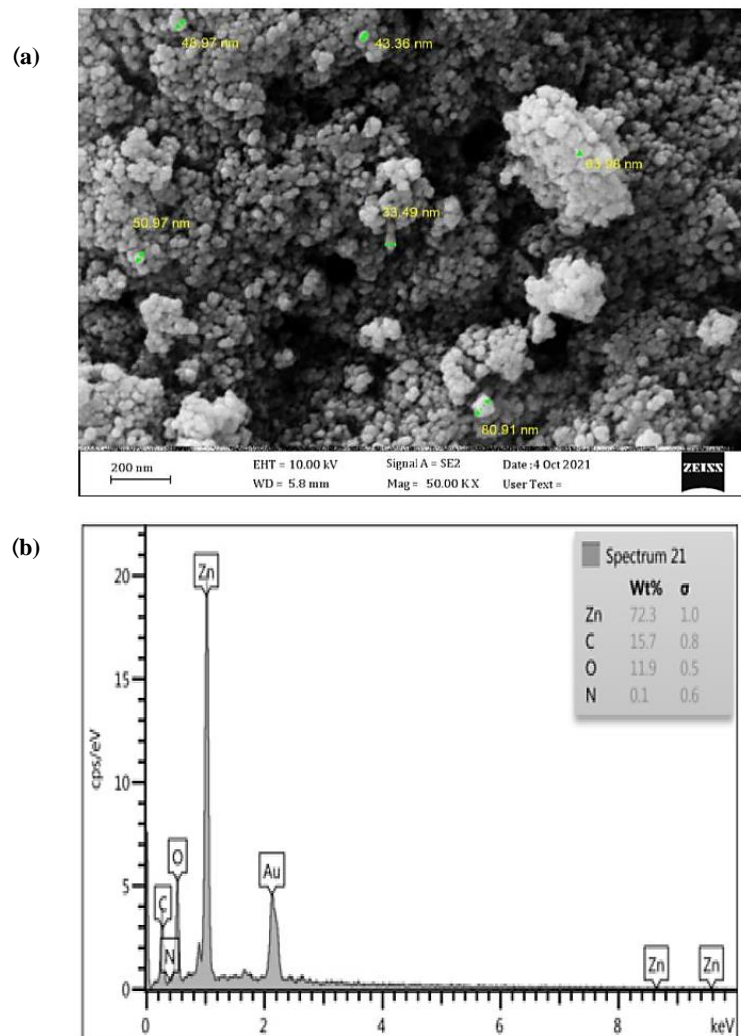
با استفاده از این آزمون می‌توان اطلاعات کمی و کیفی دقیقی در مورد خوردگی و تخریب پوشش بدست آورد. آزمون در یک سیستم سه الکترودی (الکتروود مرجع: نقره/نقره کلرید، الکتروود کمکی: پلاتین، الکتروود کار: نمونه فلزی پوشش داده شده) در محدوده فرکانسی ۱۰ مگاهرتز تا ۱۰ کیلوهرتز انجام شد. بخشی از سطح الکتروپوشیده به اندازه  $1 \times 1$  سانتی‌متر مربع توسط مخلوط موم-کلوفونی (به نسبت ۳:۱،۲) جدا شد. نمونه‌ها در محلول ۳،۵ درصد کلرید سدیم در زمان‌های مختلف (۳، ۷، ۱۵، ۳۰، ۴۵ روز) غوطه‌ور شدند. پس از گذشت هر یک از زمان‌ها، آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (AUTOLAB GI) انجام شد. برای بررسی تکرارپذیری، آزمون بر روی سه نمونه انجام شد.

## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- شناسایی نانوذرات

## ۳-۱-۱- ریخت‌شناسی نانوذرات

تصویر ریخت‌شناسی نانوذرات در شکل ۱a نشان داده شده است. نانوذرات اکسید روی بر روی گرافن اکسید آمین‌دار قرار داده شده‌اند. ساختار تقریباً کروی نانوذرات به همراه تجمع آن‌ها در شکل ۱ قابل مشاهده است. میانگین اندازه نانوذرات ۵۵ نانومتر است. حضور عناصر روی (۷۲،۳ درصد)، کربن (۱۵،۷ درصد)، اکسیژن (۱۱،۹ درصد) و نیتروژن (۰،۱ درصد) در طیف پراش انرژی پرتو ایکس (شکل ۱b) تشکیل نانوذرات گرافن اکسید آمین‌دار-اکسید روی را تایید می‌کند.



شکل ۱: تصاویر (a) میکروسکوپ الکترونی روبشی و (b) آنالیز عنصری نانو کامپوزیت اکسید گرافن آمین‌دار-اکسید روی.

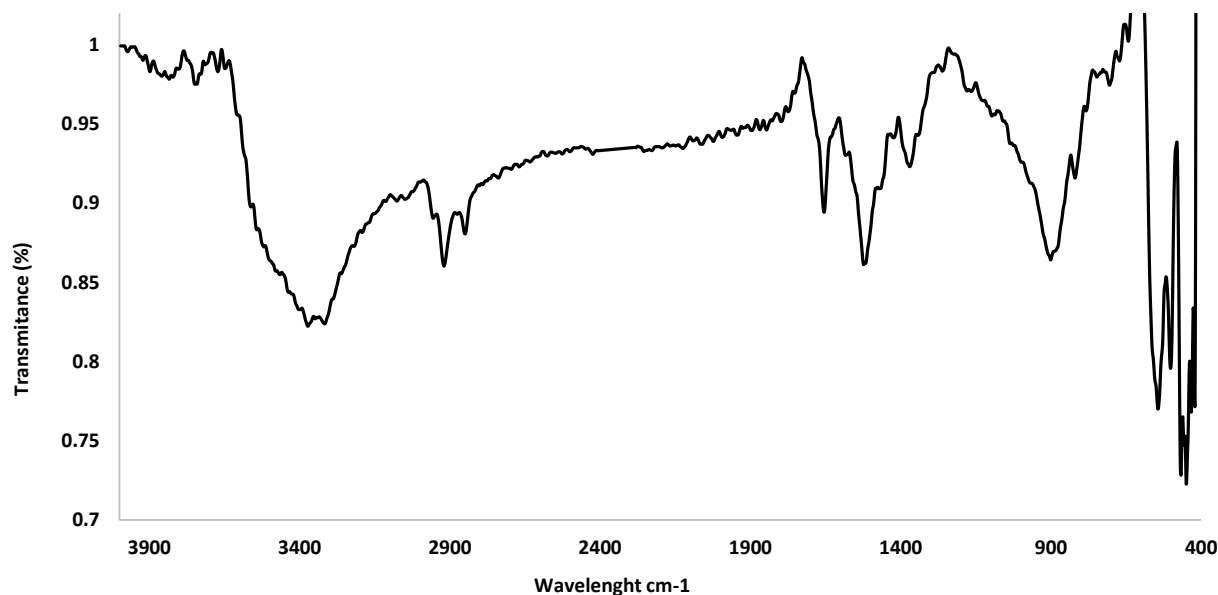
Figure 1: SEM & EDX Images of (a) morphology and (b) elemental analysis amine-functionalized-zinc oxide graphene oxide nanocomposite.

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

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  $1580$  و  $1656$  به ترتیب مربوط به حلقه بنزیدین و اتصالات آمیدی می‌باشد. ارتعاشات Zn-O در ناحیه  $448 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود (۱۸).

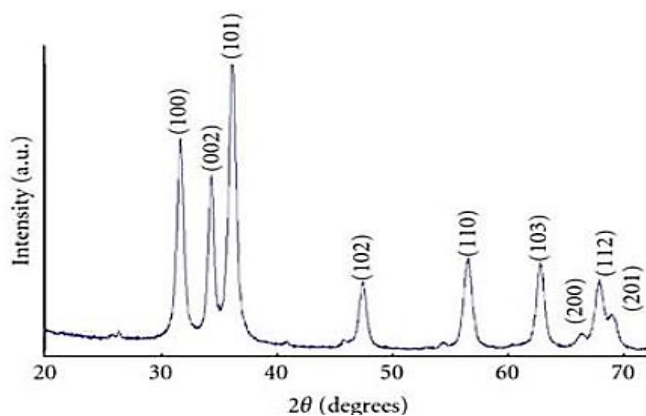
## ۳-۱-۳- آنالیز پراش پرتو ایکس

الگوی پرتو اشعه ایکس اکسید گرافن آمین دار-اکسید روی در محدوده  $20-70$  درجه ثبت شد. در شکل ۳، قله‌های  $2\theta$  برابر  $31.44$ ،  $34.10$ ،  $35.91$ ،  $47.20$ ،  $56.32$ ،  $62.54$  و  $68.67$  درجه به ترتیب مربوط به صفحات  $(100)$ ،  $(102)$ ،  $(101)$ ،  $(100)$ ،  $(102)$ ،  $(101)$ ،  $(110)$ ،  $(103)$ ،  $(200)$ ،  $(112)$  و  $(201)$  است. این الگو با استاندارد مرجع (00-036-1451) مطابقت دارد. پیک‌ها را می‌توان به ساختار ورتزیت اکسید روی نسبت داد (۱۹).



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.



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

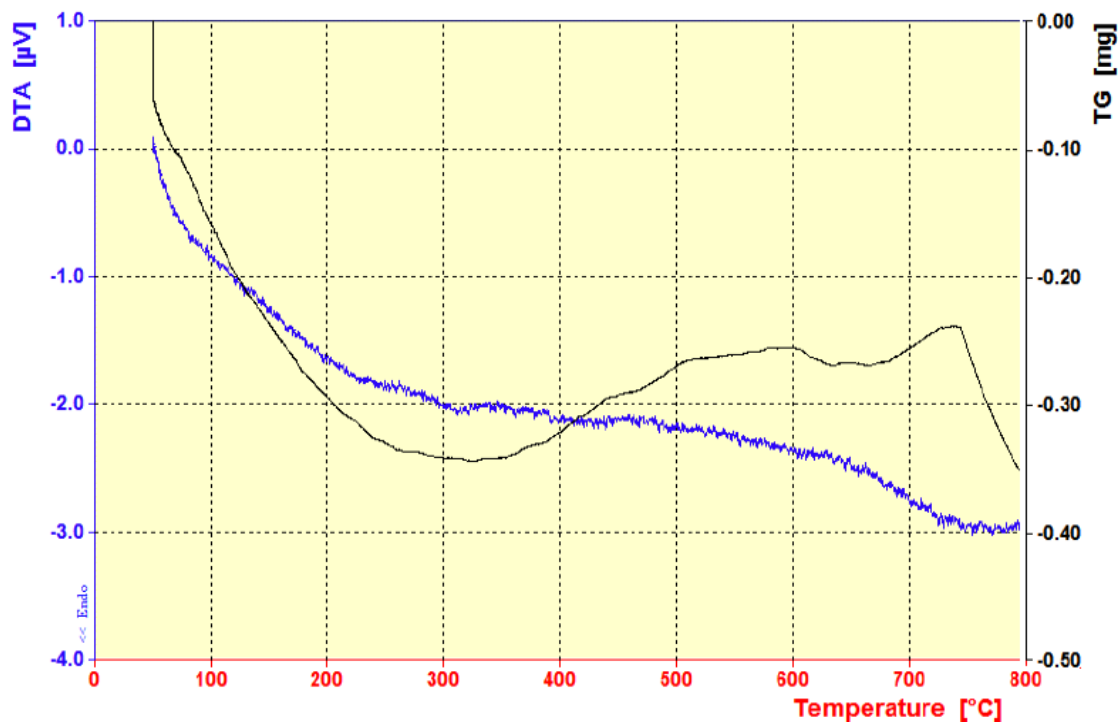
Figure 3: X-ray diffraction pattern of amine-functionalized- zinc oxide graphene oxide nanocomposite.

## ۴-۱-۳- 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 سانتی گراد یک کاهش وزن ۱۸ درصدی قابل مشاهده است. این کاهش وزن را می توان به خروج آب و حلال ها از نمونه نسبت داد. کاهش وزنی ۱۲ درصد در محدوده دمایی ۳۰۰-۱۰۰ درجه سانتی گراد مربوط به تجزیه بنزیدین است. تجزیه مربوط به اکسید گرافن و هیدروکسید روی در محدوده دمایی ۸۰۰-۳۰۰ درجه سانتی گراد با کاهش وزنی ۱۰ درصد رخ داده است. این نتایج تایید کننده فرآیند عامل دار شدن گرافن اکسید می باشد.

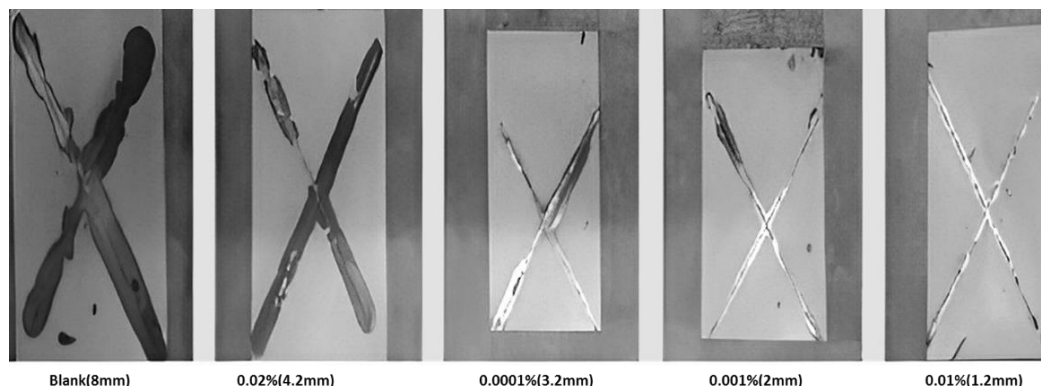
## ۳-۲- نتایج آزمون مهنمکی

عملکرد ضد خوردگی الکتروپوشش های حاوی درصد های مختلف نانوذرات اکسید گرافن آمین دار-اکسید روی بعد از ۴۵ روز قرارگیری در محفظه مهنمکی مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده چشمی نمونه ها حاکی از این بود که هیچ گونه تاولی در هیچ یک از نمونه ها مشاهده نشد. نتایج بررسی میزان جداسازی از محل خراش یا میزان خزش عوامل خوردنده به زیر محل خراش پوشش ها در شکل ۵ نشان داده شده است. نمونه حاوی ۰.۰۱ درصد وزنی گرافن اکسید اصلاح شده با میزان خزش به زیر خراش ۱.۲ میلی متر بالاترین مقاومت به خوردگی را نشان می دهد.



شکل ۴: طیف آنالیز گرماسنجی حرارتی مربوط به اکسید گرافن آمین دار-اکسید روی.

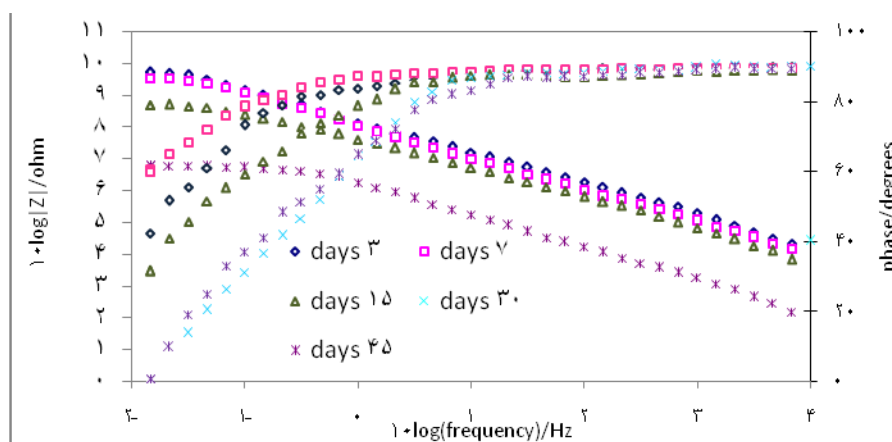
Figure 4: Thermal gravimetric analysis spectrum of amine-functionalized-zinc oxide graphene oxide.



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 مهنمکی.

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





شکل ۶: منحنی‌های باد نمونه حاوی ۰,۰۱ درصد اکسید گرافن آمین‌دار- 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 3.5 wt. % sodium chloride solution at different times.

اکسید روی در زمان‌های مختلف (۳، ۷، ۱۵، ۳۰ و ۴۵ روز) در شکل ۶ ارائه شده است. نمونه پس از ۴۵ روز غوطه‌وری در محلول نمک خاصیت ضد خوردگی قابل قبولی را نشان می‌دهد. در واقع در زمان‌های طولانی تر، الکترولیت به سطح مشترک پوشش و بستر می‌رسد و باعث شروع واکنش‌های خوردنده، مخرب در فصل مشترک فلز/پوشش می‌شود.

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، نانو کامپوزیت اکسید گرافن آمین‌دار- اکسید روی سنتز شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیرسرخ، آنالیز پراش اشعه ایکس و ترموگراویمتری 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 آمین‌دار- 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 آمین‌دار- 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.

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

#### تقدیر و تشکر

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

#### ۳-۳- نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

به منظور بررسی ویژگی مقاومت به خوردگی بهترین نمونه بر اساس نتایج آزمون مه‌نمکی نمونه پوشش داده شده با ۰,۰۱ درصد اکسید گرافن آمین‌دار- اکسید روی مورد آزمون قرار گرفت، آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی طبق استاندارد ASTM B457-67 در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و پس از ۴ هفته انجام شد. نمودار باد در شکل ۶ آورده شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود با حضور نانوذرات، مقاومت به خوردگی نمونه در ساعاتی پس از غوطه‌وری مناسب و در مقایسه با سایر مراجع قابل قبول است. در لحظات اولیه، لایه پوشش مانند یک لایه سدگر عمل می‌کند و واکنش‌های خوردگی را متوقف می‌کند، در این حالت مدار معادل نمونه  $R_s(RC_{CC})$  است،  $R_s$  مقاومت محلول  $NaCl$  رفتار مقاومتی لایه پوشش را نشان می‌دهد که موازی با  $C_c$  است و  $C_c$  رفتار خازنی خالص لایه پوشش را نشان می‌دهد. با گذشت زمان، آنیون‌های کلر به زیر لایه نفوذ می‌کنند. بنابراین، بستر در سازوکار خوردگی شرکت می‌کند و مدار معادل آن تغییر خواهد کرد. در این مورد،  $R_s(C_c(R_c(R_{CT}Q_{DL})))$  مدار معادل مناسبی است.  $R_s$  مقاومت محلول  $NaCl$ ،  $C_c$  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 می‌دهند. واکنش‌های خوردنده 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، واکنش‌های الکتروشیمیایی در سطح زیر لایه و محلول  $NaCl$  ایجاد می‌شود. برای بررسی خواص ضد خوردگی 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 عامل‌دار-



## ۵- مراجع

- Montemor M. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. *Surf Coat Technol.* 2014;258: 17-37.  
https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.031
- Munger G. Corrosion prevention by protective coatings. 1985.
- Rashvand M, Ranjbar Z. Study of the effect of nano zinc oxide and nano titania particles as uv stabilizer in the waterborne polyurethane coatings in accelerated weathering conditions. *J Color Sci Tech.* 2013;7(1):69-74.  
doi:20.1001.1.17358779.1392.7.1.8.7 [In Persian].
- Esfahani SL, Ranjbar Z, Rastegar S. An electrochemical and mechanical approach to the corrosion resistance of cathodic electrocoatings under combined cyclic and DC polarization conditions. *Prog Org Coat.* 2014;77(8):126470.  
https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.03.028.
- Lajevardi Esfahani S, Ranjbar Z, Rastegar S. Investigation of Protective Behavior of Different Cathodic Electrocoatings Using Different Anti-Corrosive Tests (Modified AC/DC/AC Test, EIS and Salt Spray). *J Color Sci Tech.* 2014;8(2):117-28.  
doi:20.1001.1.17358779.1393.8.2.4.2[in Persian]
- Wan YJ, Tang LC, Gong LX, Yan D, Li YB, Wu LB. et al. Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties. *Carbon.* 2014;69:467-80.  
doi: https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.050.
- Ma Y, Di H, Yu Z, Liang L, Lv L, Pan Y. et al. Fabrication of silicadecorated graphene oxide nanohybrids and the properties of composite epoxy coatings research. *Appl surf Sci.* 2016;360:936-45.  
doi: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.088.
- Ramezanzadeh B, Rasi E, Mahdavian M. 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.* 2015; 63:166-76.  
doi: https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2015.09.007.
- Rashvand M, Ranjbar Z. Cathodic electrodeposition of nano Titania along the epoxy based coating and evaluation of its anticorrosion properties. *Prog Color, Colorants Coat.* 2014;7(4):227-35.  
doi: 10.30509/pccc.2014.75836
- Ramezanzadeh B, Rostami M. 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.* 2017;392:1004-16.  
doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.140.
- Luo X, Zhong J, Zhou Q, Du S, Yuan S, Liu Y. 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.* 2018;10:18400-415.  
doi: https://doi.org/10.1021/acsami.8b01982.
- Amrollahi S, Ramezanzadeh B, Yari H, Ramezanzadeh M, Mahdavian M. Synthesis of polyaniline-modified graphene oxide for obtaining a high performance epoxy nanocomposite film with excellent UV blocking/anti-oxidant/anti-corrosion capabilities. *Composites. Part B.* 2019;173:106804.  
doi: https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.015.
- Cheng H, Huang Y, Cheng Q, Shi G, Jiang L, Qu L. Self-healing graphene oxide based functional architectures triggered by moisture. *Adv Funct Mater.* 2017;27:1703096.  
doi: https://doi.org/10.1002/adfm.201703096.
- Parhizkar N, Shahrabi T, Ramezanzadeh B. 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. *Corrosion science.* 2017;123:55-75.  
doi:https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.04.011.
- Bedair MA, Soliman SA, Bakr MF, Gad ES, Hassane Lgaz, Ill-Min. Chung, Mohamed Salama, Faleh Z. Alqahtany, Benzidine-based Schiff base compounds for employing as corrosion inhibitors for carbon steel in 1.0 M HCl aqueous media by chemical, electrochemical and computational methods. *J. Mol. Liq.* 2020;317.  
doi:https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114015.
- Tedim J, Poznyak SK, Kuznetsova A, Raps D, Hack T, Zheludkevich ML, et al. Enhancement of active corrosion protection via combination of inhibitor-loaded nanocontainers. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2010;2:1528-35.  
doi: https://doi.org/10.1021/am100174t.
- Yan D, Liu J, Zhang Z, Wang Y, Zhang M, Song D, et al. Dual-functional graphene oxide-based nanomaterial for enhancing the passive and active corrosion protection of epoxy coating. *Composites Part B.* 2021;222:109075.  
doi: https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109075.
- Farahin Ibrahim N, Rafizah Wan Abdullah W, Syazrinni Rooshde M, Sabri Mohd Ghazali M, Mohd Norsani Wan Nik W. Corrosion Inhibition Properties of Epoxy-Zinc Oxide Nanocomposite Coating on Stainless Steel 316L. *Solid State Phenom.* 2020;307:285-90.  
doi: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.
- Somoghi R, Purcar V, Alexandrescu E, Catalina Gifu I, Mihaela Ninciuleanu C, Mihai Cotrut C, et al. Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials via Sol-Gel Process with Anti-Corrosive Effect for Cu, Al and Zn Metallic Substrates. *Coatings.* 2021;11:444.  
doi: https://doi.org/10.3390/coatings11040444.
- Dad Chandio A, Hamza Saleem M, Raza Khan H, Naeem Hyder I, Ali M. Modified Zinc Oxide Nanoparticles for Corrosion Resistance Applications. *J Chem Soc Pak.* 2020;42: 705-12.
- Hedayati K. Fabrication and Optical Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles Prepared via a Simple Sol-gel Method. *J Nanostruct.* 2015;5:395-401.  
doi: https://doi.org/10.7508/JNS.2015.04.010.
- Khorsand Zak A, Razali R, Abd Majid WH, Darroudi M. Synthesis and characterization of a narrow size distribution of zinc oxide nanoparticles. *Int J Nanomed.* 2011;6: 1399-1403.  
doi: 10.2147/IJN.S19693.

**How to cite this article:**

Emamgholi Kh, Moradi Dehaghi Sh, Ranjbar z, Motiee F. The Effect of Aminated Graphene Oxide Nanocomposite Based on Benzidine-Zinc Oxide on the Corrosion Resistance of Cathode Electrocoatings. *J Color Sci Tech.* 2023;17(2):159-167. DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.2.5.6. [In Persian]