

بررسی کارایی هیبرید نانو لایه‌های گرافن اکساید / N-N-دی اتیل هیدروکسیل آمین بر کاهش میزان جدایش کاتدیک و افزایش مقاومت به خوردگی پوشش اپوکسی غنی از روی بر زیرآیند فولادی

امیر رضا طالبی^۱، سمیه محمدی^۲ *

^۱ کارشناسی ارشد، ^۲ استادیار، شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

* نویسنده مسئول: somaye.mohammadi32@guilan.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۳۱

چکیده

در این پژوهش اثر ماده آلی N-N-دی اتیل هیدروکسیل آمین (DEHA) به همراه نانو لایه‌های گرافن اکساید (MLGO) در پوشش‌های غنی از روی، به عنوان بازدارنده خوردگی بر کاهش میزان جدایش کاتدیک و افزایش مقاومت به خوردگی بسترهای فولادی مورد بررسی قرار گرفت. به همین منظور رنگ‌هایی با درصدهای وزنی متفاوت از DEHA و گرافن اکساید ساخته شد و بر روی بسترهای فلزی اعمال شد. به منظور بررسی جذب بازدارنده DEHA بر روی نانوصفحات MLGO و ایجاد برهمکنش با آن، ترکیب N-N-دی اتیل هیدروکسیل آمین به نسبت وزنی ۲ به ۱ با MLGO با استفاده از آنالیز FT-IR و TGA و SEM-EDX بررسی شد. اثر بازدارندگی DEHA در پوشش توسط آزمایش مه نمکی و آنالیز چسبندگی پول-آف، تست جدایش کاتدیک و امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که با افزایش درصد وزنی بازدارنده DEHA نسبت به MLGO در نسبت وزنی ۲ به ۱ از بازدارنده و MLGO، میزان جدایش کاتدیک کاهش و مقاومت به خوردگی به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد.

کلیدواژه: N-N-دی اتیل هیدروکسیل آمین، نانولایه‌های گرافن اکساید، غنی از روی، جدایش کاتدیک

Evaluation of the Performance of Graphene oxide / N-N-Diethylhydroxylamine Nanocoating Hybrid in Reducing the Cathodic Disbandment and Increasing the Corrosion Resistance of Zinc-Rich Epoxy Coatings on Steel Substrates

A. Talebi ¹, S. Mohammadi ^{2*},

¹ Ms.c., ² Assistant Professor, Applied Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Gilan University, Rasht, Iran

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

Submission: 2023, 03, 21 **Acceptance:** 2023, 07, 22

Abstract

In this research, the effect of the organic substance N-N-diethylhydroxylamine (DEHA) along with multi layered graphene oxide (MLGO) in zinc-rich coating as a corrosion inhibitor on reducing the cathodic disbonding and increasing the corrosion resistance of steel substrates was investigated. For this purpose, paints with different weight percentages of DEHA and MLGO were made and applied on metal substrates. In order to investigate the adsorption of DEHA inhibitor on MLGO nanosheets and create interaction with it, the combination of N-N-diethylhydroxylamine in a ratio of 2:1 with MLGO was investigated using FT-IR, TGA and SEM-EDX analysis. The inhibitory effect of DEHA in the coating was investigated by salt fog test and pull-off adhesion and cathodic disbondment and electrochemical impedance analysis. The results showed that by increasing the weight percentage of DHEA inhibitor compared to MLGO from 0.5 to 2% in the coating structure, the amount of cathodic disbonding decreased and the corrosion resistance increased significantly.

Keywords: N-N-diethylhydroxylamine, multi layered graphene oxide, zinc rich, cathodic disbonding

۱- مقدمه

پوشش‌های غنی از روی، در محیط‌های خوردنده مختلف مانند محیط‌های دریایی و صنعتی استفاده می‌شوند زیرا حتی پوشش‌هایی با آسیب‌های جزئی می‌توانند با محافظت از نوع گالوانیکی از فولاد محافظت کنند. [۱] [۲] مکانیزم اولیه جهت عملکرد این پوشش‌ها از طریق حفاظت کاتدیک می‌باشد، که این مکانیسم بعداً به نوعی اثر مانع تبدیل می‌شود. [۳] تماس و هدایت الکتریکی بالا ما بین ذرات پودر روی و زیرآیند فولادی^۱ شرط لازم جهت دستیابی به حفاظت کاتدیک مناسب می‌باشد. [۴] تحقیقات نشان داده است در ادامه نیز علیرغم از بین رفتن فعالیت گالوانیک، آستری روی همچنان باعث حفاظت از فولاد می‌شود، اما چنانچه بعد از تشکیل محصولات خوردگی، فیلم دچار تخریب شود روی دیگر قادر به حفاظت کاتدی از فولاد نخواهد بود و حفاظت کاتدیک آن شدیداً محدود می‌گردد. [۵] [۴] [۶] برای قطعات پوشش داده شده با حفاظت کاتدی، جدایش کاتدی به عنوان عامل اصلی تخریب پوشش شناخته شده است. [۷] به بیان دیگر واکنش‌های شیمیایی ناشی از جریان حفاظت کاتدی ممکن است منجر به جدا شدن پوشش‌ها شود که به آن جدایش کاتدیک می‌گویند. [۸] [۹] [۱۰] این مشکل اساسی می‌تواند عملکرد ضد خوردگی پوشش‌ها را با تشکیل یون‌های هیدروکسیل کاهش دهد که ممکن است پیوندها را در سطح مشترک پوشش/ بستر سست کند یا حباب‌های گاز هیدروژن که باعث از هم گسیختگی پوشش در لبه عیوب ایجاد شده می‌شوند و در نتیجه چسبندگی آن به بستر را کاهش می‌دهند. طی زمان، پدیده جدایش پوشش آشکارتر خواهد شد و در نهایت منجر به جدا شدن کامل پوشش و خوردگی جدی فلز در زیر پوشش می‌شود. [۱۱] در سطح مشترک پوشش و بستر، که به طور مستقیم با استفاده از حفاظت کاتدی مرتبط است [۱۲] [۱۳] جدایش کاتدیک اغلب با تشکیل عیوب ناشی از آسیب تصادفی پوشش آغاز می‌شود که منجر به نفوذپذیری بیش از حد پوشش به گونه‌های فعال از جمله آب و اکسیژن محلول و غیره می‌شود. [۱۴] [۱۵] تا کنون روش‌های مختلفی برای افزایش مقاومت پوشش در برابر جدایش کاتدیک پیشنهاد شده است. [۱۰] در حال حاضر، خطوط لوله مدفون عمدتاً با استفاده از پوشش ضد خوردگی همراه با حفاظت

کاتدی در برابر خوردگی محافظت می‌شوند [۱۶-۱۷]. سورنسن و همکاران اثرات عوامل متعددی را بر جدایش کاتدی پوشش‌های اپوکسی بررسی کردند. نتایج نشان داد که جدایش کاتدی با جایگزینی هوا با اکسیژن خالص و همچنین با افزایش غلظت کاتیون‌های پتاسیم تا یک نقطه مشخص افزایش یافت. [۱۸] همچنین مطالعات مختلفی بر روی اثر مواد افزودنی در پوشش‌ها به عنوان بازدارنده خوردگی انجام شده است. به عنوان مثال، هانگ و همکاران [۱۹] اثر هیدرو تالسیت آلومینیوم روی با ۲-بنترو تیا زولیل تیو سوکسینیک اسید (BTSA) را به عنوان یک بازدارنده خوردگی تهیه و در یک پوشش اپوکسی مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها دریافتند که وجود بازدارنده‌های خوردگی در پوشش اپوکسی باعث افزایش چسبندگی پوشش و مقاومت آن در برابر جدا شدن کاتدی می‌شود. [۱۹] [۱۰] خان و همکاران^۲ [۲۰] اثر محتویات نانولوله کربنی چند جداره (MWCNT) را بر جدایش کاتدیک پوشش‌های کامپوزیت پلی اورتان بررسی کردند و دریافتند که چگالی بالای MWCNT مسیر اکسیژن و آب را از طریق پوشش مسدود می‌کند و منجر به کاهش جدایش کاتدی پوشش‌های پلی اورتان می‌شود. علاوه بر موارد فوق گزارش شده است که نفوذ آب به داخل پوشش نیز می‌تواند مرحله تعیین کننده سرعت فرآیند جدایش کاتدیک باشد. [۲۱]. بر این اساس، طبق تحقیقات سورنسن و همکارانش استفاده از رنگدانه‌های لایه‌ای در مقایسه با رنگدانه‌های کروی به دلیل افزایش مسیر نفوذ الکترولیت در پوشش در کاهش میزان و سرعت جدایش کاتدی موثرتر عمل می‌کنند. [۲۲] از ترکیبات مختلفی در کاهش میزان جدایش کاتدی پوشش اپوکسی استفاده شده است از جمله زینک آلومینیم فسفات [۲۳]. زینک آلومینیم پلی فسفات [۲۴]، استرانسیم آلومینیم پلی فسفات [۲۵]، CNT [۲۰] و ترکیبات آزول [۲۳]. نانولایه‌های گرافن اکساید^۳ (MLGO) یکی از مشتقات پرکاربرد گرافن به ویژه در بحث حفاظت از خوردگی هستند. به دلیل پیچیدگی رفتار پوشش‌های غنی از روی، تاکنون تحقیقات بسیار اندکی در زمینه جدایش کاتدی در این پوشش‌ها انجام شده است. طبق نتایج به دست آمده توسط محمدی [۲۶] و احسان جو [۲۷] ۰/۷۵ درصد وزنی از هیبرید MLGO و تری پلی فسفات (TPP) در

^۱ Zinc Percolation^۲ N.W. Khun, G.S. Frankel^۳ Multi layered graphene oxide

- صفحات فولاد کربنی (ST37) از شرکت ناپوشش اعتماد رشت (ایران) خریداری شده و پیش از اعمال رنگ، سطح فولاد با کاغذ سمباده ۱۰۰ و ۱۸۰ زنگ‌زدایی و صیقل داده شدند و سپس با استون چربی‌زدایی صورت گرفت.
- استون تهیه شده از صنایع شیمیایی دکتر مجلی
- اتانول ۹۶ درصد تهیه شده از صنایع شیمیایی دکتر مجلی
- کلرید سدیم تهیه شده از شرکت مرک آلمان

ابزارها و دستگاه‌های مورد استفاده

به منظور ساخت رنگ از ظروف معمول آزمایشگاه و برای توزین از ترازوی تجزیه‌ای با دقت ± 0.0001 استفاده شده است. از کوره به منظور انبساط GIC به صورت گرافیت انبساطی (EG) و به منظور تهیه نانو لایه‌های MLGO از EG از دستگاه التراسونیک Sonicator 3000 ساخت شرکت آمریکایی Misonix استفاده شد. از آن به منظور خشک کردن MLGO و همچنین تکمیل احیای GO در داخل پوشش‌ها استفاده شده است. طیف FT-IR از ترکیب بازدارنده و MLGO به شکل قرص KBr و با استفاده از دستگاه BRUKER مدل ALPHA در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ثبت گردید. به منظور بررسی نسبت کربن به نیتروژن و اکسیژن آنالیز SEM/EDAX توسط دستگاه میکروسکپ الکترونی گسیل میدانی FESEM با مدل MIRA3TESCAN-XMU انجام شد. به منظور اثبات حضور بازدارنده و ایجاد واکنش آن با نانو لایه‌های MLGO و به منظور تعیین نسب تغییرات دما و تغییرات وزن حاصل از واکنش‌های تخریب تحت شرایط کنترل شده از آنالیز TGA با استفاده از دستگاه وزن سنجی گرمایی مدل TGA/DSC 1 ساخت شرکت METTLER TOLEDO کشور سوئیس استفاده شد. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی توسط دستگاه پتانسیواستات گالواتوستات Autolab 84165 و نرم افزار NOVA 1.6 انجام شد. به این منظور یک سل سه الکترودی که در آن سطوح فولادی پوشش داده شده به عنوان الکترود کار توسط استوانه‌های شیشه‌ای از جنس پیرکس با مساحت 3 cm^2 ، در معرض ۵۰ میلی لیتر محلول سدیم کلراید ۳/۵ درصد وزنی قرار گرفتند. الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود AgCl/Ag به عنوان الکترود مرجع استفاده شد. این آزمایش در دمای محیط و در محدوده فرکانس mHz ۱۰ تا KHz ۱۰۰ انجام شد و داده‌های تجربی با استفاده از نرم

بهبود جدایش کاتدی پوشش اپوکسی و همچنین پوشش اپوکسی غنی از روی بسیار تاثیرگذار است. بر اساس این تحقیقات، به دلیل پایداری شیمیایی نسبتاً بالای فیلم نازک فسفات تشکیل شده بر بستر فلز (در حضور نانوهیبرید MLGO/TPP) در مقابل یون‌های هیدروکسید، هیچ جدایش کاتدی در زیر لایه‌ی اپوکسی مشاهده نشد. از سوی دیگر، ترکیبات فسفات می‌توانند با تبادل یون‌های هیدروکساید با یون‌های فسفات، موجب کاهش OH^- بر بستر فلز و در نتیجه موجب کاهش جدایش کاتدی شوند. از طرفی، نانو لایه‌های MLGO نیز علاوه بر خاصیت سدکنندگی در مقابل نفوذ آب و اکسیژن، با انتقال واکنش احیای اکسیژن از بستر فلز بر روی لایه‌های گرافنی در کاهش تشکیل آنیون‌های OH^- بر بستر فلز و کاهش میزان جدایش کاتدی پوشش دخیل هستند. [۲۵ تا ۲۸] با توجه به اینکه یک پارامتر اصلی در افزایش میزان کاتدی اغلب پوشش‌های آلی، حضور اکسیژن و احیای آن در واکنش کاتدی است، هدف از تحقیق حاضر تهیه یک نانوهیبرید بر پایه MLGO و بازدارنده خوردگی جاذب اکسیژن دی اتیل هیدروکسیل آمین (DEHA) است که با کاهش میزان اکسیژن نفوذی به داخل پوشش اپوکسی و همچنین جذب و حذف اکسیژن در داخل پوشش موجب کاهش سرعت و میزان جدایش کاتدی پوشش اپوکسی و افزایش طول عمر پوشش شود.

۲- مواد و روش تحقیق

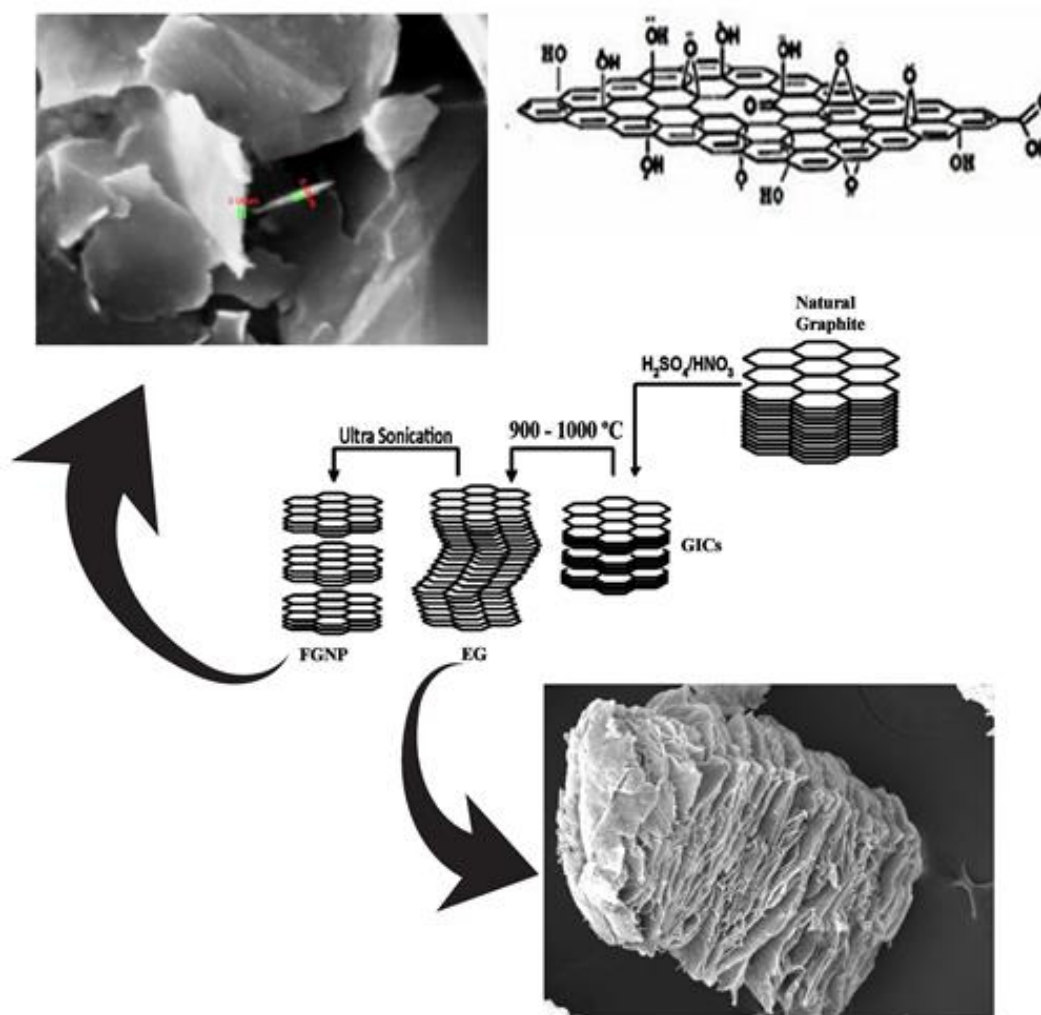
مواد شیمیایی

- گرافیت قابل انبساط (GICs) از شرکت Graphit Kropfmühl Co، آلمان، با درجه انبساط ES 350 F5 و محتوای کربن ۹۸٪ با نسبت گسترش ۳۵۰ ml/g خریداری شده است.
- دی اتیل هیدروکسیل آمین (DEHA) تهیه شده از شرکت مرک آلمان
- رزین اپوکسی دی گلیسیدیل اتر بیسفنول A (EEW: 185-196) EPIRAN-01 از شرکت پتروشیمی خوزستان (ایران) خریداری شده است.
- پلی آمید ۳۱۵ از شرکت پارس گهر خریداری شده است.
- پودر روی با قطر ذرات ۴-۶ میکرومتر و تراکم g/cm^3 ۷/۲۰ خریداری شده از شرکت Pars Zinc Dust Co
- تینر اپوکسی آریستو ۱۰۰۰۰

به منظور تهیه MLGO، گرافیت قابل انبساط و اصلاح شده (GIC) به مدت ۱ دقیقه در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. تحت تأثیر این دما لایه‌های گرافنی از هم باز شده و ترکیبی با ساختار آکاردئونی تحت عنوان گرافیت منبسط شده (EG) تشکیل شد. سپس ترکیب EG با نسبت حجمی ۲۵ به ۷۵ از آب مقطر به اتانول در دستگاه التراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه سونیکیت شد. MLGO به دست آمده در محلول آب و الکل در دمای ۵۰ درجه بر روی هیتر استیرر قرار گرفت تا حلال آن تبخیر شده و به شکل خمیر در آید. در انتها به مدت ۱ روز در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در آون قرار داده شد تا کاملاً خشک شود.

افزار تجاری ZsimpWin 3.22 ساخته شده توسط USA TN Princeton Applied Research، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. آزمون اسپری نمکی در کابین مه نمکی ERICHSEN با استاندارد ASTM B117 مورد بررسی قرار گرفت. به همین منظور نمونه‌های پوشش داده شده در معرض مستقیم مه نمکی حاصل از محلول ۵ درصد وزنی NaCl و در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد برای ۸۰۰ ساعت قرار داده شدند. چسبندگی‌ها نیز با استفاده از روش تست چسبندگی مستقیم pull-off مطابق استاندارد ASTM D4541 با تستر چسبندگی دیجیتال الکومتر مدل ۵۱۰ اندازه گیری شده است.

تهیه MLGO



شکل ۱ - شمایی از مراحل تهیه MLGO از GIC و تصاویر SEM جهت تبیین ضخامت لایه‌های MLGO به دست آمده است

نمونه‌ها بلافاصله در دمای محیط به مدت ۲ هفته قرار داده شدند تا خشک شوند. ضخامت فیلم‌های خشک 250 ± 10 میکرومتر به دست آمد.

۳- نتایج و بحث آنالیز FT-IR

ارزیابی گروه‌های عاملی در MLGO توسط تکنیک FT-IR نرمالایز شده انجام شد. در شکل ۲ طیف‌های FT-IR برای بازدارنده DEHA که به صورت جداگانه تهیه شد و نمونه‌های MLGO و "MLGO به همراه بازدارنده DEHA" نمایش داده شده است. طیف FT-IR مربوط به بازدارنده دی اتیل هیدروکسیل آمین و MLGO در شکل ۲ نشان می‌دهد که پیوندهای C-N در ساختار نانو لایه‌های MLGO وجود دارد. پیک پهن ظاهر شده در ناحیه 3420 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی OH می‌باشد که با توجه به افزایش شدت جذب در نمونه "MLGO به همراه بازدارنده DEHA" نسبت به نمونه MLGO و همین طور پهن تر شدن پیک ظاهر شده در این ناحیه نشان دهنده جذب پیوند هیدروژنی روی اتم N می‌باشد، پیک‌های جذب شده در نواحی 2987 cm^{-1} و 2939 cm^{-1} و 2843 cm^{-1} بیانگر فرکانس ارتعاش کششی نامتقارن گروه C-H آلیفاتیک می‌باشد که با توجه به افزایش شدت جذب در این محدوده نشان از جذب پیوندهای CH_2 و CH_3 آلیفاتیک مربوط به بازدارنده در نمونه "MLGO به همراه بازدارنده DEHA" نسبت به MLGO می‌باشد، 1635 cm^{-1} مربوط به C=C (ارتعاشات اسکلتی حوزه‌های گرافیتی اکسید نشده)، 1430 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی OH اسیدهای کربوکسیلیک، 1376 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی C-H می‌باشد که در این ناحیه هم شاهد پهن شدن پیک و هم پوشانی آن با پیک مربوط به پیوند N-O در ناحیه 1378 cm^{-1} می‌باشیم، 1130 cm^{-1} و 1030 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-N هستند. بر اساس شکل ۲ طیف FT-IR مربوط به بازدارنده DEHA، نمونه‌های MLGO و "MLGO به همراه بازدارنده DEHA" در نمونه گرافن اکساید حاوی بازدارنده دی اتیل هیدروکسیل آمین تغییرات قابل توجهی نسبت به گرافن اکساید فاقد بازدارنده مشاهده شده است. بر این اساس، کاهش نسبتاً قوی در شدت باندهای جذبی پیوند C-N در نمونه‌های MLGO نشان می‌دهد که بازدارنده دی اتیل هیدروکسیل آمین به خوبی در بین نانو لایه‌های MLGO توزیع شده و با لایه‌های آن برهمکنش ایجاد کرده است. [۲۹][۳۰][۳۱]

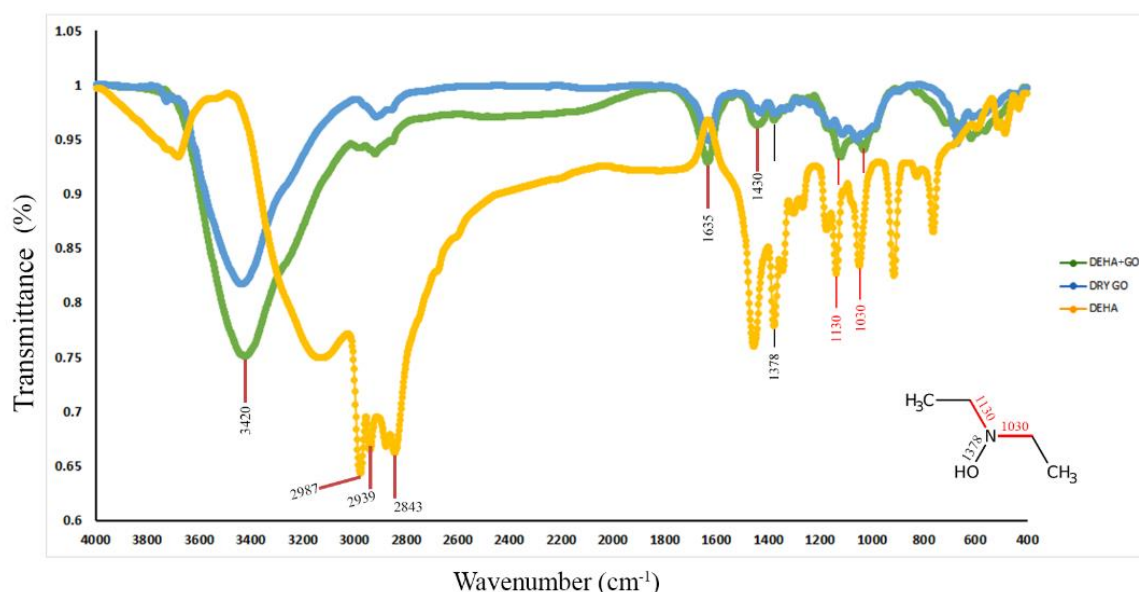
تهیه نانو هیبرید MLGO-inhib

برای تهیه نانو هیبرید MLGO و بازدارنده خوردگی جاذب اکسیژن DEHA، مقادیر مشخص از پودر MLGO وزن شد و با توجه به نسبت‌های وزنی بین MLGO و DEHA که عبارتند از (1:0.5) MLGO-DEHA، (1:1) DEHA و (1:2) MLGO-DEHA، بازدارنده جاذب اکسیژن DEHA وزن شده و به MLGO اضافه شده و به مدت نیم ساعت در یک هاون چینی کاملاً با یکدیگر مخلوط شدند که در انتها به صورت یک خمیر چرب در آمدند و تا لحظه اضافه شدن به رزین اپوکسی در ظرفی با درپوش محکم نگهداری شدند.

تهیه پوشش‌های نانو کامپوزیت

در این پژوهش، پوشش اپوکسی غنی از روی (ZRP) حاوی ۷۵ درصد وزنی پودر روی، نانو پوشش اپوکسی حاوی ۰/۷۵ درصد وزنی از MLGO و ۷۴/۲۵ درصد وزنی از پودر روی ZRP-MLGO به عنوان پوشش‌های شاهد و نانو پوشش اپوکسی حاوی ۷۴/۲۵ درصد وزنی از پودر روی و ۰/۷۵ وزنی از ترکیب MLGO-DEHA به نسبت ۰/۵ به ۱، ۱ به ۱ و ۲ به ۱ به ترتیب از بازدارنده و MLGO با نام‌های اختصاری (1-0.5) ZRP-MLGO-DEHA، ZRP-MLGO-DEHA (1-1) و ZRP-MLGO-DEHA (1-2) تهیه شدند.

برای تولید نانو پوشش‌ها ابتدا مقادیر مشخص از رزین اپوکسی توزین شد. سپس MLGO و نانو هیبریدهای MLGO-inhib (1:0.5)، MLGO-inhib (1:1) و MLGO-inhib (1:2) (به طور جداگانه) با ترکیب درصد بهینه ۰/۷۵ درصد وزنی در حلال تینر اپوکسی به مدت ۳۰ ثانیه سونیکیت شدند و بعد از اضافه کردن پرل‌های شیشه‌ای، به ظرف حاوی رزین اپوکسی توزین شده اضافه و با استفاده از همزن مکانیکی با دور ۲۸۶ rpm در دمای محیط به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط شدند. سپس در طی فرآیند همزدن، پودر روی به آرامی به مخلوط اضافه و فرآیند همزدن تا ۱ ساعت ادامه یافت. پس از پایان اختلاط مکانیکی، میزان مورد نظر از هاردنر پلی آمید به ظرف حاوی نمونه‌ها اضافه و به مدت ۲۰ دقیقه به طور دستی همزده شد. رنگ‌های حاصل بر روی پلیت‌های فلزی به ابعاد $10 \times 15 \text{ cm}^2$ که از قبل سمباده زده و با استون تمیز شده بودند به وسیله قلم مو اعمال شدند. سپس

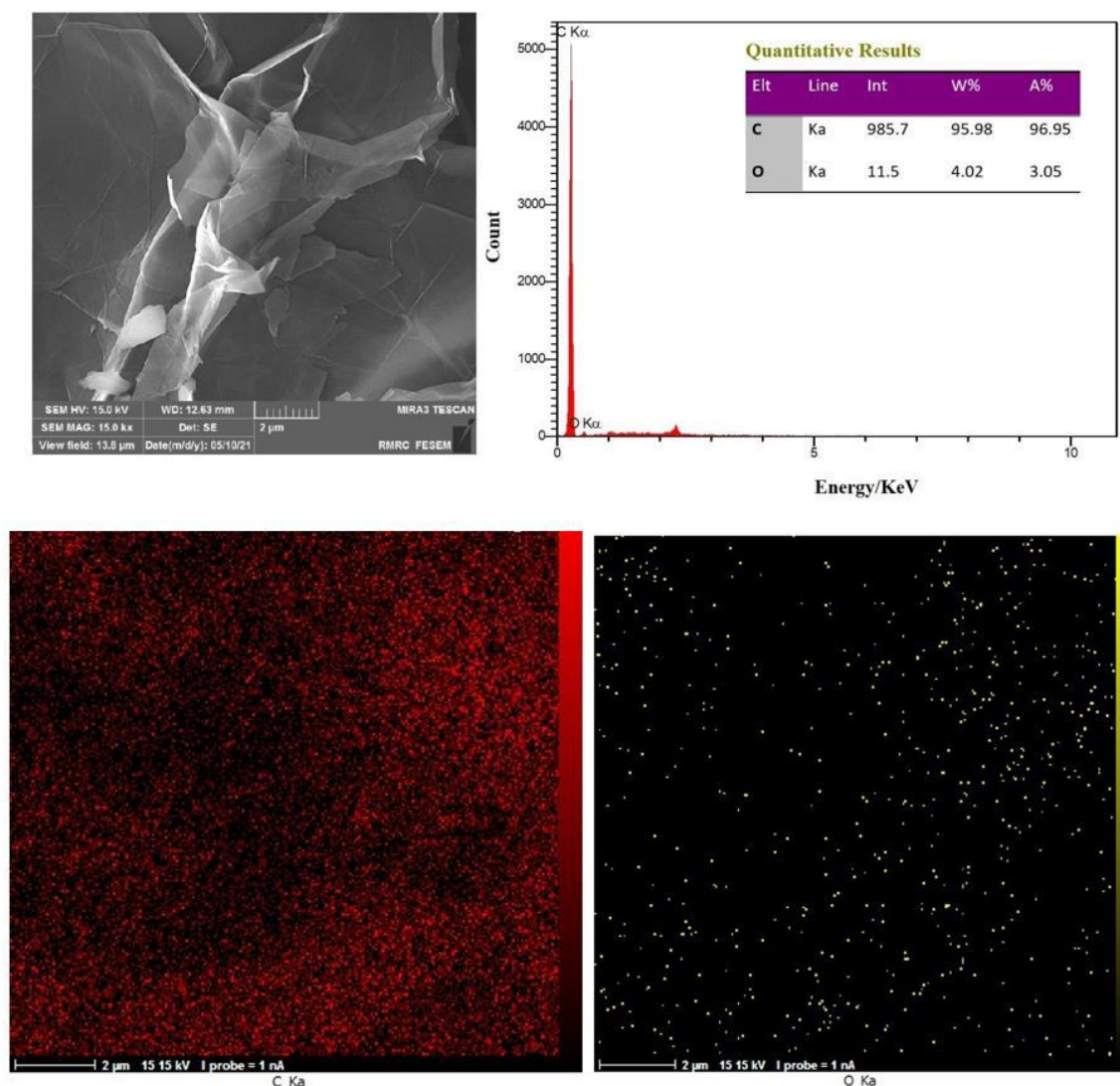


شکل ۲ - طیف FT-IR حاصل از نمونه‌های DEHA، MLGO خشک و ترکیب DEHA و MLGO

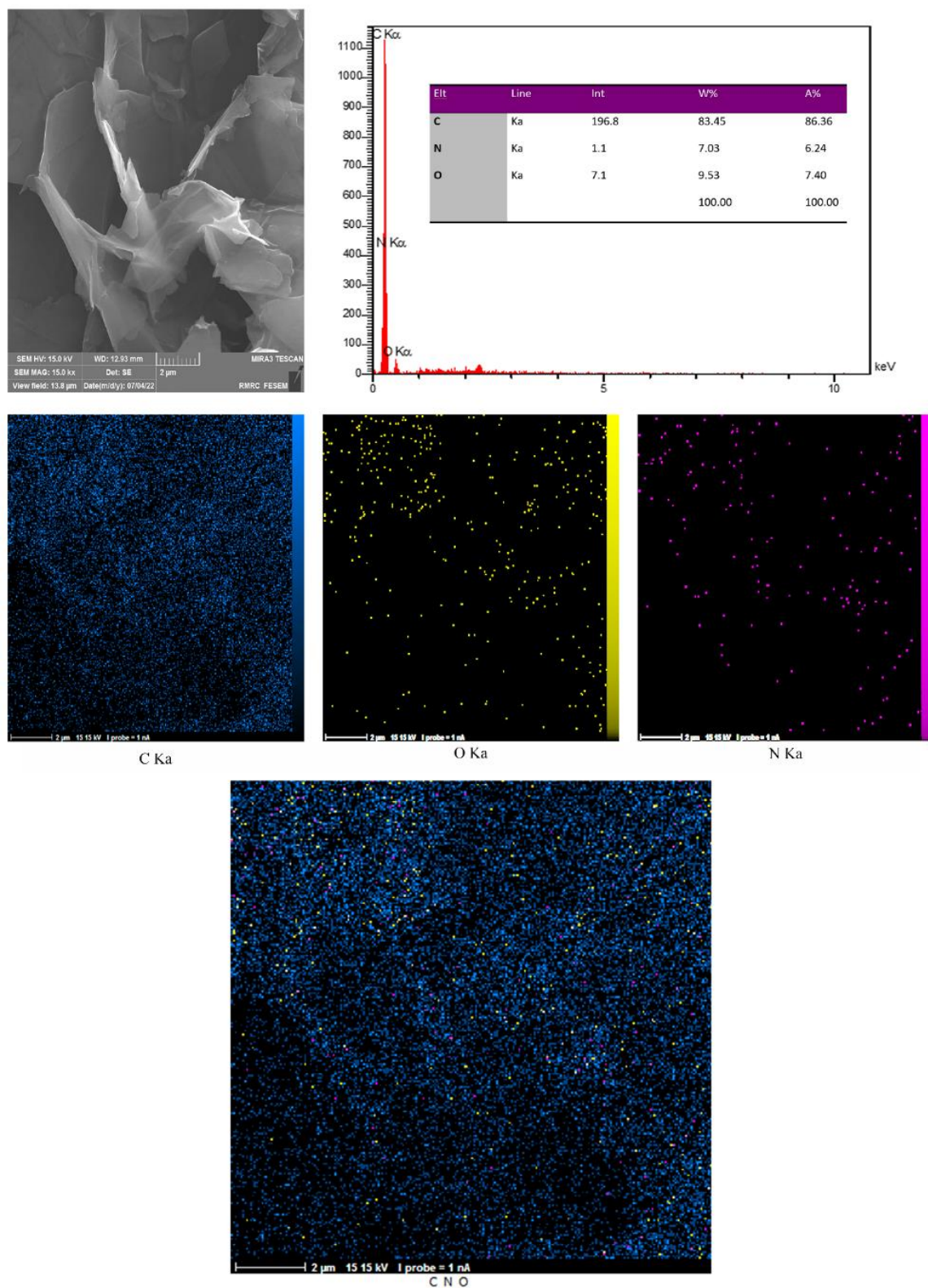
آنالیز SEM-EDAX

برای اثبات حضور بازدارنده دی‌اتیل هیدروکسیل آمین در بین نانولایه‌های MLGO آنالیز Mapping EDAX صورت گرفت. لازم به توضیح است که با توجه به ساختار بازدارنده DEHA ((C₂H₅)₂NOH) آمین نوع سوم و شامل عناصر کربن، اکسیژن و نیتروژن می‌باشد، اثبات حضور عنصر نیتروژن در بین نانولایه‌های گرافن اکساید نشان دهنده حضور و برهمکنش بازدارنده دی‌اتیل هیدروکسیل می‌باشد، از این رو آنالیز Mapping EDAX بر روی نمونه حاوی گرافن اکساید خشک شده به همراه بازدارنده DEHA با نسبت وزنی برابر انجام گرفت و طبق نتایج به دست آمده

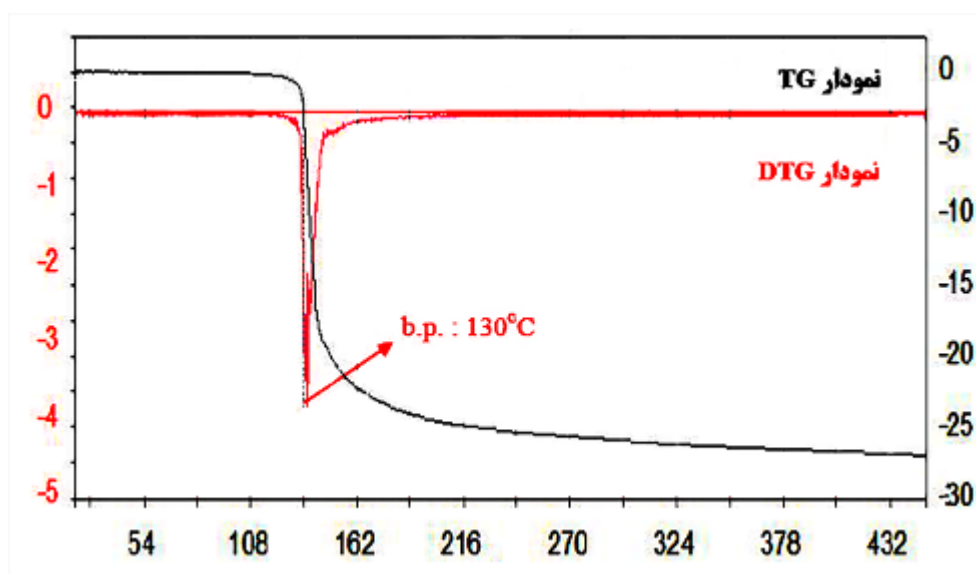
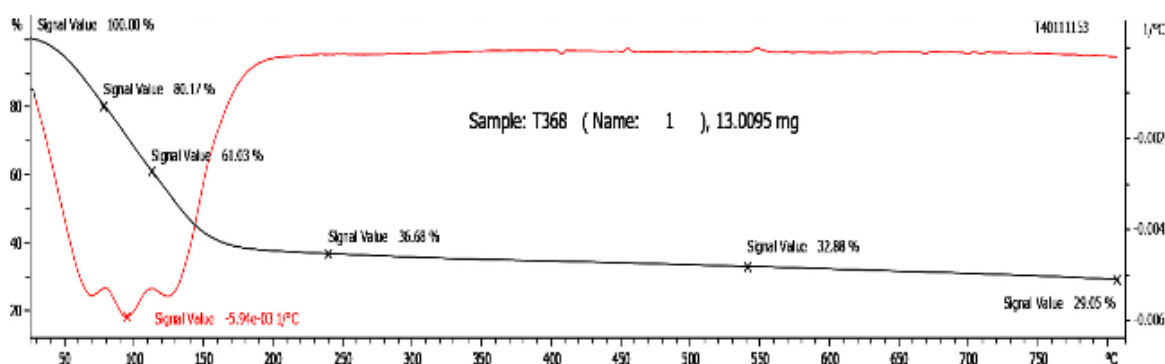
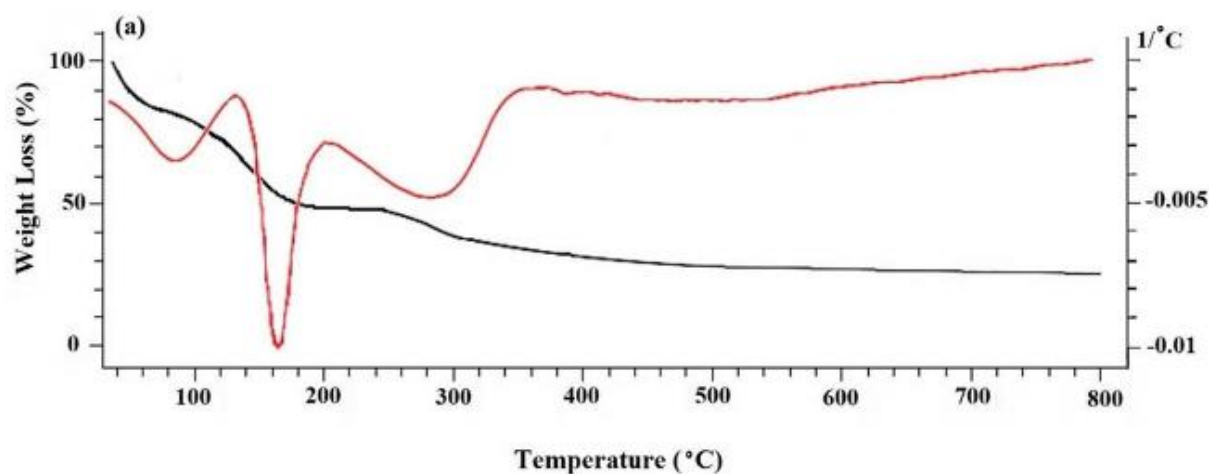
بازدارنده دی‌اتیل هیدروکسیل آمین در بین نانولایه‌های گرافن اکساید و برهمکنش با آن اثبات شد. همچنین براساس نتایج به دست آمده از آنالیز Mapping EDAX بر روی نمونه MLGO به صورت مجزا، نسبت C/O به دست آمده برابر با ۱۸/۲۳ می‌باشد، که با توجه به حضور عنصر اکسیژن در بازدارنده DEHA و همچنین خاصیت اکسیژن زدایی آن از محیط به وسیله نگه داری آن در خود نسبت C/O به دست آمده در نمونه حاوی گرافن اکساید خشک شده به همراه بازدارنده DEHA برابر ۱۱/۶۷ می‌باشد که نشان دهنده افزایش اکسیژن در نمونه می‌باشد.



شکل ۳ - آنالیز SEM/MAPPING EDX از نمونه MLGO



شکل ۴ - آنالیز SEM/MAPPING EDX از نمونه ترکیب MLGO به همراه DEHA

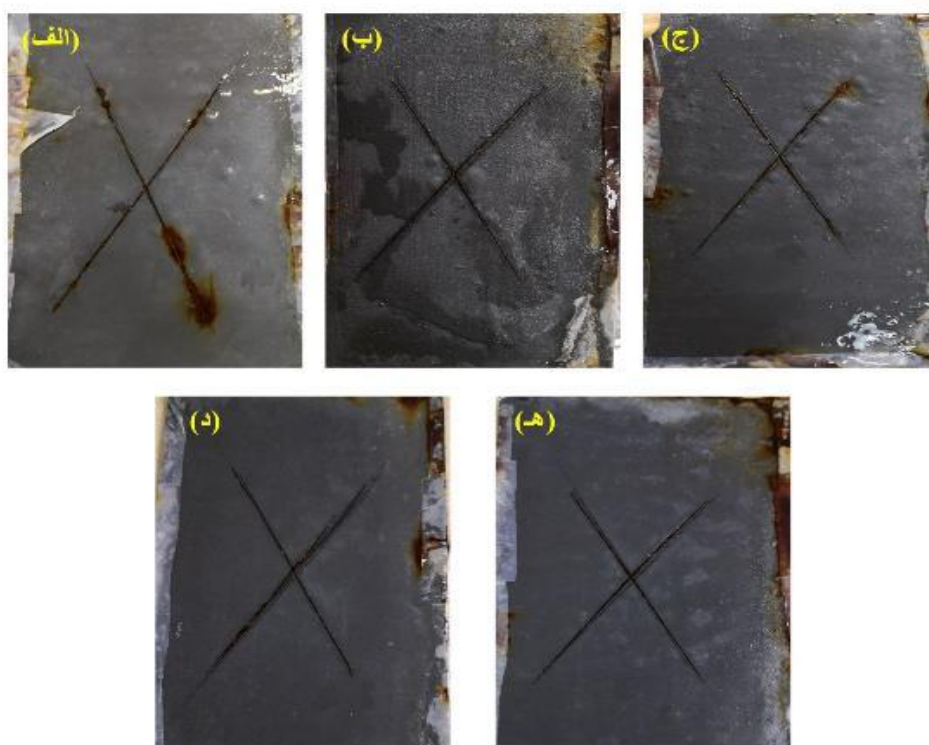


شکل ۵ - نتایج حاصل از تجزیه ی حرارتی (الف) MLGO، (ب) ترکیب MLGO و DEHA و (ج) DEHA

آنالیز مه نمکی

به منظور بررسی خواص ضد خوردگی پوشش‌های ساخته شده و همچنین مقایسه اثر عملکرد ماده دی اتیل هیدروکسیل آمین (DEHA) به عنوان بازدارنده خوردگی در ساختار پوشش، آزمون مه نمکی برای پوشش‌های (الف) اپوکسی غنی از روی (ZRP)، (ب) ZRP-MLGO، (ج) ZRP-MLGO-DEHA(1-0.5)، (د) ZRP-MLGO-DEHA(1-1) و (ه) ZRP-MLGO-DEHA(1-2) انجام گرفت. شکل ۶، آزمون مه نمکی را پس از ۸۰۰ ساعت بر روی پوشش‌های تهیه شده نشان می‌دهد. همان طور که در شکل ۶ (الف) نشان داده شده است، مقادیر قابل توجهی محصولات خوردگی در اطراف خراش‌ها مشاهده می‌شود، همچنین نانو پوشش اپوکسی حاوی MLGO غنی از روی (شکل ۶ (ب)) نیز، در محل خراش‌ها محصولات خوردگی و نیز قسمت‌های وسیعی از پوشش جدا شده از بستر به همراه تاول‌های زیادی مشاهده می‌شود. در نانو پوشش اپوکسی حاوی MLGO غنی از روی و بازدارنده DEHA به نسبت

وزنی ۱ درصد گرافن اکساید و ۰.۵ درصد دی اتیل هیدروکسیل آمین (شکل ۶ (ج))، مقادیر قابل مشاهده ای محصولات خوردگی و تعداد کمی تاول در ناحیه اطراف خراش‌ها دیده می‌شود، این در حالی است که، در نانو پوشش ZRP-MLGO-DEHA(1-1) (شکل ۶ (د)) و ZRP-MLGO-DEHA(1-2) (شکل ۶ (ه))، با افزایش درصد وزنی ماده دی اتیل هیدروکسیل آمین به عنوان بازدارنده خوردگی در ساختار پوشش، به ترتیب مقادیر بسیار کمتر محصولات خوردگی مشاهده می‌شود و همینطور نشانی از وجود تاول یا جدا شدگی سطحی بر روی سطح وجود ندارد. این بدان معناست که ماده دی اتیل هیدروکسیل آمین به خوبی در نانو ساختار نانولایه‌های گرافن اکساید غنی از روی باقی مانده و با افزایش درصد وزنی این ماده در ساختار پوشش، میزان محصولات خوردگی در اطراف خراش‌ها کاسته و به صورت موفقیت آمیزی از جدایش کاتدی از سطح بستر و ایجاد تاول در سطح پوشش جلوگیری شده است.



شکل ۶ - نتایج حاصل از ۸۰۰ ساعت آزمون مه نمکی بر روی (الف) ZRP، (ب) ZRP-MLGO، (ج) ZRP-MLGO-DEHA(1-0.5)، (د) ZRP-MLGO-DEHA(1-1) و (ه) ZRP-MLGO-DEHA(1-2)

بررسی چسبندگی پوششها

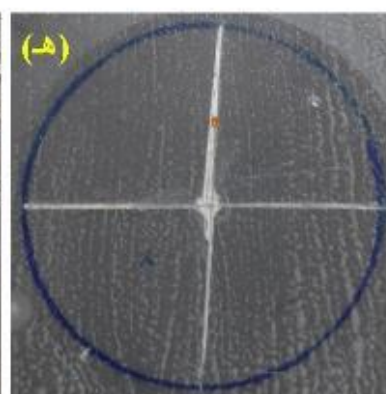
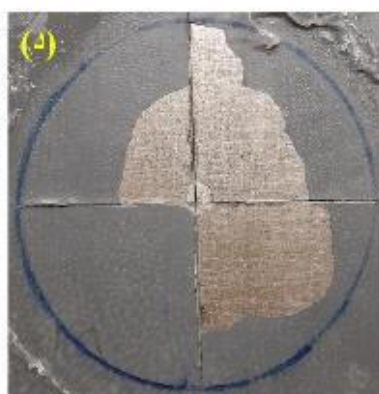
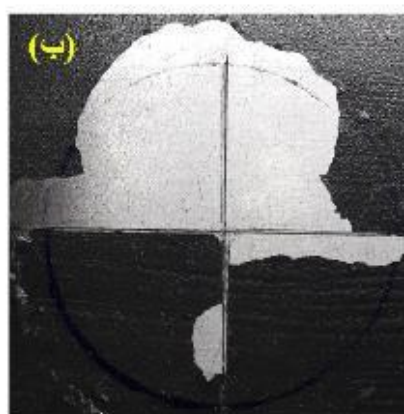
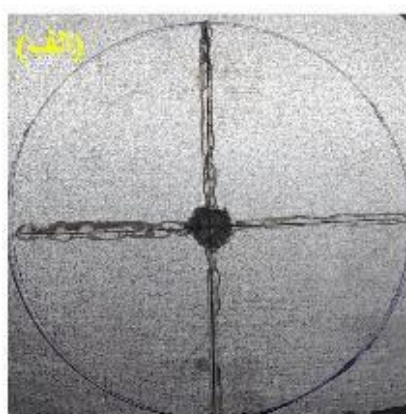
تست جدایش کاتدیک

نتایج آزمون جدایش کاتدیک پس از ۲ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl در (شکل ۷) آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، بزرگترین ناحیه جداشده‌ی پوشش طی آزمون، به ترتیب در پوشش‌های:

ZRP > EPOXY-MLGO-ZRP > EPOXY-MLGO-ZRP-inhib (DEHA)(1 : 0.5) > EPOXY-MLGO-ZRP-inhib (DEHA)(1 : 1) > EPOXY-MLGO-ZRP-inhib (DEHA)(1 : 2)

مشاهده شد. بر طبق نتایج به دست آمده در اثر افزایش بازدارنده دی اتیل هیدروکسیل آمین و نانولایه‌های گرافن اکساید تاثیر قابل توجهی در کاهش سطح جدایش داشت.

این تست به منظور بررسی خواص جدایش کاتدیکی پوشش‌ها در کوتاه مدت انجام شد. جدا شدن پوشش از بستر فلز طی فرایند حفاظت کاتدیک در نتیجه افزایش یون‌های هیدروکسید در فصل مشترک فلز / پوشش به دلیل احیای اکسیژن در سایت‌های کاتدی است، این باعث هیدرولیز پیوندهای دو طرف پوشش می‌شود که در نهایت منجر به کاهش چسبندگی پوشش می‌شود، علاوه بر این، تجمع محصولات خوردگی در فصل مشترک پوشش / فلز منجر به جدایش بیشتر پوشش می‌شود.



شکل ۷- نتایج حاصل از آنالیز جدایش کاتدیک بر روی (الف) ZRP، (ب) ZRP-MLGO، (ج) ZRP-MLGO-DEHA(1-0.5)، (د) ZRP-MLGO-DEHA(1-1) و (هـ) ZRP-MLGO-DEHA(1-2)

تست چسبندگی Pull-off

در هر نقطه ۳ مرتبه این تست تکرار شد. نتایج چسبندگی برای پوشش‌ها در جدول ۱ گزارش شده است. طبق نتایج به دست آمده مشاهده شد که چسبندگی پوشش غنی از روی (ZRP) در اثر افزایش بازدارنده دی اتیل هیدروکسیل آمین و نانولایه‌های گرافن اکساید بهبود یافته است. بر طبق نتایج میزان افت چسبندگی در پوشش ZRP تا ۷۸ درصد گزارش شده این افت با افزایش تدریجی DEHA و MLGO به پوشش، کاهش یافته و چسبندگی پوشش به بستر فولادی بهبود یافته است.

این تست برای ۵ پوش ساخته شده ZRP، ZRP-MLGO، ZRP-MLGO-DEHA(1-0.5)، ZRP-MLGO-DEHA(1-1) و ZRP-MLGO-DEHA(1-2) در دو حالت خشک و تر، برای تغییرات احتمالی در چسبندگی و تعیین چسبندگی پوشش به بستر فلزی انجام گرفت بدین منظور، دالی‌های تست با قطر ۰/۵ سانتی متر در منطقه مورد نظر از پوشش با استفاده از یک چسب مناسب به پوشش چسبانده شد و به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق خشک شد. از یک تستر چسبندگی دیجیتالی با بار اعمال شده حداکثر ۲۰ MPa استفاده شد. برای هر پوشش ۳ نقطه انتخاب شده و

جدول ۱- نتایج تست چسبندگی pull-off نمونه‌های خشک و تر حاصل از پوشش‌های مختلف

نمونه‌ها	ZRP	ZRP-MLGO	ZRP-MLGO-DEHA (1-0.5)	ZRP-MLGO-DEHA (1-1)	ZRP-MLGO-DEHA (1-2)
استحکام چسبندگی خشک (Mpa)	۲/۲۵	۲/۶۵	۲/۲۲	۲/۴۵	۲/۴۲
استحکام چسبندگی تر (Mpa)	۰/۴۸	۰/۷۹	۰/۶۲	۰/۸۱	۰/۸۶
کاهش استحکام چسبندگی (%)	۷۸%	۷۰%	۷۲%	۶۶%	۶۴/۴%

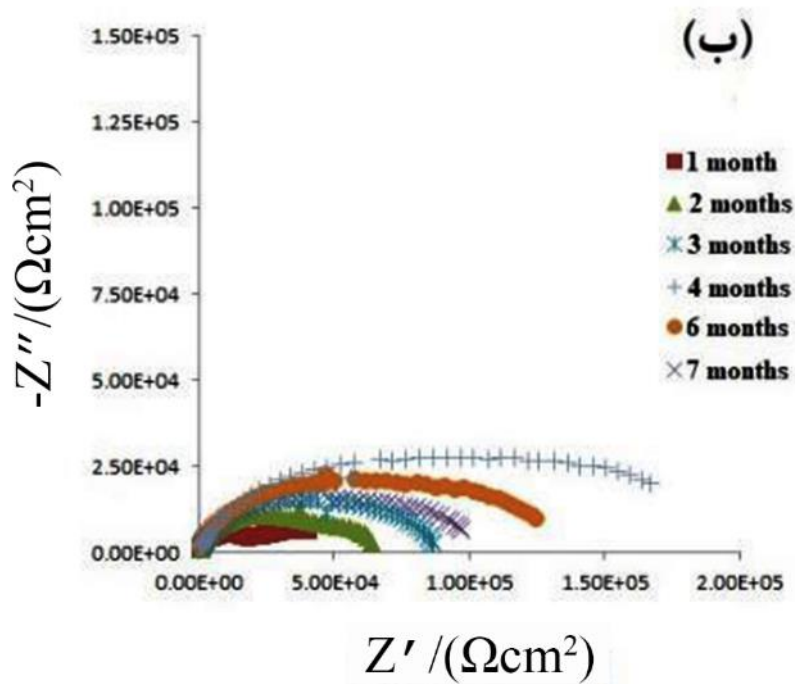
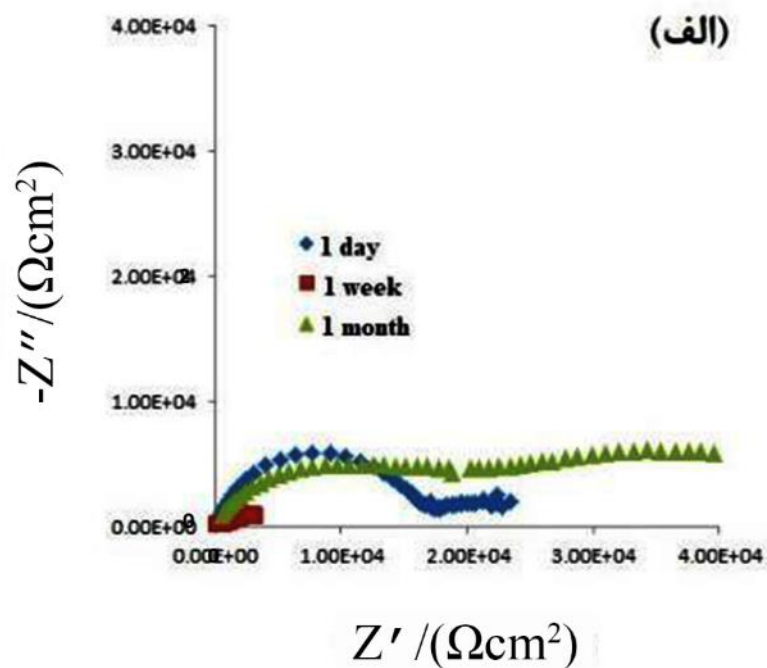
طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

بر اساس نتایج حاصل از آزمون‌های مه نمکی و جدایش کاتدی، آزمون EIS روی پوشش شاهد ZRP، ZRP-MLGO و ZRP-MLGO-DEHA(1-2) به عنوان بهترین نمونه انجام شد و نمودارهای نایکوئیست در اشکال ۷-۳ تا ۹-۳ قابل مشاهده است.

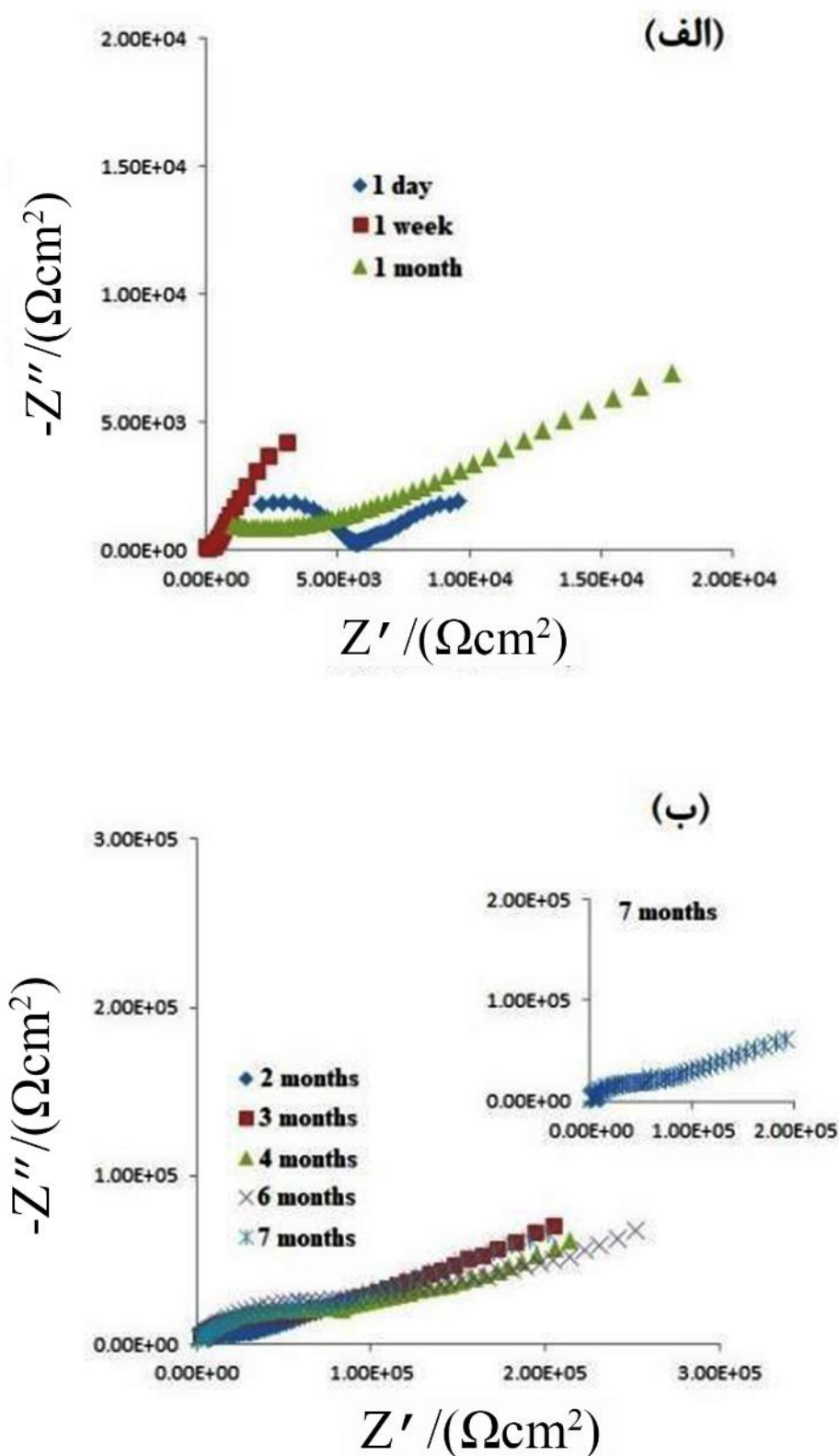
در پوشش شاهد ZRP بعد از همان ساعات اولیه ی غوطه وری دو ثابت زمانی بصورت دو نیم دایره واضح با مقدار امپدانس حدوداً $20 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ دیده شد. این رفتار با مدار الکتریکی a در شکل ۱۱ همخوانی دارد. ثابت زمانی مربوط به فرکانس‌های بالا (اولین نیم دایره) نشان دهنده رفتار الکتروشیمیایی پوشش است [۳۳] و ثابت زمانی مربوط به فرکانس‌های پایین (دومین نیم دایره) نشان دهنده واکنش‌های الکتروشیمیایی خوردگی بر سطح ذرات روی موجود در پوشش است (به دلیل فعالیت الکتروشیمیایی بیشتر روی در مقایسه با بستر فولاد) [۳۰]. در پوشش شاهد ZRP به دلیل تخلخل بالای پوشش در اثر حضور ذرات روی، الکترولیت سریع به داخل پوشش نفوذ می‌کند و واکنش الکتروشیمیایی خوردگی بر سطح ذرات روی به صورت حفاظت کاتدی آغاز می‌شود [۳۱]. در پوشش‌های غنی از روی زمانی که پوشش در فاز حفاظت کاتدیک است به دلیل اتصالات فیزیکی و الکتریکی بین ذرات روی، رفتار امپدانس پوشش در مقایسه با پوشش‌های عادی متفاوت و پیچیده تر است. لذا، بعد از یک هفته، به دلیل تشدید واکنش حفاظت کاتدیک و افزایش رسانایی پوشش، میزان امپدانس کاهش نشان داد. بعد از یک ماه غوطه‌وری، در اثر خوردگی و اکسید شدن سطح ذرات روی و تشکیل محصولات خوردگی نسبتاً نامحلول و نارسا از جمله ZnO و Zn(OH)_2 که ناشی از اکسید شدن ذرات روی است، منجر به پر شدن منافذ و حفرات درون پوشش شده و در این حالت مقاومت امپدانس در پوشش به علت افزایش خاصیت سدکنندگی پوشش افزایش یافت. این رفتار طی تقریباً ۴ ماه غوطه وری در پوشش مشاهده شد. بعد از ۴ ماه (طی ۶ و ۷ ماه غوطه وری) مجدداً میزان امپدانس کاهش یافت و نیم دایره مشاهده شده در نمودار نایکوئیست، در واقع مجموعه ای از دو نیم دایره است (نیم دایره فرکانس بالا مربوط به رفتار الکتروشیمیایی پوشش و فرکانس پایین

هم مربوط به فرآیند خوردگی بستر فولادی است) که در این حالت قابل تفکیک نمی‌باشند. در این حالت رفتار پوشش در این حالت با همان مدار معادل a در شکل ۱۱ همخوانی دارد. با توجه به اینکه که رفتار پوشش در این مرحله فقط بصورت حفاظت سدی-فیزیکی است، ظهور دو ثابت زمانی، نشان دهنده ی یک نقص و کاهش کارایی پوشش و خوردگی بستر فولاد است.

در نانوپوشش ZRP-MLGO، مشابه پوشش شاهد ZRP، بعد از یک روز، دو ثابت زمانی در نمودار مشاهده شد اما در مقایسه با پوشش شاهد ZRP (با میزان امپدانس $23 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)، میزان امپدانس در این نانوپوشش کمتر بود ($9/5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) که مربوط به حضور نانوساختار رسانای MLGO در نانوپوشش است که منجر به ایجاد یک شبکه رسانای حاوی MLGO و ذرات روی در سراسر پوشش می‌شود (مطابق مدار شکل a). به دلیل میزان رسانایی بیشتر و عملکرد حفاظت کاتدی بهتر در نانوپوشش ZRP-MLGO میزان امپدانس تا ۲ ماه کمتر از پوشش شاهد ZRP بود. از طرفی، بعد از یک هفته تا دو ماه در نمودار نایکوئیست یک نیم دایره به همراه یک دنباله نفوذی مشاهده شد (با روند کاهش میزان امپدانس). در اثر خورده شدن ذرات روی و تشکیل محصولات ناشی از خوردگی روی که موجب پر شدن منافذ نانوپوشش می‌شوند و همچنین اثر سد کنندگی نانوصفحات MLGO فرآیند الکتروشیمیایی تحت کنترل نفوذی در می‌آید و بدین ترتیب عنصر مقاومت واربرگ (W) در نمودار نایکوئیست ظاهر می‌شود، (مطابق با مدار معادل b در شکل ۱۱). بعد از ۳ ماه تا ۶ ماه غوطه وری همچنان عنصر نفوذی واربرگ در نمودار نایکوئیست این نانوپوشش مشاهده شد اما امپدانس یک روند افزایشی در مقایسه با پوشش شاهد داشت. این پدیده حاکی از آن است که در اثر حضور نانوساختار MLGO، با ساختار لایه ای و تشکیل محصولات غیر رسانای ناشی از خوردگی ذرات روی، پوشش وارد فاز حفاظت سدی-فیزیکی شده است و خاصیت سدکنندگی خیلی خوبی نسبت به پوشش شاهد ZRP دارد. در انتهای ۶ ماه غوطه وری مجدداً دو ثابت زمانی به صورت دو نیم دایره مشاهده شد (مطابق مدار a) که نشانه تخریب و ایجاد نقص در پوشش است.



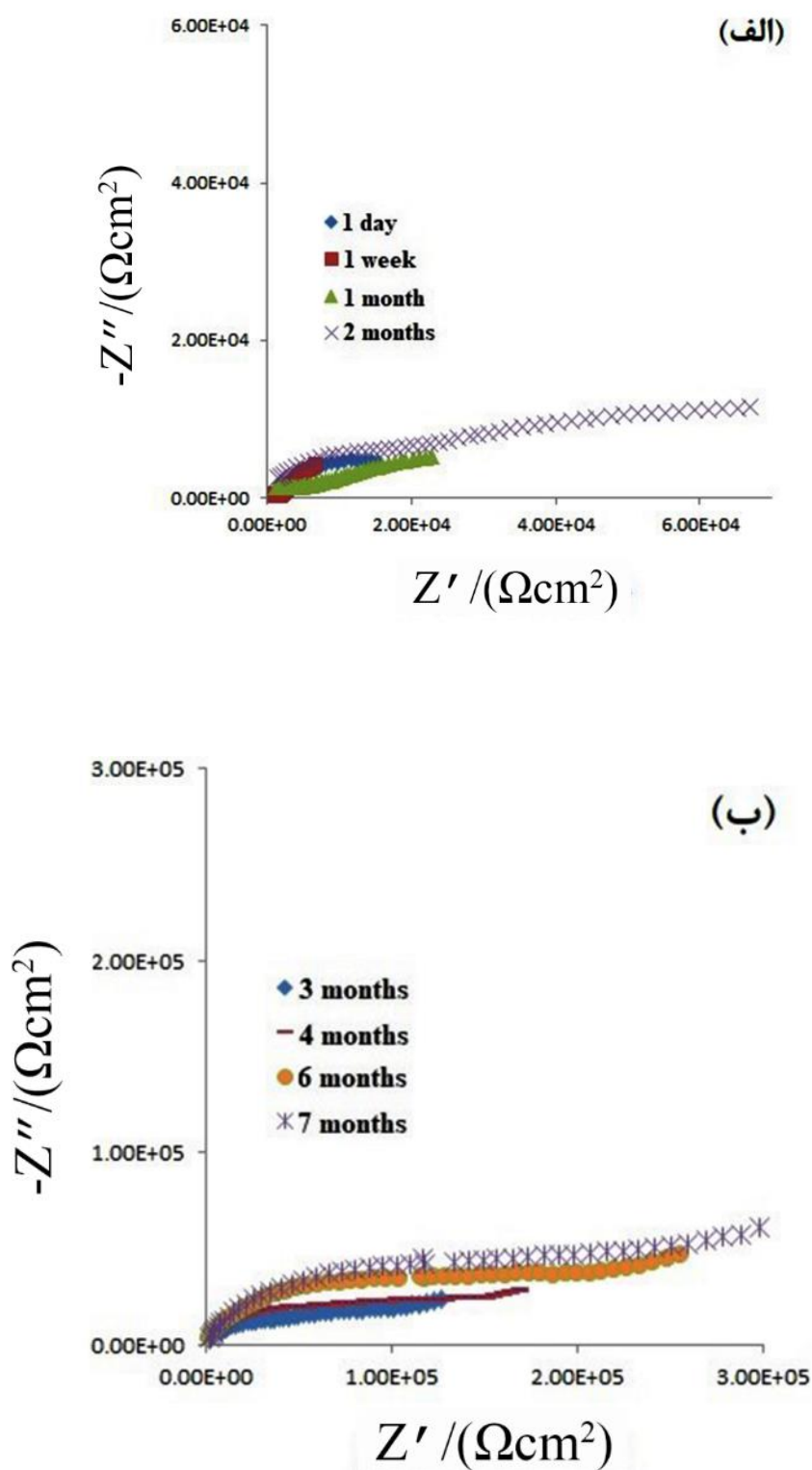
شکل ۸ - نمودارهای نایکویست ZRP طی ۷ ماه غوطه‌وری در محلول آب نمک ۳/۵ درصد وزنی. (الف) - از روز اول تا یک ماه،
 (ب) - از ماه اول تا ماه هفتم



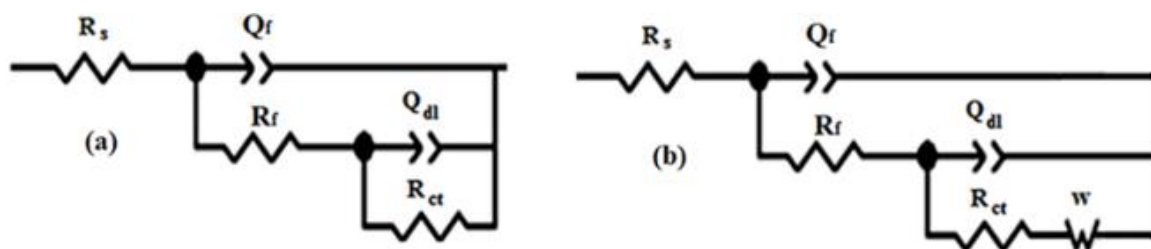
شکل ۹ - نمودارهای نایکویست ZRP-MLGO طی ۷ ماه غوطه وری در محلول آب نمک ۳/۵ درصد وزنی. (الف) - از روز اول تا یک ماه، (ب) - از ماه دوم تا ماه هفتم

در نانوپوشش ZRP-MLGO-DEHA(1-2) نیز بعد از یک روز مطابق پوشش‌های قبل دو ثابت زمانی (بصورت دو نیم دایره) مشاهده شد (مطابق مدار شکل a) اما میزان امپدانس در این پوشش نسبت به نانوپوشش ZRP-MLGO اندکی بیشتر بود که مربوط به وجود درصد کمتر از نانوساختار رسانای MLGO در این پوشش است. بعد از یک هفته، مشابه نانوپوشش ZRP-MLGO در این نانوپوشش نیز به دلیل اثرات سدکنندگی نانوساختار MLGO و همچنین محصولات خوردگی پودر روی، در نمودار نایکوئیست یک نیم دایره به همراه یک دنباله نفوذی مشاهده شد (مطابق با مدار شکل b) اما به دلیل کمتر بودن میزان نانوساختار MLGO در این نانوپوشش در مقایسه با نانوپوشش ZRP-MLGO، روند کاهشی امپدانس که نشانه میزان رسانایی و

حفاظت کاتدیك پوشش است تا یک ماه مشاهده شد. نکته ای که در اینجا قابل تامل است این است که در فاصله بین ۶ تا ۷ ماه، در نانوپوشش ZRP-MLGO میزان امپدانس کاهش یافت و نمودار نایکوئیست به صورت دو نیم دایره در آمد که با توجه به اینکه در این زمان پوشش در فاز مرحله دوم حفاظت به صورت سدی-فیزیکی است، ظاهر شدن نیم دایره دوم در فرکانس پایین نشانه ی تخریب و ایجاد نقص در پوشش است و همچنین کاهش امپدانس بیانگر آغاز واکنش خوردگی بر بستر فلز است. این در حالیست که در نانوپوشش ZRP-MLGO-DEHA(1-2) همچنان بعد از ۷ ماه غوطه وری، عنصر نفوذی واربرگ در نمودار مشاهده شد و کاهشی در میزان امپدانس نداشتیم.



شکل ۱۰ - نمودارهای نایکویست ZRP-MLGO-DEHA(1:2) طی ۷ ماه غوطه وری در محلول آب نمک ۳/۵ درصد وزنی.
 (الف) - از روز اول تا ماه دوم، (ب) - از ماه سوم تا ماه هفتم



شکل ۱۱ - مدل‌های مدار معادل پیشنهاد شده برای شبیه سازی عددی از اندازه گیری‌های EIS پوشش‌ها

نتیجه گیری

در این پژوهش اثر ماده آلی N-N-دی اتیل هیدروکسیل آمین (DEHA) به همراه نانو صفحات گرافن اکساید (MLGO) در پوشش‌های اپوکسی غنی از روی، به عنوان بازدارنده خوردگی بر کاهش میزان جدایش کاتدیک و افزایش مقاومت به خوردگی بسترهای فولادی مورد بررسی قرار گرفت. با نتایج به دست آمده از آنالیزهای FT-IR, TGA و SEM-EDAX، مشاهده شد که بازدارنده دی اتیل هیدروکسیل آمین به خوبی در بین نانو لایه‌های گرافن اکساید توزیع شده و برهمکنش داشته است. طبق نتایج به دست آمده از طریق آنالیز مه نمکی، با افزایش درصد وزنی بازدارنده خوردگی دی اتیل هیدروکسیل آمین در ساختار پوشش میزان محصولات خوردگی در اطراف خراش‌ها پس از گذشت ۸۰۰ ساعت کاسته شده و به صورت موفقیت آمیزی از جدایش کاتدی از سطح بستر و ایجاد تاول در سطح پوشش جلوگیری شده است.

همچنین طبق رفتار پوشش در آنالیز امپدانس الکتروشیمیایی، مشاهده شد که با افزایش نسبت بازدارنده DEHA به MLGO در ساختار پوشش، میزان مقاومت انتقال بار به صورت قابل توجهی افزایش داشته است. طبق نتایج به دست آمده از آنالیز جدایش کاتدیک، حضور این ماده و افزایش آن در ساختار پوشش، باعث کاهش جدایش کاتدیک پوشش از سطح بستر فولادی می‌شود، همچنین طبق نتایج به دست آمده از تست چسبندگی Pull-off مشخص شد که چسبندگی پوشش غنی از روی (ZRP) در اثر افزایش بازدارنده دی اتیل هیدروکسیل آمین و نانولایه‌های گرافن اکساید بهبود یافته است.

تشکر و قدردانی

از دانشگاه گیلان که امکانات لازم برای انجام این پژوهش را در اختیار ما قرار داد تشکر و قدردانی می‌کنیم.

مراجع

- [1]. C.A. Gervasi, A.R. Di Sarli, E. Cavalcanti, O. Ferraz, E.C. Bucharsky, S.G. Real, J.R. Vilche, The corrosion protection of steel in sea water using zinc-rich alkyd paints. An assessment of the pigment-content effect by EIS, Vol. 36, No. 12, 1994, pp. 1963-1972,
- [2]. H Marchebois, S Joiret, C Savall, J Bernard, S Touzain, Characterization of zinc-rich powder coatings by EIS and Raman spectroscopy, Surface and Coatings Technology, Volume 157, Issues 2-3, 2002, pp 151-161
- [3]. L Xinfeng C. Xuemin, L. Sidong, M. Binghui, L. Cui- Preparation and Characterization of Inorganic Zinc-Rich Coatings Based on Geopolymers- Key Engineering Materials Vol. 537, 2013, pp 261-264
- [4]. E. Akbarinezhad, A. Ghanbarzadeh, M. Chaghazardi, A. Rezaierod, A review of zinc rich coatings: Basic, mechanism, quality control and modification, British Corrosion Journal, 2013
- [5]. C.H. Hare, and M. Steele, and S.P. Collins, and Z.R.C. Worldwide, , Zinc loadings, cathodic protection, and

- post-cathodic protective mechanisms in organic zinc-rich metal primers, *Journal of Protective Coatings and Linings*, Vol. 18, 2001, pp. 54-55+57+59
- [6]. X. G. Zhang. Corrosion and electrochemistry of Zinc, 1st edition, Plenum, 1996. Pp. 337-348.
- [7]. Xu, Min and Lam, C.N. and Wong, Dennis and Asselin, Edouard, Evaluation of the cathodic disbondment resistance of pipeline coatings – A review, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 146, 2020, pp. 105728
- [8]. Cui, YY., Bu, RT., Wang, DY. et al. Effects of direct stray current on the performance of cathodic disbonding epoxy powder coatings. *Pet. Sci.* Vol.16, 2019, pp. 1417–1429. <https://doi.org/10.1007/s12182-019-00381-5>
- [9]. A. Ghanbari M.M. Attar- The effect of zirconium-based surface treatment on the cathodic disbonding resistance of epoxy coated mild steel, *Applied Surface Science*, Vol. 316, 2014, pp. 429-434 <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.apsusc.2014.07.178>
- [10]. Sogand Abbaspour and Ali Ashrafi and Mehdi Salehi, Cathodic disbonding of self-healing composite coatings: effect of ethyl cellulose micro/nanocapsules, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, Vol.56, No.7, 2021, pp. 659-667. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2021.1937451>
- [11]. Flavio Deflorian, Stefano Rossi, An EIS study of ion diffusion through organic coatings, *Electrochimica Acta* Vol. 51, Issues 8–9, 2006, Pp. 1736-1744, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.145>
- [12]. Cameron, Katherine, Wong, Dennis, and Jiri Holub. "Practical Analysis of Cathodic Disbondment Test Methods.", *CORROSION*, 2005,
- [13]. Weber, Grace, Merten, Bobbi Jo, and Jessica D. Torrey. "Comparison of Cathodic Disbondment Test Methods for Water Infrastructure Coatings, *CORROSION*, 2018,
- [14]. C.G. Munger, Corrosion prevention by protective coatings, Houston, NACE International, 1984,
- [15]. Edward Ghali, V. S. Sastri, M. Elboudjaini, Corrosion Prevention and Protection: Practical Solutions, Wiley; 1st edition, 2007
- [16]. Nik N. Bin Muhd Noor et.al.- Making use of external corrosion defect assessment (ECDA) data to predict DCVG %IR drop and coating defect area, *Materials and Corrosion* Vol.69, Issue 9, 2018, pp. 1237-1256. <https://doi.org/10.1002/maco.201810085>
- [17]. E. Gamboa et.al.- Hydrothermal ageing of X65 steel specimens coated with 100% solid epoxy- *Progress in Organic Coatings (Elsevier)* volume 76, issue 10, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.06.002>
- [18]. Sørensen, P.A. and Dam-Johansen, Kim and Weinell, C.E. and Kiil, S., Cathodic delamination: Quantification of ionic transport rates along coating–steel interfaces, *Progress in Organic Coatings*, Vol.67, 2010, pp. 107-115
- [19]. Xuan Hang, To and Nguyen, Duong and Anh Truc, Trinh and Hoang, Thai and Dinh, Thi and Daopiset, Siriporn and Boonplean, Anothai, Effects of hydrotalcite intercalated with corrosion inhibitor on cathodic disbonding of epoxy coatings, *Journal of Coatings Technology Research*, 2015, pp. 375-383
- [20]. N.W. Khun, G.S. Frankel- Cathodic delamination of polyurethane/multiwalled carbon nanotube composite coatings from steel substrates- *Progress in Organic Coatings*, Vol. 99, 2016, pp. 55–60. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.05.002>
- [21]. Deflorian, F. and Rossi, S., An Electrochemical Measurement for Evaluating the Cathodic Disbondment of Buried Pipeline Coatings under Cathodic Protection, *Acta*, Vol. 34, No. 2, 2015, pp. 83-91
- [22]. Sørensen, P. and Kiil, S. and Dam-Johansen, Kim and Weinell, C., Anticorrosive coatings: A review, *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol.6, 2009, pp. 135-176
- [23]. M. Mahdavian, M.M. Attar, The effect of benzimidazole and zinc acetylacetonate mixture on cathodic disbonding of epoxy coated mild steel, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 66, 2009, pp. 137–140
- [24]. R. Naderi, M.M. Attar, Cathodic disbondment of epoxy coating with zinc aluminum polyphosphate as a modified zinc phosphate anticorrosion pigment, *Progress in Organic Coatings*, Vol.69, 2009, pp. 392–395. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.08.001>
- [25]. R. Naderi a*, M.M. Attar, Effect of zinc-free phosphate-based anticorrosion pigment on the cathodic disbondment of epoxy-polyamide coating, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 77, 2014, pp. 830–835. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.01.012>
- [26]. S. Mohammadi, H. Shariatpanahi, F. Afshar Taromi, J. Neshati, Electrochemical and anticorrosion behaviors of hybrid functionalized graphite nano-platelets/tripolyphosphate in epoxy-coated carbon steel, *Mater. Res. Bull.*, Vol.80, 2016, pp. 7-22, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.06.052>
- [27]. M. Ehsanjoo, S. Mohammadi, N. Chaibakhsh, Long-term corrosion resistance of zinc-rich paint using functionalised multi-layer graphene triphosphate: in situ creation of zinc phosphate as corrosion inhibitor, *Corros. Eng. Sci. Technol.* Vol.54, 2019, pp. 698-714. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2019.1661132>
- [28]. S. Mohammadi, H. Roohi, Influence of functionalized multi-layer graphene on adhesion improvement and corrosion resistance performance of zinc-rich epoxy primer, *Corros. Eng. Sci. Technol.* Vol.53, 2018, pp. 422–430. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2018.1495679>
- [29]. بهزاد زینی زاده، علی حسن زاده، رویا اصغری. سنتز و مطالعه شیمی فیزیکی دی اتیل هیدروکسیل آمین در حضور برخی معرف ها و نانوموادها-

- [30]. Lin, Ziyin and Yao, Yagang and Li, Zhuo and Liu, Yan and Li, Zhou and Wong, C.P., Solvent-Assisted Thermal Reduction of Graphite Oxide, *Journal of Physical Chemistry C - J PHYS CHEM C*, Vol.114,2010,pp. 14819-14825. <https://doi.org/10.1021/jp1049843>
- [31]. Sofla, R.L.M., Rezaei, M. and Babaie, A. Investigation of the effect of graphene oxide functionalization on the physical, mechanical and shape memory properties of polyurethane/reduced graphene oxide nanocomposites. *Diamond and Related Materials*, Vol.95, 2019, pp.195-205.
- [32]. Dubin, S., Gilje, S., Wang, K., Tung, V.C., Cha, K., Hall, A.S., Farrar, J., Varshneya, R., Yang, Y. and Kaner, R.B. A one-step, solvothermal reduction method for producing reduced graphene oxide dispersions in organic solvents. *ACS nano*, Vol.4, 2010, pp.3845-3852.
- [33]. Xuan Hang, To and Anh Truc, Trinh and Nam, Truong and Oanh, Vu and Jorcin, Jean-Baptiste and Pebere, Nadine, Corrosion protection of carbon steel by an epoxy resin containing organically modified clay, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201,2007, pp. 7408-7415
- [34]. C. Cachet and F. Ganne and S. Joiret and G. Maurin and J. Petitjean and V. Vivier and R. Wiart., EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulphate medium. Part II: zinc coatings, *Electrochimica Acta*, Vol.47, 2002, pp. 3409-3422
- [35]. Hojat Jafari and Iman Danaee and Hadi Eskandari and Mehdi RashvandAvei, Combined Computational and Experimental Study on the Adsorption and Inhibition Effects of N2O2 Schiff Base on the Corrosion of API 5L Grade B Steel in 1 mol/L HCl, *Journal of Materials Science & Technology*, Vol.30,2014,pp. 239-252

