# بررسی عملکرد ضدخوردگی کامپوزیت اپوکسی اصلاح شده با نانوذرات هیبریدی LDH/O-MWCNT

**سعیده رضایی فرد[۱]، تقی شهرابی فراهانی[۱]*، بهرام رمضان زاده[۲]**

[۱] بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
[۲] گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران

* نویسنده مسئول: tshahrabi34@modares.ac.ir

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

**چکیده**

در این تحقیق، از یک نانوحامل هیبریدی سنتز شده به روش هم‌رسوبی متشکل از هیدروکسید لایه‌ای مضاعف (LDH) و نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT)، به عنوان نانوحامل حاوی بازدارنده خوردگی به منظور بهبود عملکرد حفاظت از خوردگی پوشش اپوکسی اعمالی بر St12 در محیط NaCl .wt٪ ۳/۵ استفاده شده است. همچنین، با افزودن نانوذرات سدیم‌تری‌فسفات (TSP) به عنوان بازدارنده خوردگی، به نانوذرات هیبریدی سنتز شده، پوشش هوشمند ضدخوردگی ساخته شد که صحت سنتز نانوذرات هیبریدی MgAl-LDH/OMWCNT و همچنین درستی بارگذاری مولکول بازدارنده TSP در ساختار MgAL-LDH/OMWCNT با آزمون‌های مشخصه‌یابی نظیر XRD، FTIR و رامان نشان داده شد و مورفولوژی نانوذرات با آزمون‌های FE-SEM و TEM مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، سازوکار بازدارندگی خوردگی با استفاده از آزمون‌های الکتروشیمیایی EIS و پلاریزاسیون، و آنالیز مشخصه‌یابی سطح، با استفاده از آزمون FE-SEM بررسی شد. نتایج آزمون پلاریزاسیون کاهش ۲۰٪ میزان چگالی جریان خوردگی را نشان داد. در ادامه، خواص ضدخوردگی پوشش کامپوزیت اپوکسی توسط آزمون EIS مورد بررسی قرار گرفت و نتایج، بازدارندگی فعال پوشش TSP-LDH/OMWCNT/EP در مناطق خراش را نشان داد، به عبارت دیگر، افزایش مقدار $R_{ct}$ از ۶۵/۹۷ به $k\Omega.cm^2$ ۹۴/۸۷، انعکاس بهبود رفتار خودترمیم‌شوندگی این سامانه می‌باشد. علاوه بر این، نتایج آزمون چسبندگی Pull off و جدایش کاتدی، دوام خواص ضدخوردگی نمونه‌های پوشش داده شده با نانوذرات LDH/OMWCNT و TSP-LDH/OMWCNT را به علت سازگاری بهتر با زمینه اپوکسی نشان داد که منجر به کاهش افت چسبندگی و کاهش قطر جدایش کاتدی تا حدود ٪۳۶ و در نتیجه، باعث بهبود مقاومت به خوردگی پوشش اپوکسی شد.

**کلیدواژه:** نانوذرات هیبریدی LDH/O-MWCNT، بازدارنده خوردگی، پوشش اپوکسی.

[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]

# Evaluation of the Anti-Corrosion Performance of Epoxy Composite Modified by LDH/O-MWCNT Hybrid Nanoparticles

**S. Rezaeifard[1], T. Shahrabi Farahani[1]*, B. Ramezanzadeh[2]**

[1] Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran
[2] Department of Surface Coatings and Corrosion, Institute for Color Science and Technology, Tehran

* **Corresponding Author:** tshahrabi34@modares.ac.ir

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

**Abstract**
In this study, a synthesize hybrid nanocarrier by co-precipitation method consisting of double-layer hydroxide (LDH) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) was used as a nanocarrier containing corrosion inhibitor in order to enhance the corrosion protection performance of applied epoxy coating on St12 substrate in 3.5 wt.% NaCl environment. Also, by adding sodium triphosphate (TSP) nanoparticles as a corrosion inhibitor to the synthesized hybrid nanoparticles, a smart anti-corrosion coating was made, which confirmed the correctness of the synthesis of MgAl-LDH/OMWCNT hybrid nanoparticles and the correction of loading of the TSP inhibitor molecule in the MgAL-LDH /OMWCNT structure by characterization tests such as XRD, Raman and FTIR and the corrosion inhibition mechanism was carried out using EIS, polarization and FE-SEM/EDS analyses. The polarization results showed the 20% reduction of corrosion current density. In the following, the anti-corrosion properties of the epoxy composite coating were investigated by EIS analysis. The results showed the active inhibition of the TSP-LDH/OMWCNT/EP coating in the scratch areas, in the other word an enhancement of $R_{ct}$, from 65.97 kΩ.cm$^2$ for pure EP sample to 94.87 kΩ.cm$^2$ for TSP-LDH/OMWCNT/EP indicated the reflection of improvement self-healing behavior of the system. Moreover, the results of pull-off adhesion and cathodic delamination tests demonstrated the durability of the anti-corrosion properties of the coated samples with LDH/OMWCNT and TSP-LDH/OMWCNT nanoparticles due to better compatibility with the epoxy, which led to a decrease in adhesion loss and a 36% decline in the diameter of cathodic delamination to 36% and so it indicated the improvement in the corrosion resistance of epoxy coating.

**Keywords:** LDH/O-MWCNT hybrid nanoparticles, Corrosion inhibitor, Epoxy coating.

[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]

## ۱ ـ مقدمه

امروزه به کارگیری پوشش‌های هوشمند یکی از پیشرفته‌ترین تکنیک‌های به کار گرفته شده برای کنترل خوردگی زیرلایه فلزی در صنایع مختلف است. در میان پوشش‌های به کار گرفته شده در صنایع مختلف، پوشش‌های آلی به دلیل عملکرد مناسب و همچنین مقرون به صرفه بودن از مهم‌ترین روش‌ها محسوب می‌شوند؛ که با سه سازوکار سدکنندگی، بازدارندگی و حفاظت کاتدیک (به صورت مجزا و یا همزمان) می‌توانند شروع فرآیندهای خوردگی در زیرآیندها را به تعویق بیاندازند[۱]. از این بین، سازوکار سدکنندگی به دلیل احتمال بالای ایجاد آسیب‌های مکانیکی بر روی پوشش در کاربردهای عملی، کافی نبوده و معمولا در کنار آن استفاده از حفاظت کاتدیک و یا افزودن مستقیم بازدارنده به پوشش جهت ایجاد خاصیت حفاظت فعال پیشنهاد می‌شود. اما یکی از معضلات عمده در افزودن مستقیم بازدارنده به پوشش، تداخل ترکیبات شیمیایی موجود در بازدارنده‌ها در فرآیند پخت پوشش آلی بوده، به طوری که عملیات شبکه‌ای شدن در حضور این ترکیبات معمولا با اختلال مواجه می‌شود. همچنین افزودن مستقیم بازدارنده می‌تواند موجب عدم پایایی خاصیت بازدارندگی طولانی مدت آن شود[۲].

در این راستا، امروزه استفاده از حامل‌های حاوی بازدارنده در پوشش‌های آلی جهت ساخت پوشش هوشمند به عنوان روشی کارآمد جهت افزودن خاصیت بازدارندگی به پوشش مد نظر پژوهشگران قرار گرفته است [۶-۳]. به این منظور، نانوذرات و به طور خاص نانوذرات لایه‌ای مانند نانوذرات رس، نانوصفحات بر پایه گرافن/ اکسیدگرافن، انواع هیدروکسیدهای لایه‌ای مضاعف و نانوذرات لوله‌ای (مانند نانولوله‌های کربنی) به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، می‌توانند اثرات مثبتی بر خواص سدکنندگی و دیگر خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش داشته باشند[۷], [۸]. در این بین نانوذرات هیدروکسید لایه‌ای مضاعف به دلیل دارا بودن فضای مناسب در بین لایه‌ها جهت ذخیره بازدارنده‌های آنیونی می‌تواند عملکرد مناسبی را داشته باشد. همچنین این نانوذرات به‌دلیل قابلیت تعویض یونی می‌توانند آنیون‌های مضر مانند کلرید و همچنین هیدروکسیل را که منجر به تسریع فرآیندهای خوردگی و یا جدایش کاتدیک پوشش از زیرآیند می‌شوند را جذب و از سامانه حذف نماید[۲]. این در حالی است، که استفاده از این دسته نانوذرات در پوشش‌های اپوکسی به دلیل عدم سازگاری این نوع ذرات با پوشش با محدودیت مواجه است. برای این منظور در این مطالعه، از یک نانوحامل آلی MWCNT[1] به دلیل داشتن خاصیت سازگاری با زمینه اپوکسی در کنار نانوذرات هیدروکسیدهای لایه‌ای مضاعف استفاده شده است. همچنین جهت ایجاد خاصیت بازدارندگی در پوشش، بازدارنده سدیم تری فسفات (TSP[2])، به روش تبادل آنیون در صفحات LDH[3] بارگذاری شد. به طور کلی هدف از این پژوهش، ساخت سامانه مقاوم به خوردگی با خاصیت بازدارندگی و سدکنندگی به صورت همزمان است که برای رسیدن به این هدف از نانوذرات هیبریدی LDH/O-MWCNT استفاده شد.

در سال‌های اخیر، تحقیقات وسیعی در زمینه بهبود رفتار ضدخوردگی و خواص مکانیکی پوشش‌های کامپوزیتی با استفاده از LDH به عنوان نانوحامل حاوی بازدارنده، انجام شده است[۱۱-۹]. بر اساس نتایج علی بخشی و همکاران[ ۱۲] مشخص گردید که استفاده از نانوحامل هیبریدی MgAl-LDH سنتز شده به روش هم‌رسوبی، حاوی بازدارنده سدیم‌تری‌فسفات در پوشش اپوکسی اعمال شده روی سطح فولاد سبب بهبود عملکرد حفاظت خوردگی به دلیل رهایش بازدارنده در محلول NaCl و جذب یون‌های مخرب از سیستم شدند. همچنین در مطالعه دیگری عملکرد ضدخوردگی نانوحامل‌های ZnAl-LDH حاوی فسفات در پوشش سیلانی را بررسی کردند[۱۳]. در همین راستا ثنایی و همکاران[۱۱] با ساخت پوشش‌های ضدخوردگی هوشمند rGO-ZnAl-LDH حاوی نانوحامل rGL-Z67/Z8 با بازدارنده سدیم تری فسفات، خواص خودترمیم‌شوندگی پوشش اپوکسی حاوی این نانوذرات را در طولانی مدت نشان دادند، همچنین نتایج آزمون‌های چسبندگی طی پژوهش‌های آن‌ها نشان داد که نمونه حاوی نانوحامل با بازدارنده سدیم تری فسفات دارای کمترین میزان افت چسبندگی (۴۹٪) و کمترین میزان قطر جدایش کاتدی (۱۰ mm) می‌باشد که نشان دهنده بهبود چسبندگی پوشش به زیرلایه در مقایسه با نمونه اپوکسی خالص می‌باشد. به طور کلی، طبق پژوهش‌های انجام شده تا به امروز، یکی از معضلات اصلی استفاده از LDH به عنوان یک نانوحامل در پوشش آلی برای محافظت از فولاد در برابر

[1] Multi-Walled Carbon Nanotube
[2] Tri-Sodium Phosphate
[3] Layered Double Hydroxide

[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]

حملات خوردگی مخرب، ناسازگاری این نانوحامل با ماتریس اپوکسی علیرغم مزایای این نانوحامل است. در این راستا، برای اولین بار از نانوحامل هیبریدی متشکل از LDH و MWCNT برای افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی بازدارنده در بستر پوشش اپوکسی ـ پلی آمید و بهبود سازگاری نانوذرات LDH با ماتریس استفاده شد.

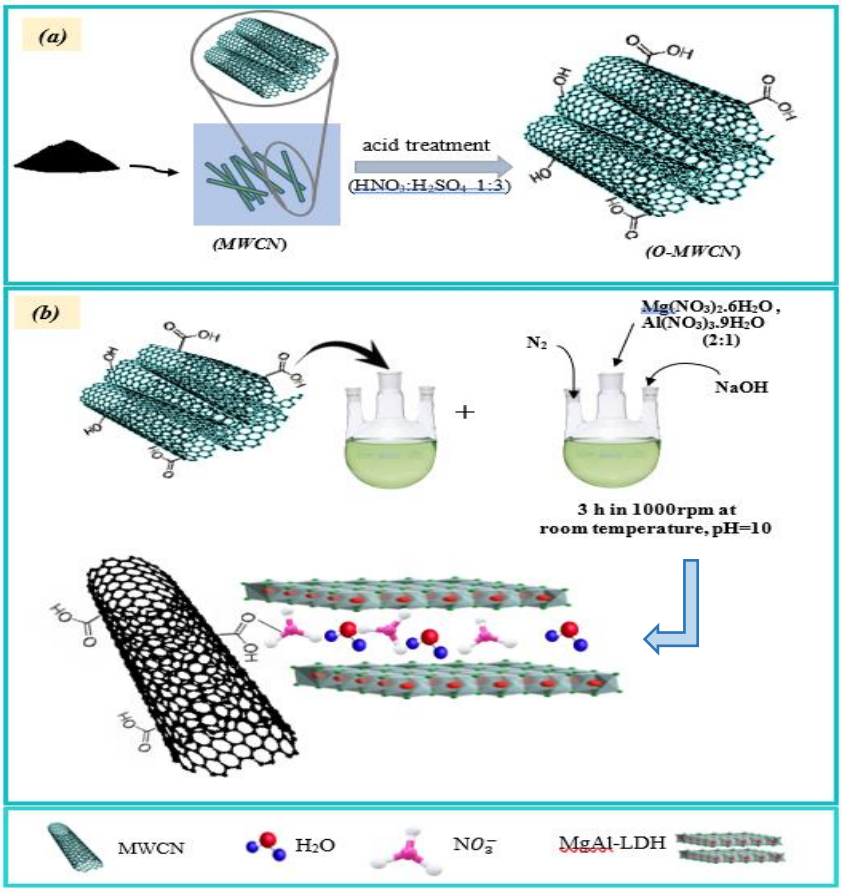
هدف از پروژه اخیر بهبود پخش‌شوندگی نانورنگدانه MWCNT در پوشش پلیمری به دلیل خاصیت هم‌افزایی در اثر استفاده از LDH و بهبود سازگاری نانوذرات LDH با زمینه اپوکسی در اثر استفاده از نانوذرات MWCNT می‌باشد، و در نهایت افزایش خاصیت سدکنندگی است که با رهایش کنترل شده‌ی بازدارنده معدنی سدیم تری فسفات، منجر به بهبود خواص ضد خوردگی پوشش اپوکسی و ایجاد خاصیت خودترمیم‌شوندگی خواهد شد.

## ۲ ـ مواد و روش تحقیق

برای انجام این پژوهش، در ابتدا نانولوله‌های کربنی چندلایه به روش شیمیایی با استفاده از مخلوط اسیدهای $HNO_3$ و $H_2SO_4$ اکسید شدند. در مرحله بعدی نانوذرات MgAl-LDH به روش هم‌رسوبی بر سطح نانولوله‌های کربنی اکسید شده O-MWCNT حاصل از مرحله قبل قرارگرفتند که برای این منظور از مخلوط نانوذرات $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ و $Al(NO_3)_3.9H_2O$ به نسبت ۲:۱ استفاده شد. جهت رسیدن به مقدار بهینه نانوذرات O-MWCNT در نانوذرات هیبریدی، ابتدا نانوذرات هیبریدی با دو مقدار ۰/۱ و ۰/۰۵ درصد وزنی O-MWCNT سنتز و سپس در مرحله بعدی بارگذاری بازدارنده سدیم تری فسفات در نانوذره هیبریدی بهینه (MgAl-LDH/O-MWCNT) با استفاده از روش تبادل یون انجام شد، به این منظور از بازدارنده $Na_3PO_4.12H_2O$ استفاده شد که شماتیک سنتز نانوذرات در شکل ۱ مشاهده می‌شود. پس از سنتز نانوذرات هیبریدی بدون بازدارنده و حاوی بازدارنده (TSP-LDH/O-MWCNT) آزمون‌های مشخصه‌یابی مختلفی نظیری XRD، FT-IR و رامان انجام شد و همچنین برای بررسی مورفولوژی نانوذرات، آزمون FE-SEM/EDS و TEM انجام شد. در مرحله بعدی برای بررسی خواص خوردگی نانوذرات در فاز محلول، نانوذرات سنتز شده در محلول NaCl .wt٪ ۳/۵، آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) انجام شد. جهت انجام آزمون EIS از یک سل سه الکترودی شامل الکترود کار (نمونه مورد بررسی)، الکترود شمارنده گرافیتی و همچنین الکترود مرجع کالومل اشباع (SCE) استفاده شد و نتایج در محدوده فرکانس mHz ۱۰ تا kHz ۱۰ و دامنه ولتاژ mV ۱۰ بدست آمد. جهت بررسی مکانیزم بازدارندگی آزمون پلاریزاسیون و همچنین به منظور بررسی فیلم تشکیل شده و بررسی سازوکار بازدارندگی ایجاد شده توسط بازدارنده‌های رهایش‌یافته بر سطح فولاد St12، آزمون FE-SEM/EDS انجام شد.

در ادامه خواص خوردگی نانوذرات در فاز پوشش بررسی شد. برای ساخت پوشش حاوی نانوذارت، در ابتدا مقدار مشخصی از نانوذرات سنتز شده حاوی O-MWCNT، LDH/O-MWCNT و TSP-LDH/O-MWCNT در رزین اپوکسی پخش شد، سپس مخلوط حاصل پس از قرارگیری در حمام یخ به مدت ۱۰ دقیقه تحت سونیکیت قرار گرفت و در نهایت مخلوط حاصل در هاردنر پلی آمید پخش شد و سپس نمونه‌ها بر سطح صفحات فولادی St12 که از قبل آماده‌سازی سطحی شدند، با ضخامت ۱۲۰μ اعمال شدند، و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط، سپس ۳ ساعت در کوره در دمای مشخصی به منظور تکمیل فرآیند پخت قرار گرفتند. پس از آماده‌سازی نمونه‌های کامپوزیتی، خواص خوردگی نانوذرات کامپوزیتی در پوشش اپوکسی اعمال شده بر ورق‌های St12 به کمک آزمون‌های EIS در دو حالت بدون خراش و خراش‌دار بررسی شد، همچنین میزان چسبندگی پوشش‌های کامپوزیتی به زیرلایه فولادی به کمک آزمون‌های چسبندگی Pull-off و CD بررسی شد. به منظور بررسی استحکام چسبندگی Pull-off نمونه‌ها در حالت تر، نمونه‌ها به مدت ۳۳۶ ساعت در محلول نمکی NaCl .wt٪ ۳/۵ در دمای اتاق قرار گرفتند. جهت آماده‌سازی نمونه‌ها، سطح نمونه‌ها به جز ناحیه‌ای به مساحت $5\times5\ cm^2$ پوشش داده شده و سپس در معرض محلول نمکی قرار گرفت و پس از ۳۳۶ ساعت غوطه‌وری نمونه‌ها، دالی‌های آلومینیومی با قطر cm ۲ بر سطح نمونه‌ها چسبانده شد. سپس نمونه‌ها جهت اطمینان از چسبندگی کامل دالی‌ها بر سطح پوشش به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق، نگه‌داری شدند و میانگین استحکام چسبندگی نقاط اندازه‌گیری شده بر حسب MPa گزارش شد. همچنین، برای انجام تست جدایش کاتدی (CD) حفره‌ای به قطر mm ۵ در سطح پوشش ایجاد شد و نمونه‌ها تحت پلاریزاسیون کاتدی V ۱/۵- مورد ارزیابی قرار گرفتند.

[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]




**شکل ۱- شماتیک سنتز نانوذرات هیبریدی؛ (a) اکسیداسیون نانولوله‌های کربنی به روش شیمیایی، (b) قرار گیری نانوذرات MgAl-LDH بر سطح نانولوله‌های کربنی به روش هم‌رسوبی.**

## ۳ ـ نتایج و بحث

### ۳ ـ ۱ ـ مشخصه‌یابی نانوذرات هیبریدی سنتز شده

با تطبیق نتایج حاصل از آزمون XRD الگوهای پراش ارائه شده در شکل۲-a با فازهای موجود مشخص شد که نمونه O/MWCNT با دارا بودن پیک پهن و شدیدی در زاویه ۲۵/۶۳ مربوط به صفحه پراش (۰۰۲) و پیکی ضعیف در ۴۳/۰۳° مربوط به صفحه پراش (۱۰۱)، تطابق مطلوبی با کد مرجع JCPDS No: ۱۴۸۷-۴۱ داشته است که مربوط به ساختار MWCN می‌باشد. همچنین در نمونه های LDH-0.05%O/MWCN و LDH-0.1%O/MWCN الگوهای پراش بیشترین انطباق را با کد مرجع JCPDS No: ۰۰۷۲-۴۳ مربوط به ساختار کریستالی هیدروکسید منیزیم آلومنیوم داشته است. در این الگوی پراش نیز، پیک‌های قرار گرفته در زوایای ۱۱/۴۱°، ۲۳/۰۵° و ۳۴/۹۳° ترتیب مربوط به پراش از صفحات کریستالی (۰۰۳)، (۰۰۶) و (۰۱۲) در این ساختار کریستالی بوده است. مطابق این الگوهای پراش در نمونه‌های هیبریدی اثری از پیک مربوط به MWCNT قابل مشاهده نیست که به دلیل مدفون شدن این نانولوله‌ها در ساختار LDH می‌باشد. با این حال مشخص است که افزایش MWCNT در نانوهیبریدهای تولیدی باعث پهن‌تر شدن

[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]

پیک‌های مربوط به LDH و بنابراین کاهش اندازه بلورک در این نمونه شده است. برای محاسبه اندازه بلورک نانوذرات از رابطه شرر (رابطه (۱)) استفاده شد[۱۴].

$$D = K\lambda/B\cos(\theta)$$ رابطه (۱)

با محاسبه اندازه کریستالیتی LDH توسط رابطه‌ی مذکور، میانگین مقدار اندازه بلورک برای این ماده در حضور ۰/۰۵ و ۰/۱ درصد وزنی O/MWCN به ترتیب برابر با ۱۲/۹۸ و ۸/۰۴ نانومتر بدست آمده است که حکایت از آن دارد که با افزایش مقدار O/MWCN، اندازه بلورک ساختار کاهش یافته است که قبلا در مقالات دیگری نیز مشاهده شده بود[۱۵]. با مقایسه الگوی پراش مربوط به نمونه حاوی بازدارنده TSP با نمونه هیبریدی بدون بازدارنده( نانوذرات هیبریدی نیتراتی) مشاهده می‌شود که شدت همه پیک‌ها پس از تبادل یونی نیترات با ملکول‌های بازدارنده کاهش یافته است که کاهش در بلورینگی را مشخص می‌نماید. قرارگیری و تبادل آنیون با آنیوت نیتراتی بین صفحات را می‌توان با استفاده از رابطه براگ و در نتیجه تغییر ارتفاع گالری‌های LDH بررسی کرد.

$$n\lambda=2d\sin\theta$$ رابطه (۲)

محاسبه فاصله بین صفحات و افزایش ارتفاع گالری‌ها می‌تواند دلیلی برای اثبات جذب آنیون و تبادل بازدارنده‌ها با آنیون نیترات بین صفحات LDH باشد. فاصله بین صفحات از صفحه (003) برای نانوذرات هیبریدی نیتراتی و فسفاتی به ترتیب ۳/۸۷ Å و ۳/۹۲ می‌باشد که این اختلاف در فاصله بین صفحات می‌تواند به حضور آنیون فسفات در بین صفحات مرتبط باشد. با توجه به ضخامت لایه‌های بروسیت که دارای مقدار ۴/۷۴ Å می‌باشد. محاسبه ارتفاع گالری از رابطه ۲ و افزایش ارتفاع گالری برای نانوذرات هیبریدی حاوی فسفات نشان دهنده حضور موفق فسفات در بین صفحات LDH و تبادل آنیونی آن با آنیون‌های نیترات است.

آزمون طیف‌سنجی FT-IR به منظور ارزیابی ساختار شیمیایی MgAl-LDH پس از اصلاح توسط OCNT انجام شد. با توجه به طیف FT-IR که در شکل ۲-b نشان داده شده است، پیک پهنی که در محدوده $cm^{-1}$ ۳۸۰۰ – ۳۰۰۰ مشاهده می‌شود مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای O-H به دلیل جذب رطوبت در ساختار نانوذره است. علاوه بر این، می‌توان آن را به گروه‌های هیدروکسیل (O-H) در ساختار O-MWCNT و هیدروکسید آلومینیوم منیزیم نسبت داد[۱۶]. علاوه بر این، پیک جذب در محدوده $cm^{-1}$ ۱۳۹۰ – ۱۳۷۰ و در محدوده $cm^{-1}$ ۲۹۰۰-۲۹۳۰ به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی و خمشی پیوندهای C-H در ساختار O/MWCNTو نانوهیبرید است[۱۷]. پیک های مشاهده شده در طیف مربوط به نانوذرات O-MWCNTو نانوساختار هیبریدی در $cm^{-1}$ ۱۶۵۰–۱۶۲۰مربوط به ارتعاش کشش پیوند C=C در ساختار آروماتیک O-MWCNT و ارتعاش خمشی پیوند O-H است[۱۹,۱۸]. همچنین وجود پیک در $cm^{-1}$۶۰۰ و $cm^{-1}$ ۸۷۰ به ترتیب به ارتعاش خمشی C-O و ارتعاش خمشی حلقه آرماتیک C-H در خارج از صفحه نسبت داده می‌شود[۱۹]. طیف MgAl-LDH پیک جذب را در $cm^{-1}$ ۴۳۰ و $cm^{-1}$ ۶۳۰ نشان دادند که مربوط به ارتعاش باندهای جذب کششی Al-O و Mg-O در ساختار LDH است[۲۰]. نتایج مشاهده شده حضور O-MWCNTو LDH/O-MWCNT را در طیف نانوذرات هیبریدی تایید کرد. علاوه بر این، با توجه به مشاهده پیک‌های پهن و تیز در محدوده $cm^{-1}$ ۱۰۰۰–۱۱۲۰، ارتعاش کششی C-O گروه‌های عاملی (C-O-C) و (C-OH) را نشان می‌دهد که عملکرد موفق MWCNT در MgAl-LDH/0.1OMWCNو MgAl-LDH/0.05OMWCN را ثابت می‌کند[۲۱]. با مقایسه پیک در طیف FTIR مربوط به نمونه‌های هیبریدی بدون بازدارنده با طیف‌های مربوط به نمونه حاوی بازدارنده مشخص است که شدت این پیک در

[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]

حضور بازدارنده معدنی سدیم تری فسفات کاهش یافته است که می‌تواند به دلیل اندرکنش این گروه‌های عاملی اکسیدی با ساختار بازدارنده و یا پوشش یافتن سطح نانولوله‌های کربنی عاملدار شده توسط این ساختار باشد. مشاهده می‌شود که در نمونه حاوی بازدارنده فسفات پیکی در عدد موج ۱۰۳۷cm$^{-1}$ پدیدار شده است که باعث پهن‌تر شدن پیک مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-O شده است. این پیک مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای P-O در ساختار فسفات بوده و جابجایی آنیونی موفقیت آمیز و حضور این بازدارنده در ساختار هیبریدی سنتز شده را نشان می‌دهد[۱۹].

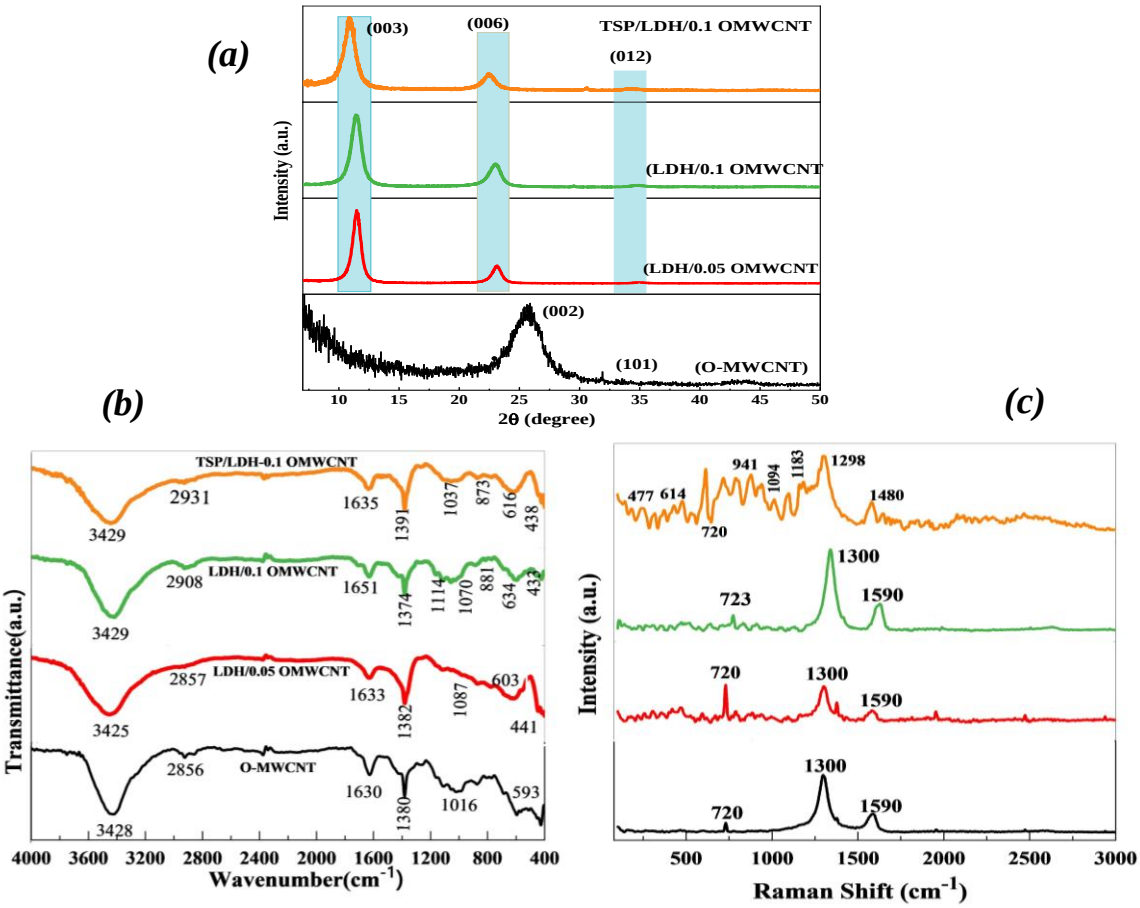
آزمون رامان به عنوان تکنیک مکمل آزمون FTIR جهت بررسی دقیق‌تر و دست‌یابی به اطلاعات تکمیلی در مورد ساختار شیمیایی نانوهیبریدهای سنتز شده بر پایه کربن انجام شد. شکل C-2 نتایج آزمون رامان نمونه‌های O/MWCN و همچنین کامپوزیت‌های LDH-0.05%O/MWCN و LDH-0.1%O/MWCN و نانوذرات هیبریدی TP-LDH/0.1%O/MWCN را نشان می‌دهد. مطابق شکل، در طیف رامان نمونه‌های مورد بررسی دو پیک قابل مشاهده است، یک پیک در رامان شیفت حدود ۱۳۰۰ cm$^{-1}$ مربوط به کربن نامنظم معروف به باند D (کربن با هیبریداسیون sp3) و دیگری در رامان شیفت حدود ۱۵۹۰ cm$^{-1}$ مربوط به کربن منظم (کربن گرافیتی با هیبریداسیون sp2) که به باند G موسوم است[۲۲]. وجود این دو پیک موید وجود ساختار O-CNT در تمامی نمونه ها می‌باشد. همچنین از طیف مربوط به نانوذرات هیبریدی بدون بازدارنده مشخص است که با افزایش درصد O/MWCN در ساختار نانوکامپوزیت، شدت این دو پیک نیز افزایش یافته است و این تایید دیگری بر ارتباط مستقیم شدت این دو پیک با افزایش غلظت این ساختار پایه گرافنی است. در واقع در طیف مربوط به نانوحامل حاوی ۰/۰۵ درصد وزنی OMWCN، عدم مشاهده پیک مربوط به ساختار O/MWCNT می‌تواند به دلیل مقدار اندک این ماده در کامپوزیت مورد بررسی باشد. از طرف دیگر در دو طیف رامان مربوط به نمونه های LDH-0.05%O/MWCN و LDH-0.1%O/MWCN پیک دیگری در رامان شیفت حدود ۵۵۰cm$^{-1}$ نیز پدیدار شده است که این پیک مطابق مطالعات پیشین[۲۴،۲۳] مربوط به ساختارهای اوکتاهدرال لایه‌های نوع بروسیت یعنی در اینجا باند Al-O-Al و ساختار هشت وجهی لایه‌های نوع بروسایت یعنی پیوندهای Al-O-Mg در ساختار Al-Mg-LDH است. بنابراین از نتایج این آزمون نیز می‌توان حضور هر دو ساختار LDH و O/MWCN را در نانوکامپوزیت‌های هیبریدی سنتز شده تایید نمود. در نمونه حاوی بازدارنده فسفات پیک مربوط به ساختار LDH به رامان شیفت‌های ۶۱۴ cm$^{-1}$ و ۷۲۰ cm$^{-1}$ جابجا شده‌اند که این جابجایی می‌تواند به دلیل تغییر طول پیوندهای Al-O-Al و Al-O-Mg به دلیل قرارگیری ترکیبات فسفات در ساختار این نانوحامل باشد. همچنین در این طیف، پیک مربوط به ساختار O/MWCN موسوم به باند D (مربوط به حالت ارتعاشی E1g حاصل از کربن نامنظم sp3) در ساختار گرافنی نانولوله‌های کربنی قابل مشاهده می‌باشد[۲۵].

آزمون رامان به عنوان تکنیک مکمل ازمون FTIR جهت بررسی دقیق‌تر و دست‌یابی به اطلاعات تکمیلی در مورد ساختار شیمیایی نانوهیبریدهای سنتز شده بر پایه کربن انجام شد. شکل C-2 نتایج آزمون رامان نمونه‌های O/MWCN و همچنین کامپوزیت‌های LDH-0.05%O/MWCN و LDH-0.1%O/MWCN و نانوذرات هیبریدی TP-LDH/0.1%O/MWCN را نشان می‌دهد. مطابق شکل، در طیف رامان نمونه‌های مورد بررسی دو پیک قابل مشاهده است، یک پیک در رامان شیفت حدود ۱۳۰۰ cm$^{-1}$ مربوط به کربن نامنظم معروف به باند D (کربن با هیبریداسیون sp3) و دیگری در رامان شیفت حدود ۱۵۹۰ cm$^{-1}$ مربوط به کربن منظم (کربن گرافیتی با هیبریداسیون sp2) که به باند G موسوم است[۲۲]. وجود این دو پیک موید وجود ساختار O-CNT در تمامی نمونه ها می‌باشد. همچنین از طیف مربوط به نانوذرات هیبریدی بدون بازدارنده مشخص است که با افزایش درصد O/MWCN در ساختار نانوکامپوزیت، شدت این دو پیک نیز افزایش یافته است و این تایید دیگری

[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]

بر ارتباط مستقیم شدت این دو پیک با افزایش غلظت این ساختار پایه گرافنی است. در واقع در طیف مربوط به نانوحامل حاوی ۰/۰۵ درصد وزنی OMWCN، عدم مشاهده پیک مربوط به ساختار O/MWCNT می‌تواند به دلیل مقدار اندک این ماده در کامپوزیت مورد بررسی باشد. از طرف دیگر در دو طیف رامان مربوط به نمونه های LDH-0.05%O/MWCN و LDH-0.1%O/MWCN پیک دیگری در رامان شیفت حدود ۵۵۰ $cm^{-1}$ نیز پدیدار شده است که این پیک مطابق مطالعات پیشین[۲۴،۲۳] مربوط به ساختارهای اوکتاهدرال لایه‌های نوع بروسیت یعنی در اینجا باند Al-O-Al و ساختار هشت وجهی لایه‌های نوع بروسایت یعنی پیوندهای Al-O-Mg در ساختار Al-Mg-LDH است. بنابراین از نتایج این آزمون نیز می‌توان حضور هر دو ساختار LDH و O/MWCN را در نانوکامپوزیت‌های هیبریدی سنتز شده تایید نمود. در نمونه حاوی بازدارنده فسفات پیک مربوط به ساختار LDH به رامان شیفت‌های ۶۱۴ $cm^{-1}$ و ۷۲۰ $cm^{-1}$ جابجا شده‌اند که این جابجایی می‌تواند به دلیل تغییر طول پیوندهای Al-O-Al و Al-O-Mg به دلیل قرارگیری ترکیبات فسفات در ساختار این نانوحامل باشد. همچنین در این طیف، پیک مربوط به ساختار O/MWCN موسوم به باند D (مربوط به حالت ارتعاشی E1g حاصل از کربن نامنظم sp3) در ساختار گرافنی نانولوله‌های کربنی قابل مشاهده می‌باشد[۲۵]. پدیدارشدن این پیک با توجه به کاهش شدید شدت پیک‌های مربوط به ساختار LDH نسبت به نمونه بدون بازدارنده قابل توجیه است. این کاهش شدید شدت پیک می‌تواند بیانگر تغییر اساسی در ساختار LDH در حضور آنیون فسفاتی باشد. به علاوه در این طیف پیک‌های واقع شده در رامان شیفت‌های ۴۷۷ $cm^{-1}$ و ۱۱۸۳ $cm^{-1}$ به ترتیب مربوط به ارتعاشات υ(P-O) و υ(P=O) در ساختار بازدارنده فسفاتی می‌باشد[۲۶]. به علاوه ارتعاشات چهار وجهی متقارن (υ1) و نامتقارن (υ3) پیوندهای فسفر-اکسیژن در ساختار $PO_4^{3-}$ نیز به ترتیب در رامان شیفت‌های ۹۴۱ $cm^{-1}$ و ۱۰۹۴ $cm^{-1}$ پیک نشان داده است[۲۷]. بنابراین از مجموع نتایج مربوط به این نمونه وجود آنیون‌های فسفاتی اثبات شده که نتایج حاصل از این آزمون، تاییدی بر نتایج آزمون FTIR می‌باشد.

[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]



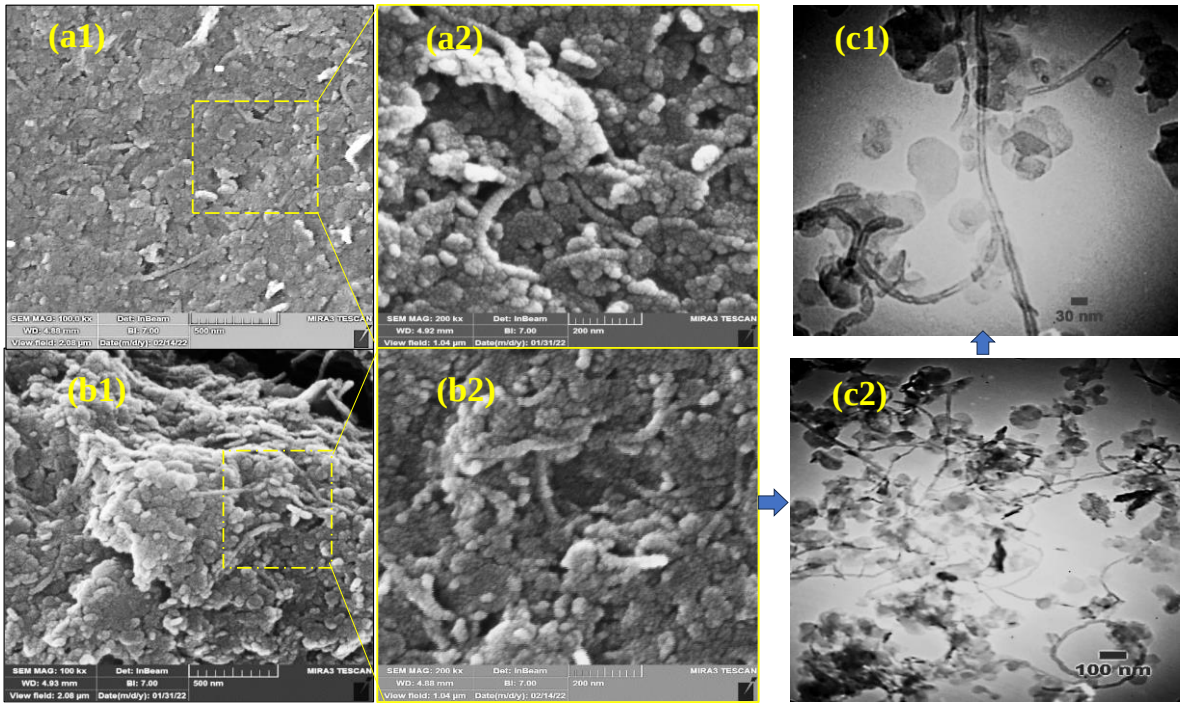

**شکل ۲ ـ مشخصه‌یابی نانوذرات سنتز شده با آزمون‌های XRD (a)، FT-IR (b)، رامان (c).**

## ۳ ـ ۲ ـ بررسی مورفولوژی نانوذرات هیبریدی

مطابق شکل۳ (a و b)، توزیع همگنی از نانولوله‌های کربنی در نمونه‌های هیبریدی قابل مشاهده است که به دلیل رشد نانوصفحات LDH بر O-MWCNT از یکدیگر فاصله گرفته و به صورت یکنواخت در بستر کامپوزیت توزیع شده اند. مشخص است که در میکروگراف نشان داده شده در شکل ۳ (b1) تعداد نانولوله های کربنی اکسید شده به صورت قابل توجهی افزایش یافته است که این به دلیل افزایش غلظت این نانولوله‌ها از ۰/۰۵ به ۰/۱ درصد وزنی می‌باشد. این ریزساختار بسیار شبیه به ریزساختاری است که ملکپور و همکاران [۲۸] و همچنین پرادهان و همکاران[۲۹] طی پژوهش‌های خود در این زمینه مشاهده نمودند. به علاوه، مشخص است که با وجود افزایش غلظت نانولوله‌های کربنی اکسید شده در شکل۳ (b1 و b2)، اثری از آگلومراسیون این نانولوله‌ها مشاهده نمی‌شود و توزیع آن‌ها در بستر کامپوزیت کاملا همگن است. همچنین از تصاویر با بزرگنمایی کمتر (شکل ۳ (a1 و b1)) مشخص است که در نمونه حاوی ۰/۱ درصد وزنی MWCNT اکسید شده، میکروساختار کامپوزیت متراکم‌تر و همگن‌تر بوده است و این می تواند بر خواص نهایی کامپوزیت اثر مثبتی داشته باشد که به منظور بررسی دقیق مورفولوژی نانوذرات پودری هیبریدی سنتز شده (MgAl-LDH/0.1%MWCNT) آزمون TEM انجام شد که نتایج آن در شکل ۳ (c1-c3) مشاهده می‌شود. به طور کلی TEM می‌تواند شواهد مستقیمی در مورد وضعیت پراکندگی نانو پرکننده‌ها در

[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]

کامپوزیت ارائه دهد. همان‌طور که در تصاویر مشاهده می‌شود، نانوذرات MgAl-LDH به شدت بر سطح MWCNTها پراکنده شده‌اند؛ به طوری که محور نانوصفحات LDH در شکل رشته‌های MWCNT می‌باشد. به عبارتی افزودن LDH به MWCNT مانع تجمع و آگلومره شدن ذرات MWCNT شده است که این پراکندگی در تعداد زیادی از نانو بلورهای پلاکت مانند LDH به صورت نامنظم بر سطح CNTها در بزرگنمایی‌های متفاوت در شکل ۳ (c1-c3)، ملاحظه می‌شود که نشان‌دهنده برهمکنش و میل ترکیبی قوی بین رشته‌های CNT و LDH می‌باشد. با این حال در تصاویر مشخص است که تعداد کمی از نانوذرات از سطح MWCNT جدا شده‌اند. همین طور ملاحظه می‌شود که نانو صفحات LDH ساختار لایه‌ای خود را از دست می‌دهند و به صورت تصادفی در زمینه پخش می‌شوند. طی پژوهش‌های ارائه شده توسط پرادهان و همکاران [۲۹] مساحت سطح ویژه برای MgAl-LDH ۹۷ $m^2/gr$ می‌باشد که این مقدار برای سنتز MWCNT-MgAl-LDH به مقدار ۱۸۸ $m^2/gr$ می‌رسد که به دلیل این افزایش مساحت سطح ویژه، پیش بینی می‌شود که MgAl-LDH/MWCNT یکی از بهترین مواد پرکننده برای پوشش‌های پلیمری می‌باشد.




**شکل ۳ ـ تصاویر FE-SEM از نانوذرات هیبریدی سنتز شده MgAl-LDH/0.05 O-MWCNT (a1,a2) ، و نانوذرات هیبریدی MgAl-LDH/0.1 O-MWCNT (b1,b2)؛ تصاویر TEM مربوط به نانوذرات هیبریدی MgAl-LDH/0.1 O-MWCNT (c1,c2).**

[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]

## ۳ ـ ۳ ـ بررسی خواص خوردگی نانوذرات سنتز شده در فاز محلول

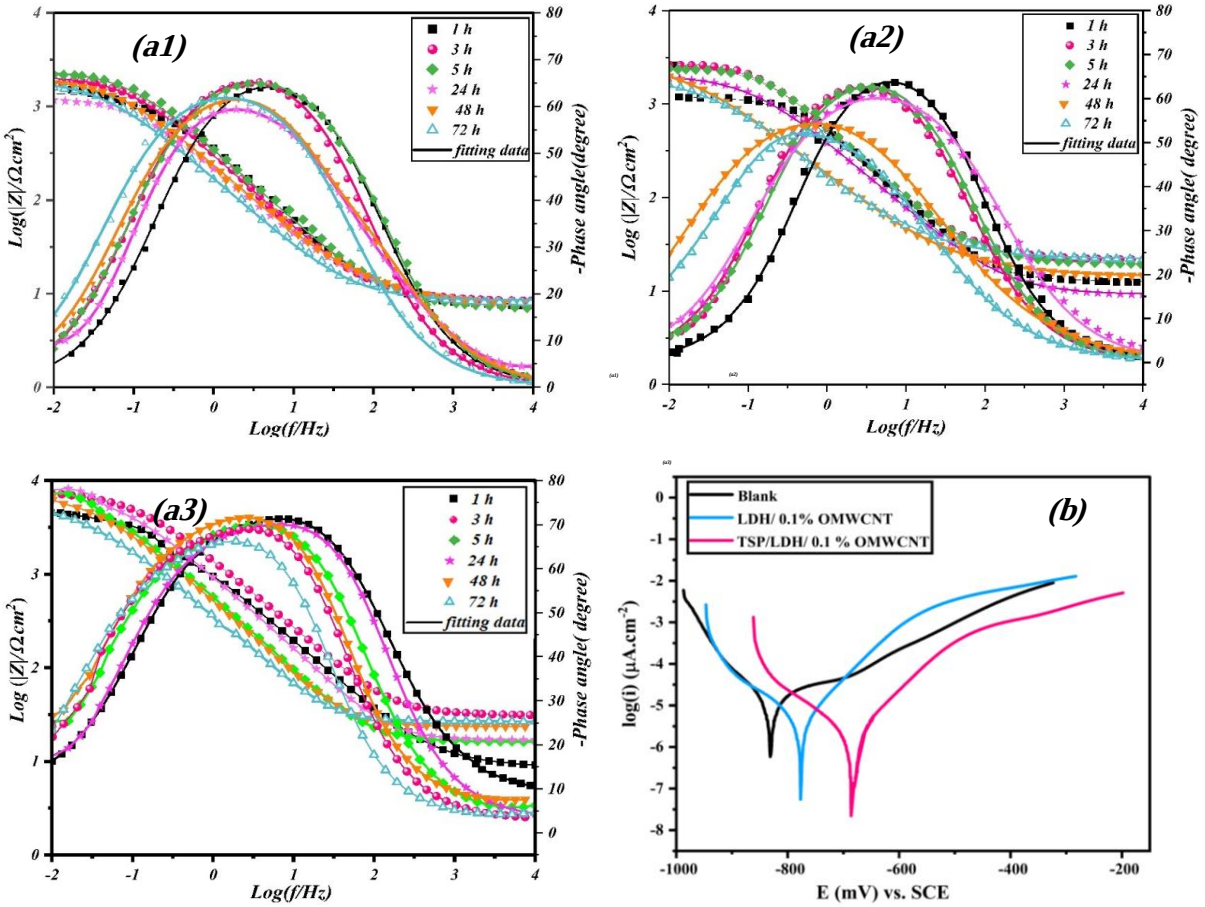
### ۳ ـ ۳ ـ ۱ ـ آزمون های EIS و پلاریزاسیون

تأثیر نانوذرات LDH/O-MWCN و TSP-LDH/O-MWCNT بر رفتار خوردگی فلز در زمان‌های مختلف غوطه‌وری با آزمون EIS بررسی شد. منحنی نایکوئیست نمونه‌ها در شکل۴ مشاهده می‌شود که با پارامترهای مهم $R_{ct}$، $R_s$، $R_f$، $CPE_{dl}$، $n_{dl}$، $n_f$ و $CPE_{dl}$ پس از برازش با مدار معادل ( شکل ۵) در جدول ۱ کمی‌سازی شدند. با مشاهده نتایج، مشخص شد که مقادیر $R_{ct}$ برای نمونه Blank با گذشت زمان روندی کاهشی دارد که بیانگر افزایش سرعت خوردگی است. همچنین بر طبق منحنی های باد ارائه شده در شکل ۴، وجود دو ثابت زمانی برای نمونه Blank نشان دهنده وجود محصولات خوردگی است در حالی که برای نمونه حاوی بازدارنده نشان می‌دهد یون‌های بازدارنده موجود در محلول استخراج شده پوششی محافظ بر سطح فلز غوطه‌ور در محلول تشکیل دادند که نشان دهنده رفتار خازنی نمونه می‌باشد. غیبت ثابت زمانی دوم برای نمونه‌های حاوی فسفات و نیترات در زمان‌های کم غوطه وری می‌تواند به ساختار متخلخل و ضخامت کم پوشش رسوب یافته بر سطح مرتبط باشد[۳۰]. همچنین بر اساس داده های گزارش شده در جدول ۱، مقادیر $R_{ct}$ برای نمونه‌های LDH حاوی فسفات با گذشت ۳ ساعت از زمان غوطه وری تا ۲۴ ساعت روندی افزایشی دارد که این پدیده ممکن است به تشکیل پوششی محافظ بر سطح ناشی از رهایش گونه بازدارنده از LDH یعنی فسفات مرتبط می‌باشد[۳۰] که نشان دهنده رشد پوششی اکسیدی بر سطح فلز است که سبب کاهش چشمگیر سرعت خوردگی شده است و کاهش مقدار $R_{ct}$ با گذشت ۴۸ ساعت از زمان غوطه‌وری نشان دهنده مصرف گونه‌های بازدارنده بر سطح فلز می‌باشد. در مورد LDH نیتراتی، مقادیر $R_{ct}$ در مقایسه با نمونه فسفاتی کمتر است که نشان می‌دهد نیترات رها شده از بین صفحات بازدارندگی بسیار کمتری نسبت به فسفات از خود نشان می دهد. همچنین، نتایج EIS نشان می‌دهد که مقادیر ادمیتانس برای نمونه‌های غوطه‌ور شده در محلول‌های حاوی نانوذرات LDH نیتراتی به طور مشهود پایین‌تر از نمونه Blank است. این نتیجه می تواند به کاهش ثابت دی الکتریک یا افزایش ضخامت پوشش بازدارنده با توجه به جذب یا تشکیل ترکیبات کمپلکس بر سطح مرتبط باشد[۳۱]. لازم به ذکر است که مقادیر ادمیتانس برای LDH فسفاتی از LDH نیتراتی کمتر است و این بدان معناست که نانوذرات حاوی فسفات عملکرد بازدارندگی بسیار بهتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارند.

نتایج ارائه شده در شکل ۴-b سازوکار بازدارندگی خوردگی نانوذرات هیبریدی حاوی بازدارنده و بدون بازدارنده را پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول wt. ٪۳/۵ NaCl با آزمون پلاریزاسیون نشان می‌دهد. پارامترهای خوردگی الکتروشیمیایی استخراج شده شامل پتانسیل خوردگی ($E_{Corr}$)، چگالی جریان خوردگی ($i_{Corr}$)، شیب-های تافل کاتدی ($\beta c$) پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری به روش برون یابی تافل در جدول ۲ نیز ارائه شده است. مشاهده می-شود که حضور LDH درون نانوذرات هیبریدی منجر به جابه‌جایی پتانسیل به سمت مقادیر مثبت‌تر شده و چگالی جریان شاخه کاتدی کاهش یافته است. همچنین در حضور نانوذرات هیبریدی حاوی بازدارند سدیم تری فسفات جریان شاخه آندی و کاتدی به سمت مقادیر کمتر شیفت پیدا کرده که نشان دهنده بهبود عملکرد خوردگی و همچنین نشان دهنده مکانیزم بازدارندگی مختلط با غالب بودن سازوکار بازدارندگی آندی برای نمونه حاوی بازدارنده فسفاتی می-باشد و این بدان معناست که این ترکیبات سرعت واکنش های آندی را از طریق تشکیل پوششی محافظ بر سطح فلز کاهش می‌دهند. در نتایج جدول ۲ مشاهده می‌شود، چگالی جریان خوردگی برای LDH فسفاتی به طور چشمگیری در مقایسه با نمونه Blank و نانوذرات هیبریدی نیتراتی کاهش یافته است، که این کاهش ناشی از تشکیل پوشش محافظ بر سطح است[۳۲].

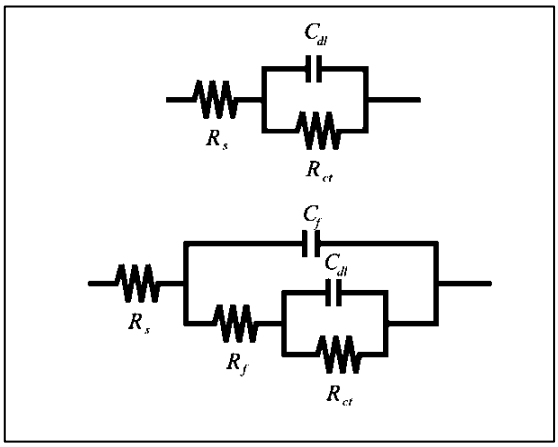
[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]

در حالت کلی واکنش‌های خوردگی رخ داده در محلول شامل واکنش آندی اکسایش سطح فلز و واکنش کاتدی احیای اکسیژن می‌باشد. عملکرد بازدارندگی خوردگی برای LDH فسفاتی ناشی از رهایش گونه‌های بازدارنده و تشکیل آن به شکل فسفات آهن بر سطح فلزی در مناطق کاتدی باشد. فسفات به دلیل خاصیت اکسیدکنندگی قوی و همچنین پایداری اکسیدهای تشکیل شده باعث تشکیل یک لایه فلزی در سطح زیرلایه می‌شوند. همچنین فسفات با سطح فلز و یا ترکیبات خوردگی ایجادشده در سطح فلز واکنش می‌دهند و ترکیبات غیرقابل انحلالی در سطح زیرلایه تشکیل می‌دهد. یون‌های فسفات آزاد شده از نانوهیبریدهای حاوی فسفات و جذب در سطح فلز از طریق واکنش با کاتیون‌های آهن باعث ایجاد فیلم بازدارنده آهن فسفات ($Fe_3(PO_4)_2$) شد. نقش ساختار LDH در جذب یون‌های کلر و دفع یون‌های $PO_4^{3-}$ بر سطح آهن به دلیل کاهش قابل توجه جریان شاخه آندی است که منجر به تغییر مکانیسم واکنش انحلال آهن می‌شود. از سوی دیگر، تخریب ساختار از طریق تغییر pH محیط در حضور یون‌های مخرب منجر به آزادشدن یون‌های فسفات و جذب آن‌ها بر مکان‌های کاتدی از طریق واکنش با $OH^-$ شد که این عوامل سبب کاهش $i_{corr}$ می‌شود.




**شکل ۴ ـ نمودارهای باد حاصل از نمونه‌های blank (a1)، LDH/0.1% O-MWCNT (a2)، و TSP- LDH/0.1% O-MWCNT (a3) در زمان‌های مختلف غوطه‌وری، (b) منحنی‌های پلاریزاسیون پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری.**

[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]




**شکل ۵ ـ مدار معادل حاصل از برازش منحنی‌های EIS.**

### ۳ ـ ۳ ـ ۲ ـ آزمون FE-SEM/EDS

ماهیت فیلم بازدارنده بر سطح نمونه‌های فولادی پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول‌های استخراج شده از نانوذرات هیبریدی در بزرگنمایی kx ۳۰ (محلول حاوی نانوذرات بازدارنده رهـــایش یافته) تـــوسط FE-SEM/EDS بررسی شد که این نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. در شکل۶ (a و b) انباشت محصولات خوردگی بر سطح فلز غوطه‌ور شده در محلول بدون بازدارنده (محلول استخراج شده از LDH/O-MWCNT نیتراتی) مشاهده می‌شود و فیلم متخلخلی در تمامی سطح مشاهده می‌شود. برای نمونه-های غوطه‌ور شده در محلول استخراج‌شده از TSP-LDH/OMWCNT پوششی نسبتاً یکنواخت بر سطح دیده می‌شود و محصولات خوردگی به سختی مشاهده می‌گردد. ایجاد پوشش یکنواخت برای نمونه‌های غوطه‌ور در نانوذرات حاوی فسفات می‌تواند به رسوب گونه‌های بازدارنده رهایش یافته از LDH مرتبط باشد. در حالی که در نمونه غوطه‌ور شده در محلول استخراج شده از LDH نیتراتی محصولات خوردگی کمتری را بر سطح نشان داده و پوششی متخلخل در تمامی سطح مشاهده می‌شود. همچنین ترکیب شیمیایی لایه بازدارنده تشکیل شده بر سطح توسط آزمون EDS در این شکل ارائه شده است، طبق نتایج فلز آهن به عنوان عنصر اصلی سطح فلز شناسایی شد و برای نمونه غوطه‌ور شده در محلول استخراج شده از نانوذرات هیبریدی حاوی نیترات و فسفات، وجود نیتروژن و فسفر نشان دهنده تشکیل لایه محافظ حاصل از این ترکیبات بر سطح می‌باشد.

[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]

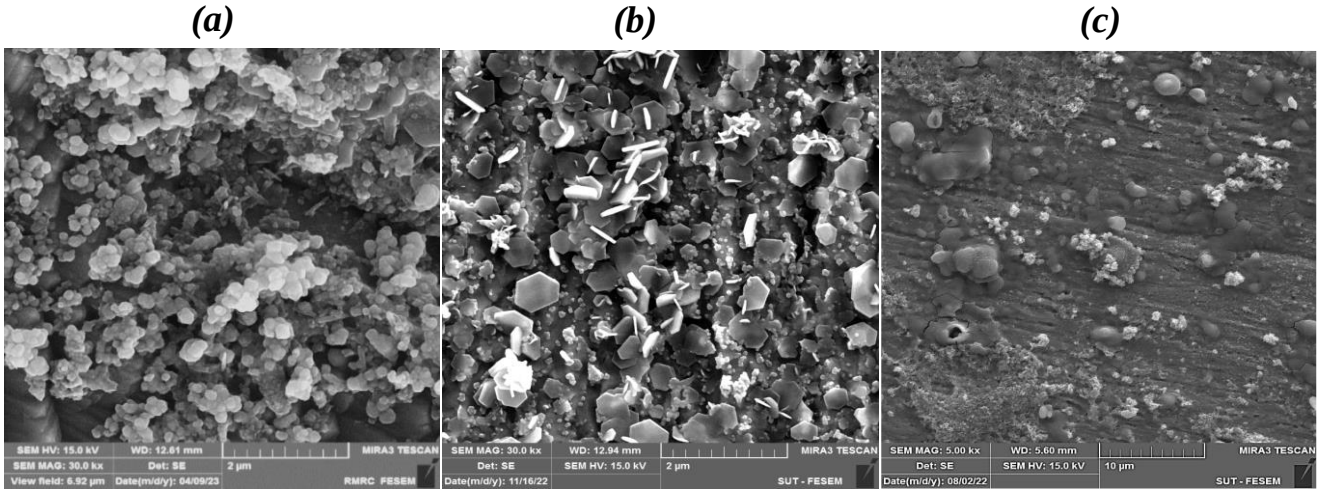
**جدول ۱ ـ پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از شبیه‌سازی داده‌های EIS با استفاده از مدار معادل برای نانوذرات هیبریدی در زمان‌های غوطه‌وری مختلف در محلول wt. NaCl ٪ ۳/۵.**

| Sample | Time (h) | $R_s$ ($\Omega.cm^2$) | $R_{ct}$ ($k\Omega.cm^2$) | $CPE_{dl}$ n | $CPE_{dl}$ $Y_0$ ($\mu\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^n$) | $R_f$ ($\Omega.cm^2$) | $CPE_f$ n | $CPE_f$ $Y_0$ ($\mu\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^n$) | $R_t$ ($k\Omega.cm^2$) | IE (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Blank | 1 | 10.44 | 2.406 | 0.77 | 206.3 | - | - | - | - | - |
| | 3 | 8.58 | 2.125 | 0.81 | 732 | - | - | - | - | - |
| | 5 | 7.74 | 2.552 | 0.78 | 644 | - | - | - | - | - |
| | 24 | 8.37 | 1.356 | 0.73 | 1144 | - | - | - | - | - |
| | 48 | 7.93 | 1.925 | 0.85 | 197.5 | 510.94 | 0.74 | 819 | 2.43 | - |
| | 72 | 8.24 | 1.786 | 0.77 | 100.23 | 190.8 | 0.87 | 374 | 1.97 | - |
| LDH/ 0.1% O-MWCN | 1 | 12.73 | 1.207 | 0.83 | 37.77 | - | - | - | - | - |
| | 3 | 21.96 | 2.856 | 0.79 | 38.43 | - | - | - | - | - |
| | 5 | 19.83 | 2.592 | 0.80 | 371. 9 | - | - | - | - | - |
| | 24 | 9.21 | 2.057 | 0.74 | 612 | - | - | - | - | - |
| | 48 | 14.32 | 1.728 | 0.35 | 626 | 278.3 | 0.54 | 337 | 1.59 | - |
| | 72 | 22.38 | 2.269 | 0.54 | 387 | 216.9 | 0.64 | 189 | 2.5 | - |
| TP-LDH/ 0.1% O-MWCN | 1 | 8.75 | 2.460 | 0.76 | 209 | - | - | - | - | 2.19 |
| | 3 | 19.02 | 4.693 | 0.77 | 254 | - | - | - | - | 54.7 |
| | 5 | 21.47 | 4.862 | 0.79 | 235 | - | - | - | - | 47.5 |
| | 24 | 10.21 | 4.844 | 0.86 | 640 | - | - | | - | 75.0 |
| | 48 | 14.76 | 4.081 | 0.65 | 389 | 650.7 | 0.88 | 495 | 4.71 | 52.8 |
| | 72 | 18.39 | 2.669 | 0.75 | 851 | 569.7 | 0.90 | 671 | 3.34 | 33.1 |

**جدول۲ ـ پارامترهای پلاریزاسیون برای صفحات فولادی غوطه‌ور در محلول wt. NaCl ٪ ۳/۵ با و بدون نانوحامل پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری.**

| Sample | $E_{corr}$ (V vs. SCE) | $i_{corr}$ (μA/cm2) | -βc(V/dec) |
|---|---|---|---|
| **Blank** | -0.78 | 4.76 | 0.11 |
| **LDH/OMWCNT** | -0.81 | 4.13 | 0.11 |
| **TSP-LDH/OMWCNT** | -0.79 | 3.85 | 0.12 |

[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]




| Element | Fe | C | O |
|---|---|---|---|
| %wt. | 81.3 | 7.6 | 11.1 |

| Element | Fe | C | O | N | Al | Mg | P |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| %wt. | 80.8 | 6.6 | 11.1 | 0.1 | 1 | 0.4 | - |

| Element | Fe | C | O | N | Al | Mg | P |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| %wt. | 75.8 | 9.4 | 12.1 | 0.5 | 1.1 | 0.6 | 0.5 |

**شکل ۶ ـ تصاویر FE-SEM و جداول درصد وزنی آنالیز عنصری EDS نمونه‌های Blank(a)، LDH/OMWCNT (b) و TSP-LDH/OMWCNT (c) غوطه‌ور شده در محلول wt. NaCl ٪ ۳/۵ پس از ۲۴ ساعت غوطه وری.**

## ۳ ـ ۴ ـ بررسی خواص خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی

### ۳ ـ ۴ ـ ۱ ـ پوشش بدون خراش

شکل ۷ نتایج آزمون EIS نمونه‌های پوشش بدون خراش حاوی نانوذرات O-MWCN، LDH/O-MWCN و TP-LDH/OMWCN را پس از ۲، ۷، ۲۱ و ۴۲ روز غوطه‌وری در محلول wt. NaCl ٪۳/۵ نشان می‌دهد که نتایج حاصل از برازش منحنی‌ها در جدول ۳ گزارش شده است. در این جدول مقادیر $C_{dl}$ و $C_c$ به ترتیب از رابطه‌های ۳ و ۴، بدست آمد[۳۳].

$$C_{dl} = Y_{0.dl}^{1/n} \times \left(\frac{R_s R_{ct}}{R_s + R_{ct}}\right)^{(1-n)/n}$$ رابطه (۳)

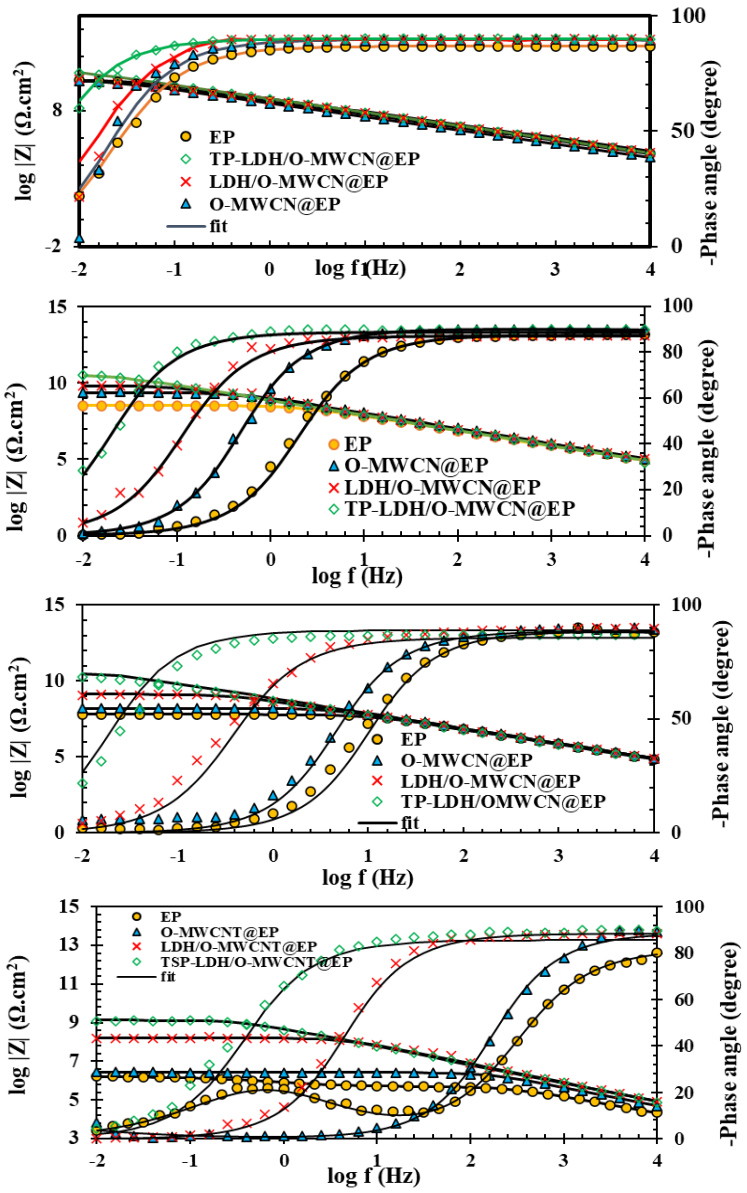
$$C_c = (Y_{0\,.C}\ R_C)^{\left(\frac{(1-n)}{n}\right)}$$ رابطه (۴)

نتایج نشان می‌دهد که پس از ۲ روز غوطه‌وری نمونه‌ها برای همه نانوکامپوزیت‌ها رفتار خازنی در طیف وسیعی از فرکانس‌ها ایجاد می‌شود، که اشاره به این موضوع دارد که محلول خورنده به سطح الکترود زیرلایه نفوذ نداشته و در نتیجه پوشش مقاومت بالایی از خود نشان می‌دهد. برای نمونه حاوی نانوذرات هیبریدی TSP-LDH/O-MWCNT به دلیل پراکندگی بهتر عامل تقویت کننده در پوشش اپوکسی، بالاترین مقدار مقاومت پوشش و کمترین مقدار خازن ایجاد شد. با این حال، در زمان غوطه‌وری طولانی‌تر، عملکرد ممانعت کنندگی پوشش‌ها تحت تأثیر نفوذ الکترولیت از طریق منافذ/عیوب پوشش قرار گرفت. اگرچه وجود O-MWCNT در ساختار پوشش منجر به عملکرد ممانعت کنندگی بالاتری نسبت به اپوکسی خالص شد، اما درجه پراکندگی پایین آن منجر به ایجاد مقادیر مقاومت کمتری در مقایسه با سایر نمونه‌های حاوی نانوذرات در تمام زمان‌های غوطه‌وری شد. همچنین افزایش میزان پراکندگی نانوذرات و ممانعت کنندگی بالاتر نمونه‌ها باعث کاهش نفوذ الکترولیت به پوشش می‌شود، که منجر به کاهش مقادیر خازن پوشش در مقایسه با نمونه‌های EP و O-MWCNT@EP در تقریباً تمام زمان‌های غوطه‌وری می‌شود. پس از ۲۱ و ۴۲ روز، نمودار Bode نمونه EP رفتار دو ثابت زمانه را نشان داد، که نشان دهنده کاهش عملکرد ممانعت کنندگی در برابر الکترولیت خورنده است، با این حال، نمونه‌های دیگر همچنان رفتار تک ثابت زمانه را نشان می‌دهند که نشان می‌دهد که محلول خورنده به فصل مشترک زیرلایه و پوشش نرسیده است. مقاومت بالاتر پوشش برای نمونه‌های حاوی نانوذرات TSP-LDH/O-MWCNT و LDH/O-

[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]

MWCNT می‌تواند با آزادسازی نانوذرات نیتراتی و فسفاتی مرتبط باشد. بازدارنده‌های فسفات و نیترات با تشکیل یک کمپلکس بر پایه فسفات آهن و نیترات آهن در زیر پوشش منجر به بهبود چسبندگی پوشش به زیرلایه می‌شوند. در واقع، وجود یون کلرید در زیر پوشش می‌تواند مقادیر pH را کاهش داده و واکنش‌های خوردگی را تسریع کند[۳۴]. امپدانس در کمترین فرکانس ($|Z|_{0.01}$) و مقادیر فرکانس نقطه شکست (fb) می‌توانند به عنوان شاخص‌های مهم برای تعیین عملکرد ضدخوردگی سیستم‌ها استفاده شوند[۳۵]. شکل ۸ تغییرات دو پارامتر($f_b$, $|Z|_{0.01}$) را برای نمونه‌های مورد مطالعه در مقایسه با زمان غوطه وری نشان می‌دهد. بر اساس تغییرات مقدار fb در طی زمان غوطه‌وری در شکل ۸-الف، مشخص است که مقدار این پارامتر با افزایش زمان غوطه‌وری افزایش یافته است، که نشان می‌دهد نفوذ الکترولیت در زمان‌های غوطه‌وری طولانی‌تر منجر به لایه لایه شدن بیشتر در همه نمونه‌ها می‌شود. با این حال، قابل مشاهده است که لایه لایه شدن پوشش اپوکسی خالص و نمونه‌هایO-MWCNT@EP از نمونه‌های حاوی LDH به دلیل عدم وجود مکانیزم بازدارندگی فعال بیشتر است. به عبارت دیگر، عملکرد سدی بالاتر نانوکامپوزیت‌های حاوی LDH در هفته های اول و دوم و تشکیل ترکیبات $FePO_4$ و $Fe(NO_3)_3$ در فصل مشترک پوشش/ زیرلایه پس از انتشار الکترولیت از طریق پوشش به زیرلایه در هفته‌های سوم و چهارم منجر به دستیابی به مقادیر پایین‌تر fb برای نمونه‌های حاوی LDH شده است. همچنین برای نانوکامپوزیت EP مطابق شکل۸-ب مقدار $|Z|_{0.01\ Hz}$ در تمام زمان‌های غوطه‌وری با وارد کردن عوامل تقویت‌کننده به زمینه اپوکسی افزایش می‌یابد. علاوه بر این، نمونه‌های دارای نانوحامل‌های LDH/O-MWCNT حاوی نانوذرات نیترات و فسفات به ترتیب دارای بالاترین مقادیر $|Z|_{0.01\ Hz}$ بودند. همانطور که در بالا ذکر شد، مقادیر بیشتر $|Z|_{0.01\ Hz}$ برای نانوکامپوزیت‌ها در زمان‌های طولانی‌تر پس از ۴۲ روز غوطه‌وری می‌تواند به دلیل پراکندگی خوب عوامل تقویت کننده در ماتریس در کوتاه مدت و تشکیل کمپلکس‌های فسفات و نیترات در زیر پوشش در شرایط طولانی مدت باشد.

[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]




**شکل۷ ـ نمودارهای باد برای پوشش‌های اپوکسی بدون خراش بر سطح نمونه‌های اصلاح سطحی نشده و اصلاح سطحی شده با نانوذرات O-MWCNT، LDH-OMWCNT و TSP- LDH/OMWCNT پس از زمان‌های غوطه‌وری (الف) ۲ روز، (ب) ۷ روز، (ج) ۲۱ روز و (د) ۴۲ روز، در محلول wt NaCl٪ ۳/۵.**

[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]

**جدول ۳ ـ پارامترهای الکتروشیمیایی استخراج شده از آزمون EIS برای نمونه‌های فولادی اصلاح نشده و اصلاح شده توسط پوشش اپوکسی و پوشش‌های اپوکسی اصلاح سطحی شده حاوی نانو ذرات پس از زمان‌های غوطه‌وری مختلف در محلول wt. NaCl ٪ ۳/۵.**

| Sample | Immersion time (day) | Appropriate equivalent circuit | $CPE_c$ | | $C_c$ ($nF.cm^{-2}$) | $R_c$ ($M\Omega.cm^2$) | $CPE_{dl}$ | | $C_{dl}$ ($nF.cm^{-2}$) | $R_{ct}$ ($M\Omega.cm^2$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $Y_0$ ($n\Omega^{-1}.cm^{-2}s^n$) | n | | | $Y_0$ ($\mu\Omega^{-1}.cm^{-2}s^n$) | n | | |
| EP | 2 | $R_s(R_{ct}Q_{dl})$ | 0.43 | 0.90 | 2.58 | 11897.8 | - | - | - | - |
| | 7 | | 0.63 | 0.91 | 1.72 | 377.9 | - | - | - | - |
| | 21 | $R_s(Q_c(R_c(R_{ct}Q_{dl})))$ | 0.79 | 0.92 | 1.40 | 58.5 | 0.90 | 0.79 | 0.87 | 1.77 |
| | 42 | | 0.92 | 0.95 | 0.99 | 0.9 | 0.87 | 0.80 | 0.70 | 0.21 |
| O-MWCNT@EP | 2 | $R_s(R_{ct}Q_{dl})$ | 0.31 | 0.91 | 2.28 | 13332.8 | - | - | - | - |
| | 7 | | 0.49 | 0.95 | 1.28 | 228.9 | - | - | - | - |
| | 21 | | 0.66 | 0.92 | 1.50 | 163.8 | - | - | - | - |
| | 42 | $R_s(Q_c(R_c(R_{ct}Q_{dl})))$ | 0.80 | 0.93 | 1.03 | 1.8 | 0.81 | 0.89 | 0.75 | 0.98 |
| LDH/O-MWCNT@EP | 2 | $R_s(R_{ct}Q_{dl})$ | 0.26 | 0.94 | 1.74 | 23398.9 | - | - | - | - |
| | 7 | | 0.41 | 0.96 | 1.39 | 6234.8 | - | - | - | - |
| | 21 | | 0.61 | 0.95 | 1.41 | 1098.7 | - | - | - | - |
| | 42 | | 0.74 | 0.95 | 1.24 | 83.7 | - | - | - | - |
| TSP-LDH/O-MWCNT@EP | 2 | $R_s(R_{ct}Q_{dl})$ | 0.14 | 0.93 | 1.99 | 68765.9 | - | - | - | - |
| | 7 | | 0.21 | 0.96 | 1.44 | 31076.9 | - | - | - | - |
| | 21 | | 0.29 | 0.96 | 1.30 | 1877.0 | - | - | - | - |
| | 42 | | 0.39 | 0.95 | 1.37 | 987.7 | - | - | - | - |

## ۳ ـ ۴ ـ ۲ ـ پوشش خراش‌دار

جهت بررسی تأثیر نانوذرات هیبریدی سنتز شده بر رفتار فعال ضدخوردگی و نشان دادن نقش بازدارنده سدیم-تری‌فسفات در ساختار LDH، آزمون الکتروشیمیایی EIS بر نمونه‌های خراش دار انجام شد. رفتار الکتروشیمیایی نمونه های پوشش داده شده پس از ۱، ۳، ۵ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول wt. NaCl ٪ ۳/۵ با آزمون‌های EIS مورد بررسی قرار گرفت. لازم به توضیح است که جهت اطمینان از تکرارپذیری نتایج به دست آمده، آزمون‌ها دو بار تکرار شدند. مطابق نتایج ارائه شده در شکل ۹ در سامانه اپوکسی بدون اصلاح سطحی، تغییری در مقادیر امپدانس در طی زمان ۱، ۳ و ۵ ساعت، ایجاد نشده است و با توجه به چسبندگی قابل قبول اپوکسی به سطح فولاد، در مدت زمان‌های کم جدایشی از سطح زیرآیند رخ نداده است. با گذشت ۲۴ ساعت از غوطه وری کاهش قطر منحنی‌های نایکوئیست و همچنین کاهش $|Z|_{0.01HZ}$ در منحنی‌های باد-مدول امپدانس مشهود بوده که بیانگر جدایش پوشش از سطح فولاد است. به علاوه قطر منحنی نایکوئیست که نمادی از مقاومت انتقال بار در لایه دوگانه الکتریکی می‌باشد برای نمونه اپوکسی در تمامی زمان‌ها کوچکتر از سایر نمونه‌ها است که بیانگر کمتر بودن خواص ضد خوردگی این سیستم نسبت به سامانه‌های حاوی نانوحامل‌های هیبریدی است که به دلیل نفوذ الکترولیت به زیر پوشش می‌باشد. از نظر نفوذ الکترولیت زیر پوشش نیز به دلیل صابونی شدن محل اتصال پوشش به زیرآیند در اثر واکنش های کاتدی خوردگی و تضعیف باندهای بین پوشش/ فلز در نمونه دارای پوشش اپوکسی خالص، این نمونه نسبت به نمونه‌های حاوی بازدارنده که در آن‌ها واکنش‌های خوردگی به تعویق افتاده‌اند، ضعیفتر عمل نموده است. از طرف دیگر در نمودار باد-زاویه فاز مربوط به این نمونه مشخص است که نمونه غوطه‌ور در مدت زمان ۲۴ ساعت، ضمن کاهش مقادیر زاویه فاز در فرکانس‌های مختلف، شکل نمودار نیز به صورت دو قله ای (دو ثابت زمانه) در آمده است که حکایت از به وقوع پیوستن فرآیندهای خوردگی و تشکیل محصولات متخلخل در ناحیه خراش دارد. افزایش قطر منحنی نایکوئیست و افزایش

[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]

$|Z|_{0.01HZ}$ برای پوشش اپوکسی اصلاح سطحی شده با استفاده از O-MWCNT و LDH-OMWCNT نسبت به پوشش اپوکسی خالص نشان دهنده بهبود عملکرد حفاظتی این پوشش‌ها در حضور نانوحامل‌ها می‌باشد. با این حال مشخص است که در این دو نمونه نیز برای زمان‌های طولانی (۲۴ ساعت) جدایش مجددا اتفاق افتاده و الکترولیت به زیر پوشش نفوذ پیدا کرده است. در واقع در حضور نانوذرات O-MWCNT (شکل ۹-a2) پوشش اپوکسی خواص سدکنندگی بهتری نسبت به پوشش اپوکسی خالص داشته و از نفوذ الکترولیت از سطح پوشش جلوگیری نموده است. با اضافه نمودن نانوذرات هیبریدی LDH/OMWCNT@EP به پوشش اپوکسی (شکل ۹-a3)، به دلیل رهایش بازدارنده در ناحیه خراش و حفاظت فعال، عملکرد سامانه پوششی بهبود یافته است به طوری که مقاومت با افزایش زمان نه تنها کاهش نیافته بلکه بعد از ۵ ساعت غوطه‌وری بالاترین قطر نیم دایره نایکوئیست و بیشترین امپدانس در کمترین فرکانس حاصل شده است. با این وجود مقاومت این نمونه با گذشت زمان ۲۴ ساعت کاهش یافته است که بیانگر این است که سامانه پوششی LDH/O-MWCNT@EP خاصیت حفاظت در برابر خوردگی خود را در بلند مدت از دست داده است.

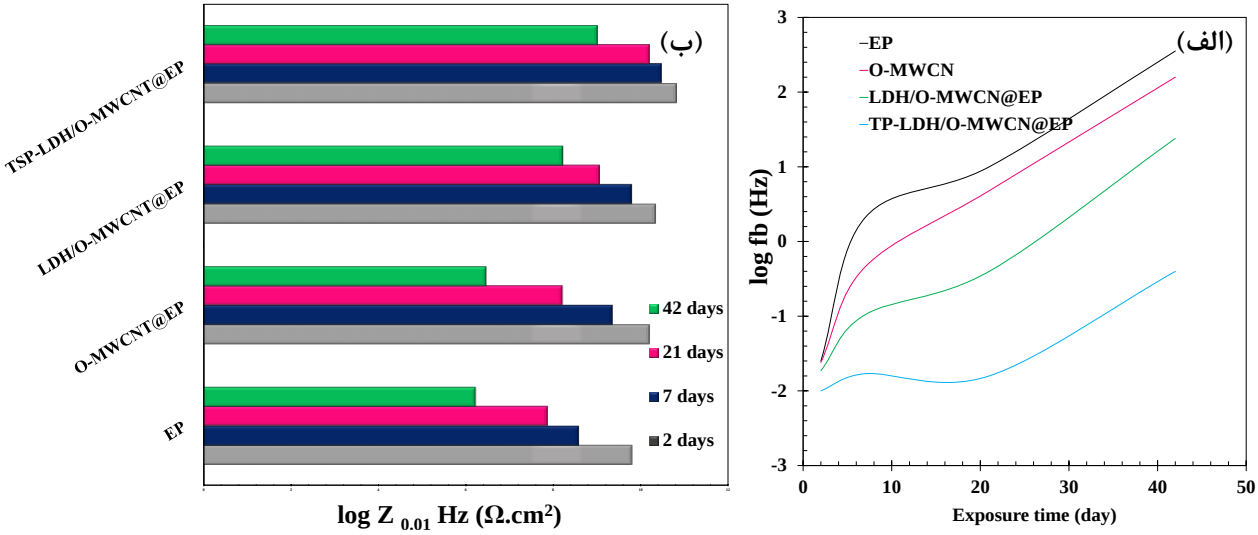
با بارگذاری بازدارنده معدنی سدیم تری فسفات در نانوحامل هیبریدی، قطر منحنی نایکوئیست افزایش ومقدار $C_f$ کاهش یافته است که نشان دهنده افزایش مقاومت انتقال بار و ایجاد پوشش متراکم تر در این سامانه نسبت به سامانه‌های قبل می‌باشد. شکل ۹-a4 نشان می‌دهد که نمونه حاوی بازدارنده، رفتاری مشابه نمونه‌های دیگر در شروع غوطه‌وری دارد با این تفاوت که این نمونه پس از ۳ ساعت غوطه‌وری به حداکثر میزان قطر منحنی نایکوئیست و امپدانس در کمترین فرکانس می‌رسد که این مقادیر از بقیه نمونه‌ها به شکل قابل توجهی بیشتر است و نشان می دهد که فسفات در این زمان در محل خراش رها شده و پوشش دارای عملکرد حفاظت فعال بسیار مطلوبی می‌باشد. این نتیجه، عملکرد خودترمیم کنندگی نانوذرات هیبریدی حاوی بازدارنده TSP-LDH/OMWCNT@EP را درون سامانه پوششی بیان می‌نماید. با وجود آنکه پس از ۳ ساعت مقاومت به خوردگی سیستم کاهش می‌یابد، اما باز هم مقادیر قطر منحنی‌های نایکوئیست نسبت به نمونه‌های قبل بیشتر است که نمایانگر اثر فسفات در بهبود خواص حفاظتی لایه تشکیل شده در محل خراش می‌باشد. به‌علاوه افزایش زاویه فاز در بیشترین فرکانس و کاهش مقدار $C_f$ با گذشت مدت زمان غوطه‌وری، موید دیگری بر تشکیل موفقیت آمیز لایه محافظ در ناحیه خراش در اثر رهایش بازدارنده از پوشش در این ناحیه می‌باشد.

به منظور استخراج اطلاعات، نمودارهای باد توسط مدار الکتریکی معادل که درون هر شکل نشان داده شده برازش شدند و پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از برازش نمودارها در جدول ۴ گزارش شده است. طبق مدارهای معادل، برای نمونه اپوکسی (به جز نمونه غوطه ور به مدت ۲۴ ساعت) یک ثابت زمانی دیده می‌شود، در حالی که برای سایر نمونه‌ها دو ثابت زمانی مشاهده می‌شود که نشان دهنده تشکیل پوشش بر سطح فلز می‌باشد. در نمونه پوشش خالص پس از ۲۴ ساعت نیز نمایان شدن ثابت زمانی دوم به دلیل نفوذ آب به پوشش اپوکسی و از بین رفتن خواص حفاظتی این پوشش است که مقاومت ایجاد شده توسط محصولات خوردگی بر سطح در برابر پوشش قابل شناسایی شده است.

براساس نتایج حاصل از برازش منحنی‌ها جدول ۴، ملاحظه می‌شود که مقادیر مقاومت انتقال بار برای نمونه Epoxy خالص به صورت مداوم با گذشت زمان غوطه‌وری کاسته می‌شود که این به دلیل عدم محافظت فعال در این سامانه است. به عبارت دیگر، مقاومت از $k\Omega.cm^2$ ۶۶/۶۴ در ابتدای زمان غوطه‌وری (پس از ۱ ساعت) به مقدار $k\Omega.cm^2$ ۱۷/۴۳ در انتهای زمان غوطه‌وری (۲۴ ساعت) کاهش یافته است که این کاهش همانگونه که عنوان شد به دلیل نفوذ الکترولیت به زیر پوشش و جدایش پوشش از سطح فولاد می باشد. این نفوذ در مقادیر بالای ظرفیت خازن معادل نیز قابل مشاهده است و تایید دیگری بر جدایش پوشش از سطح و جایگزین شدن آن با آب نفوذ کرده زیر پوشش می‌باشد. در نمونه‌های دو ثابت زمانه مجموع مقاومت انتقال بار و مقاومت پوشش ($R_t$) را می‌توان به عنوان معیاری برای مقاومت در برابر خوردگی در نظر گرفت. مطابق این معیار، سامانه پوششی O-MWCNT و LDH-OMWCNT مقدار مقاومت کل بالاتری نسبت به سامانه پوششی اپوکسی داشته اند که این به دلیل خواص سدکنندگی و حفاظتی بهتر این پوشش‌ها است. در این سامانه‌ها نیز مشخص است که مقدار ظرفیت خازن لایه دوگانه و همچنین ظرفیت خازن پوشش از

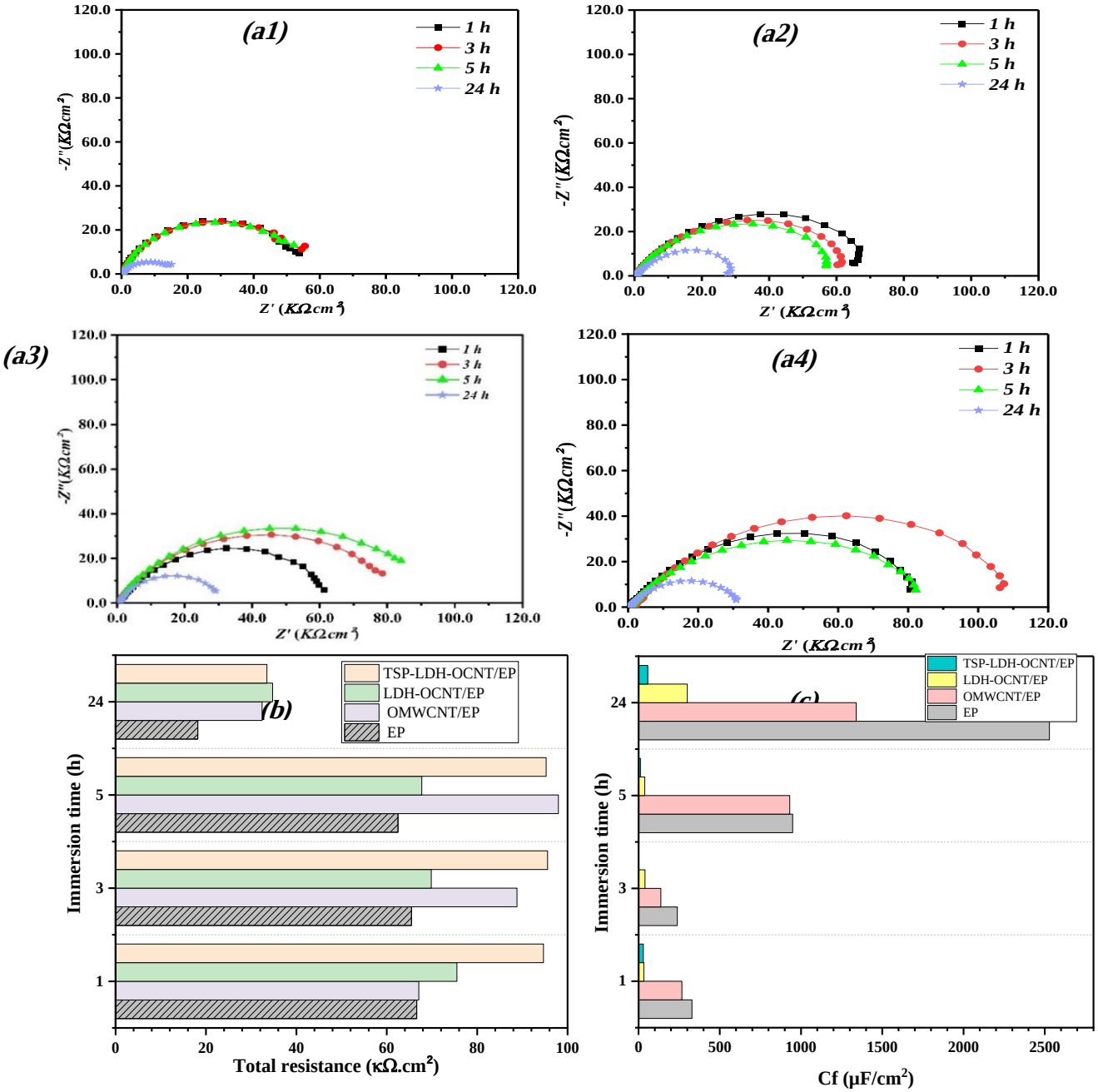
[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]

نمونه اپوکسی کمتر بوده است که اثبات کننده حضور آب کمتر زیر پوشش در حضور این نانوحامل‌ها است. با اضافه کردن بازدارنده فسفاتی به سیستم، مقدار $R_{ct}$، مقاومت پوشش و مقاومت کل افزایش قابل توجهی یافته و مقدار ظرفیت خازنی لایه دوگانه و پوشش نیز کمتر شده است که همه اینها بیانگر خواص ضدخوردگی بهتر این سیستم می‌باشد. در حضور پوشش حاوی نانوذرات با بازدارنده فسفات، مقاومت انتقال بار تا ۳ ساعت پس از غوطه‌وری به $k\Omega.cm^2$ ۹۴/۸۷ بهبود یافته است که این افزایش تا زمان ۵ ساعت ادامه دارد. چنین افزایشی در مقادیر انتقال بار می‌تواند به بازدارندگی فعال مناسب نانوذرات حاوی بازدانده در مناطق خراشیده شده مرتبط باشد. به عبارت دیگر، روند افزایشی مشاهده شده برای مقاومت انتقال بار انعکاس دهنده رفتار خودترمیم‌شوندگی این سامانه است.




**شکل ۸ ـ الف) نمودار مقدار فرکانس شکست (fb) و ب) نمودار تغییرات امپدانس در کمترین فرکانس برای زمان‌های غوطه‌وری مختلف برای نمونه‌های اپوکسی بدون خراش اصلاح سطحی نشده و اصلاح سطحی شده با نانوذرات EP، O-MWCNT@EP، LDH/O-MWCNT@EP و TSP-LDH/O-MWCNT@EP**

[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]




**شکل۹ ـ نمودارهای نایکوئیست برای پوشش‌های اپوکسی خراش دار بر سطح نمونه‌های اصلاح سطحی نشده EP (a1) و اصلاح سطحی شده با نانوذرات O-MWCNT(a2)، LDH-OMWCNT (a3) وTSP- LDH/OMWCNT (a4) پس از زمان‌های غوطه‌وری و نمودار (b) و(c) $C_f$ بر حسب زمان‌های مختلف غوطه‌وری برای نمونه‌های مختلف.**

[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]

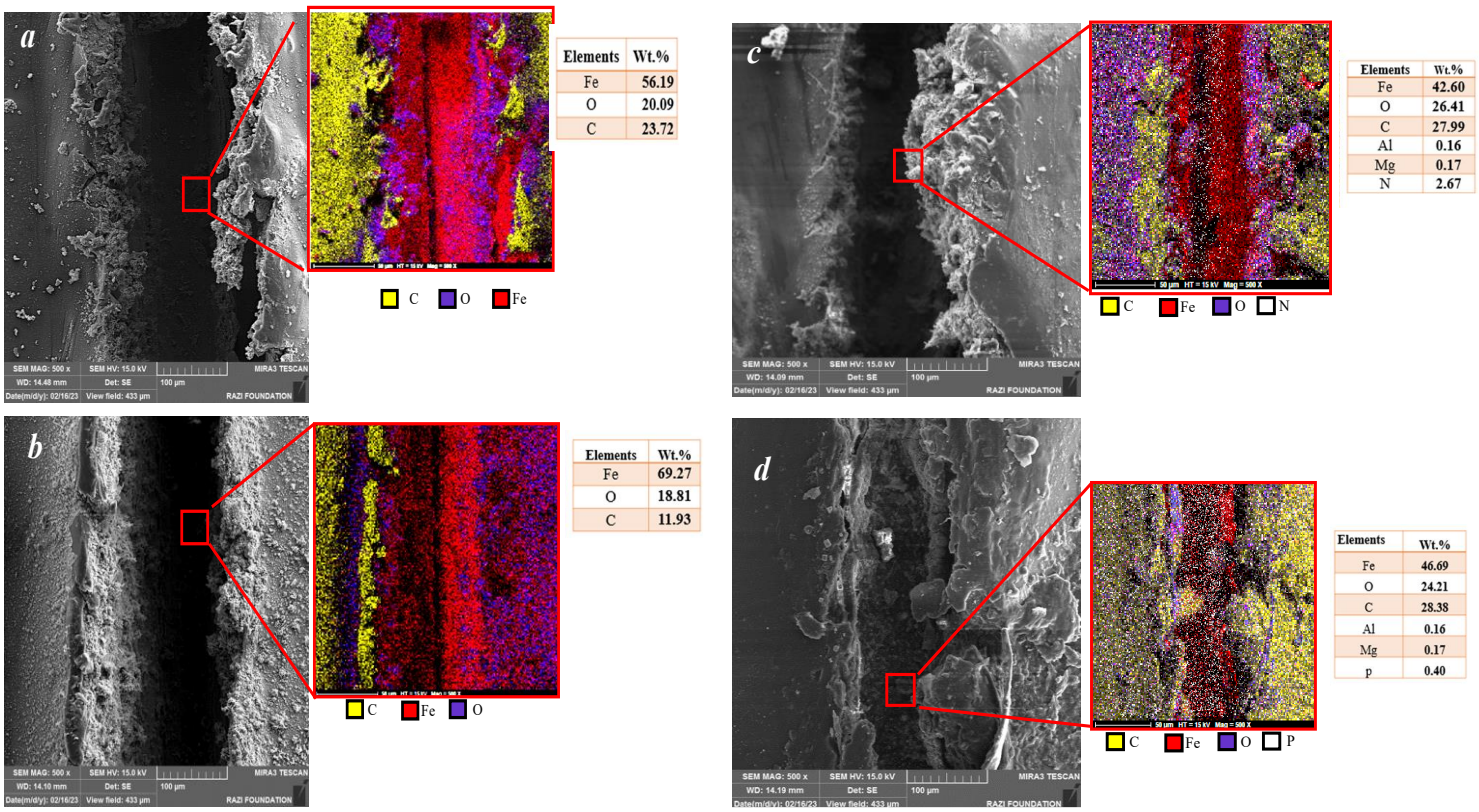
**جدول ۴ ـ پارامترهای EIS برای پوشش خراش‌دار پس از زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول ۳/۵ ٪wt. NaCl.**

| Sample | Time (h) | $R_s$ ($\Omega.cm^2$) | $R_{ct}$ ($k\Omega.cm^2$) | $CPE_{dl}$ n | $CPE_{dl}$ $Y_0$ ($\mu\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^n$) | $C_{dl}$ ($\mu F/cm^2$) | $R_c$ ($\Omega.cm^2$) | $CPE_c$ n | $CPE_c$ $Y_0$ ($\mu\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^n$) | $C_f$ ($\mu F/cm^2$) | $R_t$ ($k\Omega.cm^2$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| EP | 1 | 87.35 | 66.63 | 0.80 | 28.44 | 5.95 | - | - | - | - | - |
| | 3 | 85.98 | 65.47 | 0.78 | 38.69 | 8.20 | - | - | - | - | - |
| | 5 | 86.98 | 62.47 | 0.78 | 48.69 | 7.76 | - | - | - | - | - |
| | 24 | 70.76 | 17.42 | 0.63 | 65.42 | 57.85 | 760.9 | 0.79 | 121.09 | 2528.9 | 18.18 |
| OMWCN @EP | 1 | 164.4 | 66.67 | 0.8 | 5.29 | 5.14 | 419.09 | 0.73 | 10.99 | 266.56 | 67.09 |
| | 3 | 139.5 | 88.40 | 0.79 | 6.55 | 5.66 | 403.1 | 0.76 | 10.02 | 137.37 | 88.80 |
| | 5 | 128.5 | 97.87 | 0.74 | 1.07 | 5.53 | 107.1 | 0.77 | 62.65 | 930.37 | 97.97 |
| | 24 | 114.6 | 31.98 | 0.88 | 2.02 | 2.02 | 436.1 | 0.70 | 23.96 | 13339.9 | 32.42 |
| LDH/OMWCN@ EP | 1 | 235.9 | 75.02 | 0.80 | 3.35 | 5.13 | 492.8 | 0.78 | 3.88 | 32.52 | 75.51 |
| | 3 | 200.8 | 69.50 | 0.79 | 1.65 | 4.51 | 338.2 | 0.77 | 4.39 | 39.53 | 69.84 |
| | 5 | 151.3 | 69.43 | 0.80 | 1.22 | 3.77 | 605.5 | 0.79 | 4.125 | 38.20 | 64.74 |
| | 24 | 145.4 | 34.41 | 0.80 | 2.41 | 4.28 | 320.37 | 0.68 | 7.38 | 299.97 | 34.73 |
| TP-LDH/OMWCN @EP | 1 | 244.7 | 94.15 | 0.78 | 0.84 | 4.50 | 517 | 0.79 | 3.9 | 29.42 | 94.66 |
| | 3 | 733.4 | 94.87 | 0.84 | 1.23 | 3.52 | 707.6 | 0.99 | 1.3 | 1.43 | 95.58 |
| | 5 | 153.1 | 94.66 | 0.87 | 7.79 | 2.77 | 607.7 | 0.80 | 1.93 | 11.42 | 95.26 |
| | 24 | 128.3 | 33.25 | 0.80 | 1.11 | 3.53 | 236.8 | 0.67 | 2.58 | 57.11 | 33.49 |

برای روشن شدن تاثیر نانوذرات بدون بازدارنده و حاوی بازدارنده بر توانایی خود ترمیم‌شوندگی سامانه‌های پوششی، تجزیه و تحلیل سطح نمونه‌های خراش داده شده پس از ۴۸ ساعت غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول ۳/۵ ٪wt. NaCl با آزمون FE-SEM ارزیابی گردید. شکل ۱۰، ریزساختار ناحیه خراش و عناصر رسوبات داخل و اطراف مناطق خراش برای نمونه‌هایEP، O-MWCNT@EP، LDH/O-MWCNT@EP، و TSP-LDH/O-MWCNT@EP را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۱۰ (a) و (b) برای نمونه‌های اپوکسی خالص و پوشش اپوکسی حاوی نانوذرات O-OMWCNT، اثری از رفتار خود ترمیم شونده در ناحیه خراشیده دیده نمی شود که به دلیل عدم وجود بازدارنده و عدم وجود خواص محافظ فعال در این نمونه‌ها می‌باشد. همچنین نتایج آنالیز EDS و آنالیزهای نقشه عنصری وجود عناصر آهن و اکسیژن را نشان می‌دهد که در واقع تایید کننده حضور اکسید آهن (محصولات خوردگی) در ناحیه خراش می‌باشد. همچنین مقادیر بالای کربن در این ناحیه نیز می‌تواند ناشی از آلودگی سطحی در این نمونه‌ها باشد. در نمونه LDH/O-MWCNT@EP، وجود عناصر کربن، آلومینیوم، منیزیم و نیتروژن در نواحی اطراف خراش نشان دهنده وجود نانوحامل LDH/O-MWCNT در پوشش اپوکسی مورد استفاده است. همچنین در ناحیه خراش از رسوبات حاوی عنصر نیتروژن قابل مشاهده است که موید رها شدن این عنصر از نانوحامل داخل خراش و ایجاد خاصیت خودترمیمی نسبی است. با این حال، تخلخل بالا و ضخامت کم رسوبات تشکیل شده در ناحیه خراش باعث ایجاد خاصیت حفاظت فعال غیر قابل توجهی در این می‌شود. وجود محصولات خوردگی بر سطح، خوردگی ضعیف این سامانه‌ها را مشخص می‌نماید. برای سامانه هیچ اثری از خوردگی مشاهده نمی‌شود که نشان می‌دهد که رهایش گونه

[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]

های بازدارنده اتفاق افتاده است. نقشه‌برداری آنالیز عنصری درون خراش نمونه نشان می‌دهد که فسفات به شکل موفقیت آمیزی از ساختار HDL رهاشده و درون خراش جذب شده است. اگرچه، درون خراش مقدار منیزیم کمی وجود دارد که نقش کمرنگ کاتیون منیزیم در مقایسه با فسفات را بر عملکرد خود ترمیم‌شوندگی نشان می‌دهد. از شکل (d)۱۰، برای نمونه TSP-LDH/O-MWCNT@EP، علاوه بر عناصر کربن، آلومینیوم و منیزیم که مربوط به نانوحامل مورد استفاده هستند، عنصر P نیز در هر دو مورد شناسایی شد. پوشش و در ناحیه خراش، آزادسازی موفقیت آمیز بازدارنده فسفات از نانوحامل در ناحیه خراشیده را اثبات می‌کند. با توجه به تصاویر میکروسکوپی این نمونه مشخص می‌شود که ناحیه خراش با ترکیبات مبتنی بر فسفات پر شده است و رفتار خود ترمیم شونده مقاومت به خوردگی سیستم را نسبت به سایر نمونه‌های مورد مطالعه افزایش می‌دهد و نتایج آنالیزهای الکتروشیمیایی را تایید می‌کند.




**شکل۱۰ ـ تصاویر FE-ESM، و آنالیز نقشه توزیع عنصری EDS از پوشش‌های اپوکسی بدون اصلاح سطحی(a) و اصلاح سطحی-شده حاوی نانوذرات OMWCNT (b)، LDH-OMWCNT (c)، TSP- LDH/OMWCNT (d) حاوی خراش پس از ۴۸ ساعت غوطه‌وری در محلول wt. NaCl ٪۳/۵.**

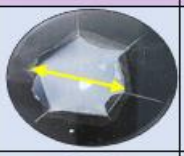
[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]

### ۳ ـ ۵ ـ چسبندگی پوشش

طبق نتایج آزمون‌های چسبندگی Pull-off و جدایش کاتدی که در جدول ۵ گزارش شده است، مشاهده می‌شود که مقادیر چسبندگی تر pull-off برای همه سامانه‌ها کمتر از چسبندگی خشک است که به علت نفوذ الکترولیت خورنده در فصل مشترک فلز/ پوشش، یون‌های هیدروکسید بر مناطق کاتدی تشکیل شده است. این رفتار به دلیل افزایش pHدر زیر پوشش است که منجر به جدایش پوشش از سطح فلز می‌گردد. به‌علاوه، محصولات خوردگی تشکیل شده در فصل مشترک پوشش/ فلز سبب کاهش اتصالات چسبندگی بین سطح فلز و پوشش می‌شود. نمونه فولادی بدون عملیات سطحی (اپوکسی) دارای کمترین مقدار استحکام چسبندگی و بالاترین مقدار افت چسبندگی در حدود ۸۰٪ نسبت به پوشش‌های حاوی نانوذرات می‌باشد. همچنین پوشش اپوکسی با نانوذرات هیبریدی حاوی بازدارنده دارای افت چسبندگی در حدود ۲۱/۳۳٪ می‌باشد که نشان دهنده‌ی افزایش استحکام چسبندگی خشک و تر میان پوشش اپوکسی و زیرلایه فولادی می‌گردد که به رهایش گونه بازدارنده است که در کنترل خوردگی و جدایش موثر می‌باشد. همچنین چسبندگی تر سامانه پوششی در حضور نانوذرات شامل LDH افزایش یافته است، به این دلیل که نانوذرات هیدروکسید لایه‌ای مضاعف می‌توانند pH را در زیر پوشش از طریق واکنش تبادل آنیون کنترل کنند. همچنین در تصاویر مشخص است شکست در نمونه‌ها از نوع پیوستگی است که نشان دهنده چسبندگی خوب پوشش اپوکسی فوقانی به این پوشش‌ها می‌باشد. فصل مشترک چسبندگی در این حالت از نوع کوهیرنت می‌باشد. عملکرد کامپوزیت اپوکسی خالص و حاوی نانوذرات هیبریدی Mg-Al/LDH-OMWCNT بدون بازدارنده و حاوی بازدارنده با آزمون‌جدایش کاتدی مورد بررسی قرار گرفت، که نتایج حاصل از این آزمون پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول ۳/۵٪ wt. NaCl در جدول ۵ مشاهده می‌شود. طبق نتایج با افزودن نانوذراتO-MWCNT، LDH/OMWCNTو TSP- LDH/OMWCNT به پوشش اپوکسی شعاع ناحیه جدا شده در پوشش اپوکسی خالص از ۸/۴۸ mm به ترتیب به ۷/۲۳، ۵/۰۷ و ۴/۰۵ کاهش می‌یابد. کاهش شعاع ناحیه جدا شده به معنی بهبود خاصیت جدایش کاتدی است که در نتیجه‌ی بهبود استحکام چسبندگی پوشش اپوکسی به زیرلایه فولادی ایجاد می‌گردد. برای پوشش اپوکسی حاوی نانوذرات OMWCNT، وجود این نانوذرات به علت بار سطحی منفی، با جذب کاتیون‌های $Na^+$ مانع از انتشار آن‌ها در مکان‌های کاتدی فعال در سطح فولاد می‌گردند. همچنین مقادیر جدایش برای نانوذرات هیبریدی حاوی بازدارنده کمتر از مقادیر جدایش برای سایر نمونه‌ها است که می‌تواند به حضور آنیون‌های فسفات در بین صفحات LDH مرتبط باشد. براساس نتایج ارائه شده در گزارش‌های قبل، عملکرد سدی نانو ورقه‌ها در مقابل عبور یون‌ها و همچنین استحکام چسبندگی خوب میان زیرلایه فولادی و پوشش اپوکسی از طریق ایجاد پیوند کوالانسی منجر به بهبود مقاومت به جدایش کاتدی در این نمونه‌ها می‌گردد.

[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]

**جدول ۵ ـ نتایج آزمون چسبندگی Pull-off و جدایش کاتدی پوشش‌های اپوکسی اعمال شده بر سطح نمونه‌های بدون اصلاح سطحی و اصلاح شده توسط نانوذرات بدون بازدارنده و حاوی بازدارنده برای نمونه‌های (a) EP، (b) OMWCNT@EP، (c) LDH-OMWCNT@EP، (d) TSP-LDH/OMWCNT@EP.**

| Code | | a | b | c | d |
|---|---|---|---|---|---|
| Pull-off strength | dry | | | | |
| | | 6.84 MPa | 6.05 MPa | 6.54 Mpa | 7.47 MPa |
| | Wett | | | | |
| | | 1.4 MPa | 2.68 MPa | 2.74 MPa | 4.76 MPa |
| | Adhesion loss | 79.5% | 55.7% | 58.1% | 36.3% |
| Cathodic Delamination | | |  | | |
| Average disbonding diameter | | 16.98 mm | 14.46 mm | 10.15 mm | 8.11 mm |

## نتیجه‌گیری

بر اساس پژوهش حاضر، نتایج ذکر شده در ذیل بدست آمد:

- نتایج آزمون‌های مشخصه‌یابی XRD، FT-IR، رامان و بررسی مورفولوژی نانوذرات سنتز شده با آزمون‌های FE-SEM و TEM، درستی سنتز نانوذرات هیبریدی و قرارگیری نانوذارت LDH بر سطح O-MWCNT را نشان داد که مطابق با نتایج مطالعات قبلی است.
- نتایج آزمون پلاریزاسیون، انحلال جزئی ذرات LDH-OMWCNT را در محلول نمکی نشان داد که منجر به آزادشدن گونه‌های بازدارنده سدیم تری فسفات در محلول شده است و کاهش ۲۰٪ میزان چگالی جریان خوردگی را نشان می‌دهد، که تشکیل فیلم حاصل از بازدارنده بر اساس نتایج حاصل از FE-SEM/EDS تاییدی بر این موضوع می‌باشد.
- خواص سدکنندگی پوشش اپوکسی بدون خراش با آزمون EIS نشان داده شد که بر اساس نتایج، برای نمونه اپوکسی حاوی نانوذرات هیبریدی فسفاتی بالاترین مقدار $|Z|_{0.01Hz}$ در حدود $۱۰^{۹}\,\Omega.cm^2$ پس از ۴۲ روز غوطه‌وری بدست آمد و کمترین میزان fb در حدود ۰/۰۶۳ Hz گزارش شد، که این اعداد تاییدی بر رفتار سدکنندگی سیستم در حضور نانوذرات هیبریدی فسفاتی در مقایسه با نمونه اپوکسی خالص می‌باشد.
- خواص ضدخوردگی پوشش کامپوزیت اپوکسی در حالت خراش‌دار توسط آزمون EIS مورد بررسی قرار گرفت و نتایج، بازدارندگی فعال پوشش TSP-LDH/OMWCNT @EP در مناطق خراش دار را نشان داد، به عبارت دیگر، افزایش مقدار $R_{ct}$ از ۶۵/۹۷ برای نمونه اپوکسی خالص به $۹۴/۸۷\ k\Omega.cm^2$ برای نمونه هیبریدی حاوی نانوذارت سدیم تری فسفات، انعکاس بهبود رفتار خودترمیم‌شوندگی این سامانه می‌باشد. در واقع افزایش $R_{ct}$ (حدود ۵۰٪) نشان دهنده مهار فعال سیستم و افزایش رفتار خودترمیم‌شوندگی سیستم است.

[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]

-نتایج تست چسبندگی Pull off و جدایش کاتدی، دوام خواص ضدخوردگی نمونه‌های پوشش داده شده با نانوذرات LDH/OMWCNT و TSP-LDH/OMWCNT را به علت سازگاری بهتر با زمینه اپوکسی نشان داد که منجر به کاهش افت چسبندگی و کاهش قطر جدایش کاتدی تا حدود ٪۳۶ و در نتیجه، باعث بهبود مقاومت به خوردگی پوشش اپوکسی شد.

## مراجع

[1] P.A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C.E. Weinell, Anticorrosive coatings: A review, J. Coatings Technol. Res., Vol. 6, No. 2, 2009, Pp. 135–176.

[2] T. Stimpfling, et al., Amino acid interleaved layered double hydroxides as promising hybrid materials for AA2024 corrosion inhibition, Eur. J. Inorg. Chem., Vol. 2016, No. 13–14, 2016, Pp. 2006–2016.

[3] I. Mohammadi, T. Shahrabi, M. Mahdavian, M. Izadi, A novel corrosion inhibitive system comprising Zn-Al LDH and hybrid sol-gel silane nanocomposite coating for AA2024-T3, J. Alloys Compd., Vol. 909, 2022, 164755.

[4] M. Ramezanzadeh, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, G. Bahlakeh, Development of metal-organic framework (MOF) decorated graphene oxide nanoplatforms for anti-corrosion epoxy coatings, Carbon, Vol. 161, 2020, Pp. 231–251.

[5] M.L. Zheludkevich, J. Tedim, M.G.S. Ferreira, Smart coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers, Electrochim. Acta, vol. 82, 2012, Pp. 314–323.

[6] A.A. Javidparvar, R. Naderi, B. Ramezanzadeh, Designing a potent anti-corrosion system based on graphene oxide nanosheets non-covalently modified with cerium/benzimidazole for selective delivery of corrosion inhibitors on steel in NaCl media, J. Mol. Liq., Vol. 284, 2019, Pp. 415–430.

[7] T. Thi, X. Hang, T.A. Truc, N.T. Duong, N. Pébère, M.-G. Olivier, Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel, Prog. Org. Coat., Vol. 74, 2012, Pp. 343–348

[8] F. Fan, C. Zhou, X. Wang, J. Szpunar, Layer-by-layer assembly of a self-healing anticorrosion coating on magnesium alloys, ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 7, No. 49, 2015, Pp. 27271–27278.

[9] I. Mohammadi, T. Shahrabi, M. Mahdavian, M. Izadi, Zn-Al layered double hydroxide as an inhibitive conversion coating developed on AA2024-T3 by one-step hydrothermal crystallization: Crystal structure evolution and corrosion protection performance, Surf. Coat. Technol., Vol. 409. 2021, 126882.

[10] E. Alibakhshi, M. Akbarian, M. Ramezanzadeh, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, Evaluation of the corrosion protection performance of mild steel coated with hybrid sol-gel silane coating in 3.5 wt.% NaCl solution, Prog. Org. Coat., Vol. 123, 2018, Pp. 190–200.

[11] Z. Sanaei, A. Shamsipur, B. Ramezanzadeh, Trisodium phosphate-loaded hierarchically ordered meso-nanoporous ZIF-67/ZIF-8 metal-organic frameworks assembled rGO-Zn-Al-LDH: A multi-level pH-triggered nano-vehicle for epoxy coating long-lasting self-repairing/barrier properties improvement, Chem. Eng. J., Vol. 451, 2023, 138872.

[12] E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh, S. Farashi, Active corrosion protection of Mg-Al-$PO_4^{3-}$ LDH nanoparticle in silane primer coated with epoxy on mild steel, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., Vol. 75, 2017, Pp. 248–262.

[13] E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh, S. Farashi, Fabrication and characterization of $PO_4^{3-}$ intercalated Zn-Al-layered double hydroxide nanocontainer, J. Electrochem. Soc., Vol. 163, No. 8, 2016, Pp. C495–C505.

[14] S. Yanming, L. Dongbin, L. Shifeng, F. Lihui, C. Shuai, M.A. Haque, Removal of lead from aqueous solution on glutamate intercalated layered double hydroxide, Arab. J. Chem., Vol. 10, 2017, Pp. S2295–S2301

[15] A. Cao, et al., Growing layered double hydroxides on CNTs and their catalytic performance for higher alcohol synthesis from syngas, J. Mater. Sci., Vol. 51, No. 11, 2016, Pp. 5216–5231.

[16] M. Rasadujjaman, et al., UV-excited luminescence in porous organosilica films with various organic components, Nanomaterials, Vol. 13, No. 8, 2023, 1419.

[17] R. Kumar, Kamakshi, M. Kumar, K. Awasthi, Functionalized Pd-decorated and aligned MWCNTs in

[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]

polycarbonate as a selective membrane for hydrogen separation, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 41, No. 48, 2016, Pp. 23057–23066.

[18] Z. Xu, H. Liu, J. Niu, Y. Zhou, C. Wang, Y. Wang, Hydroxyl multi-walled carbon nanotube-modified nanocrystalline $PbO_2$ anode for removal of pyridine from wastewater, J. Hazard. Mater., Vol. 327, 2017, Pp. 144–152.

[19] M.R. Jung, et al., Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms, Mar. Pollut. Bull., Vol. 127, 2018, Pp. 704–716.

[20] J. Matusik, J. Hyla, P. Maziarz, K. Rybka, T. Leiviskä, Performance of halloysite-Mg/Al LDH materials for aqueous As(V) and Cr(VI) removal, Materials, Vol. 12, No. 21, 2019, Pp. 1–16.

[ 21] O.O. Fashedemi, H.A. Miller, A. Marchionni, F. Vizza, K.I. Ozoemena, Electro-oxidation of ethylene glycol and glycerol at palladium-decorated FeCo@Fe core-shell nanocatalysts for alkaline direct alcohol fuel cells: Functionalized MWCNT supports and impact on product selectivity, J. Mater. Chem. A, Vol. 3, No. 13, 2015, Pp. 7145–7156

[22] H.M. Heise, R. Kuckuk, A.K. Ojha, A. Srivastava, V. Srivastava, B.P. Asthana, Characterisation of carbonaceous materials using raman spectroscopy: A comparison of carbon nanotube filters, single- and multi-walled nanotubes, graphitised porous carbon and graphite, J. Raman Spectrosc., Vol. 40, No. 3, 2009, Pp. 344–353.

[23] F. Wang, T. Wang, S. Sun, Y. Xu, R. Yu, H. Li, One-step synthesis of nickle iron-layered double hydroxide/reduced graphene oxide/carbon nanofibres composite as electrode materials for asymmetric supercapacitor, Sci. Rep., Vol. 8, 2018, 8908.

[24] L.P.F. Benício, D. Eulálio, L. de Moura Guimarães, F.G. Pinto, L.M. da Costa, J. Tronto, Layered double hydroxides as hosting matrices for storage and slow release of phosphate analyzed by stirred-flow method, Mater. Res.,Vol. 21, No. 6, 2018, Pp. 1–13.

[25] S. Mayavan, T. Siva, S. Sathiyanarayanan, Graphene ink as a corrosion inhibiting blanket for iron in an aggressive chloride environment, RSC Adv., Vol. 3, No. 47, 2013, Pp. 24868–24871.

[26] M. Meiczinger, J. Dencs, G. Marton, B. Dencs, Investigation of reactions occurring at starch phosphorylation, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 44, No.25, 2005, Pp. 9581–9585.

[27] M.H. AlRefeai, E.M. AlHamdan, S. Al-Saleh, et al., Application of β-tricalcium phosphate in adhesive dentin bonding, Polymers, Vol. 13, No. 17, 2021, 2855.

[28] S. Mallakpour, M. Dinari, V. Behranvand, Anionic clay intercalated by multi-walled carbon nanotubes as an efficient 3D nanofiller for the preparation of high-performance L-alanine amino acid containing poly (amide-imide) nanocomposites, J. Mater. Sci., Vol. 49, 2014, Pp. 7004–7013.

[29] B. Pradhan, S. K. Srivastava, Layered double hydroxide/multiwalled carbon nanotube hybrids as reinforcing filler in silicone rubber, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., Vol. 56, 2014, Pp. 290–299.

[30] M. Rostami, S. Rasouli, B. Ramezanzadeh, A. Askari, Electrochemical investigation of the properties of Co doped ZnO nanoparticle as a corrosion inhibitive pigment for modifying corrosion resistance of the epoxy coating, Corros. Sci., Vol. 88, 2014, Pp. 387–399.

[31] E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, Corrosion inhibition by lithium zinc phosphate pigment, Corros. Sci., Vol. 77, 2013, Pp. 222–229.

[32] T.D. Manh, T.L. Huynh, B.V. Thi, S. Lee, J. Yi, N.N. Dang, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid environments containing sonneratia caseolaris leaf extract, ACS Omega, Vol. 7, No. 10, 2022, Pp. 8874–8886.

[33] F. Mansfeld, M.W. Kendig, Electrochemical impedance spectroscopy of protective coatings, Mater. Corros., Vol. 36, No. 11, 1985, Pp. 473–483.

[34] H. Wang, F. Presuel, R.G. Kelly, Computational modeling of inhibitor release and transport from multifunctional organic coatings, Electrochim. Acta, Vol. 49, No. 2, 2004, pp. 239–255.

[35] F. Mansfeld, Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings, J. Appl. Electrochem., Vol. 25, No. 3, 1995, Pp. 187–202.

[ Downloaded from journal.ica.ir on 2025-07-26 ]