

## فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

ارزیابی عملکرد ضد خوردگی پوشش اپوکسی استر در حضور نسل جدید رنگدانه‌های هیبریدی تشکیل یافته از عصاره گل‌گاوزبان و استات روی

مقاله پژوهشی

امیر سالار دهقانی<sup>۱</sup>، مهدی طباطبایی<sup>۲</sup>، وحید ابویی مهریزی<sup>۳\*</sup>

۱- دانشجوی دکتری مهندسی مواد، دانشگاه آزاد واحد علوم تحقیقات، تهران، ایران.

۲- کارشناس ارشد، مهندسی مواد خوردگی و حفاظت مواد، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

۳- استادیار دانشکده فنی دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، کرج، ایران.

vahid.abouei@kiau.ac.ir\*

### چکیده

در این مطالعه تأثیر رنگدانه آلومیناتی هیبریدی بر پایه عصاره گل‌گاوزبان و استات روی بر خواص خوردگی پوشش اپوکسی استر بررسی شد. نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نشان داد که خوردگی فولاد به‌طور قابل توجهی در محلول کلرید در حضور رنگدانه هیبریدی ممانعت می‌شود. نتایج به‌دست‌آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی اشعه ایکس فوتوالکترون (XPS)، طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، آزمون طیف‌سنج مرئی فرابنفش (UV-Vis) و زاویه تماس استاتیک تشکیل کی‌لیت‌ها و کمپلکس‌های بازدارنده خوردگی در ساختار رنگدانه را تأیید کرد. نتایج نشان داد حضور رنگدانه هیبریدی نه تنها سدی در برابر نفوذ عوامل خوردنده بود، بلکه خواص بازدارندگی فعال پوشش اپوکسی استر را نیز به‌طور مؤثری افزایش داد. بازده بازدارندگی ۸۹/۳٪ همین نکته را نشان می‌دهد. مقدار امپدانس فرکانس پایین پوشش اپوکسی استر در غیاب و حضور رنگدانه هیبریدی به ترتیب از  $344 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$  به  $6056 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$  افزایش یافت. این پارامتر پس از ۴۵ روز برای نمونه خام و حاوی رنگدانه به ترتیب  $4.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$  و  $200 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$  محاسبه شد که نشان‌دهنده نقش رنگدانه در افزایش عملکرد سدی پوشش است. افزایش مقاومت کلی معادل  $16343 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$  پوشش اپوکسی استر حاوی رنگدانه با خراش مصنوعی نقش بازدارندگی فعال رنگدانه هیبریدی را نشان می‌دهد.

### اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۱۲

پذیرش: ۱۴۰۱/۰۲/۰۹

### کلید واژگان:

رنگدانه هیبریدی آلومیناتی

اپوکسی استر

خوردگی

EIS

XPS

## Evaluation of Anti-Corrosion Performance of Epoxy Ester Coating in the Presence of a New Generation of (Hybrid Pigments Based on Echium Amoenum Extract and Zinc Acetate

Amirsalar Dehghani<sup>1</sup>, Mahdi Tabatabaei<sup>2</sup>, Vahid Abouei Mehrizi<sup>3\*</sup>

1- Department of Materials Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2- Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

3- Faculty of Engineering, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran.

\* vahid.abouei@kiau.ac.ir

### Article Information

Original Research Paper

Dor:

20.1001.1.24233226.1401.16.4.5.8

### Keywords:

Organic / Inorganic Hybrid Pigment

Epoxy Ester

Corrosion

EIS

XPS

### Abstract

The impact of hybrid organic/inorganic pigments based on the herbal extract of Echium amoenum and zinc acetate on the corrosion protection performance of epoxy ester coating was investigated in this paper. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurement showed that the presence of hybrid pigment can expressively prevent the corrosion of steel in saline solution. The results of scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared (FTIR), visible ultraviolet (UV-Vis) spectroscopy and static contact angle proved the formation of chelates and protective complexes in the pigment structure. The inhibition efficiency of 89.3% shows the same point. The low-frequency impedance value of epoxy coating increased in the absence and presence of the hybrid pigment from  $344 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$  to  $6056 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ . This parameter was calculated after 45 days for the blank coating and the one containing pigment  $4.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$  and  $200 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ , respectively, which indicates the role of pigment in increasing the barrier performance of the coating. Increasing the overall resistance values equivalent to  $16343 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$  in the epoxy coating containing pigments with synthetic scratches shows the active inhibitory role of hybrid pigments.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Amirsalar Dehghani, Mahdi Tabatabaei, Vahid Abouei Mehrizi, Evaluation of Anti-Corrosion Performance of Epoxy Ester Coating in the Presence of a New Generation of Hybrid Pigments Based on Echium Amoenum Extract and Zinc Acetate, New Process in Material Engineering, 2023, 16(4), 53-68.

## ۱- مقدمه

برای چندین دهه از پوشش‌های آلی برای محافظت از سازه‌های فلزی در برابر خوردگی استفاده می‌شود. خواص سدی ذاتی پوشش آلی، ناشی از طبیعت آب‌گریز آن و/یا چگالی پیوند عرضی بالا در برابر انتشار آب، اکسیژن و یون‌ها به سطح پوشش/فلز است که شناخته‌شده‌ترین مکانیسم حفاظتی است [۱-۲]. عملکرد حفاظت در برابر خوردگی یک پوشش آلی بستگی به استحکام چسبندگی فصل مشترک پوشش/فلز، نوع و میزان مواد پرکننده<sup>۱</sup> و رنگ‌دانه‌ها و شرایط محیط خورنده دارد [۳-۵]. سال‌هاست که کرومات روی که به‌عنوان اولین نسل رنگ‌دانه بازدارنده شناخته می‌شود، در پوشش‌های آلی برای محافظت از فلزات در برابر خوردگی استفاده می‌شود. این رنگ‌دانه انحلال کمی در آب دارد و به‌این‌ترتیب گونه‌های بازدارنده‌ای را آزاد می‌کند که می‌توانند در نقاط فعال فلز جذب شده و از طریق مکانیسم تشکیل فیلم از خوردگی محافظت کنند [۶-۸]. با این حال، امروزه استفاده از کرومات روی در پوشش‌های محافظ به دلیل سمیت و مشکلات زیست‌محیطی به شدت کاهش یافته است؛ بنابراین، مطالعات اخیر بر یافتن جایگزین‌های ایمن برای محیط‌زیست و میزان سمیت کمتر متمرکز شده است. در دسته نسل اول رنگ‌دانه‌های بازدارنده، فسفات روی وجود دارد که به‌عنوان جایگزینی با سمیت کمتر برای کرومات روی استفاده می‌شود [۹-۱۱]. با این حال، نشان داده شده است که اثر ممانعت خوردگی فسفات روی به دلیل حلالیت کم این رنگ‌دانه در محلول نمکی، بسیار کمتر از کرومات روی است؛ بنابراین، محققان سعی کرده‌اند نسل دوم و سوم فسفات روی را از طریق انجام اصلاحات مختلف فیزیکی و/یا شیمیایی در رنگ‌دانه‌های معمولی توسعه دهند. در این راستا رنگ‌دانه‌های بازدارنده بر پایه فسفات روی آلومینیوم، تری پلی فسفات روی، فسفات روی پتاسیم، پلی فسفات روی آلومینیوم، فسفات روی مولیبدن و پلی فسفات روی تولید شده است [۱۱-۱۲].

بر اساس مقالات، خواص بازدارندگی فعال فسفات روی با انجام این تغییرات به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است. محققان هنوز روی سنتز نسل جدید رنگ‌دانه‌های بازدارنده کار می‌کنند. در سال‌های اخیر توجه محققان به توسعه نسل چهارم رنگ‌دانه‌های بازدارنده معطوف شده است. میائو و همکاران<sup>۲</sup> [۱۳] بهبود

قابل توجهی در عملکرد ضد خوردگی رنگ‌دانه فسفات روی اصلاح‌شده با بنزوتریازول را نشان دادند. در مطالعه دیگری کمپلکس‌های بین استات روی و بنزوتریازول خواص بازدارندگی بالایی در محلول کلرید بر روی فولاد نرم نشان دادند. مکانیسم حفاظتی این رنگ‌دانه‌ها عمدتاً بر اساس کی‌لیت شدن بین قسمت‌های آلی و معدنی رنگ‌دانه است. بنزوتریازول سه هترواتم نیتروژن در ساختارش دارد. الکترون‌های جفت تنهای هترواتم‌ها می‌توانند با اوربیتال‌های خالی کاتیون‌های  $Fe^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  به اشتراک گذاشته شوند. به‌این ترتیب می‌توان شلات‌های آلی/معدنی را روی سطح فلز تشکیل داد. کمپلکس‌های بنزوتریازول- $Fe^{2+}$  و بنزوتریازول- $Zn^{2+}$  را می‌توان در نقاط آندی و/یا کاتدی فلز ایجاد کرد. فیلم رسوب شده می‌تواند دسترسی عوامل خورنده به سطح فلز را مسدود کرده و مقاومت آن در برابر خوردگی را افزایش دهد. با توجه به اندازه بزرگ‌تر و حلالیت کمتر مولکول‌های آلی نسبت به ممانعت‌کننده‌های غیر آلی، مانند  $Zn^{2+}$  و یون‌های فسفات، فیلم‌های متراکم‌تر و ضخیم‌تر می‌تواند بر روی سطح فلز تشکیل شوند. گزارش‌های زیادی در مورد اثرات هم‌افزایی بین ممانعت‌کننده‌های آلی و کاتیون‌های فلزی وجود دارد [۱۴-۱۵].

از آنجا که اکثر ممانعت‌کننده‌های آلی از نظر زیست‌محیطی ایمن نیستند، اخیراً توجه محققان به استفاده از بازدارنده‌های خوردگی سبز به‌دست‌آمده از محصولات طبیعی مانند برگ یا دانه و منابع تجدید پذیر معطوف شده است [۱۶-۲۰]. طبق مقالات اکثر ممانعت‌کننده‌های آلی مصنوعی ترکیبات مؤثری در محلول‌های اسیدی هستند و در محیط‌های خنثی اثرات بازدارندگی قابل قبولی نشان نمی‌دهند [۲۱-۲۲]. با این حال، این ترکیبات در حضور ترکیبات معدنی مانند کاتیون‌های فلزی بازده بازدارندگی خوبی را نشان می‌دهند. صالحی و همکاران کمپلکس بازدارنده مؤثر خوردگی بر اساس استات روی/گزنه<sup>۳</sup> را سنتز و مشخصه‌یابی کرده و نشان دادند که ترکیبات آلی موجود در عصاره گزنه مانند سروتونین، هیستامین و کوئرستین، می‌توانند شلات‌های قوی با کاتیون‌های روی تشکیل دهند [۲۳-۲۴].

گل‌گاوزبان<sup>۴</sup> یک گیاه گل‌دار چندساله از گونه‌های بوراجیناسیایی<sup>۵</sup> است که در طب سنتی ایرانی جایگاه بسیار ویژه‌ای دارد. این گیاه بومی روسیه، قفقاز و شمال ایران است [۲۵-۲۶]. ویژگی‌های ضد درد، ضدالتهابی و شفابخش گل‌گاوزبان برای

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- مواد اولیه

فولاد نرم با ترکیب عنصری Mn wt.% ۰/۳۲، Si wt.% ۰/۳۴، S wt.% ۰/۰۵، Al wt.% ۰/۰۴، C wt.% ۰/۱۹، P wt.% ۰/۰۵ و Fe wt.% ۹۹/۰۱ و ابعاد ۳۵ mm × ۱۵ mm × ۲ mm از شرکت فولاد مبارکه ایران تهیه شد. گلبه‌های خشک و پودر شده گل‌گاوزبان از شمال ایران تهیه شدند. استات روی  $(\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2)$  از شرکت مرک (آلمان) و کلرید سدیم (NaCl) از شرکت مجلی (ایران) خریداری شد. رزین اپوکسی استر (EE-430CS)، با محتوای جامد ۶۰٪ از شرکت رزیتان (ایران) تهیه شد. کبات (۶۰٪)، محتوای فلزی (۰/۱٪)، کلسیم (۴۰٪، ۰/۵٪ محتوای فلزی) و سرب (۷۳٪، ۰/۳۲٪ محتوای فلزی) از یک شرکت تولیدکننده رنگ ایرانی تهیه شد.

### ۲-۲- روش سنتز رنگ‌دانه‌های هیبریدی

رنگ‌دانه هیبریدی از طریق شلاته شدن بین مولکول‌های آلای عصاره گل‌گاوزبان (EAE) و استات روی (ZnA) به دست آمد. به این منظور، ۵۰ گرم پودر گل‌گاوزبان به ۱۰۰۰ ml آب دیونیزه اضافه شد و مخلوط به مدت ۳ ساعت در دمای ۷۰°C هم زده و در نهایت فیلتر شد. محلول مایع رویی حاصل از فیلتراسیون تا ۶۰°C و به مدت ۲۴ ساعت حرارت داده شد. پودر عصاره گل‌گاوزبان (EAE) در این مرحله به دست آمد. سپس، ۰/۴۸ g پودر عصاره و ۵۰ g استات روی به ۱۰۰ ml آب مقطر اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰°C هم زده شد. سرانجام، رنگ‌دانه هیبریدی سانتریفیوژ شد و سه بار با آب مقطر شسته شد تا مواد واکنش نداده از بین بروند. محصول نهایی در دمای ۶۰°C به مدت ۳ ساعت خشک شد. شکل (۱) برخی از کمپلکس‌های احتمالی بین عصاره و روی استات را نشان می‌دهد.

### ۲-۳- ساخت پوشش اپوکسی استر حاوی رنگ‌دانه

#### هیبریدی

۲ g رنگ‌دانه هیبریدی از طریق اختلاط مکانیکی (۲۰۰۰ rpm) به مدت ۱ ساعت در ۵۰ g رزین اپوکسی استر پراکنده شد. سپس مخلوط با دور ۱۰۰۰۰ rpm به مدت ۳۰ دقیقه همگن شد تا توزیع ذرات یکنواخت در محدوده ۱۵-۱۰ μm به دست آید.

سرماخوردگی در کنار خواص آرام‌بخش و ضد اضطراب در چندین مطالعه بررسی شده است. این گیاه منبع غنی از اسیدهای چرب، ترکیبات فنولیک<sup>۸</sup>، آلکالوئیدهای پیرولیزیدین<sup>۷</sup>، تانن‌ها<sup>۹</sup>، آنتوسیانیدین‌ها<sup>۹</sup> و فلاونوئیدها<sup>۱۱</sup> است. ترکیبات آلی فعال مانند اسید آسکوربیک<sup>۱۱</sup> (ویتامین C)، رترونسین<sup>۱۲</sup>، لاکتیک اسید<sup>۱۳</sup>، رزمارینیک اسید<sup>۱۴</sup>، نیکوتینیک اسید<sup>۱۵</sup> و کاروتن<sup>۱۶</sup> در بدن گیاه یافت می‌شود [۲۷-۲۸]. خواص بازدارندگی عصاره گل‌گاوزبان در محلول آب‌نمک طی مقاله اخیر نتایج امیدوارکننده‌ای نشان می‌دهد [۲۹]. نشان داده شده است که این گیاه با آزاد کردن گونه‌های آلی خود بر روی سطح فلز محافظت خوردگی قابل قبولی در محیط‌های خنثی ایجاد می‌کند.

در این مطالعه ویژگی‌های سدی و خوردگی فعال رنگ‌دانه هیبریدی سبز آلای/معدنی منحصربه‌فرد بر اساس عصاره گل‌گلبه گیاه گل‌گاوزبان و استات روی در پوشش اپوکسی استر مورد مطالعه قرار گرفته است. عصاره برگ گل‌گاوزبان و استات روی ممانعت‌کننده‌های بسیار محلولی در آب هستند؛ بنابراین، افزودن مستقیم این بازدارنده‌ها به پوشش اپوکسی استر ممکن است منجر به برخی مشکلات نامطلوب شود. به‌عنوان مثال، حلالیت زیاد بازدارنده‌ها در آب منجر به ممانعت خوردگی کوتاه‌مدت، تاول پوشش و لایه‌لایه شدن می‌شود. علاوه بر این، گنجاندن مستقیم ممانعت‌کننده‌ها باعث اختلال در فرآیند پخت پوشش می‌شود و در نتیجه منجر به کاهش چگالی اتصال عرضی پوشش پلیمری می‌شود. مولکول‌های بازدارنده می‌توانند با گروه‌های عاملی پوشش تعامل داشته باشند و به‌این ترتیب آن‌ها را بی‌حرکت کرده و دسترسی بازدارنده به سطح فلز را محدود کنند. به این دلیل و برای جلوگیری از مشکلات گنجاندن مستقیم بازدارنده‌ها در زمینه پوشش، ممانعت‌کننده‌ها به‌منظور کاهش حلالیت بالا به هم زوج شده و شلاته شدند. بازدارندگی خوردگی و عملکرد سدی پوشش‌های اپوکسی استر بدون و با رنگ‌دانه هیبریدی در حضور و عدم حضور خراش مصنوعی با آزمایش EIS مورد آزمایش قرار گرفت. مورفولوژی و ترکیب رنگ‌دانه هیبریدی با استفاده از آنالیزهای SEM، FTIR، UV-Vis و XPS مورد بررسی قرار گرفت. عملکرد خودترمیمی پوشش حاوی رنگ‌دانه در حضور خراش توسط آنالیز EIS ارزیابی شد.

مرئی - فرابنفش (UV-Vis) مورد مطالعه قرار گرفته است. ترکیب شیمیایی دقیق رنگ‌دانه نیز توسط آزمون XPS ( Specs EA 10 ) Plus, with AlK $\alpha$ , 10<sup>-9</sup> mbar pressure) ارزیابی شد. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی با استفاده از آزمون EIS انجام شد. آزمایش توسط یک Autolab Potentiosta/Galvanostat در محلول‌های ۳/۵ wt.% NaCl با و بدون عصاره رنگ‌دانه انجام شد. برای تهیه رنگ‌دانه، ۱ g رنگ‌دانه هیبریدی به ۱۰۰۰ ml آب دیونیزه اضافه شد، به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد و سپس فیلتر شد. محلول رویی برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی استفاده شد. آزمایش EIS توسط یک پیل سه الکترودی استاندارد شامل الکتروود مرجع (الکتروود کالومل اشباع‌شده)، الکتروود کمکی (پلاتین) و الکتروود کار (نمونه‌های فولادی با مساحت ۱ cm<sup>2</sup>) انجام شد. اندازه‌گیری‌ها در محدوده فرکانسی ۱۰۰۰۰-۰/۰۱ Hz و با اعمال ولتاژ سینوسی با دامنه ۱۰ mV  $\pm$  انجام شد. اندازه‌گیری EIS روی پوشش‌ها در حضور و غیاب یک خراش مصنوعی (به طول ۲۰ mm) در محلول ۳/۵ wt.% NaCl انجام شد. تجزیه و تحلیل داده‌های امپدانس توسط نرم‌افزار (نسخه ۳/۱) Zview انجام شد.

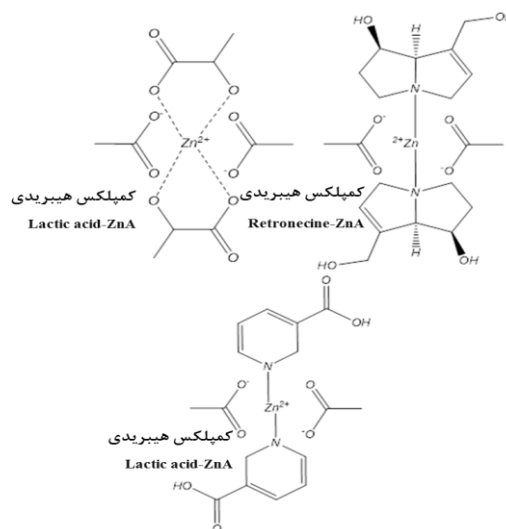
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- ریزساختار رنگ‌دانه هیبریدی

به منظور یافتن شکل و اجزای ذرات رنگ‌دانه سنتز شده، از آزمون SEM استفاده شد. همان‌طور که در شکل (۲) مشخص است، ذرات عصاره تقریباً به شکل کلوخه با لبه‌های تیز هستند. علاوه بر این، برخی از ذرات صفحه‌ای شکل یا پوسته‌پوسته‌ای را می‌توان مشاهده کرد، در حالی که ZnA دارای ساختار نواری شکل است؛ بنابراین، ساختار ناشی از کمپلکس این دو جزء ترکیبی از آنها است که توسط میکروگراف‌های SEM ثابت شده است. به نظر می‌رسد که ZnA پوسته‌ها و صفحات موجود در ساختار عصاره را تغییر داده است. به عبارت دیگر، استات روی نقش فعال‌کننده سطح را در فرایند ساخت رنگ‌دانه ایفا می‌کند و مورفولوژی و اندازه ذرات عصاره گل‌گاوزبان را تغییر می‌دهد، به گونه‌ای که ذرات متراکم کنار هم تشکیل می‌شوند.

ویسکوزیته پوشش اپوکسی استر با افزودن مقدار مناسب مخلوط بوتیل استات و زایلین<sup>۱۷</sup> کاهش یافت. سپس مواد افزودنی شامل کبالت (۰/۲ wt.%)، سرب (۰/۵ wt.%) و کلسیم (۱/۲ wt.%) به رزین اضافه شد. کبالت نوعی خشک‌کن اولیه است و یک کاتالیزور با اکسیداسیون خودکار است. کلسیم یک خشک‌کن ثانویه است که در مراحل اتصال عرضی خشک شدن پوشش اپوکسی استر فعال است. سرب نوعی خشک‌کن کمکی است که فعالیت خشک‌کن اولیه را تغییر می‌دهد.

ورق‌های فولادی توسط کاغذهای SiC با درجه ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ ساییده شده و با استون چربی زدایی شدند. سپس، ورق‌های فولادی با پوشش اپوکسی در غیاب و حضور رنگ‌دانه با استفاده از یک اعمال دهنده فیلم پوشش‌دهی شدند. نمونه‌های پوشش‌دهی شده به مدت ۱ هفته در دمای اتاق باقی ماندند و سپس به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۰ °C تحت پخت قرار گرفتند. ضخامت فیلم خشک  $5 \pm 6 \mu\text{m}$  بود.



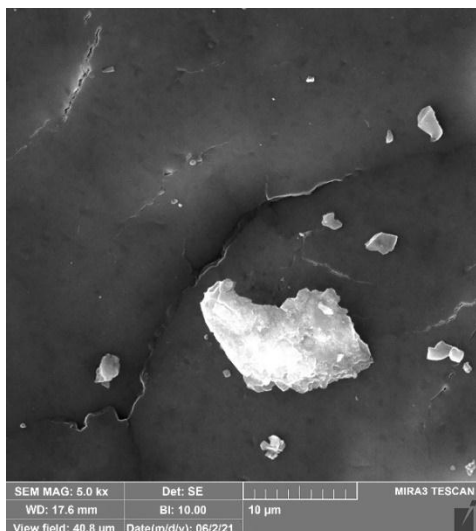
شکل (۱): طرح‌واره کمپلکس‌های احتمالی مختلف بین استات روی و بازدارنده‌های موجود در عصاره گل‌گاوزبان.

#### ۲-۴- مشخصه‌یابی سطحی

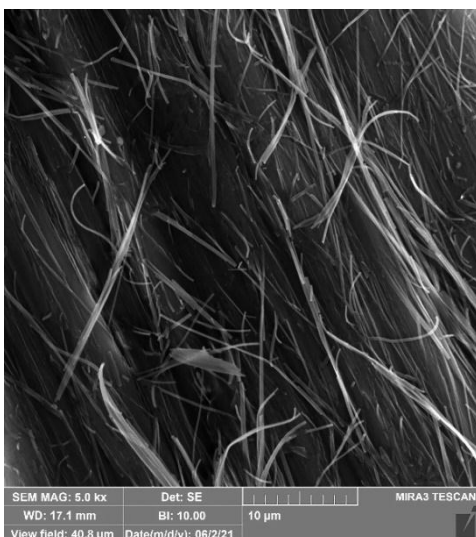
با استفاده از مدل میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (MIRA3 TESCAN)، مورفولوژی رنگ‌دانه هیبریدی مورد بررسی قرار گرفت. در این تجزیه و تحلیل انرژی پرتو شتاب‌دهنده ۱۵ kV بود. تشکیل کمپلکس بین ترکیبات آلی عصاره و روی استات توسط طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و طیف‌سنجی

## ۳-۲- آزمون UV-Vis

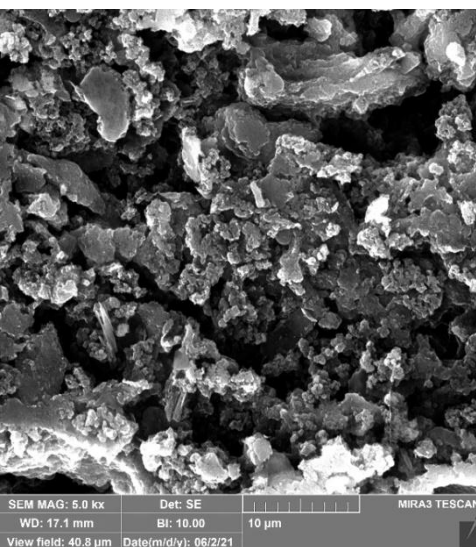
این آزمون به منظور توصیف رفتار جذب گروه‌های عاملی در طول موج‌های مختلف انجام شد. بدین منظور رنگدانه هیبریدی EAE-ZnA در محلول ۳/۵ wt.% NaCl تهیه شد. شکل (۳) طیف UV-Vis محلول نمکی حاوی رنگدانه و بدون رنگدانه را نشان می‌دهد. طیف عصاره دو قله متمایز را نشان می‌دهد، یک قله جذب شدید در محدوده طول موج ۱۹۰-۲۳۰ nm که به جذب پیوند  $\pi \rightarrow \pi^*$  حلقه‌های معطر و دیگری در محدوده ۲۹۰-۳۹۰ nm که به جذب پیوند  $n \rightarrow \pi^*$  گروه‌های عاملی، مانند C=O اختصاص داده شده است. طیف UV رنگدانه هیبریدی دو شانه و یک قله تیز را نشان می‌دهد که به دو منطقه تقسیم شده است. از نتایج مشخص است که رنگدانه شدت جذب بالاتری را در تمام طول موج‌ها نشان می‌دهد و برهم‌کنش‌های قوی بین ترکیبات آلی و معدنی را به تصویر می‌کشد [۳۰]. در محدوده طول موج ۱۹۰-۲۵۰ nm، قله جذب مربوط به انتقال الکترونیکی پیوند  $\pi \rightarrow \pi^*$  دارای دو شانه است. شانه اول، مشاهده شده در محدوده طول موج ۱۹۰-۲۱۰ nm، به جذب  $\pi \rightarrow \pi^*$  عصاره نسبت داده می‌شود و شانه دوم در ۲۱۰-۲۲۰ nm مشاهده می‌شود که مربوط به جذب پیوند  $\pi \rightarrow \pi^*$  حاصل از شلاته شدن ترکیبات آلی عصاره با استات روی است [۳۱]. همچنین، یک قله جذب جدید در محدوده طول موج ۲۹۰-۳۹۰ nm مشاهده می‌شود که مربوط به جذب پیوند  $\pi \rightarrow \pi^*$  گروه‌های عاملی موجود در ساختار عصاره است. این نتایج به وضوح شلاته شدن شیمیایی مولکول‌های EAE با ZnA در رنگدانه را نشان می‌دهند.



(الف)



(ب)

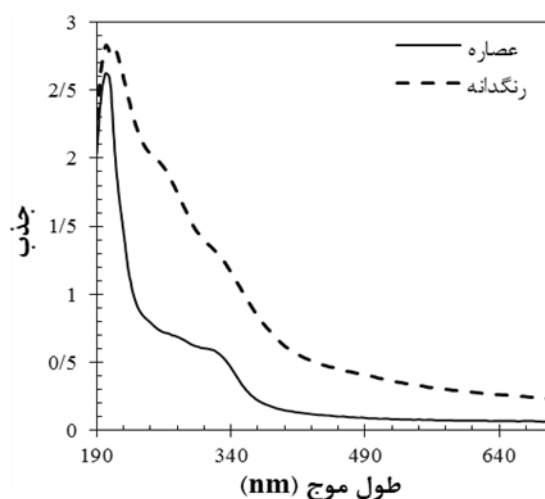


(ج)

شکل (۲): تصاویر SEM گرفته شده از ذرات پودر (الف) عصاره گل گاوزبان، (ب) استات روی و (ج) رنگدانه هیبریدی سنتز شده.

## ۳-۳- FTIR آزمون

آنالیز FTIR بر روی رنگدانه هیبریدی انجام شد تا شلات‌های احتمالی بین استات روی و مولکول‌های آلی عصاره گل گاوزبان مشخص شود. با توجه به شکل (۴)، دو قله مشخصه در  $2100 \text{ cm}^{-1}$  و  $1520$  در طیف استات روی وجود دارد که به ترتیب به پیوندهای  $\text{C-H}(\text{CH}_3)$  و  $\text{C=O}$  نسبت داده می‌شوند. در طیف عصاره، چهار قله مشاهده می‌شود که مربوط به پیوندهای  $\text{C=O}$  در  $1604 \text{ cm}^{-1}$ ، پیوند  $\text{O-C=O}$  در  $1410 \text{ cm}^{-1}$ ، پیوند  $\text{C-O-C}$  در  $1089 \text{ cm}^{-1}$  و  $\text{NH}_2$  در  $3422 \text{ cm}^{-1}$  است. قله جذب جدید در طیف رنگدانه هیبریدی در  $1258 \text{ cm}^{-1}$  به پیوند اختصاص  $\text{Zn-N}$  داده می‌شود [۳۲-۳۳]. وجود عصاره و استات روی در ترکیب رنگدانه هیبریدی را می‌توان از نتایج آزمایش FT-IR تأیید کرد، اما نمی‌توان در مورد ترکیب دقیق رنگدانه دقیقاً چیزی گفت. با این حال، نتایج آزمون FT-IR فقط امکان پیوند شیمیایی بین عصاره و استات روی را نشان می‌دهد. در واقع، برای نتیجه‌گیری مطمئن‌تر در مورد ترکیب بین عصاره و استات روی، آزمون XPS لازم است.

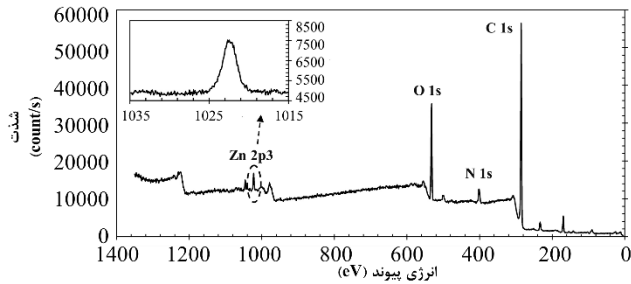


شکل (۳): طیف UV گرفته شده از محلول نمکی حاوی عصاره و رنگدانه هیبریدی.

شکل (۴): طیف‌های FTIR گرفته شده از پودرهای عصاره گیاهی، استات روی و رنگدانه هیبریدی سنتز شده.

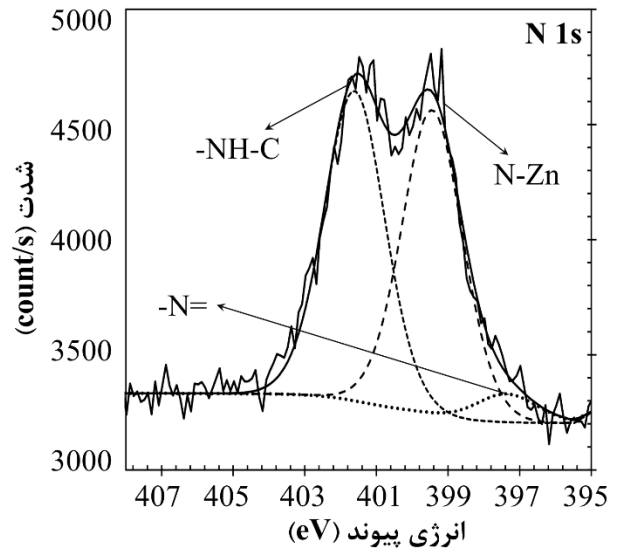
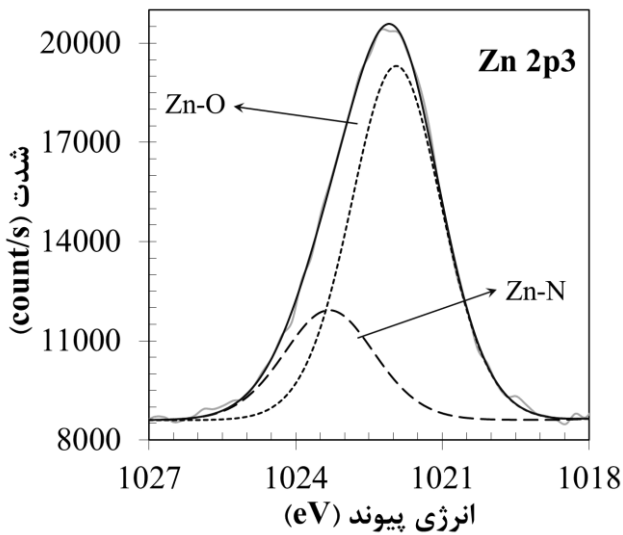
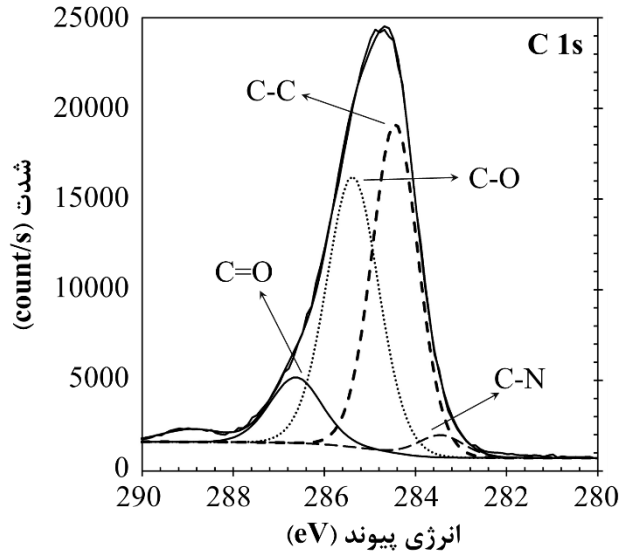
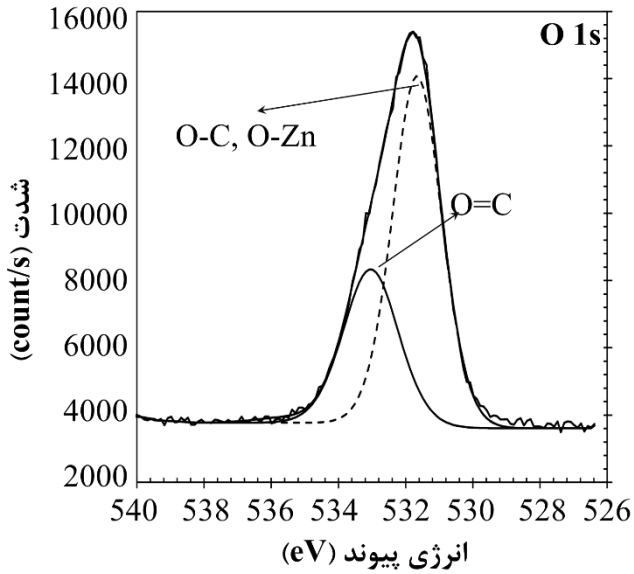
## ۳-۴- آزمون XPS

طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس برای شناسایی و مشخصه‌یابی پیوندهای شیمیایی و ساختار رنگدانه انجام شد. طیف کلی XPS در شکل (۵) آورده شده است. طیف کلی رنگدانه نشان‌دهنده چهار قله اصلی منسوب به  $\text{C 1s}$  در انرژی پیوند  $285 \text{ eV}$ ،  $\text{N 1s}$  در  $401 \text{ eV}$ ،  $\text{O 1s}$  در  $531 \text{ eV}$  و  $\text{Zn 2p}_{3/2}$  در  $1022 \text{ eV}$  است. مشاهدات وجود چهار عنصر را که عناصر اصلی در رنگدانه هیبریدی فرض می‌شوند و حضور هر دو قسمت آلی و معدنی در رنگدانه را تأیید می‌کند. برای مشخص کردن انواع پیوند بین عناصر، طیف تفکیک شده با تفکیک پذیری بالا از هر عنصر در شکل (۶) ارائه شده است. از نتایج، منحنی  $\text{C 1s}$  به چهار قله در انرژی‌های پیوندی  $284/8 \text{ eV}$ ،  $283/8 \text{ eV}$ ،  $286/08 \text{ eV}$  و  $286/98 \text{ eV}$ ، مربوط به  $\text{C=O}$ ،  $\text{C-O}$ ،  $\text{C=C}$ ،  $\text{N-C}$  شده است [۳۴]. دو قله در تفکیک طیف  $\text{O 1s}$  شناسایی شد که به ترتیب با انرژی‌های پیوندی  $531/71 \text{ eV}$  و  $533/01 \text{ eV}$  با پیوندهای  $\text{O-C}$  و  $\text{O-Zn}$  در کنار  $\text{O=C}$  مطابقت داشت و این نتیجه جذب کاتیون‌های روی در ساختار رنگدانه را تأیید می‌کند. سه قله در انرژی‌های پیوندی  $397/74 \text{ eV}$ ،  $399/81 \text{ eV}$  و  $401/71 \text{ eV}$  از تفکیک سیگنال  $\text{N 1s}$  مربوط به پیوندهای مشخصه  $\text{N=}$ ،  $\text{NH-C}$  و  $\text{N-Zn}$  مشاهده شد [۳۵-۳۶]. طیف  $\text{Zn 2p}_{3/2}$  با وضوح بالا دو قله اصلی را با انرژی پیوندی  $1021/9 \text{ eV}$  و  $1023/3 \text{ eV}$  نشان می‌دهد که به ترتیب مربوط به پیوندهای  $\text{Zn-O}$  و  $\text{Zn-N}$  است. حضور پیوندهای  $\text{NH-C}$  و  $\text{N=}$  در طیف  $\text{N 1s}$  وجود ترکیبات آلی ساختار عصاره در رنگدانه را تأیید می‌کند و وجود  $\text{N-Zn}$  و همچنین  $\text{Zn-N}$  در طیف  $\text{Zn 2p}_{3/2}$  پیوندهای شیمیایی بین مولکول‌های آلی عصاره و جز معدنی استات روی را به وضوح نشان می‌دهد. پیوند  $\text{O-Zn}$  در طیف  $\text{O 1s}$  و پیوند  $\text{Zn-O}$  در طیف  $\text{Zn 2p}_{3/2}$  شواهدی برای پیوندهای ایجاد شده بین گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن عصاره (مانند  $\text{COOH}$  در اسید لاکتیک) و کاتیون‌های  $\text{Zn}^{2+}$  هستند. کاتیون‌های  $\text{Zn}^{2+}$  دارای اوربیتال‌های  $3d$  خالی در پیکربندی الکترون خود هستند و گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن دارای جفت الکترون آزاد هستند که می‌توانند با اوربیتال‌های خالی به اشتراک گذاشته شوند و منجر به تشکیل کمپلکس شود [۳۷-۳۸]. علاوه بر این، استات روی همچنین دارای گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن است و روی موجود در استات روی نیز با این گروه‌ها اوربیتال دارد؛ بنابراین تعداد

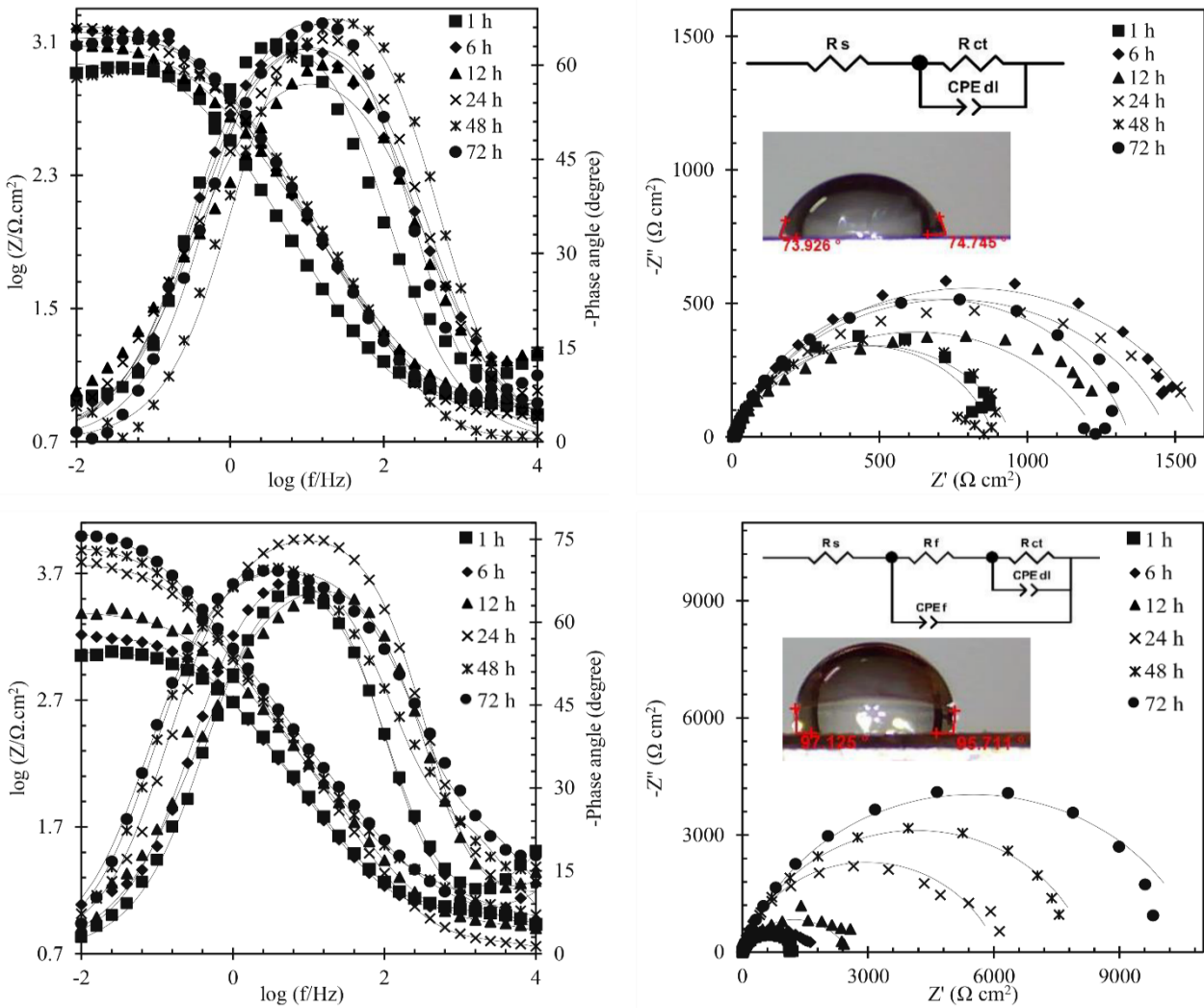


شکل (۵): طیف کلی XPS رنگدانه هیبریدی

پیوندهای Zn-O در کمپلکس بسیار بیشتر از پیوندهای Zn-N است و شدت بیشتر پیک Zn-O در شکل (۶) این فرضیه را تأیید می‌کند.



شکل (۶): طیف‌های XPS با تفکیک پذیری بالای رنگدانه.



شکل (۷): منحنی‌های باد و نایکوئیست گرفته شده از سطوح فولادی غوطه‌ور در محلول آب‌نمک (الف) غیاب و (ب) حضور رنگ‌دانه هیبریدی.

جدول (۱): پارامترهای امپدانس الکتروشیمیایی استخراج شده از نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول ۳/۵ wt.% NaCl در حضور و عدم حضور رنگ‌دانه هیبریدی برای زمان‌های مختلف. مقادیر میانگین سه تکرار هستند و (±) با انحرافات استاندارد مطابقت دارد.

نمونه	زمان غوطه‌وری (ساعت)	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$CPE_{dl}$		$R_c$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$CPE_c$		$\eta$ (%)
			$Y_0$ ( $\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^n$ )	$n$		$Y_0$ ( $\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^n$ )	$n$	
بدون رنگ‌دانه	۱	$940 \pm 3\%$	$630 \pm 5\%$	$-0.73 \pm 3\%$	-	-	-	-
	۶	$1601 \pm 7\%$	$387 \pm 6\%$	$-0.78 \pm 5\%$	-	-	-	-
	۱۲	$1258 \pm 5\%$	$487 \pm 11\%$	$-0.79 \pm 8\%$	-	-	-	-
	۲۴	$1500 \pm 9\%$	$312 \pm 13\%$	$-0.79 \pm 7\%$	-	-	-	-
	۴۸	$901 \pm 7\%$	$232 \pm 8\%$	$-0.82 \pm 9\%$	-	-	-	-
حاوی رنگ‌دانه	۱	$1712 \pm 5\%$	$295 \pm 5\%$	$-0.81 \pm 1\%$	$13 \pm 3\%$	$72 \pm 8\%$	$-0.58 \pm 5\%$	۴۵/۵
	۶	$1989 \pm 8\%$	$378 \pm 6\%$	$-0.82 \pm 2\%$	$58 \pm 8\%$	$130 \pm 5\%$	$-0.51 \pm 4\%$	۲۱/۷
	۱۲	$2451 \pm 9\%$	$201 \pm 8\%$	$-0.84 \pm 5\%$	$9 \pm 5\%$	$198 \pm 6\%$	$-0.56 \pm 6\%$	۴۸/۸
	۲۴	$5874 \pm 6\%$	$178 \pm 10\%$	$-0.84 \pm 6\%$	$7 \pm 6\%$	$58 \pm 3\%$	$-0.65 \pm 10\%$	۸۸/۹
	۴۸	$8326 \pm 7\%$	$135 \pm 1\%$	$-0.85 \pm 7\%$	$15 \pm 4\%$	$69 \pm 5\%$	$-0.82 \pm 7\%$	۸۹/۳
۷۲	$11024 \pm 8\%$	$119 \pm 5\%$	$-0.89 \pm 8\%$	$12 \pm 7\%$	$59 \pm 7\%$	$-0.83 \pm 3\%$	۸۷/۲	



## ۳-۵-۰-آزمون امیدانس

## ۳-۵-۱-مطالعه زیر لایه بدون پوشش

عملکرد مقاومتی نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول کلرید حاوی رنگ‌دانه هیبریدی با آنالیز EIS ارزیابی شد. شکل (۷)، نمودارهای بُد و نایکوئیست از سطوح غوطه‌ور در محلول‌های آب‌نمک در حضور و عدم حضور رنگ‌دانه را نشان می‌دهد. همان‌طور که در طیف نایکوئیست مشخص شده است، داده‌های امیدانس با استفاده از مدارهای معادل الکتریکی<sup>۱۸</sup> مختلف برازش شدند. در EEC مربوطه،  $R_{ct}$ ،  $R_f$  و  $R_s$  به ترتیب مقاومت در برابر انتقال بار، مقاومت فیلم و مقاومت محلول هستند. از آنجایی که لایه‌های ساخته‌شده سطحی متخلخل بودند، از عنصر فاز ثابت<sup>۱۹</sup> (CPE) به‌عنوان خازن ایده‌آل استفاده شد. پارامترهای امیدانس در جدول (۱) گزارش شده است. در این جدول  $Y_0$  و  $n$  ادمیتانس<sup>۲۰</sup> و اکسپونانت<sup>۲۱</sup> هستند که اجزای تشکیل‌دهنده CPE هستند. زاویه تماس استاتیک گرفته‌شده از سطح نمونه خام ( $\theta=74^\circ$ ) پس از ۴۸ ساعت نشان می‌دهد که محصولات خوردگی تشکیل شده بر روی سطح نمونه خاصیت آب‌دوستی دارد.

همان‌طور که در نتایج مشاهده می‌شود، در نمونه خام مقادیر  $R_{ct}$  تا ۶ ساعت زمان غوطه‌وری افزایش یافته و به حداکثر رسیده و لایه اکسیدی ایجاد شده، در مقابل حمله اجزای خورنده محلول الکترولیتی مقاومت ایجاد کرده است، سپس تا ۴۸ ساعت کاهش یافته است. به نظر می‌رسد که خواص مقاومتی لایه متخلخل در اینجا شکست خورده است. سپس یک روند افزایشی تا زمان نهایی مشاهده شد که به نظر می‌رسد نتیجه انباشتگی محصولات خوردگی در سطح باشد. مقادیر در نوسان  $R_{ct}$  نشان از مقاومت ناپایدار در نمونه خام هستند. در نمودارهای فاز نمونه حاوی رنگ‌دانه، شاهد یک ثابت زمانی دیگر در فرکانس‌های اولیه هستیم که مربوط به فیلم محافظ بر روی سطح است. در این نمونه از ابتدا شاهد افزایش مقادیر  $R_{ct}$  هستیم، به طوری که پس از ۷۲ ساعت مقدار این پارامتر به  $11024 \Omega \cdot \text{cm}^2$  رسید. مقادیر بازده بازدارندگی نشان می‌دهد که بیشینه بازده ۸۹/۳٪ است که پس از ۴۸ ساعت غوطه‌وری به دست آمده است. زاویه تماس استاتیک گرفته‌شده از سطح نمونه دارای رنگ‌دانه ( $\theta=96^\circ$ ) پس از ۴۸

ساعت نشان می‌دهد که محصولات خوردگی تشکیل شده بر روی سطح نمونه خاصیت آب‌گریزی دارد.

## ۳-۵-۲-مطالعه پوشش خراش‌دار

نمودارهای نایکوئیست و بُد پوشش‌ها در شکل (۸) ارائه شده است. داده‌های امیدانس توسط یک مدار معادل دو ثابت نشان داده شده در نمودارهای نایکوئیست برازش شدند که در آن  $R_s$ ،  $R_{ct}$  و CPE به ترتیب مقاومت محلول، مقاومت در برابر انتقال بار، مقاومت پوشش و عنصر فاز ثابت هستند. نتایج به دست آمده در جدول (۲) فهرست شده‌اند. با توجه به نمودارها دو ثابت زمانی را می‌توان در نمودارهای بد نمونه بلنک مشاهده کرد که بیشتر به پوشش‌های آلی سازگار است و نشان‌دهنده این است که فرآیندهای خوردگی تحت کنترل نفوذ هستند. در واقع مکانیسم اصلی خوردگی نفوذ محلول به زیر لایه از طریق عیوب پوشش است.

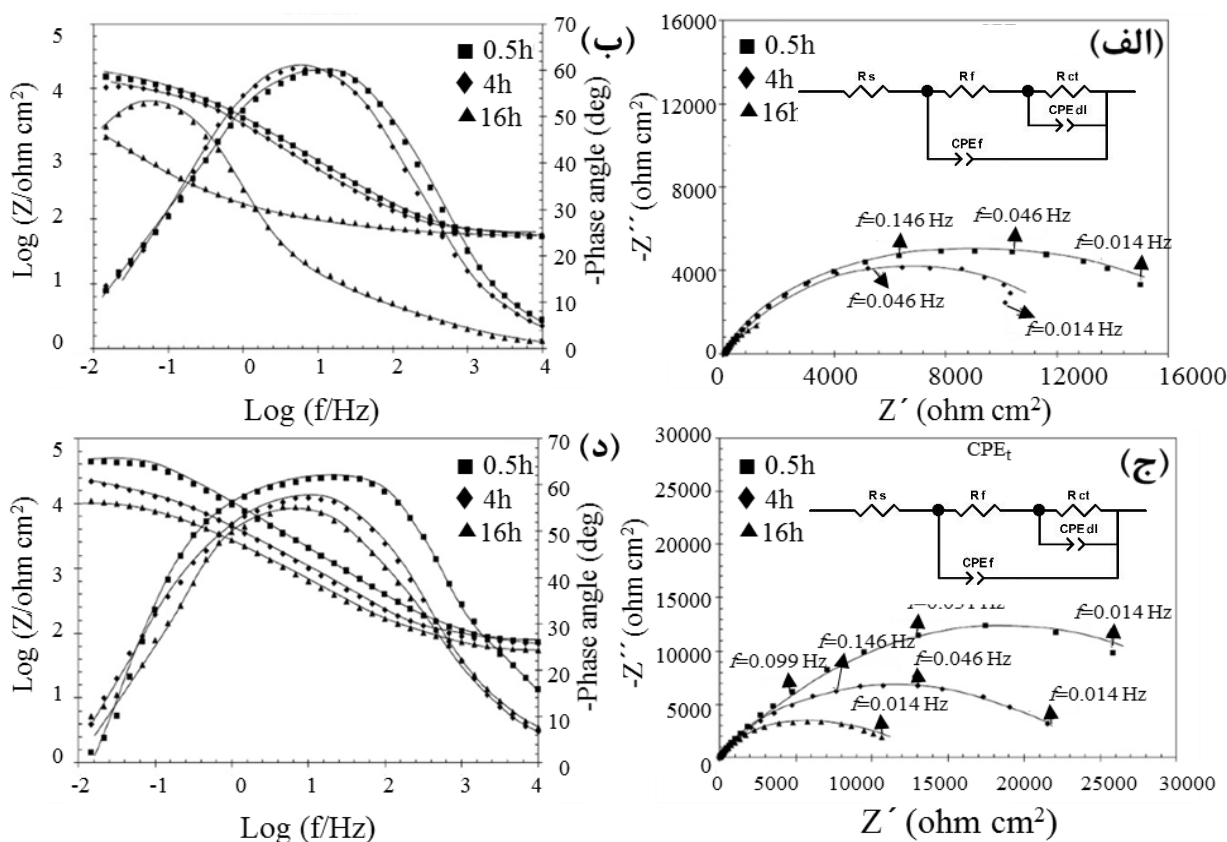
ادمیتانس معیاری است که نشان می‌دهد یک سامانه چقدر به جریان اجازه عبور می‌دهد. ادمیتانس به‌عنوان پارامتر متقابل امیدانس تعریف می‌شود. مشابه نحوه تعریف رسانایی و مقاومت، اکسپونانت نیز میزان همواری سطح را بیان می‌کند. با توجه به نتایج جدول (۲)، مشاهده می‌شود که در نمونه حاوی رنگ‌دانه،  $n$  مقادیر بالاتری نسبت به نمونه بدون رنگ‌دانه دارد که نشان می‌دهد فیلم تشکیل یافته داخل خراش این نمونه از زبری کمتری برخوردار است. مقادیر کمتر  $Y_0$  در نمونه حاوی رنگ‌دانه نیز نشان از مقاومت بیشتر این نمونه در برابر انتقال جریان خوردگی است. الکترولیت خورنده می‌تواند از طریق محل خراش در سطح فلز و مسیرهای انتشاری که در زمینه پوشش وجود دارد پخش شود. الکترولیت رسیده به فصل مشترک پوشش/فلز منجر به شروع واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌شود. در نتیجه واکنش‌های کاتدی، pH در فصل مشترک پوشش/فلز افزایش می‌یابد و منجر به از بین رفتن چسبندگی و ایجاد محصولات خوردگی می‌شود. در نمونه بدون رنگ‌دانه مقادیر  $R_t$  و  $Z_{\square}$  at 10 mHz به‌طور قابل توجهی کاهش یافت. این نتایج نشان می‌دهد که الکترولیت از طریق تخلخل‌های پوشش و محل خراش در فصل مشترک پوشش/فلز پخش شده و منجر به آسیب به پیوندهای چسبندگی پوشش و لایه‌لایه شدن پوشش می‌شود.

ترکیبات کمپلکس‌های آلی-معدنی را روی سطح فولاد تشکیل می‌دهند. کاتیون‌های روی با یون‌های هیدروکسیل ایجاد شده در نقاط کاتدی تعامل دارند و فیلم نامحلول هیدروکسید روی ( $Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$ ) را تشکیل می‌دهند. از سوی دیگر، مولکول‌های آلی کمپلکس‌های نامحلولی بر پایه مولکول‌های آلی/ $Fe^{2+}$  و مولکول‌های آلی/ $Zn^{2+}$  تشکیل می‌دهند. باین‌حال، کاهش حلالیت رنگ‌دانه در زمان غوطه‌وری طولانی‌تر منجر به کاهش سرعت رسوب فیلم و در نتیجه کاهش مقاومت در برابر خوردگی شده است [۴۱-۴۲].

در نمونه‌های حاوی رنگ‌دانه هیبریدی اما دو ثابت زمانی مشاهده شد. مقادیر بالاتر  $R_t$  و  $Z_{dl}$  می‌تواند به دلیل تشکیل فیلم بازدارنده بر روی سطح فلز در محل خراش باشد [۳۹-۴۰]. فیلم رسوب شده، نقاط آندی و/یا کاتدی را می‌پوشاند و دسترسی عوامل خوردنده به سطح فلز را محدود می‌کند. رنگ‌دانه هیبریدی افزوده شده به زمینه پوشش کمی محلول در آب است. گونه‌های بازدارنده مانند کاتیون‌های روی و مولکول‌های آلی، مانند رتروئین، اسید لاکتیک و اسید نیکوتینیک، می‌توانند توسط رنگ‌دانه‌های هیبریدی در منطقه خراش آزاد شوند. این

جدول (۲): پارامترهای امپدانس الکتروشیمیایی استخراج شده از نمونه‌های اپوکسی استر خراش دار غوطه‌ور در محلول ۳/۵ wt.% NaCl برای زمان‌های مختلف. مقادیر میانگین سه تکرار هستند و (±) با انحرافات استاندارد مطابقت دارد.

نمونه	زمان غوطه‌وری (ساعت)	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	CPE <sub>dl</sub>		$R_c$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	CPE <sub>c</sub>	
				$Y_0$ ( $\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^n$ )	$n$		$Y_0$ ( $\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^n$ )	$n$
بدون رنگ‌دانه	۰/۵	۱۵ ± ۴٪	۱۵۲۴۱ ± ۵٪	۵۸ ± ۱۲٪	۰/۷۵ ± ۱٪	۱۱۰۲ ± ۱۱٪	۱۹۰ ± ۴٪	۰/۷۵ ± ۲٪
	۴	۹ ± ۶٪	۱۱۷۳۵ ± ۸٪	۶۵ ± ۶٪	۰/۷۶ ± ۳٪	۹۱۰ ± ۸٪	۲۰۱ ± ۱۰٪	۰/۷۴ ± ۶٪
	۱۶	۸ ± ۹٪	۳۷۸۹ ± ۷٪	۷۸ ± ۳٪	۰/۷۹ ± ۲٪	۹۱۵ ± ۵٪	۲۳۰ ± ۶٪	۰/۸ ± ۵٪
حاوی رنگ‌دانه	۰/۵	۱۷ ± ۲٪	۲۸۵۶۳ ± ۹٪	۴۱ ± ۸٪	۰/۸۷ ± ۴٪	۳۵۱۱ ± ۶٪	۱۳۱ ± ۱۱٪	۰/۸۲ ± ۳٪
	۴	۱۵ ± ۳٪	۲۲۵۸ ± ۱۰٪	۴۵ ± ۶٪	۰/۸۹ ± ۵٪	۲۳۵۲ ± ۸٪	۱۶۸ ± ۹٪	۰/۸۲ ± ۷٪
	۱۶	۱۲ ± ۷٪	۱۱۹۰۲ ± ۴٪	۵۰ ± ۲٪	۰/۸۹ ± ۲٪	۱۰۲ ± ۵٪	۱۹۲ ± ۲٪	۰/۸۱ ± ۸٪



شکل (۸): نمودارهای بد و نایکوئیست پوشش‌های اپوکسی استر خراشیده بدون رنگ‌دانه (الف و ب) و با رنگ‌دانه (ج و د) غوطه‌ور در محلول ۳/۵ wt.% NaCl در زمان‌های مختلف. خطوط و نقاط به ترتیب نشانگر داده‌های برازش یافته و تجربی هستند.

## ۳-۵-۳- مطالعه پوشش بدون خراش

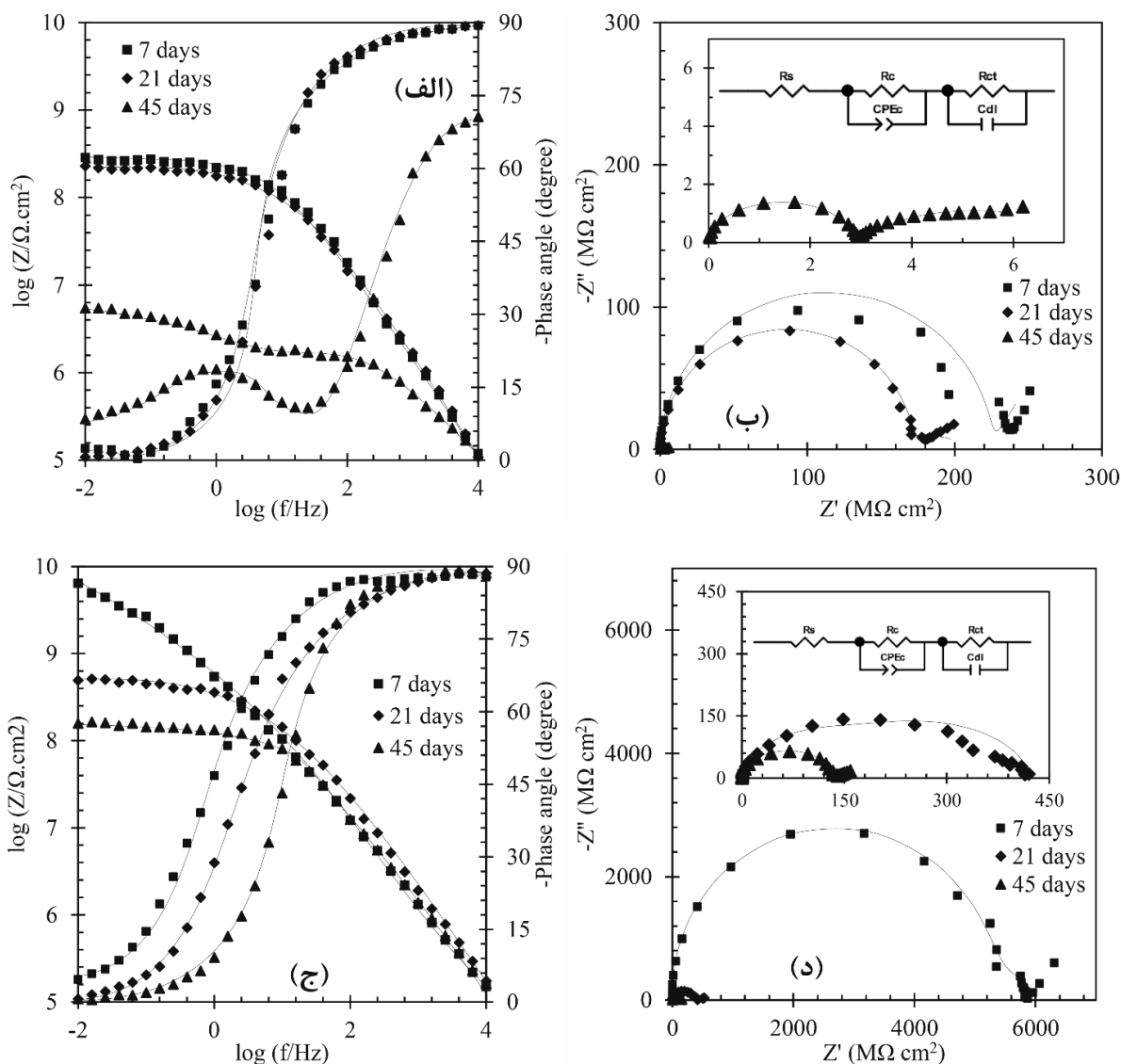
تأثیر افزودن رنگ‌دانه به پوشش اپوکسی استر بر عملکرد محافظت در برابر خوردگی با آنالیز EIS ارزیابی شد. آزمایش بر روی نمونه‌های پوشش دهی شده در حضور و غیاب رنگ‌دانه هیبریدی پس از غوطه‌وری ۷، ۲۱ و ۴۵ روزه در محلول‌های ۳/۵ wt.% NaCl انجام شد. اگر پوشش بدون عیب باشد فقط باید رفتار خازنی نشان دهد. با توجه به اینکه هیچ پوششی بدون عیب نیست و خود پوشش آلی است و خوردگی الکتروشیمیایی ندارد پس قطعاً شاهد خوردگی زیرلایه هستیم. خوردگی زیرلایه بدون نفوذ محلول به زیرلایه امکان‌پذیر نیست. وقتی نفوذ داریم باید ثابت زمانی مربوط به نفوذ را داشته باشیم. از این رو از نتایج می‌توان مشاهده کرد که پوشش اپوکسی حاوی رنگ‌دانه دو ثابت زمانی را در تمام زمان‌های غوطه‌وری نشان می‌دهد.

از این مشاهدات می‌توان فهمید که در مورد پوشش حاوی رنگ‌دانه، انتشار الکتروولیت در سطح مشترک پوشش/فلز به‌طور قابل‌توجهی عملکرد محافظت از پوشش را کاهش نداد. نمودارهای بد این نمونه‌ها و پارامترهای استخراج‌شده در شکل (۹) و جدول (۳) آورده شده است. در این جدول  $R_t$  مقاومت کل ( $R_t = R_c + R_{ct}$ ) است. از نتایج می‌توان دریافت که مقادیر امپدانس  $|Z|_{10\text{mHz}}$  و  $R_t$  پوشش اپوکسی حاوی رنگ‌دانه بسیار بیشتر از نمونه اپوکسی بدون رنگ‌دانه در تمام زمان‌های غوطه‌وری است. با سپری شدن زمان غوطه‌وری، مقادیر  $|Z|_{10\text{mHz}}$  و  $R_t$  برای هر دو نمونه کاهش می‌یابد، اما این کاهش برای نمونه اپوکسی بدون رنگ‌دانه بارزتر است. مقادیر زاویه فاز نزدیک به  $90^\circ$  به دست آمده برای نمونه حاوی رنگ‌دانه،

نشان‌دهنده انتشار کمتر الکتروولیت خورنده در سطح مشترک پوشش/فلز است. علاوه بر این، مقادیر فرکانس نقطه شکست ( $f_b$ ) نمونه حاوی رنگ‌دانه کمتر از اپوکسی بدون رنگ‌دانه است. یک همبستگی مستقیم بین افزایش  $f_b$  و نرخ تاول زدن پوشش وجود دارد. تغییر  $f_b$  با افزایش زمان غوطه‌وری، افزایش نواحی جداشده را نشان می‌دهد. افزایش کمتر  $f_b$  برای نمونه اپوکسی حاوی رنگ‌دانه نسبت به نمونه دیگری، به‌وضوح جدایش کمتر پوشش را نشان می‌دهد. در واقع، رسوب رنگ‌دانه بر روی سطح فولاد می‌تواند به‌طور فراوانی نرخ جدایش پوشش اپوکسی را کاهش دهد. دو ثابت زمانی در نمودارهای بد نمونه بدون رنگ‌دانه در تمام زمان‌های نشان می‌دهد که الکتروولیت به سطح مشترک اپوکسی/فولاد رسیده و منجر به تاول زنی قابل‌توجه پوشش و ایجاد محصولات خوردگی در زیر پوشش شده است. با این تفاوت که این نفوذ در پوشش حاوی رنگ‌دانه منجر به تشکیل لایه محافظ در فصل مشترک فلز/پلیمر شده است. همه این مشاهدات نشان می‌دهد که رنگ‌دانه هیبریدی نه تنها عملکرد بازدارندگی را ایجاد می‌کند، بلکه از طریق کاهش تخلخل و حجم آزاد و افزایش طول مسیر انتشار، خواص سدی پوشش را افزایش می‌دهد. ممانعت‌کننده‌های آلی با کاتیون‌های روی شلاته می‌شوند که این امر عملکرد سدی بازدارندگی پوشش اپوکسی استر را به‌طور هم‌زمان افزایش می‌دهند. رنگ‌دانه ترکیبات بازدارنده را در فصل مشترک پوشش/فلز آزاد می‌کند و به این ترتیب از واکنش‌های آندی و کاتدی ممانعت به عمل می‌آورد [۴۳-۴۶].

جدول (۳): پارامترهای امپدانس الکتروشیمیایی استخراج‌شده از پوشش اپوکسی استر در حضور و غیاب رنگ‌دانه هیبریدی غوطه‌ور در محلول ۳/۵ wt.% NaCl برای زمان‌های مختلف.

نمونه	زمان غوطه‌وری (ساعت)	$R_{ct}$ ( $M\Omega \text{ cm}^2$ )	$CPE_{dl}$		$R_c$ ( $M\Omega \text{ cm}^2$ )	$CPE_c$		$R_t$ ( $M\Omega \text{ cm}^2$ )
			$Y_0$ ( $\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^n$ )	$n$		$Y_0$ ( $\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^n$ )	$n$	
بدون رنگ‌دانه	۰/۵	$222 \pm 12\%$	$135 \pm 7\%$	$0/98 \pm 2\%$	$122 \pm 10\%$	$116400 \pm 5\%$	$0/72 \pm 5\%$	۳۴۴
	۴	$171 \pm 8\%$	$38 \pm 5\%$	$0/98 \pm 1\%$	$53 \pm 11\%$	$87898 \pm 3\%$	$0/61 \pm 9\%$	۲۲۴
حاوی رنگ‌دانه	۱۶	$2/65 \pm 9\%$	$0/78 \pm 10\%$	$0/54 \pm 3\%$	$1/56 \pm 8\%$	$0/0025 \pm 10\%$	$0/97 \pm 6\%$	۴/۲
	۰/۵	$5161 \pm 2\%$	$2/15 \pm 8\%$	$0/99 \pm 7\%$	$895 \pm 4\%$	$522 \pm 2\%$	$0/68 \pm 2\%$	۶۰۵۶
حاوی رنگ‌دانه	۴	$264 \pm 9\%$	$299 \pm 3\%$	$0/9 \pm 7\%$	$159 \pm 9\%$	$55 \pm 10\%$	$0/97 \pm 7\%$	۴۲۳
	۱۶	$132 \pm 10\%$	$46 \pm 2\%$	$0/99 \pm 1\%$	$68 \pm 2\%$	$98557 \pm 4\%$	$0/54 \pm 1\%$	۲۰۰



شکل (۹): نمودارهای بد پوشش‌های اپوکسی استر (الف) بدون و (ب) با رنگدانه هیبریدی غوطه‌ور در محلول ۳/۵ wt.% NaCl در زمان‌های مختلف. خطوط و نقاط به ترتیب نشانگر داده‌های برازش یافته و تجربی هستند.

محلول را از رنگدانه به الکترولیت آزاد می‌کنند. این گونه‌ها با تسهیل رشد لایه‌های سطحی محافظ، خوردگی را در فرآیندی به نام روینگی مهار می‌کنند. هنگامی که فلزات واکنش‌پذیری شیمیایی را از دست می‌دهند، روین نامیده می‌شود. فلزات به دلیل تشکیل لایه‌های اکسیدی نازک و محکم چسبیده، خنثی می‌شوند و نجیب‌تر عمل می‌کنند. با نفوذ الکترولیت خورنده به سطح مشترک فلز/پلیمر، واکنش‌های آندی و کاتدی معمولی روی سطح فلز انجام می‌شود. یون‌های هیدروکسید ایجاد شده در نتیجه واکنش‌های کاتدی می‌توانند پیوندهای چسبندگی پوشش

### ۳-۵-۴- مکانیسم عملکرد بازدارندگی رنگدانه

پوشش‌های بازدارنده معمولاً در پرایمر یا اولین پوشش یک سیستم پوشش قرار می‌گیرند که در آن با زیرلایه تماس دارند تا مؤثر باشند. به‌طور کلی، پوشش‌های بازدارنده سرعت یک واکنش الکتروشیمیایی را که با استفاده از رنگدانه‌ها باعث خوردگی می‌شود، کاهش می‌دهد. عوامل مختلف فیزیکی و شیمیایی رنگدانه‌های بازدارنده، سرعت یک واکنش الکتروشیمیایی را با توقف یا پلاریزه کردن آن محدود می‌کند. پوشش‌هایی که از رنگدانه‌های بازدارنده استفاده می‌کنند، پس از اشباع شدن پوشش، گونه‌های

کاهش سرعت واکنش خوردگی و جدا شدن پوشش از زیرلایه می‌شود.

- نشان داده شد که نه تنها عمل بازدارندگی بلکه خواص سدی پوشش اپوکسی استر را می‌توان در حضور رنگدانه هیبریدی به میزان قابل توجهی بهبود بخشید.

## ۵- مراجع

[1] C. Yu, M.S. De Luna, A. Marotta, C. Ponti, I. Esposito, F. Scherillo, Z. Wang, X. Zhang, H. Xia & M. Lavorgna, "NIR light-triggered self-healing waterborne polyurethane coatings with polydopamine-coated reduced graphene oxide nanoparticles", *Progress in Organic Coatings*, vol. 161, pp. 10649, 2021.

[2] Y. Ma, H. Huang, H. Zhou, M. Graham, J. Smith, X. Sheng, Y. Chen, L. Zhang, X. Zhang, E. Shchukina & D. Shchukin, "Superior anti-corrosion and self-healing bi-functional polymer composite coatings with polydopamine modified mesoporous silica/graphene oxide", *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 95, pp. 95-104, 2021.

[3] K. Cao, Z. Yu, D. Yin, L. Chen, Y. Jiang & L. Zhu, "Fabrication of BTA-MOF-TEOS-GO nanocomposite to endow coating systems with active inhibition and durable anticorrosion performances", *Progress in Organic Coatings*, vol. 143, pp. 105629, 2020.

[4] D. Yin, Z. Yu, L. Chen & K. Cao, "Enhancement of the anti-corrosion performance of composite epoxy coatings in presence of BTA-loaded copper-based metal-organic frameworks", *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 14, pp. 4240-4253, 2019.

[5] H. Yan, W. Li, H. Li, X. Fan & M. Zhu, "Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene nanosheets toward high-performance corrosion inhibitor for epoxy coating", *Progress in Organic Coatings*, vol. 135, pp. 156-167, 2019.

[6] م. بقال زاده، خ. قیصری و ح. معتمدی، "اثر محافظتی بیوفیلم حاصل از فعالیت باکتری بی‌هوازی احیاکننده سولفات بر مقاومت به خوردگی فولاد میکروآلیاژ API X42"، *فراآیندهای نوین در مهندسی مواد*، دوره ۹، شماره ۴، صفحه ۶۳-۵۱، ۱۴۰۰.

[7] H. Wang, S. L. Huang, Y. J. Zuo, T. Zhou & L. R. Zhang, "Corrosion resistance of lamellar aluminium pigments coated by SiO<sub>2</sub> by sol-gel

آلی را از طریق مکانیسم‌های مختلف خراب کنند. در حضور رنگدانه‌ها، یک لایه محافظ در فصل مشترک فلز/پلیمر تشکیل می‌شود که مانع از دسترسی بیشتر گونه‌های خوردنده موجود در محلول نمکی به زیرلایه فلزی شده و در نتیجه یون‌های هیدروکسیل تولید می‌شود. از سوی دیگر، هنگامی که الکترولیت به سطح مشترک فلز می‌رسد، یون‌های هیدروکسیل تولیدشده به سرعت توسط کاتیون‌های روی آزادشده موجود در ساختار نمونه رنگدانه شده مصرف می‌شود تا لایه محافظ هیدروکسید روی تشکیل شود. دلیل دیگر برای محافظت ضعیف مشاهده‌شده در نمونه خام انتشار گونه‌های خوردنده از ریز منافذ پوشش اپوکسی به سمت فصل مشترک فلز/پلیمر است. افزودن رنگدانه باعث پر شدن این مسیرها می‌شود؛ بنابراین در نمونه‌های رنگدانه شده، هم حفاظت فعال و هم محافظت سدی دیده می‌شود. تشکیل Zn(OH)<sub>2</sub> در مکان‌های کاتدی علاوه بر جذب مولکولی ترکیبات آلی آزادشده از ذرات رنگدانه بر روی نواحی آندی و ساخت کمپلکس‌های EAE-Zn-AA-Fe عواملی هستند که نقش مهمی در حفاظت برتر از نمونه رنگدانه‌دار دارند. جفت الکترون تنها ساختار آلی با اوربیتال‌های خالی فلزی (روی) به اشتراک گذاشته می‌شوند و کمپلکس‌های آلی معدنی تشکیل می‌شوند که از تئوری Donor-acceptor پیروی می‌کنند.

## ۴- نتیجه‌گیری

- رنگدانه هیبریدی سبز آلی/معدنی از طریق اتصال ممانعت‌کننده‌های سبز استخراج‌شده از گیاه گل‌گاوزبان با استات روی به دست آمد.
- افزودن رنگدانه هیبریدی به پوشش اپوکسی استر هنگامی که یک خراش مصنوعی در پوشش وجود داشت، خاصیت بازدارندگی فعال را ایجاد می‌کرد. رنگدانه بارگذاری شده در پوشش، گونه‌های آلی و معدنی بازدارنده را آزاد می‌کند که در داخل خراش و زیر پوشش، لایه حفاظتی ایجاد می‌کنند و باعث

- field environment", *Materials and Corrosion*, vol. 71, pp. 155-165, 2020.
- [17] M.A. Faiz, C.C. Azurahaman, S. Raba'ah & M. Ruzniza, "Low cost and green approach in the reduction of graphene oxide (GO) using palm oil leaves extract for potential in industrial applications", *Results in Physics*, vol. 16, pp. 102954, 2020.
- [18] F. C. Mascarenhas, N. Sykam, M. Selvakumar & M. G. Mahesha, "Green reduction of graphene oxide using Indian gooseberry (amla) extract for gas sensing applications", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, no. 2, pp. 103712, 2020.
- [19] A. Abraham Daniel, P. Jeya, D. Ramaraj, N. Bernaurdshaw & V. Vairathevar Sivasamy, "Effect of components of solanum trilobatum-L extract as corrosion inhibitor for mild steel in acid and neutral medium", *Materials Research Express*, vol. 6, no. 3, pp. 036527, 2019.
- [20] A. Amirudin, C. Barreau, R. Hellouin & D. Thierry, "Evaluation of anti-corrosive pigments by pigment extract studies, atmospheric exposure and electrochemical impedance spectroscopy", *Progress in Organic Coatings*, vol. 25, pp. 339-355, 1995
- [۲۱] س. جهادی و م. نصر اصفهانی، "بازدارندگی خوردگی پلی اتیلن گلايكل روی خوردگی فولاد ساده کربنی در محیط اسیدسولفوریک و هم‌نیروزی آن با شیف باز"، *فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، دوره ۱۲، شماره ۲، صفحه ۱۱۷-۱۰۱، ۱۳۹۷.
- [22] S. H. Alrefaee, K. Y. Rhee, C. Verma, M. Quraishi & E. E. Ebenso, "Challenges and advantages of using plant extract as inhibitors in modern corrosion inhibition systems: Recent advancements", *Journal of Molecular Liquids*, vol. 321, pp. 114666, 2021.
- [23] B. Müller, "Citric acid as corrosion inhibitor for aluminium pigment", *Corrosion science*, vol. 46, pp. 159-167, 2004.
- [24] B. Müller, W. Kläger & G. Kubitzki, "Metal chelates of citric acid as corrosion inhibitors for zinc pigment", *Corrosion science*, vol. 39, pp. 1481-1485, 1997.
- [25] M. Sayyah, H. Boostani, S. Pakseresht & A. Malaieri, "Efficacy of aqueous extract of *Echium amoenum* in treatment of obsessive-compulsive disorder", *Progress in Neuro-Psychopharmacology* method", *Corrosion Science*, vol. 53, no. 1, pp.161-167, 2011.
- [8] H. Bi & J. Sykes, "Cathodic disbonding of an unpigmented epoxy coating on mild steel under semi-and full-immersion conditions", *Corrosion Science*, vol. 53, no. 10, pp. 3416-3425, 2011.
- [۹] م. بزرگ، ت. شهرابی فراهانی و ف. اکتفا، "استفاده از عصاره گیاه میرتکس به عنوان بازدارنده خوردگی فولاد در محلول اسید کلریدریک". *فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، دوره ۱۱، شماره ۴، صفحه ۱۱۹-۱۰۹، ۱۳۹۶.
- [10] M. Hernandez, F. Galliano & D. Landolt, "Mechanism of cathodic delamination control of zinc-aluminum phosphate pigment in waterborne coatings", *Corrosion Science*, vol. 46, no. 9, pp. 2281-2300, 2004.
- [11] M. Gimeno, S. Chamorro, R. March, E. Oró, P. Pérez, J. Gracenea & J. Suay, "Anticorrosive properties enhancement by means of phosphate pigments in an epoxy 2k coating". Assessment by NSS and ACET, *Progress in Organic Coatings*, vol. 77, pp. 2024-2030, 2014.
- [12] M. Hernandez, J. Genesca, J. Uruchurtu, F. Galliano & D. Landolt, "Effect of an inhibitive pigment zinc-aluminum-phosphate (ZAP) on the corrosion mechanisms of steel in waterborne coatings", *Progress in Organic Coatings*, vol. 56, no. 2, pp. 199-206, 2006.
- [13] M. Miao, X.-Y. Yuan, X.-G. Wang, Y. Lu & J. K. Liu, "One step self-heating synthesis and their excellent anticorrosion performance of zinc phosphate/benzotriazole composite pigments", *Dyes and Pigments*, vol. 141, pp. 74-82, 2017.
- [14] J. Cheng, M. Xu, P. Cheng, W. Zhang, N. Li, Y. Wang, J. Yang, K. Liang, P. Li, H. Yu & X. Qiu, "Metal ions 'sewing' isoporous membranes with polystyrene-block-poly (acrylic acid) block copolymer", *Journal of Membrane Science*, vol. 587, pp. 117086, 2019
- [15] T. C. Chou, "The combination index (CI < 1) as the definition of synergism and of synergy claims", *Synergy*, vol. 7, pp. 49-50, 2018.
- [16] K. R. Bacca, N. F. Lopes, J. B. Marcolino, F. Dos Santos Grasel & E. M. Da Costa, "Performance of Quebracho extract as eco-friendly corrosion inhibitor for SAE 1010 steel in the oil

- [34] G. Kim, J. Lee, T. Liu & C. P. Grey, "Characterizing Nitrogen Sites in Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide: A Combined Solid-State <sup>15</sup>N NMR, XPS, and DFT Approach", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 125, pp. 10558-10564, 2021.
- [35] R. Al-Gaashani, A. Najjar, Y. Zakaria, S. Mansour & M. Atieh, "XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods", *Ceramics International*, vol. 45, pp. 14439-14448, 2019.
- [36] M. P. Casaletto, V. Figà, A. Privitera, M. Bruno, A. Napolitano & S. Piacente, "Inhibition of Cor-Ten steel corrosion by "green" extracts of *Brassica campestris*", *Corrosion Science*, vol. 136, pp. 91-105, 2018.
- [37] F. Priante, M. Salim, L. Ottaviano & F. Perrozzì, "XPS study of graphene oxide reduction induced by (100) and (111)-oriented Si substrates", *Nanotechnology*, vol. 29, pp. 075704, 2018.
- [38] B. Li, X. Jin, J. Lin & Z. Chen, "Green reduction of graphene oxide by sugarcane bagasse extract and its application for the removal of cadmium in aqueous solution, *Journal of Cleaner Production*", vol. 189, pp. 128-134, 2018.
- [۳۹] ا. دانایی، ع. حسین زاده و م. مداحی، "بررسی اثرات بازدارندگی خوردگی دو مشتق تiazولی بر آلیاژ فولاد در اسید کلریدریک"، *فراآیندهای نوین در مهندسی مواد*، دوره ۱۰، شماره ۴، صفحه ۲۴-۱۳، ۱۳۹۷.
- [۴۰] آ. فتح الحسینی و ص. مؤمنی، "تأثیر بازدارنده‌ای بر پایه ایمیدازولین بر خوردگی فولاد API 5L Gr.B در آب دریای ساختگی"، *فراآیندهای نوین در مهندسی مواد*، دوره ۹، شماره ۱، صفحه ۳۶-۲۹، ۱۳۹۴.
- [41] Y. Shao, C. Jia, G. Meng, T. Zhang & F. Wang, "The role of a zinc phosphate pigment in the corrosion of scratched epoxy-coated steel", *Corrosion Science*, vol. 51, no. 2, pp. 371-379, 2009.
- [42] J. Lange, A. Luisier & A. Hult, "Influence of crosslink density, glass transition temperature and addition of pigment and wax on the scratch resistance of an epoxy coating", *Journal of Coatings Technology*, vol. 69, pp. 77-82, 1997.
- [43] M. Jouyandeh, F. Tikhani, M. Shabanian, F. Movahedi, S. Moghari, V. Akbari, X. Gabrion, P. Laheurte, H. Vahabi & M. R. Saeb, "Synthesis, and Biological Psychiatry, vol. 33, pp. 1513-1516, 2009.
- [26] M. Sayyah, M. Sayyah & M. Kamalinejad, "A preliminary randomized double blind clinical trial on the efficacy of aqueous extract of *Echium amoenum* in the treatment of mild to moderate major depression", *Progress in Neuro-Psychopharmacology and Biological Psychiatry*, vol. 30, pp. 166-169, 2006.
- [27] M. Mehrabani, N. Ghassemi, E. S. A. Ghannadi & M. Shams-Ardakani, "Main phenolic compound of petals of *Echium amoenum* Fisch. and CA Mey., a famous medicinal plant of Iran", *DARU Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 13, pp. 65-69, 2005.
- [28] M. Rabbani, S. Sajjadi, G. Vaseghi & A. Jafarian, "Anxiolytic effects of *Echium amoenum* on the elevated plus-maze model of anxiety in mice", *Fitoterapia*, vol. 75, pp. 457-464, 2004.
- [29] M. Tabatabaei majd, G. Bahlakeh, A. Dehghani, B. Ramezanzadeh & M. Ramezanzadeh, "A green complex film based on the extract of Persian *Echium amoenum* and zinc nitrate for mild steel protection in saline solution ;Electrochemical and surface explorations besides dynamic simulation", *Journal of Molecular Liquids*, vol. 291, pp. 111281, 2019.
- [30] G. Blustein, R. Romagnoli, J. Jaén, A. Di Sarli & B. Del Amo, "Zinc basic benzoate as eco-friendly steel corrosion inhibitor pigment for anticorrosive epoxy-coatings", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 290, 7-18, 2006.
- [31] M. Maria, W. Ikhmal, M. Amirah, S. Manja, S. Syaizwadi, K. Chan, M. Sabri & A. Adnan, "Green approach in anti-corrosion coating by using *Andrographis paniculata* leaves extract as additives of stainless steel 316L in seawater", *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, vol. 8, pp.644-658, 2019.
- [32] J. O. Nilsson, C. Törnkvist & B. Liedberg, "Photoelectron and infrared reflection absorption spectroscopy of benzotriazole adsorbed on copper and cuprous oxide surfaces", *Applied Surface Science*, vol. 37, pp. 306-326, 1989.
- [33] G. W. Poling, "Reflection infra-red studies of films formed by benzotriazole on Cu", *Corrosion Science*, vol. 10, pp. 359-370, 1970.

characterization, and high potential of 3D metal-organic framework (MOF) nanoparticles for curing with epoxy", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 829, pp. 154547, 2020.

## ۶- پی‌نوشت

- [1] Filler
- [2] Miao et al
- [3] Urtica Dioica
- [4] Echium amoenum
- [5] Boraginaceae
- [6] Phenolic
- [7] Pyrrolizidine Alkaloids (PAs)
- [8] Tannin
- [9] Anthocyanidin
- [10] Flavonoids
- [11] Ascorbic Acid
- [12] Retroncine
- [13] Lactic Acid
- [14] Rosmarinic Acid
- [15] Nicotinic Acid
- [16] Carotene
- [17] Xylene
- [18] Equivalent Electrical Circuits
- [19] Constant Phase Element
- [20] Admittance
- [21] Exponent

[44] M. Golabadi, M. Aliofkhaezraei, M. Toorani & A. S. Rouhaghdam, "Evaluation of La containing PEO pretreatment on protective performance of epoxy coating on magnesium", *Progress in Organic Coatings*, vol. 105, pp. 258-266, 2017.

[45] X. Yuan, Z. F. Yue, X. Chen, S. F. Wen, L. Li & T. Feng, "The protective and adhesion properties of silicone-epoxy hybrid coatings on 2024 Al-alloy with a silane film as pretreatment", *Corrosion Science*, vol. 104, pp. 84-97, 2016.

[46] L. S. Živković, J. B. Bajat, J. P. Popić, B. V. Jegdić, S. Stevanović & V. B. Mišković-Stanković, "Protective properties of cathoretic epoxy coating on aluminium alloy AA6060 modified with electrodeposited Ce-based coatings: Effect of post-treatment", *Progress in Organic Coatings*, vol. 79, pp. 43-52, 2015.