

سنتز نانوکامپوزیت Zinc Acetate@ ZIF-8 و بررسی خواص آن در پوشش اپوکسی جهت ساخت پوشش ضد خوردگی هوشمند

علی شفیع زاده^۱، اسمعیل اکبری نژاد^{۲*}، مهرداد آقایی خفری^۳

^۱ کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

^{۲*} دانشیار، پردیس توسعه انرژی و محیط زیست، پژوهشگاه صنعت نفت

^۳ استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

* نویسنده مسئول: akbarinezhade@ripi.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۹/۳۰

چکیده

در پژوهش حاضر، از چارچوب آلومینا - فلزی به عنوان حامل بازدارنده در پوشش ضد خوردگی اپوکسی استفاده شد. برای این منظور ابتدا سنتز ZIF-8 صورت گرفت، سپس ساختار سنتز شده با آنالیزهای XRD، FTIR، TGA، BET و SEM مشخصه یابی شد. در ادامه بازدارنده استات روی درون حفرات ZIF-8 بارگذاری شد که جهت تایید بارگذاری از آنالیزهای BET، TGA، SEM و برای بررسی نحوه ی رهائش بازدارنده از آنالیز ICP استفاده شد. سپس با اضافه کردن ZIF-8 حاوی بازدارنده به پوشش اپوکسی، اعمال پوشش به ورق های فولادی و ایجاد خراش مصنوعی روی پوشش ها، خواص ضد خوردگی نمونه ها با آزمون های طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، Pull Off و مه نمکی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آزمون طیفسنجی الکتروشیمیایی حاکی از بهبود عملکرد ضد خوردگی در نمونه ی حاوی بازدارنده می باشد، به طوری که پس از گذشت ۶ ساعت غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلراید، مقدار مقاومت انتقال بار در نمونه EP برابر با ۹۹۹ و در نمونه ZA@ZIF-8/EP برابر با ۴۰۸۲ اهم سانتی مترمربع می باشد که اثر بازدارنده را تایید می کند. در انتها تاثیر افزودن بازدارنده در خواص چسبندگی و ترشوندگی مورد بررسی قرار گرفت.

کلیدواژه: چارچوب آلومینا - فلزی، خواص ضد خوردگی پوشش اپوکسی، طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی، بارگذاری بازدارنده

Synthesis of Zinc Acetate@ZIF-8 Nanocomposite and Investigation of Its Properties for Making Smart Anti-Corrosion Coating

A. Shafizadeh Esfandabadi ¹, E. Akbarinezhad ^{2*} M. Aghaie-Khafri ³

¹MSc in Materials Science and Engineering, Faculty of Materials Science and Engineering, K. N. Toosi University of Technology (KNTU)

^{2*}Associate Professor, Coating Research Group, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI)

³Professor, Faculty of Materials Science and Engineering, K. N. Toosi University of Technology (KNTU)

* Corresponding Author: akbarinezhade@ripi.ir

Submission: 2024, 09, 11 Acceptance: 2024, 12, 20

Abstract

The present study used a Metal-Organic Framework as an inhibitor carrier in epoxy anti-corrosion coating. For this purpose, ZIF-8 was first synthesized, and then the synthesized structure was characterized by XRD, FTIR, TGA, BET, and SEM analyses. Next, the Zinc Acetate inhibitor was loaded into the ZIF-8 cavities. BET, TGA, and SEM analyses were used to confirm the loading, and ICP analysis was used to investigate the inhibitor release pattern. Then, by adding ZIF-8 containing inhibitor to the epoxy coating, applying the coating to steel sheets, and creating artificial scratches on the coatings, the anti-corrosion properties of the samples were evaluated by electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization, pull-off, and salt spray tests. The results of the electrochemical spectroscopy test indicate the improvement of anti-corrosion performance in the sample containing the inhibitor, so that after 6 hours of immersion in 3.5% sodium chloride solution, the charge transfer resistance value in the EP sample is 999, and in the ZA@ZIF-8/EP sample is 4082 Ωcm^2 , which confirms the inhibitor effect. Finally, the impact of adding the inhibitor on adhesion and wettability properties was investigated.

Keywords: Metal–Organic Framework (MOF), Corrosion Resistance of Epoxy Coating, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Inhibitor Loading

۱- مقدمه

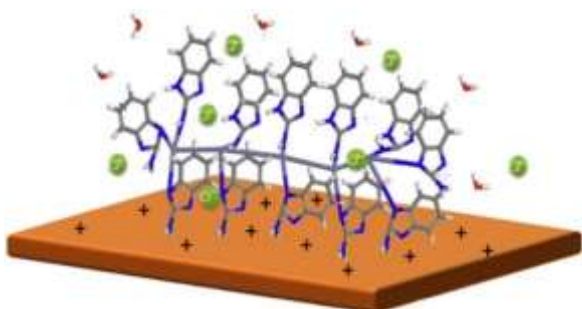
امروزه توجه به پدیده خوردگی، بررسی مشکلات ناشی از آن و به کارگیری روش‌های مناسب جهت کاهش خسارت‌های مالی و جانی این پدیده، در صنایع مختلف به یک ضرورت اجتناب‌ناپذیر تبدیل شده است. به دلیل وجود سیالات خورنده در این صنایع و همچنین قدمت و فرسودگی تأسیسات، آمار حوادث خوردگی قابل توجه است. طبق گزارش منتشر شده در سال ۲۰۱۶ توسط انجمن مهندسين خوردگی آمریکا^۱، هزینه‌های جهانی خوردگی بالغ بر ۲/۵ تریلیون دلار تخمین زده شده است که این میزان خسارت، برابر با ۳/۴ درصد تولید ناخالص داخلی^۲ جهانی در سال ۲۰۱۶ است. هزینه‌های خوردگی در آمریکا، اتحادیه اروپا، هند، چین، روسیه و ژاپن به ترتیب برابر با ۲/۷، ۳/۸، ۴/۲، ۴/۲، ۴ و ۱ درصد از تولید ناخالص داخلی است [۱]. از آنجایی که این پدیده غیرقابل اجتناب می‌باشد، ضروری است که راه‌های جلوگیری از خوردگی تقویت شود. یکی از متداول‌ترین و مهم‌ترین این روش‌ها، استفاده از پوشش‌های محافظ خوردگی می‌باشد. پوشش‌ها می‌توانند به عنوان یک سد محافظتی در برابر نفوذ عوامل مخرب عمل کرده و باعث حفاظت از زیرآیند شوند. با توجه به اینکه پوشش‌ها دارای منافذ ریزی هستند و عوامل خورنده می‌توانند از آن‌ها عبور کرده و باعث آسیب پوشش و شروع واکنش‌های خوردگی شوند لزوم تقویت پوشش‌ها و استفاده از روش‌های دیگر کنترل خوردگی همراه با اعمال پوشش می‌تواند باعث محافظت بهتر سطوح در برابر خوردگی شود. از دیگر روش‌های کنترل‌کننده خوردگی استفاده از بازدارنده‌ها می‌باشد. انحلال‌پذیری بسیار پایین بازدارنده باعث فقدان عوامل فعال در زیر لایه و انحلال‌پذیری بالا نیز معمولاً منجر به تخریب سریع پوشش در مدت زمان کوتاه می‌شود. از طرفی چون اعمال مستقیم ذرات بازدارنده به پوشش، باعث غیرفعال شدن عملکرد بازدارنده، ایجاد تاول و تخریب پوشش می‌شود، این روش نیز کارآیی مناسبی نخواهد داشت [۲]. روشی که به تازگی در بین دانشمندان خوردگی توجه زیادی را به خود جلب کرده است قرار دادن ذرات بازدارنده در یک ساختار مانند نانوذرات، ساختارهای متخلخل و میکروکپسول‌ها

است که می‌توان از آن به عنوان حامل بازدارنده یاد کرد به طوری که ذرات بازدارنده درون این ساختارها بارگذاری شده تا در صورت آسیب پوشش، حامل‌ها نیز تحت شرایط خاص تخریب شده و منجر به رهایش آرام ذرات درون حامل به محیط مورد نظر شوند [۲ و ۳].

از مزیت‌های این روش می‌توان به سرعت کنترل‌شده‌ی رهایش بازدارنده‌ها به محیط اشاره کرد که می‌تواند از لحاظ اقتصادی برای صنایع درگیر خوردگی توجیه‌پذیر باشد. از دیگر مزیت‌های این روش می‌توان به این مورد اشاره کرد که ذرات بازدارنده‌ها، با پوشش امکان واکنش ندارند و موجب تخریب و از بین رفتن آن نمی‌شوند و فقط در جایی که مورد نیاز است مصرف می‌شوند. این نوع استفاده‌ی غیرمستقیم از بازدارنده در فرمولاسیون پوشش را می‌توان با عنوان سیستم پوشش هوشمند یاد کرد که زمانی که پوشش تخریب شده، یون‌های خورنده قبل از رسیدن به سطح فلز به ساختار حامل بازدارنده برخورد کرده و پس از تخریب آن با سد ثانویه‌ای به نام بازدارنده مواجه شده که با این روش از خوردگی ممانعت می‌شود. یکی از نانوذرات که می‌تواند به عنوان حامل مورد استفاده قرار گیرد، ساختارهای چارچوب آلای - فلزی می‌باشند. این ذرات که از یک فلز و لیگاند ساخته شده‌اند، ویژگی‌های ساختاری عالی مانند مساحت سطح ویژه بالا، پایداری حرارتی بالا و قابلیت سنتر آسان را دارا می‌باشند و می‌توانند گزینه‌ای ایده‌آل برای انتخاب حامل بازدارنده باشند. از جالب توجه‌ترین چارچوب‌های آلای - فلزی می‌توان به خانواده زئولیت ایمیدازولیت اشاره کرد که از پایداری حرارتی قابل توجهی برخوردار است و در محیط‌های با pH خنثی و قلیایی پایدار بوده و در محیط با pH اسیدی قابلیت تخریب دارند.

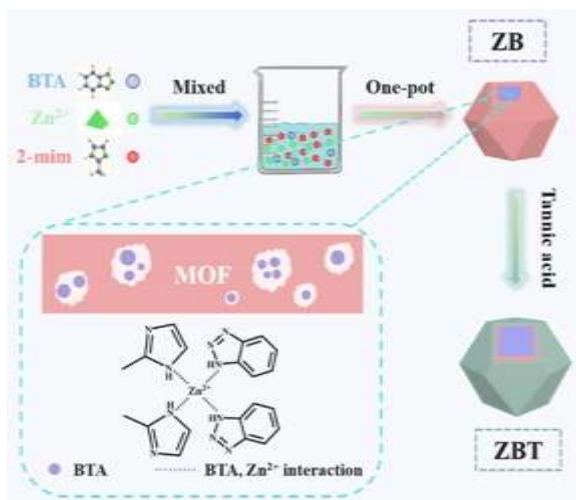
یکی از مثال‌های کاربرد MOFها به عنوان پوشش در برابر خوردگی، سنتر ZIF-8 با استفاده از گلوکونات روی و 2ME-Im در محلول متانول است که به علت کپسوله کردن بازدارنده گلوکونات روی در ZIF-8 و نهایتاً مخلوط کردن با اپوکسی، عملکرد ضدخوردگی پوشش تشکیل شده بر روی منیزیم افزایش پیدا کرد که در شکل ۱ مشاهده می‌شود. در ابتدا

¹The National Association of Corrosion Engineers²Gross Domestic Product



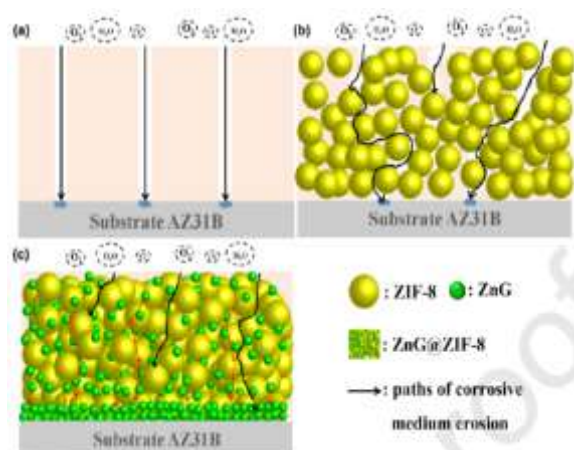
شکل ۲. مکانیزم بازدارندگی ضد خوردگی ZIF-8 بر روی زیرلایه مسی [۵].

در تحقیق دیگری یانگ و همکاران یک سیستم رهاسازی کنترل شده آب دوست پاسخگو به PH بر پایه ZIF-8 برای کاربرد مقاومت به خوردگی خودترمیم شونده طراحی کردند. در این تحقیق از کپسوله کردن بازدارنده خوردگی BTA در ZIF-8 استفاده شد و طبق نتایج، درصد بارگذاری بالایی به دست آمد. این سیستم رهاسازی کنترل شده شامل BTA، ZIF-8 و تانیک اسید است که به صورت خلاصه ZBT نامیده شد. با توجه به نتایج به دست آمده ZBT می تواند عملکرد خوردگی را به صورت مؤثری تقویت کند و باعث عملکرد خودترمیم شوندگی شود. شماتیک روش سنتز نانومواد ZBT در شکل ۳ مشاهده می شود [۶].



شکل ۳. فرآیند سنتز ZBT [۶].

ذرات ZIF-8 با خاصیت آب گریزی که دارند مانع از رسیدن عوامل خوردنده به سطح زیرلایه می شوند. سپس وقتی پوشش مورد حمله عوامل خوردنده قرار می گیرد، ذرات بازدارنده یعنی گلوکونات روی، بر روی زیرلایه منیزیمی جذب می شوند و مانع از پیشرفت واکنش کاندی می گردند [۴].



شکل ۱. تصویر شماتیک مکانیزم ضد خوردگی پوشش حاوی ZIF-8@ZnG [۴].

در مثالی دیگر کائو^۱ و همکاران یکی از مشتقات ZIF-8 را سنتز کردند و رفتار بازدارندگی آن را برای زیرلایه مسی در محلول سدیم کلرید بررسی کردند. چارچوب آلی - فلزی ZIF-8 از کاتیون های Zn^{2+} و آنیون های ایمیدازولات تشکیل شده است و ویژگی هایی مانند پایداری حرارتی بالا و شرایط سنتز آسان دارد. برای بهبود قابلیت مقاومت به خوردگی آن، در مرحله ی سنتز از نیترات روی و ۲-آمینوبنزیمدازول استفاده شد و نتایج نشان داد که این مشتق از ZIF-8 بازدهی بازدارندگی برابر ۸۷.۲٪ از خود نشان می دهد و علت آن مطابق شکل ۲، جذب فیزیکی شیمیایی این مشتق از ZIF-8 روی سطح مس و تشکیل فیلم آب گریز است که از سطح مس در برابر یون های مهاجم محافظت می کند [۵].

و مشخصه‌یابی دقیق آن با آنالیزهای مختلف انجام گردید. سپس عملکرد این نانوکامپوزیت به عنوان رنگدانه فعال ضدخوردگی با اضافه کردن آن به رزین اپوکسی و انجام ارزیابی‌های محیط خورنده و بررسی‌های الکتروشیمیایی صورت گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

ساخت چارچوب آلی فلزی و بارگذاری بازدارنده در آن

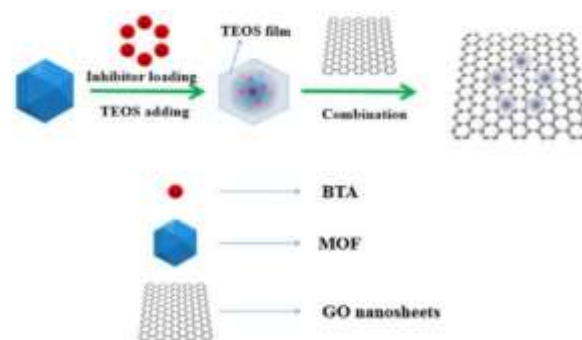
از روی نترات ۶ آبه و ۲- متیل ایمیدازول محصول شرکت Merck برای سنتز ZIF-8، استات روی از شرکت Merck به عنوان بازدارنده معدنی، رزین اپوکسی ۷۵ درصد و سخت کننده پلی آمیدی ۸۰ درصد ساخت KUMHO، تینر اپوکسی از شرکت رنگین زره و ضدکف (آنتی فوم) SI 2723 از شرکت Efka برای پوشش استفاده شد. سنتز ZIF-8 با توجه به پژوهش وانگ و همکاران مطابق شکل ۵ انجام شد [۲] و پس از انجام مراحل، پودر سفیدرنگ ZIF-8 با فرمول شیمیایی $C_8H_{10}N_4Zn$ تشکیل شد. همچنین برای بارگذاری بازدارنده در حفرات ZIF-8، از روش بیان شده در مقاله معتمدی و همکاران استفاده شد [۸].

آماده‌سازی پوشش جهت اعمال بر روی ورق‌های فولادی

برای ساخت پوشش نسبت اختلاط رزین اپوکسی و سخت شونده بر طبق کاتالوگ سازنده و مطابق جدول ۱ انجام شد.

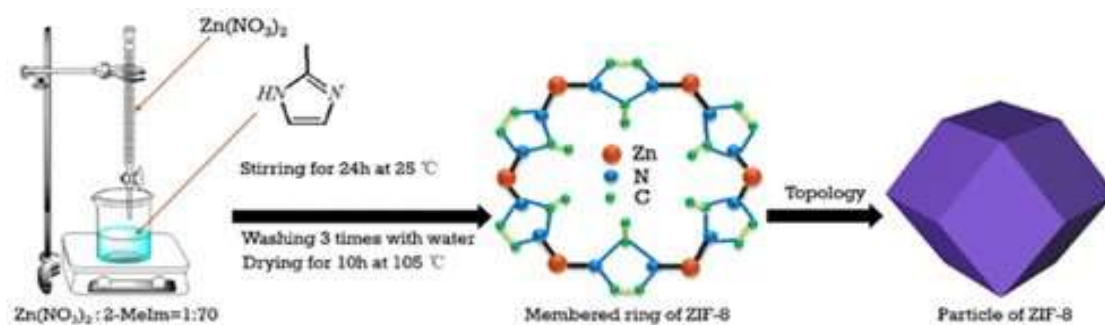
در تحقیقی دیگر کائو و همکاران یک نانوکامپوزیت BTA-MOF-TEOS-GO با ظرفیت عالی کپسوله کردن بازدارنده خوردگی و توانایی رساندن کنترل شده BTA تولید کردند.

از MOF به عنوان نانو محفظه برای بارگذاری BTA استفاده شد. افزودن TEOS باعث توانایی بازدارندگی فعال و پاسخگویی به PH شد. علت استفاده از گرافن اکساید خاصیت نفوذناپذیری عالی بود. نتایج نشان داد ترکیب کردن این نانوکامپوزیت با پوشش اپوکسی باعث به دست آمدن بالاترین مقادیر امپدانس شده که بیانگر خواص ضدخوردگی است. شماتیک تولید نانوکامپوزیت BTA-MOF-TEOS-GO در شکل ۴، مشاهده می شود [۷].



شکل ۴. فرآیند سنتز نانوکامپوزیت BTA-MOF-TEOS-GO [۷].

در این پژوهش سعی شد سنتز نانوکامپوزیت Zinc Acetate@ ZIF-8 به روش هیدروترمال انجام



شکل ۵. فرآیند سنتز ZIF-8 [۲].

جدول ۱. مشخصات و فرمولاسیون نهایی پوشش

گروه اعمال پوشش	رزین اپوکسی (gr)	سخت شونده (gr)	مقدار افزودنی (gr)	نوع افزودنی
EP	۳۰	۱۲/۳۲	-	-
ZIF-8/EP	۳۰	۱۲/۳۲	۰/۳۲۳۵	ZIF-8
ZA@ZIF-8/EP	۳۰	۱۲/۳۲	۰/۳۲۳۵	ZA@ZIF-8

جدول ۲. عناصر موجود در ورقه‌های فولاد کربنی

Co	Cu	Mn	C	Fe	Element
۰/۰۳۰۷	۰/۰۲۱	۰/۳۶۶	۰/۱۸	۹۹/۲	% wt
Si	P	S	Cr	Mo	Element
<۰/۰۵	۰/۰۲۷۹	۰/۰۰۷۹	۰/۰۰۵۱	۰/۰۱۴۶	% wt

آماده‌سازی ورقه‌های فولادی

از ورقه‌های فولاد کربنی طبق مشخصات جدول ۲ در ابعاد ۱۵×۱۰ cm و با ضخامت‌های ۰/۴ و ۰/۲ cm استفاده شد. پس از انجام محاسبات مربوط به فرمولاسیون، اعمال پوشش به وسیله اسپری هوا انجام و پخت نمونه‌ها به مدت ۱۰ روز در دمای محیط انجام شد.

روش‌های مشخصه‌یابی

از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) به منظور شناسایی ساختار ZIF-8، برای تشخیص گروه‌های عاملی و پیوندهای اتمی از آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)، برای بررسی تغییرات سطح ویژه، اندازه و حجم حفرات نانوذرات از آنالیز تخلخل‌سنجی جذب و واجذب (BET)، برای بررسی نحوه رفتار و پایداری مواد در مقابل حرارت از آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) و برای بررسی میزان رهایش بازدارنده معدنی در نمونه ZA@ZIF-8 از آنالیز پلاسما جفت شده القایی (ICP) استفاده شد. جهت ارزیابی تأثیر بازدارنده در ZIF-8، آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) بر روی پوشش‌های دارای خراش مصنوعی انجام و وضعیت خوردگی در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید مورد ارزیابی قرار گرفت.

رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌ها، پس از ۳، ۶، ۲۴ و ۱۶۸ ساعت غوطه‌وری مورد بررسی قرار گرفت. این آنالیز در محدوده فرکانسی ۱۰mHz - 10kHz با دامنه نوسانات $\pm 10\text{mV}$ نسبت به پتانسیل مدار باز و آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پس از ۱۶۸ ساعت غوطه‌وری در بازه‌ی -250mV تا $+250\text{mV}$ نسبت به OCP و با سرعت روبش 0.1mV/s انجام شد.

تحلیل نتایج با نرم افزارهای Nova ۱.۱۱ و Zsim ۳.۲۲ و Zview 3.2b انجام شد. مقاومت نسبی در برابر خوردگی به وسیله‌ی آزمون تشدید یافته‌ی خوردگی مهنکی به مدت ۲۷ روز انجام شد و برای بررسی چسبندگی از (PULL OFF) و برای بررسی خواص آب‌گریزی یا آب‌دوستی از آنالیز اندازه‌گیری زاویه تماس استفاده شد.

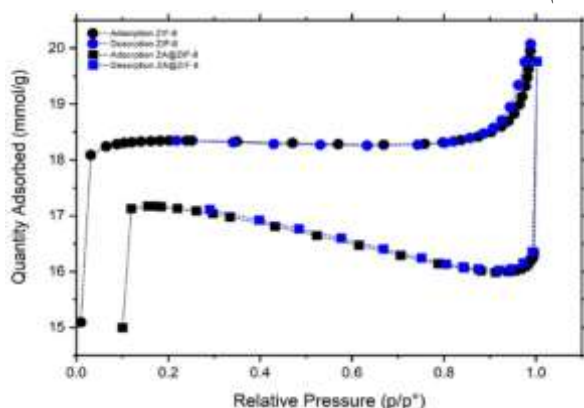
۳- نتایج و بحث

پراش اشعه ایکس (XRD)

در شکل ۶، نتیجه آزمون پراش اشعه ایکس برای نمونه ZIF-8 سنتز شده آورده شده است. پیک‌های شاخص در ZIF-8، مربوط به زوایای 18.2° ، 16.4° ، 14.9° ، 12.9° ، 10.5° ، 7.3° و 2θ می‌باشد و به ترتیب مشخص‌کننده‌ی صفحات بلوری (۰۱۱)، (۰۰۲)، (۱۱۲)، (۰۲۲)، (۰۱۳) و (۲۲۲) می‌باشد [۲ و ۳].

تخلخل سنجی جذب و واجذب (BET)

اندازه‌ی سطح ویژه‌ی ذرات و حجم حفرات موجود در نمونه‌های ZIF-8 و ZA@ZIF-8 با استفاده از تئوری BET انجام شد که در شکل ۸ آمده است.

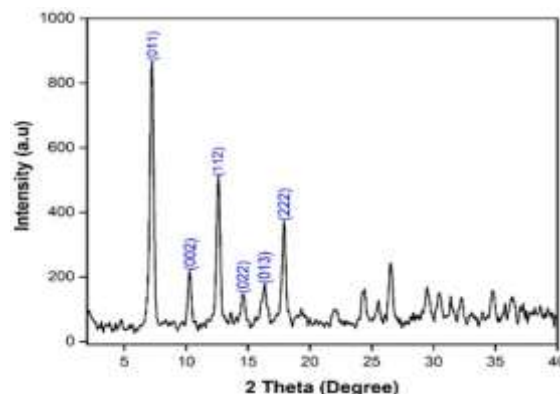


شکل ۸. منحنی جذب و واجذب برای نمونه‌های ZIF-8 و ZA@ZIF-8

افزودن نانو ذرات به MOF می‌تواند باعث کاهش سطح ویژه و حجم حفرات شود، چراکه می‌تواند داخل حفرات قرار گیرند و سطح در دسترس یا همان سطح ویژه در هنگام تماس گاز نیتروژن کاهش یابد. با توجه به جدول ۳ می‌توان دریافت که کاهش سطح ویژه نمونه ZA@ZIF-8 به بارگذاری بازدارنده مربوط است. این نتیجه در سایر پژوهش‌ها نیز به اثبات رسیده است [۳، ۴، ۷ و ۸].

وزن سنجی حرارتی (TGA)

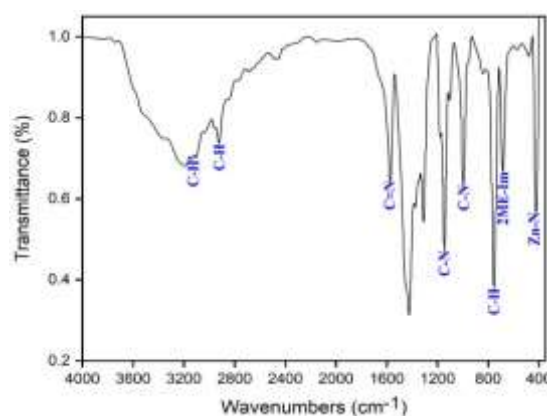
نمودارهای حاصل از آزمون TGA در شکل ۹ آورده شده است. مقادیر کمی حاصل از این اندازه‌گیری در جدول ۴ گزارش شده است که مطابق آن، یک مرحله کاهش وزن در محدوده‌ی دمایی ۳۰ تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد برای همه‌ی نمونه‌ها وجود دارد که مربوط به تبخیر آب جذب شده‌ی سطح، آب موجود در ساختار و دیگر حلال‌های فرار موجود در این نمونه‌ها است [۱۱ و ۱۲].



شکل ۶. الگوی پراش پرتو اشعه ایکس برای نمونه ZIF-8.

تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)

پیک‌های اصلی در ساختار ZIF-8 طبق شکل ۷، پیک‌های موجود در طول موج‌های ۴۲۱، ۶۹۴، ۷۶۰، ۹۹۶، ۱۱۴۲، ۱۵۷۸، ۲۹۲۶ و ۳۱۳۵ cm^{-1} است که به ترتیب نمایانگر پیوند کششی ارتعاشی Zn-N، پیوند خمشی ارتعاشی موجود در حلقه ایمیدازول، پیوند C-H، پیوند کششی ارتعاشی C-N موجود در حلقه ایمیدازول، پیوند C-N، پیوند کششی ارتعاشی C=N، پیوند کششی آروماتیک C-H و پیوند کششی آلیفاتیک C-H و همچنین پیک‌های در فاصله ۱۳۵۰-۱۵۰۰ مربوط به کل حلقه می‌باشد [۴-۲ و ۸-۱۰].

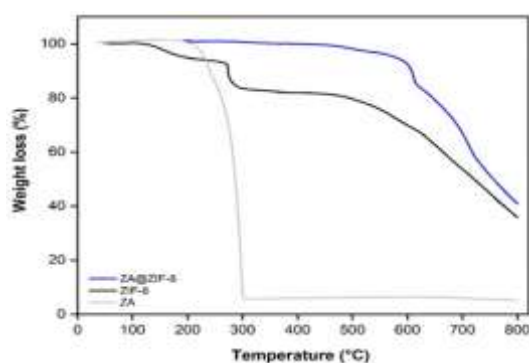


شکل ۷. طیف تبدیل فوریه مادون قرمز برای نمونه ZIF-8.

جدول ۳. نتایج کمی آزمون BET برای نمونه‌های ZIF-8 و ZA@ZIF-8

نمونه	اندازه سطح ویژه (m^2/g)	حجم حفرات (cm^3/g)	سایز حفرات (A°)
ZIF-8	۱۳۶۰	۰.۶۲	۲۰
ZA@ZIF-8	۹۹۵	۰.۴۸	۱۹

ZIF-8 مرتبط دانست. در مرحله‌ی چهارم و در محدوده‌ی دمایی ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بیشترین کاهش وزن مربوط به نمونه‌ی ZA@ZIF-8 است که به تجزیه‌ی حرارتی استات موجود مربوط است. البته استات معمولاً در دمای حدود ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تجزیه حرارتی می‌شود [۱۶ و ۱۷]. اما در نمونه‌ی مورد بررسی همانگونه که عنوان شد به دلیل تشکیل ترکیب پایدار بین استات‌روی و ZIF-8، پایداری حرارتی ساختار استات بیشتر شده و در دماهای بالاتری تجزیه شده است. در این مرحله نیز ادامه‌ی تجزیه‌ی حرارتی ساختار ZIF-8 مشهود است.



شکل ۹. منحنی توزین حرارتی برای نمونه‌های مورد استفاده در پژوهش.

بیشترین آب جذب شده‌ی سطح و آب موجود در ساختار برای نمونه ZIF-8 بوده که به نظر می‌رسد بارگذاری بازدارنده در ZIF-8 باعث از دست رفتن آب موجود در ساختار و مولکول‌های بازدارنده جایگزین مولکول‌های آب در ساختار ZIF-8 شده است. در نمونه ZA@ZIF-8 در محدوده‌ی دمایی ۳۰ تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد کاهش وزن اندکی قابل مشاهده است که به دلیل باقی ماندن مقداری آب در ساختار ماده است. در مرحله‌ی بعد و در محدوده‌ی دمایی ۲۵۰ تا ۳۱۰ درجه سانتی‌گراد، بیش از ۱۰ درصد از جرم ZIF-8 کاهش یافته است که مربوط به حذف مولکول‌های 2ME-Im موجود در ساختار و یا مواد اولیه واکنش نداده می‌باشد [۲، ۳، ۸، ۱۰ و ۱۳]. در مرحله بعد و در محدوده دمایی حدود ۳۱۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، مربوط به نمونه‌ی ZIF-8، فرآیند تجزیه حرارتی ساختار این ماده از حدود دمایی ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد آغاز شده و تا دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد ادامه داشته است [۲، ۳، ۸، ۱۰ و ۱۳-۱۵]. بخشی از تجزیه‌ی حرارتی در این محدوده‌ی دمایی را می‌توان به تجزیه ساختار ZIF-8 نسبت داد. کمترین وزن در نمونه‌ی ZA@ZIF-8 را می‌توان به پایداری حرارتی بالاتر این ماده به دلیل تشکیل کمپلکس پایدار بین استات موجود در بازدارنده و گروه آلی موجود در ساختار

جدول ۴. اطلاعات مربوط به آنالیز توزین حرارتی

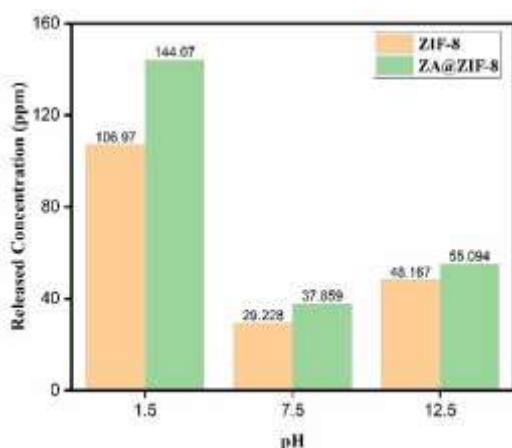
نمونه	وزن اولیه (mgr)	کاهش وزن در بازه‌های مختلف دمایی (%)				وزن باقی‌مانده (%)
		۳۰-۲۵۰	۲۵۰-۳۱۰	۳۱۰-۶۰۰	۶۰۰-۸۰۰	
ZIF-8	۳۰.۶۸۰	۶.۳۵	۱۰.۴۴	۱۳.۳۴	۳۳.۹۸	۳۵.۸۹
ZA@ZIF-8	۲.۷۷۱۰	۰.۱۱	۰.۳۰	۸.۱۵	۵۱.۴۷	۴۰.۹۵

محلول ۵۰ ppm از نمونه ZIF-8 در حلال سدیم کلراید ۳/۵ درصد تهیه گردید و پس از زمان‌های مختلف، میزان Zn^{2+} توسط این آنالیز تعیین شد که نتایج آن در جدول ۵ آورده شده است. مشخص شد که در زمان ۲۴ ساعت حداکثر میزان Zn^{2+} بدست می‌آید.

جدول ۵. حداکثر میزان رهایش Zn^{2+} در حلال ۳/۵ درصد وزنی NaCl در زمان‌های مختلف

نمونه	زمان (hr)	$[Zn^{2+}]$	واحد
ZIF-8	۵	۷.۶۶۵	ppm
	۲۴	۹.۲۴۶	ppm
	۵۰	۵.۳۴۶	ppm
	۷۲	۵.۲۸۱	ppm

پس از آن میزان Zn^{2+} در نمونه‌هایی با غلظت ۲۰۰ ppm در زمان ۲۴ ساعت در PH‌های گوناگون اندازه‌گیری شد که مشاهده شد ساختار ZIF-8 در شرایط اسیدی دچار تخریب شده که نتایج در شکل ۱۲ تاییدی بر تاثیر PH بر ساختار ZIF-8 می‌باشد [۲، ۳، ۸ و ۱۰].

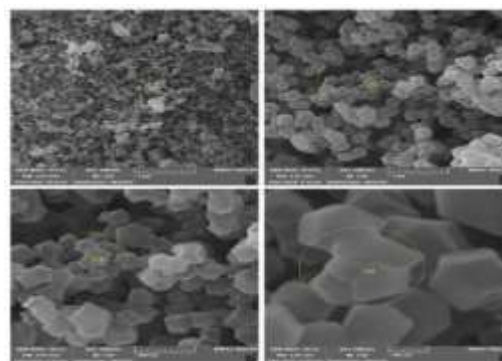


شکل ۱۲. تعیین میزان رهایش Zn^{2+} در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید در PH‌های مختلف پس از ۲۴ ساعت.

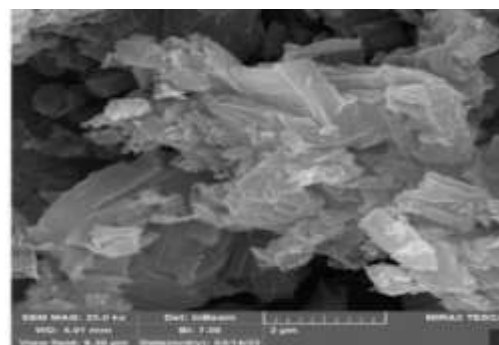
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با بررسی تصاویر موجود در شکل ۱۳ که مربوط به نمونه ZA@ZIF-8 است و مقایسه آن با تصاویر موجود در شکل ۱۰

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصاویر میکروسکوپی مرتبط، در شکل ۱۰ و ۱۱ آورده شده است. ساختار چندوجهی ZIF-8 به وضوح در تصاویر مربوطه قابل مشاهده است. تصاویر میکروسکوپی ZIF-8 و نتایج مربوط به آزمون XRD تاییدی بر شکل لوزی دوازده وجهی این ساختار است [۲ و ۱۸].



شکل ۱۰. تصاویر SEM از نمونه ZIF-8.



شکل ۱۱. تصویر SEM از بازدارنده Zinc Acetate.

بررسی میزان جذب و رهایش بازدارنده‌ها و شناسایی ساختار آن

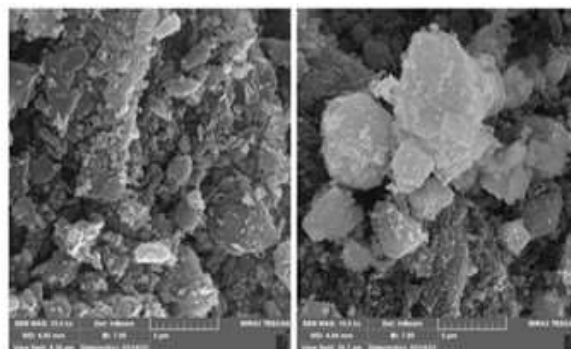
برای اطمینان از بارگذاری صحیح و بررسی میزان رهایش بازدارنده، از آزمون ICP استفاده می‌شود [۲، ۳، ۷، ۸، ۱۰، ۱۹ و ۲۰].

همچنین برای نانوذرات ZIF-8 حاوی بازدارنده و بدون بازدارنده از تصاویر SEM برای مقایسه استفاده شد.

پلاسمای جفت شده القایی (ICP)

جهت اطمینان از توانایی ZIF-8 برای ایفای نقش حامل بازدارنده و سپس رهایش آن، پس از بارگذاری بازدارنده، یک

و ۱۱ می‌توان به این نتیجه رسید که بارگذاری بازدارنده انجام شده است.



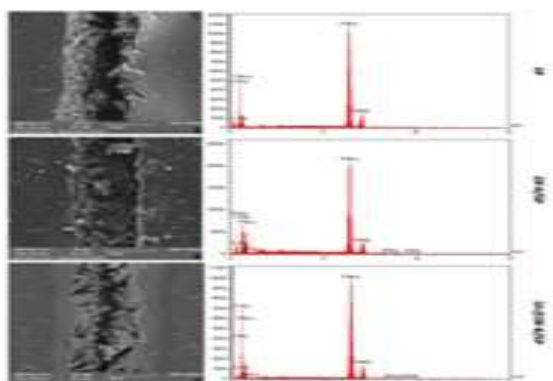
شکل ۱۳. تصاویر SEM از نمونه ZIF-8@ZnO

پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و نقشه توزیع عنصری (MAP) از ناحیه خراش

پس از صحت‌سنجی از ساختار ZIF-8 و اطمینان از بارگذاری بازدارنده درون آن، آماده‌سازی پوشش انجام شد. پس از اعمال پوشش روی ورقه‌های فولادی، در نمونه‌ها خراش مصنوعی ایجاد شد و بر اساس نتایج آزمون ICP، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلراید غوطه‌ور گردید. شکل ساختار، مورفولوژی و ترکیب شیمیایی ذرات موجود در این ناحیه، توسط آزمون EDX-MAP برای گروه‌های پوشش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج کمی حضور عناصر در ناحیه خراش در جدول ۶ آورده شده است.

باتوجه به جدول ۶، بیشترین درصد حضور برای عنصر Fe در نمونه EP است که نشان از وجود محصولات خوردگی یا

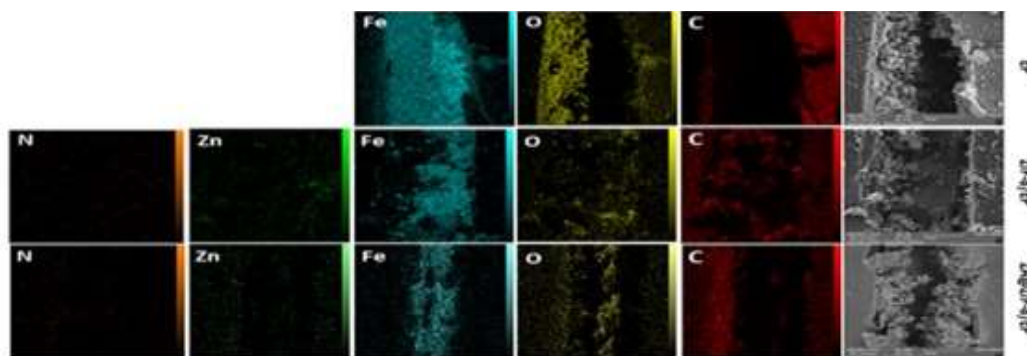
اکسیدهای آهن مانند FeO، Fe₂O₃ و Fe₃O₄ است [۸ و ۱۰]. میزان درصد Fe در نمونه ZIF-8@ZnO در مقایسه با نمونه EP کمتر می‌باشد که ناشی از تشکیل فیلم به وسیله بازدارنده موجود در آن است. در نمونه EP، نسبت Fe/O بیشتر از نمونه‌های دیگر می‌باشد که در گزارش انجام شده توسط معتمدی و همکاران نیز مشاهده شده است [۸]. علاوه بر این، در نمونه‌های در حضور ZIF-8، حضور عناصر Zn و N ناشی از روی نیترات و 2ME-Im به عنوان اجزای سازنده ZIF-8 مشهود است و تایید می‌کند که یون‌های روی و 2ME-Im می‌توانند از ناحیه خراش آزاد شوند [۳]. نمودارهای مرتبط با آزمون EDX به همراه تصاویر SEM از ناحیه خراش در شکل ۱۴ آورده شده است که یک فیلم یکنواخت در ناحیه خراش برای نمونه‌های دارای بازدارنده وجود دارد [۳ و ۲۰]. علاوه بر این، نتایج بدست آمده از این آزمون می‌تواند تاییدی بر نتایج آزمون ICP مبنی بر رهائش بازدارنده باشد [۸ و ۱۰ و ۱۹].



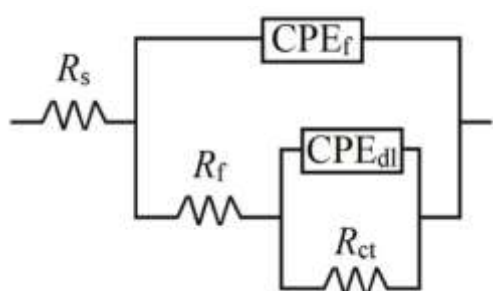
شکل ۱۴. نتایج آنالیز عنصری EDX

جدول ۶. نتایج کمی بدست آمده از آنالیز EDX

میزان حضور عناصر موجود (%)					نمونه
N	Zn	Fe	O	C	
-	-	۷۵.۹۲	۲۱.۶۴	۲.۴۴	EP
۴.۶۷	۲.۷۵	۵۳.۷۵	۳۲.۴۱	۶.۴۲	ZIF-8/EP
۱.۷۱	۲.۸۴	۶۴.۵۱	۲۷.۰۱	۳.۹۳	ZA@ZIF-8/EP



شکل ۱۵. تصاویر MAP آنالیز عنصری از ناحیه خراش در گروه‌های مختلف پوشش.



شکل ۱۶. مدار الکتریکی مورد استفاده جهت مدل کردن داده‌های حاصل از آزمون امپدانس.

نمودارهای نایکوئیست و بدفاز مربوط به نمونه‌ها در شکل ۱۷ و پارامترهای استخراج شده آن در جدول ۷ نشان داده شده است. باید به این نکته اشاره کرد که مربع کای (χ²)، دقت در برازش نتایج آزمون امپدانس را نشان می‌دهد و حاصل اختلاف بین مربع انحراف معیار داده‌های اصلی و مقادیر برازش شده است. هر اندازه که مربع کای کوچک‌تر باشد، برازش از صحت بالاتری برخوردار است.

طبق شکل ۱۷، در تمامی زمان غوطه‌وری، نمونه‌های حاوی نانوذرات بازدارنده، دارای مقادیر امپدانس بالاتری نسبت به نمونه EP است. این پدیده را می‌توان به توانایی خودترمیمی پوشش‌ها، آزاد شدن و رهایش بازدارنده از ZIF-8، تشکیل لایه محافظ بر روی خراش ایجاد شده و کاهش نرخ واکنش‌های خوردگی مرتبط دانست. باتوجه به نمودارهای نایکوئیست، کمترین قطر نیم‌دایره‌ها مربوط به مقاومت انتقال بار برای نمونه اپوکسی بدون بازدارنده است اما در نمونه‌های حاوی بازدارنده، قطر نیم‌دایره‌ها بزرگتر شده که نشان دهنده رهایش بازدارنده در ناحیه خراش و مسدود سازی انتقال بار است.

شکل ۱۵ نشان‌دهنده تصاویر SEM و نقشه‌های عنصری به‌دست آمده از ناحیه خراش باتوجه به آنالیز EDX است که حضور عناصر Zn، N می‌تواند نمایانگر تخریب ZIF-8 و یا رهایش بازدارنده پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری باشد.

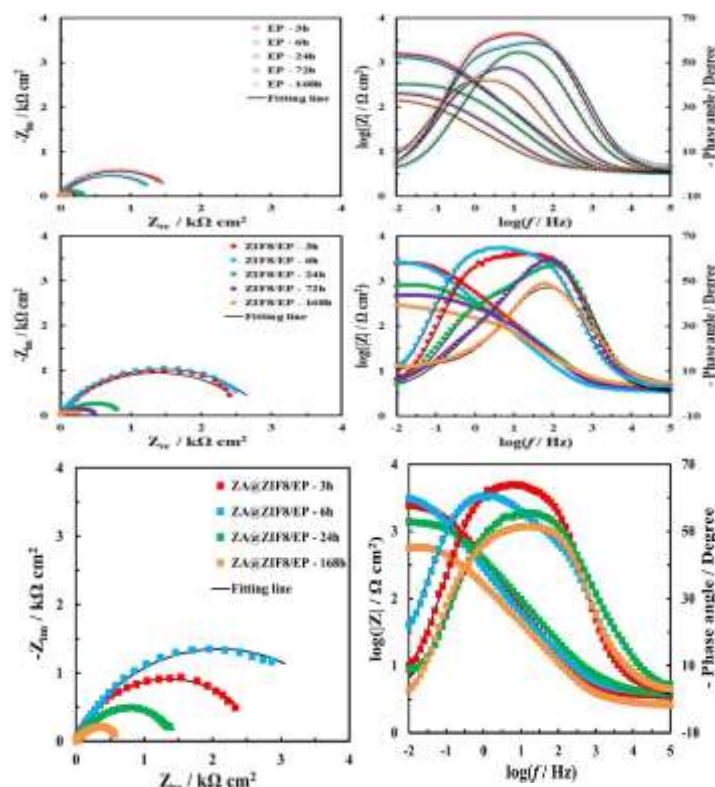
بررسی رفتار ضدخوردگی پوشش دارای خراش حاوی نانوذره حامل بازدارنده

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

خواص حفاظت از خوردگی نمونه‌ها در گروه‌های مختلف ZIF-8/EP و ZIF-8@ZnO/EP طی ۱۶۸ ساعت غوطه‌وری در محلول سدیم کلراید ۳/۵ درصد توسط آزمون EIS انجام پذیرفت. برازش نتایج آزمون امپدانس با استفاده از مدارمعادل موجود در شکل ۱۶ انجام شد. در این مدار R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار، R_f مقاومت فیلم بازدارنده در ناحیه خراش، CPE_f عنصر فاز ثابت فیلم و CPE_{dl} عنصر فاز ثابت لایه دوگانه می‌باشد. باید به این نکته اشاره شود که با توجه به مشخصه متخلخل و غیریکنواخت سطح و رفتار ظرفیتی پوشش که دارای خراش است و مانند یک خازن ایده‌آل عمل نمی‌کند، به جای استفاده از ظرفیت خازن ایده‌آل (C) از پارامتر عنصر فاز ثابت (CPE) استفاده شد که خود وابسته به پارامترهای Y_0 به عنوان ادمیتانس و n به عنوان توان یا اکسپونانت می‌باشد. ظرفیت خازن فیلم تشکیل شده از رابطه (۱) (معادله هیرشورن) و ظرفیت ایده‌آل خازن لایه دوگانه از رابطه (۲) (معادله براگ) محاسبه می‌شود [۲۱ و ۲۲].

$$C_f = (1 + (2.88 \times (1 - n_f)^{2.375}) \times Y_f \times (2\pi \cdot f_0)^{n_f - 1}) \quad (1)$$

$$C_{dl} = Y_{dl}^{1/n_{dl}} \left(\frac{R_{ct} \cdot R_s}{R_{ct} + R_s} \right)^{(1 - n_{dl})/n_{dl}} \quad (2)$$



شکل ۱۷. نمودارهای نایکوئیست، بد و بدفاز پس از ۷ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl.

جدول ۷. پارامترهای الکتروشیمیایی استخراج شده از نمودارهای امپدانس

Sample	Time (hr)	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	R_f $\Omega \text{ cm}^2$	n_f	C_f $\mu\text{F cm}^{-2}$	n_{dl}	C_{dl} $\mu\text{F cm}^{-2}$	IE%	$\chi^2 \times 10^{-3}$
EP	3	3.42 ± 0.02	570.71 ± 18.04	0.77 ± 0.002	27.31	0.77 ± 0.003	13.85	-	0.5
	6	3.24 ± 0.01	401.96 ± 42.95	0.77 ± 0.004	20.03	0.79 ± 0.002	48.55	-	0.9
	24	3.33 ± 0.01	270.15 ± 2.43	0.73 ± 0.001	37.12	0.79 ± 0.001	1181.47	-	0.5
	168	3.55 ± 0.01	99.76 ± 15.18	0.64 ± 0.007	78.38	0.78 ± 0.001	1614.67	-	0.9
ZIF-8/EP	3	3.70 ± 0.02	471.52 ± 80.91	0.77 ± 0.005	15.74	0.81 ± 0.003	14.79	38.5	0.8
	6	3.51 ± 0.01	312.00 ± 44.84	0.79 ± 0.005	33.04	0.79 ± 0.004	13.83	61.4	0.9
	24	4.12 ± 0.02	295.73 ± 12.10	0.81 ± 0.006	27.39	0.71 ± 0.002	143.39	88.3	0.7
	168	3.93 ± 0.02	144.85 ± 9.41	0.77 ± 0.004	14.46	0.60 ± 0.002	191.66	69.3	1.1
ZA@ZIF-8/EP	3	3.55 ± 0.07	41.16 ± 1.26	0.78 ± 0.009	27.31	0.83 ± 0.001	17.10	45.5	0.9
	6	3.91 ± 0.02	96.24 ± 17.13	0.71 ± 0.006	16.80	0.82 ± 0.003	41.72	75.5	0.7
	24	3.90 ± 0.03	127.06 ± 9.70	0.72 ± 0.003	30.23	0.80 ± 0.001	58.96	95.0	0.6
	168	2.63 ± 0.02	147.20 ± 26.82	0.71 ± 0.005	25.97	0.75 ± 0.002	101.59	90.8	0.9

در نمونه ZIF-8/EP، مقدار n_f روند صعودی-نزولی و مقدار C_f روندی افزایش-کاهشی داشته است. با تشکیل فیلم و پایداری آن تا زمان ۲۴ ساعت، تخلخل فیلم کاهش یافته و مقدار C_f ابتدا افزایش و سپس کاهش یافته است. در مدت زمان پس از ۲۴ ساعت، ترکیبات خورنده به درون فیلم نفوذ کرده و باعث تخریب فیلم می‌شوند که باعث افزایش تخلخل و کاهش مقدار n شده است. از ابتدای غوطه‌وری تا ۲۴ ساعت، مقادیر یون

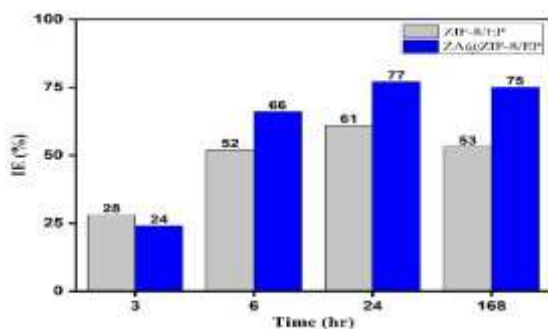
با مقایسه نتایج موجود در جدول ۷، برای نمونه EP مقدار C_{dl} به شدت صعودی می‌باشد که شدت تغییرات نرخ C_{dl} پس از ۶ ساعت بسیار مشهود است. از طرفی مقادیر n_f نیز روندی کاهشی داشته است که نشان از تخریب فیلم، افزایش تخلخل و بالا رفتن ضریب هدایت ϵ می‌شود که این عوامل باعث افزایش مقدار C_f بر طبق رابطه‌ی (۳) شده است.

$$C = K \cdot \epsilon \cdot A/d \quad (۳)$$

مطابق شکل ۱۷، امپدانس در کمترین فرکانس نشان‌دهنده‌ی مقاومت کل سیستم در برابر خوردگی است [۲۳]. در نمونه‌ی EP، با افزایش زمان روندی کاهشی داشته که دلیل آن شروع فرآیند خوردگی در ناحیه خراش و نفوذ عوامل خوردنده به زیر پوشش است. در واقع به دلیل انجام واکنش کاتدی و قلیایی شدن موضعی محیط در زیر پوشش، سازوکار صابونی شدن باعث شکسته شدن پیوند بین پوشش و زیرلایه‌ی فولادی شده و مقاومت کل سیستم در برابر خوردگی کاهش یافته است. همچنین از روی منحنی باد-زاویه فاز مشخص است که شدت و پهنای پیک با افزایش زمان روند کاهشی داشته که مویید دیگری بر کاهش خواص ضدخوردگی طی زمان است. با افزودن نانوذرات به پوشش، هم خواص سدکنندگی پوشش (ناحیه بدون خراش) تقویت شده و هم به دلیل رهایش بازدارنده در ناحیه خراش و تشکیل فیلم مقاوم به خوردگی در آن ناحیه، مقادیر امپدانس در کمترین فرکانس نسبت به نمونه EP افزایش یافته است. مقدار راندمان بازدارندگی نیز از رابطه‌ی (۴) به دست می‌آید.

$$IE\% = \left(\frac{R_p^1 - R_p^0}{R_p^1} \right) \times 100 \quad (4)$$

باتوجه به شکل ۱۹ که مقدار راندمان پوشش‌ها را نشان می‌دهد، مشخص است که پس از ۲۴ ساعت دچار افت راندمان شده است.

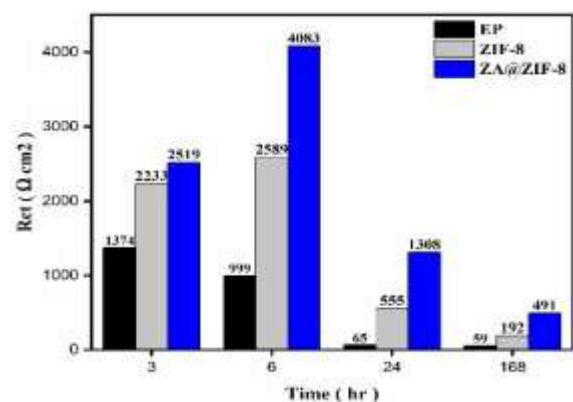


شکل ۱۹. مقایسه راندمان بازدارندگی در گروه‌های مختلف حاوی بازدارنده در نمونه‌ی پوشش‌دار حاوی بازدارنده.

آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (PDP)

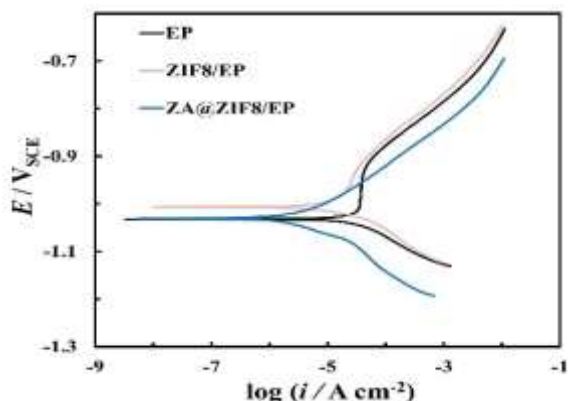
برای بررسی بهتر رفتار خوردگی نمونه‌ها و مقایسه آن با نتایج آزمون EIS، از آزمون پلاریزاسیون استفاده شد و پارامترها با روش برون‌یابی تافل^۱ به دست آمد که نتایج آن در شکل ۲۰ و

Zn^{2+} آزاد شده، لایه‌ای پایدار ایجاد کرده و پس از آن نفوذ یون‌های خوردنده درون آن افزایش پیدا می‌کند و باعث افزایش تخلخل می‌شود. از آنجایی که محصولات خوردگی بر روی لایه‌های قبلی ایجاد شده، یک لایه با ضخامت زیاد ایجاد می‌شود که باعث کاهش C_f می‌شود. در ادامه با بررسی نمونه‌ی $ZA@ZIF-8/EP$ مشاهده می‌شود که با گذشت زمان و با خورده شدن فیلم مقدار n_f کاهش پیدا کرده و میزان تخلخل افزایش پیدا می‌کند. پارامتر C_f در ساعت‌های اولیه ابتدا کم و سپس افزایش داشته که ممکن است به دلیل ایجاد لایه‌ای از ترکیبات بازدارنده با ضخامت بالا باشد که رفته رفته این لایه ضخامت خود را از دست می‌دهد. برای نمونه EP مقدار R_f روندی کاهشی داشته است که می‌تواند ناشی از نفوذ آب و یا تشکیل محصولات خوردگی مثل اکسیدهای آهن که رسانایی بالایی دارند، باشد. برای نمونه‌ی $ZIF-8/EP$ که دارای یون Zn^{2+} ناشی از وجود $ZIF-8$ می‌باشد مقدار R_f به دلیل رسانایی یون Zn^{2+} روندی کاهشی دارد. در ادامه با بررسی نمونه‌ی $ZA@ZIF-8/EP$ ، مقدار R_f تقریباً ثابت رو به افزایش مشاهده می‌شود که ناشی از آزاد شدن ترکیبات بازدارنده هست. مطابق شکل ۱۸ برای نمونه EP ، مقدار R_{ct} کاملاً نزولی می‌باشد که نشان‌دهنده‌ی افزایش نرخ خوردگی و کاهش مقاومت به خوردگی نمونه EP در زمان‌های طولانی است. مقادیر R_{ct} برای سایر نمونه‌ها در مقایسه با نمونه EP دارای مقادیر بالاتری هستند که نشان‌دهنده‌ی بهبود مقاومت در برابر خوردگی برای این نمونه‌ها هست.



شکل ۱۸. مقایسه پارامتر R_{ct} در گروه‌های مختلف حاوی بازدارنده در نمونه‌ی پوشش‌دار دارای خراش.

¹Tafel Extrapolation Method



شکل ۲. نمودارهای پلاریزاسیون پوشش‌های دارای خراش پس از ۱۶۸ ساعت.

جدول ۸ آورده شده است. همان‌طور که مشخص است، جریان خوردگی در نمونه EP، برابر با ۸۹/۱ میکرو آمپر بر سانتی‌مترمربع است که با افزودن بازدارنده مقدار جریان خوردگی با کاهش محسوسی مواجه شده است. میزان راندمان نیز، با نتایج آزمون EIS مطابقت دارد. مقدار مقاومت پلاریزاسیون (R_p) با استفاده از معادله‌ی اشتراک-گری، رابطه (۵)، محاسبه شد [۲۴]. در این معادله، β_a شیب آنودی، β_c شیب کاتدی و i_{corr} جریان خوردگی را نشان می‌دهد.

$$R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303 \times (\beta_a + \beta_c) \times i_{corr}} \quad (5)$$

جدول ۸. پارامترهای استخراج شده از داده‌های آزمون پلاریزاسیون برای پوشش‌های دارای خراش بعد از ۱۶۸ ساعت

Sample	Time (hr)	E_{corr} mV _{SCE}	β_a mV/dec	β_c mV/dec	i_{corr} $\mu A cm^{-2}$	R_p Ωcm^2	CR mpy	IE %
						181.1		
EP	168	-802 ± 4.2 -777 ± 7.8	49 ± 2.8	-154 ± 2.1	89.1 ± 1.43	754.5	40.7	-
ZIF-8/EP	168		80 ± 2.8	-144 ± 5.7	29.6 ± 1.91		13.5	67
ZA@ZIF-8/EP	168	-803 ± 4.9	88 ± 4.2	-108 ± 4.2	18.1 ± 1.04	1164.7	8.3	80

پاشش مه‌نمکی (SALT SPRAY)

بررسی کیفی خوردگی و همچنین خواص چسبندگی پوشش‌ها، توسط آزمون مه‌نمکی مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر بررسی شده از ناحیه خراش قبل از قرارگیری و بعد از مدت زمان‌های ۲۴، ۴۸، ۱۴۴، ۱۹۲، ۳۱۲ و ۶۵۰ ساعت، در شکل ۲۱ آورده شده است. نتایج حاکی از شروع تشکیل محصولات خوردگی در تمامی نمونه‌ها پس از ۲۴ ساعت می‌باشد که در نمونه‌ی EP، حضور محصولات خوردگی بیشتر است که نشان‌دهنده‌ی ضعف پوشش در برابر نفوذ عوامل خوردنده و افت چسبندگی می‌باشد. شروع تشکیل تاول برای نمونه EP در مدت زمان ۱۴۴ ساعت رخ داد.

چسبندگی PULL OFF

برای بررسی تأثیر بازدارنده بر رفتار چسبندگی پوشش، از آزمون PULL OFF در دو شرایط قبل از قرارگیری و بعد از ۶۵۰ ساعت قرارگیری در محیط آزمون پاشش مه‌نمکی استفاده شد.

چون نرخ رویش در این آزمون، طبق استاندارد ASTM G5-94 پایین است، مقدار E_{ocp} با مقدار E_{corr} را می‌توان یکسان در نظر گرفت و برای تعیین مکانیزم بازدارنده، هنگامی که تغییر در میزان E_{corr} نمونه‌ها، حداقل ± 85 میلی‌ولت باشد، مکانیزم اثر بازدارنده از نوع آنودی یا کاتدی خواهد بود و در صورتی که این میزان اختلاف کمتر از ± 85 میلی‌ولت باشد، مکانیزم از نوع ترکیبی (مختلط) می‌باشد [۲۱ و ۲۲]. نتایج تعیین نوع مکانیزم در جدول ۹ آورده شده است.

جدول ۹. نتایج تعیین نوع مکانیزم

گروه اعمال بازدارنده	میزان اختلاف پتانسیل (mV)	نوع مکانیزم
ZIF-8/EP	۲۵	مختلط
ZA@ZIF-8/EP	۱	مختلط

افت چسبندگی ۱۳.۱۰ درصدی نسبت به سایر نمونه‌ها می‌باشد. افزودن ZA@ZIF-8 به EP استحکام چسبندگی را در هر دو محیط به خوبی بالا برده است که در نتیجه حضور بازدارنده درون ZIF-8 و برهم کنش قوی اتم‌های Zn و N موجود در ZIF-8 با پوشش می‌باشد که در گزارش رمضانزاده و همکاران مشاهده شده است [۳]. از عوامل موثر بر میزان چسبندگی پوشش‌ها، می‌توان به پیوندهای فیزیکی/شیمیایی، پیوند قطبی-قطبی و پیوند هیدروژنی اشاره کرد. به دلیل کم بودن پیوندها در پوشش EP، آب و یون‌ها می‌توانند به راحتی در طول زمان به داخل پوشش نفوذ داشته باشند [۳].

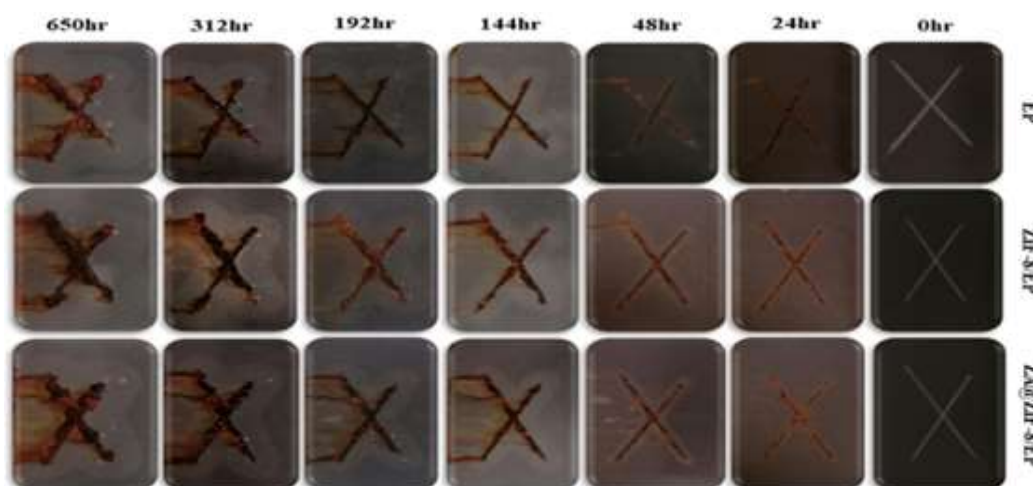
مقاومت چسبندگی پوشش در محیط خشک^۱ (CAS_D)، در محیط مرطوب^۲ (CAS_W) و میزان افت چسبندگی^۳ (CAL) نامگذاری شد و طبق رابطه‌ی (۶) محاسبه می‌شود که نتایج آن در شکل ۲۲ و جدول ۱۰ آمده است.

$$CAL (\%) = \frac{CAS_D - CAS_W}{CAS_D} \times 100 \quad (6)$$

همانطور که مشخص است، پوشش حاوی بازدارنده افت کمتری در مقایسه با نمونه‌ی پوشش بدون بازدارنده دارد که میزان افت چسبندگی نیز با توجه به رابطه‌ی (۷) این نتیجه را اثبات می‌کند. نمونه‌ی EP بدون بازدارنده دارای بیشترین میزان

جدول ۱۰. نتایج کمی بدست آمده از میزان چسبندگی نمونه‌ها در شرایط مختلف محیطی

نمونه	CAS _D (MPa)	CAS _W (MPa)	CAL (%)
EP	۷.۴	۶.۴۳	۱۳.۱۰
ZIF-8/EP	۷.۶۹	۶.۷۱	۱۲.۷۴
ZA@ZIF-8/EP	۷.۷۶	۷.۱۴	۷.۹۸



شکل ۲۱. تصاویر مربوط به ناحیه خراش ایجاد شده برای آزمون پاشش مهنکی.

¹Coating Adhesion Strength Dry

²Coating Adhesion Strength Wet

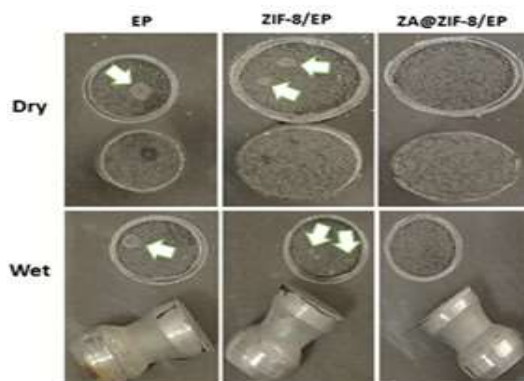
³Coating Adhesion Loss

زاویه تماس

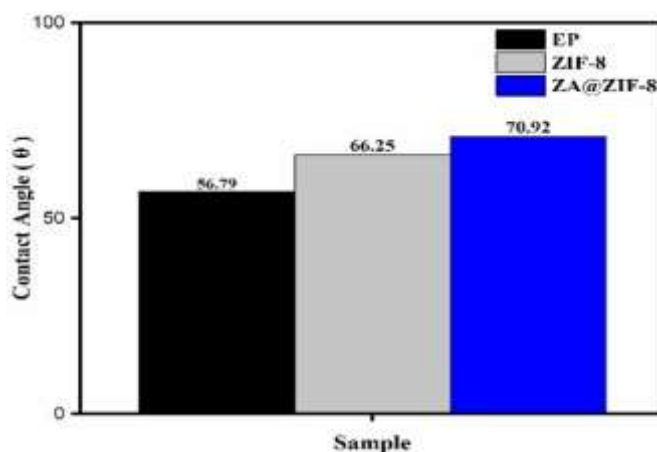
می‌شود [۲۵]. طبق شکل ۲۳ و ۲۴، کمترین میزان زاویه تماس

برای نمونه‌ی EP با ۵۶/۷۹ درجه بوده که با افزودن ۰/۳۲۳۵ گرم از ZA@ZIF-8 به EP، به مقدار ۷۰/۹۲ درجه رسیده است.

زاویه تماس آب با ترشوندگی سطح مرتبط و معیاری برای ارزیابی خاصیت آبگریزی و ضدخوردگی در نظر گرفته



شکل ۲۲. تصاویر مربوط به آزمون چسبندگی قبل و بعد از قرارگیری در آنالیز پاشش مه‌نمک.



شکل ۲۳. زوایای تماس بدست‌آمده از آنالیز برای گروه‌های مختلف پوشش.



شکل ۲۴. نتایج آنالیز زاویه سطح تماس برای بررسی میزان اثرگذاری بر خواص آب‌دوست یا آب‌گریزی نمونه‌ها پس از بارگذاری بازدارنده‌ها در پوشش اپوکس.

۴- نتیجه گیری

• افزودن بازدارنده به ZIF-8، موجب کاهش سطح ویژه و حجم حفرات در آن شده است. نتایج به دست آمده از آزمون‌های الکتروشیمیایی برای نمونه پوشش دار حاوی بازدارنده حاکی از بهبود عملکرد ضد خوردگی آن در مقایسه با نمونه‌ی بدون بازدارنده دارد. افزودن ZIF-8 به صورت تکی (بدون بازدارنده) باعث افزایش مقاومت به خوردگی نسبت به پوشش EP شده است. نتایج حاصل از آزمون EIS نشان می‌دهد که مقدار R_{ct} پوشش حاوی بازدارنده تا حداکثر زمان ۶ ساعت با افزایش مقدار مواجهه است و پس از آن روندی کاهشی به خود می‌گیرد. در صورتی که این زمان برای نمونه‌ی EP، تنها ۳ ساعت می‌باشد و پس از آن روند نزولی آغاز می‌شود. در نمونه‌های دارای بازدارنده، راندمان بازدارندگی نیز بالا است. به طوریکه این مقدار برای نمونه‌ی حاوی بازدارنده به ۷۵ درصد رسیده است. با استفاده از نتایج آزمون PDP مشخص شد که مکانیزم عملکرد بازدارندگی در نمونه‌ی ZA@ZIF-8 به صورت مختلط می‌باشد. خواص سطحی و چسبندگی پوشش‌ها نیز بررسی شد که نمونه ZA@ZIF-8 در مقایسه با سایر نمونه‌ها کمترین افت میزان چسبندگی در آزمون PULL OFF و کمترین میزان تشکیل محصولات خوردگی در آزمون مهنمکی مواجه شد.

تشکر و قدردانی

از پژوهشگاه صنعت نفت بابت فراهم آوردن تجهیزات آزمایشگاهی جهت استفاده در این پژوهش سپاسگزاریم.

مراجع

- [1] H. Kania, Corrosion and Anticorrosion of Alloys/Metals: The Important Global Issue, Coatings, Vol. 13, No. 2, 2023, pp. 216.
- [2] Y. Wang, J. Hu, Y. Ma, Z. Zhang, H. Huang, J. Wei, S. Yin, Q. Yu, A novel high-efficient MOFs-based corrosion inhibitor for the reinforcing steel in cement extract, Construction and Building Materials, Vol. 317, 2022, pp. 125946.
- [3] M. Ramezanzadeh, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, G. Bahlakeh, Development of metal-organic framework (MOF) decorated graphene oxide nanoplateforms for anti-corrosion epoxy coatings, Carbon, Vol. 161, 2020, pp. 231-251.
- [4] E. Akbarinezhad, F. Rezaei, B. Hosseini Monjezi, Investigation on Polyaniline-Metal Organic Framework (PANI/MOF) Nanocomposite as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution, icajrn, Vol. 9, No. 33, 2019, pp. 89.
- [5] B. Ren, Y. Chen, Y. Li, W. Li, S. Gao, H. Li, R. Cao, Rational design of metallic anti-corrosion coatings based on zinc gluconate@ZIF-8, Chemical Engineering Journal, Vol. 384, 2020, pp. 123389.
- [6] J. Cao, C. Guo, X. Guo, Z. Chen, Inhibition behavior of synthesized ZIF-8 derivative for copper in sodium chloride solution, Journal of Molecular Liquids, Vol. 311, 2020, pp. 113277.
- [7] C. Yang, W. Xu, X. Meng, X. Shi, L. Shao, X. Zeng, Z. Yang, S. Li, Y. Liu, X. Xia, A pH-responsive hydrophilic controlled release system based on ZIF-8 for self-healing anticorrosion application, Chemical Engineering Journal, Vol. 415, 2021, pp. 128985.
- [8] 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, 2020, pp. 105629.
- [9] M. Motamedi, S. Mohammadkhah, M. Ramezanzadeh Karati, H. Eivaz Mohammadloo, B. Ramezanzadeh, Designing Hybrid Mesoporous Pr/Tannate-Inbuilt ZIF8-Decorated MoS₂ as Novel Nanoreservoirs toward Smart pH-Triggered Anti-corrosion/Robust Thermomechanical Epoxy Nanocoatings, ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 14, 2022.
- [10] J. Panda, J. Sahoo, P. Panda, S. Sahu, M. Samal, S. Pattanayak, D. Sahu, Adsorptive behavior of zeolitic imidazolate framework-8 towards anionic dye in aqueous media: Combined experimental and molecular docking study, Journal of Molecular Liquids, Vol. 278, 2019, pp. 536-545.
- [11] C. Zhou, Z. Li, J. Li, T. Yuan, B. Chen, X. Ma, D. Jiang, X. Luo, D. Chen, Y. Liu, Epoxy composite coating with excellent anticorrosion and self-healing performances based on multifunctional zeolitic imidazolate framework derived nanocontainers, Chemical Engineering Journal, Vol. 385, 2020, pp. 123835.

- [12] A.A. Javidparvar, R. Naderi, B. Ramezanzadeh, Epoxy-polyamide nanocomposite coating with graphene oxide as cerium nanocontainer generating effective dual active/barrier corrosion protection, *Composites Part B: Engineering*, Vol. 172, 2019, pp. 363-375.
- [13] A.A. Javidparvar, B. Ramezanzadeh, E. Ghasemi, The effect of surface morphology and treatment of Fe_3O_4 nanoparticles on the corrosion resistance of epoxy coating, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 61, 2016, pp. 356-366.
- [14] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Côté, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proc Natl Acad Sci U SA*, Vol. 103, No. 27, 2006, pp. 10186-10191.
- [15] M. He, J. Yao, Q. Liu, K. Wang, F. Chen, H. Wang, Facile synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 from a concentrated aqueous solution, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 184, 2014, pp. 55-60.
- [16] H. Misran, N. Mahadi, S.Z. Othman, Z. Lockman, N. Amin, A. Matsumoto, Room Temperature Synthesis and Characterizations of ZIF-8 Formation at Water-Fatty Alcohols Interface, *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 1082, No. 1, 2018, pp. 012046.
- [17] N. Horzum, M. Elhousseini Hilal, T. Isik, Enhanced Bactericidal and Photocatalytic Activities of ZnO Nanostructures Changing the Cooling Route, *New Journal of Chemistry*, Vol. 42, 2018.
- [18] S. Poges, C. Monteleone, K. Petroski, G. Richards, S. Suib, Preparation and Characterization of an Oxide-Oxide Continuous Fiber Reinforced Ceramic Matrix Composite with a Zinc Oxide Interphase, *Ceramics International*, Vol. 43, 2017.
- [19] Y.-R. Lee, M.-S. Jang, H. Cho, H.-J. Kwon, S. Kim, W.-s. Ahn, ZIF-8: A comparison of synthesis methods, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 271, 2015.
- [20] K. Cao, Z. Yu, D. Yin, Preparation of Ce-MOF@TEOS to enhance the anti-corrosion properties of epoxy coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 135, 2019, pp. 613-621.
- [21] N. Keshmiri, P. Najmi, M. Ramezanzadeh Karati, B. Ramezanzadeh, Designing eco-friendly lanthanide-based metal organic frameworks (MOFs) assembled graphene-oxide with superior active anticorrosion performance in epoxy composite, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 319, 2021, pp. 128732.
- [22] D. Iravani, N. Esmaeili, A. Berisha, E. Akbarinezhad, M. Hosseini Aliabadi, The Quaternary Ammonium Salts as Corrosion Inhibitors for X65 Carbon Steel under Sour Environment in NACE 1D182 Solution: Experimental and Computational Studies, *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022.
- [23] D. Iravani, N. Esmaeili, L. Guo, E. Akbarinezhad, Experimental and computational study of aromatic ring effects on corrosion inhibition in the H_2S media, *Materials Today Communications*, Vol. 35, 2023, pp. 105559.
- [24] E. Akbarinezhad, Application of Polyaniline and Polyaniline Clay Nanocomposite Synthesized Under Supercritical CO_2 Condition as Corrosion Inhibitors in Hydrochloric Acid Solution, *icajrn*, Vol. 24, No. 7, 2017, pp. 43.
- [25] A. Javidparvar, R. Naderi, B. Ramezanzadeh, Manipulating graphene oxide nanocontainer with benzimidazole and cerium ions: Application in epoxy-based nanocomposite for active corrosion protection, *Corrosion Science*, Vol. 165, 2019, pp. 108379.
- [26] H. Khanmohammadi, S.R. Allahkaram, N. Towhidi, Microstructural, corrosion and mechanical behavior of two step plasma electrolyte oxidation ceramic coatings, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 27, No. 10, 2017, pp. 2225-2233.
- [27] M. Chen, H. Cen, C. Guo, X. Guo, Z. Chen, Preparation of Cu-MOFs and its corrosion inhibition effect for carbon steel in hydrochloric acid solution, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 318, 2020, pp. 114328.