



## Research Paper:

# Development of a Modified Epoxy Coating with a Carbon Nanocarrier and Composite Framework for Protecting against Pitting Corrosion in Aerospace Structures

Gholamreza Faghani

Assistant professor, Department of Mechanical Engineering, Khatam-Ol-Anbia (PBU) University, Tehran, Iran.

### Article Information

**Accepted:**  
2025/11/24

**Received:**  
2025/06/26

### Keywords:

*Pitting corrosion,  
Epoxy coating,  
Reduced  
graphene oxide,  
Metal-organic  
framework, Self-  
healing.*

**Corresponding  
Author:**  
Gholamreza  
Faghani

**Email:**

### Abstract

Pitting corrosion is one of the most destructive forms of localized metal degradation and poses a serious threat to aerospace structures in chloride-containing environments. Conventional epoxy coatings exhibit limited protection due to their permeability and lack of active corrosion-inhibition mechanisms. In this study, an epoxy coating modified with a hybrid nanocomposite of reduced graphene oxide (rGO) and a zeolitic metal-organic framework (ZIF-8) was developed to enhance resistance against pitting corrosion and improve self-healing performance. Epoxy-nanocomposite films containing 0.5 wt.% of rGO, ZIF-8, and rGO-ZIF-8 were prepared and applied onto steel substrates. Structural and microstructural characterization was carried out using FT-IR and FE-SEM analyses. The anticorrosion performance of the coatings was evaluated under scratched and intact conditions using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), salt spray testing up to 45 days, cathodic disbondment, and pull-off adhesion tests. The results demonstrated that the rGO-ZIF-8/EPC coating exhibited the highest electrochemical resistance, lowest electrolyte permeability, and superior protective stability compared to other coatings. In scratched samples, this coating showed a sustained increase in total resistance during EIS measurements, while salt spray tests revealed that corrosion after 45 days was mainly confined to the scratched area. Furthermore, improved adhesion strength and a uniform microstructure were confirmed by FE-SEM observations. The enhanced performance is attributed to the synergistic effect of the physical barrier provided by rGO sheets and the controlled release of  $Zn^{2+}$  ions and imidazolate ligands from ZIF-8. Overall, the rGO-ZIF-8 reinforced epoxy coating offers an active, stable, and self-healing protective system for mitigating pitting corrosion in aerospace applications.


Gholamreza Faghani.(2025). Development of a Modified Epoxy Coating with a Carbon Nanocarrier and Composite Framework for Protecting against Pitting Corrosion in Aerospace Structures. *Journal of Aerospace Defense*, Vol4(Issue2), Page 130-146.



## فصلنامه علمی دفاع هوافضایی

شماره ۲ دوره ۴  
تابستان ۱۴۰۴  
صفحات ۵۱ - ۱۳۰



مقاله پژوهشی؛  doi

# ایجاد پوشش اپوکسی اصلاح شده با نانوحامل کربنی و چارچوب کامپوزیتی جهت محافظت از خوردگی حفره‌ای در سازه‌های هوافضایی

غلامرضا فغانی

استادیار، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه پدافند هوایی خاتم الانبیاء(ص)، تهران، ایران

### اطلاعات مقاله

### چکیده

تاریخ دریافت:

۱۴۰۴/۰۴/۰۵

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۴/۰۹/۰۸

کلیدواژه‌ها:

خوردگی حفره‌ای، پوشش اپوکسی، اکسیدگرافن کاهش یافته، چارچوب فلزی آل، خودترمیمی.

نویسنده مسئول:

غلامرضا فغانی

ایمیل:

havangi@birjand.ac.ir

خوردگی حفره‌ای یکی از مخرب‌ترین انواع تخریب موضعی فلزات در محیط‌های حاوی یون کلرید است و تهدیدی جدی برای سازه‌های هوافضایی محسوب می‌شود. پوشش‌های اپوکسی متداول به دلیل نفوذپذیری و فقدان سازوکارهای حفاظتی فعال، کارایی محدودی در مهار این نوع خوردگی دارند. در این پژوهش، یک پوشش اپوکسی اصلاح شده با نانوکامپوزیت هیبریدی اکسیدگرافن کاهش یافته (rGO) و چارچوب فلزی-آلی ژئولیتی (ZIF-8) با هدف افزایش مقاومت در برابر خوردگی حفره‌ای و بهبود خاصیت خودترمیمی توسعه داده شد. فیلم‌های اپوکسی-نانوکامپوزیت با افزودن ۰.۵ درصد وزنی rGO، ZIF-8 و rGO-ZIF-8 تهیه و بر روی زیرلایه فولادی اعمال شدند. مشخصه‌یابی ساختاری و ریزساختاری با آزمون‌های FT-IR و FE-SEM انجام گرفت. عملکرد ضد خوردگی پوشش‌ها با آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، آزمون مهنمکی تا ۴۵ روز، جدایش کاتدی و آزمون چسبندگی Pull-off، در شرایط خراش‌دار و بدون خراش، ارزیابی شد. نتایج نشان داد پوشش حاوی نانوکامپوزیت rGO-ZIF-8/EPC بالاترین مقاومت الکتروشیمیایی، کمترین نفوذپذیری الکتروولیت و بیشترین پایداری حفاظتی را ارائه می‌دهد. این پوشش در آزمون EIS نمونه‌های خراش‌خورده، افزایش پایدار مقاومت کل را نشان داد و در آزمون مهنمکی، خوردگی پس از ۴۵ روز عمدتاً به ناحیه خراش محدود باقی ماند. همچنین، بهبود قابل توجه چسبندگی و تشکیل ریزساختار یکنواخت در تصاویر FE-SEM مشاهده شد. عملکرد برتر این سامانه به اثر هم‌افزای سد فیزیکی rGO و رهایش کنترل شده یون‌های  $Zn^{2+}$  و لیگاند های ZIF-8 نسبت داده می‌شود.

**استناد:** غلامرضا فغانی. (۱۴۰۴). ایجاد پوشش اپوکسی اصلاح شده با نانوحامل کربنی و چارچوب کامپوزیتی جهت محافظت از خوردگی حفره‌ای در سازه‌های هوافضایی. *دفاع هوافضایی*. دوره ۴ (شماره ۲)، صفحه ۱۳۰-۱۴۶.

## ۱- مقدمه

خوردگی حفره‌ای یکی از انواع خوردگی است که می‌تواند در فولاد و آلیاژهای آن ایجاد شود و به صورت تشکیل حفره‌ها یا گودی‌های کوچک نمایان می‌گردد. این نوع خوردگی به ویژه در محیط‌های حاوی رطوبت بسیار رایج است و می‌تواند برای سازه‌های فلزی مانند موشک‌ها مشکل‌ساز باشد [۱]. خوردگی حفره‌ای یکی از مخرب‌ترین انواع خوردگی موضعی در آلیاژهای غیرفعال مانند فولاد زنگ‌نزن و آلومینیوم است. این پدیده با تخریب موضعی لایه محافظ آغاز شده و به سرعت به عمق فلز نفوذ می‌کند. ماهیت خودکاتالیز آن باعث رشد سریع حفره‌ها و ایجاد سوراخ‌شدگی ناگهانی می‌شود. به دلیل دشواری تشخیص و ترمیم، توسعه راهکارهای حفاظتی پیشرفته برای مقابله با آن ضروری است [۲-۳]. از نظر مسائل علمی، اکثر انهدام‌های ناشی از حفره‌دار شدن در اثر کلرورها و یون‌های حاوی کلر می‌باشد. کلرورها با مقادیر مختلف در اکثر محلول‌های آبی وجود دارند. اکثر تجهیزات در آب دریا و آب‌های نمک‌دار کار می‌کنند نگهداری مواد سفید کننده (هیپوکلریت‌ها)، به خاطر تمایل قوی آن‌ها برای حفره‌دار کردن فلز همواره با مشکلاتی روبرو خواهد بود. شاید بهترین توجیه، تمایل تشکیل اکسید کلرورفریک و قدرت بالای اسید آزاد آن‌ها باشد. اکثر حفره‌دار شدن‌ها به همراه هالوژن‌ها می‌باشد، در این رابطه کلرورها، برمورها و هیپوکلریت‌ها متداول‌ترین و رایج‌ترین می‌باشند. فلوئورورها و یدورها، تمایل به حفره‌دار نمودن کمتری دارند. یون‌های اکسید کننده‌ی فلزی با کلرورها، قدرت حفره‌دار کردن بسیار زیادی دارند. هالوژنیدهای مس، آهن و جیوه بسیار خوردنده می‌باشند. حتی مقاوم‌ترین آلیاژهای فعلی (از نظر مقاومت به خوردگی) به وسیله کلرورمس و کلرور آهن حفره‌دار می‌شوند [۱]. رزین‌های اپوکسی از پرکاربردترین پوشش‌های مقاوم به خوردگی در صنایع مختلف هستند و به دلیل چسبندگی، مقاومت مکانیکی و شیمیایی مناسب، مانع نفوذ عوامل خوردنده می‌شوند. با این حال، شکنندگی ذاتی، تخریب هیدرولیتی و وجود منافذ و ترک‌های ریز باعث کاهش دوام آن‌ها و ایجاد پدیده‌هایی مانند تاول‌زدگی، ورقه‌شدگی و خوردگی زیرپوششی می‌شود [۴-۶]. برای رفع این محدودیت‌ها، پژوهش‌ها به سمت توسعه پوشش‌های کامپوزیتی اپوکسی با نانوپرکننده‌ها پیش رفته است. این نانوذرات علاوه بر تقویت اثر سد، قابلیت‌هایی چون خودترمیم‌شوندگی، آب‌گریزی و آزادسازی بازدارنده‌های خوردگی را ایجاد می‌کنند. در میان آن‌ها، ساختارهای دوبعدی مانند گرافن و به‌ویژه اکسیدگرافن کاهش‌یافته (rGO) به دلیل استحکام مکانیکی و ایجاد مسیرهای نفوذ پیچیده، مقاومت پوشش را بهبود می‌بخشند. با این حال، تمایل rGO به تجمع نیازمند اصلاح شیمیایی یا ترکیب با چارچوب‌های متخلخل است [۷-۱۱]. چارچوب‌های فلز-آلی به‌ویژه ZIF-8 با سطح ویژه بالا، تخلخل زیاد و قابلیت آزادسازی یون روی در پاسخ به تغییر pH، عملکردی هوشمند در پوشش‌های ضد خوردگی ارائه می‌دهند. علاوه بر این، برهم‌کنش شیمیایی ZIF-8 با اپوکسی می‌تواند شبکه پلیمری را متراکم‌تر کرده و چسبندگی و سختی را افزایش دهد [۱۲-۱۴]. ترکیب rGO و ZIF-8 در یک سامانه هیبریدی امکان بهره‌گیری از اثرات هم‌افزایی را فراهم می‌کند؛ rGO به‌عنوان سد فیزیکی و ZIF-8 به‌عنوان منبع آزادسازی بازدارنده، حفاظت فعال و

پایدار در برابر خوردگی حفره‌ای ایجاد می‌کنند [۱۵]. نوآوری این پژوهش بر توسعه پوشش اپوکسی- کامپوزیتی rGO-ZIF-8 متمرکز است که به‌طور اختصاصی برای حفاظت در برابر خوردگی حفره‌ای طراحی شده که شامل راهبرد سنتز برای پراکنش یکنواخت و چسبندگی بهینه؛ ارزیابی جامع کارایی در برابر خوردگی حفره‌ای و شناسایی سازوکارهای هم‌افزایی و مشخصه‌یابی ساختاری، سدی و الکتروشیمیایی می‌باشد. نانوساختارهای سنتز شده با آزمون‌های FTIR و FE-SEM مشخصه‌یابی شدند و عملکرد پوشش‌ها با آزمون‌های EIS، پاشش نمکی، Pull-off و جداسازی کاتدی بررسی گردید. نتایج نشان داد این سیستم هیبریدی بستری نوآورانه برای پوشش‌های نسل جدید با دوام بالا، قابلیت خودترمیمی و مقاومت برتر در محیط‌های خورنده فراهم می‌آورد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱ مواد اولیه

برای سنتز rGO-ZIF-8 و تهیه پوشش اپوکسی ضد خوردگی، از مواد اولیه با خلوص آزمایشگاهی استفاده شد که از شرکت های مرک و سیگما آلد ریچ خریداری شده بودند. محلول کلرید سدیم ۳.۵٪ وزنی (شرکت مرک) برای شبیه‌سازی محیط خورنده آماده گردید و در فرایند تعویض حلال، تولوئن (شرکت دکتر مجللی) و اتانول خشک (مرک) به کار رفتند. پوشش اپوکسی بر پایه رزین Epiran 01-X75 (۷۵٪) و هاردنر پلی‌آمیدی (۵۰٪) که به ترتیب از پتروشیمی خوزستان و آرکما خریداری شده بودند، فرموله شد. زیرلایه‌های فولادی (شرکت فولاد مبارکه) پس از صیقل با سنباده‌های ۲۲۰ تا ۱۰۰۰ آماده گردیدند و در تمام مراحل از آب دیونیزه با هدایت بسیار پایین استفاده شد.

### ۲-۲ سنتز نانوکامپوزیت rGO-ZIF-8

ابتدا ZIF-8 بر اساس روش گزارش شده در مقاله رمضان زاده و همکاران سنتز شد [۱۶]. بدین منظور محلول  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  و ۲-متیل‌ایمیدازول در آب دوبار تقطیر تهیه و پس از ۲۴ ساعت هم‌زدن، رسوب حاصل سانتریفیوژ، شسته و در خلأ خشک گردید. اکسیدگرافن با روش هامر اصلاح شده از گرافیت سنتز و سپس به کمک هیدرازین مونوهیدرات در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد احیا شد تا rGO به دست آید [۱۷]. برای تهیه نانوکامپوزیت rGO-ZIF-8، ابتدا rGO در محلول متانولی  $Zn(NO_3)_2$  پراکنده و اولتراسونیک شد، سپس محلول ۲-متیل‌ایمیدازول افزوده و مخلوط تحت هم‌زدن ادامه یافت. رسوب نهایی سانتریفیوژ، چند بار با متانول شسته و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در خلأ خشک گردید.

### ۲-۳ سنتز نانوکامپوزیت‌های اپوکسی بر پایه ساختار هیبریدی rGO-ZIF-8

فیلم‌های اپوکسی- نانوکامپوزیت (EPC) با افزودن ۰/۵٪ وزنی از نانوساختارها به رزین اپوکسی تهیه شدند. مخلوط پس از ۶ ساعت هم‌زدن مکانیکی، به‌منظور جلوگیری از تجمع ذرات فراصوت‌دهی

شد. زیرلایه‌های فولادی با سنباده‌زنی (شماره ۲۰۰-۸۰۰) آماده و سپس با استون چربی‌زدایی و با هوای فشرده تمیز گردیدند. رزین اپوکسی (۳۳.۹۱ گرم) بدون یا با نانوذرات، با سخت‌کننده پلی‌آمیدی (۲۶.۰۹ گرم) به نسبت جرمی ۱.۳:۱ مخلوط و پس از هواگیری با اپلیکاتور چهاروجهی روی زیرلایه‌ها اعمال شد. نمونه‌ها ابتدا یک هفته در دمای محیط و سپس ۳ ساعت در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد پخت نهایی شدند. ضخامت خشک پوشش‌ها حدود  $8 \pm 0.8$  میکرومتر بود. نمونه‌ها بر اساس نانوساختار مصرفی به EPC، rGO/EPC، ZIF-8/EPC و rGO-ZIF-8/EPC نام‌گذاری شدند. برای ارزیابی رفتار ضد خوردگی و خودترمیم‌شوندگی، خراش‌های مصنوعی (طول ۱۰ میلی‌متر) روی پوشش‌ها ایجاد و نمونه‌ها جهت آزمون مه‌پاشی نمکی آماده شدند.

### ۳-۴- روش‌های مورد استفاده

برای شناسایی و بررسی نانوذرات سنتز شده، از روش‌های زیر استفاده شد:

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) دستگاه PerkinElmer، در بازه عدد موجی  $cm^{-1}$  ۴۰۰۰ تا ۵۰۰ برای تحلیل ساختارهای شیمیایی.

برای بررسی مورفولوژی نانوذرات، از میکروسکوپ الکترونی روبشی با گسیل میدانی FE-SEM مدل MIRA3 TESCAN استفاده شد.

برای پوشش‌های اپوکسی، آزمون‌های EIS در دو حالت بدون خراش (بررسی سدکنندگی) و با خراش (بررسی حفاظت فعال) انجام شد. مدل‌سازی داده‌ها با نرم‌افزار Zsim 4.3 صورت گرفت. علاوه بر این، پوشش‌های خراش‌خورده تحت آزمون مه‌نمکی محلول ۵٪ وزنی NaCl، دمای  $40^{\circ}C$ ، به مدت ۴۵ روز قرار گرفتند.

مطالعات چسبندگی شامل آزمون‌های جدایش کاتدی (Cathodic Disbonding) و Pull-off بود. در جدایش کاتدی، حفره‌ای به شعاع ۲.۵ میلی‌متر روی پوشش ایجاد و ناحیه‌ای با قطر ۶ cm در محلول ۳.۵٪ وزنی NaCl تحت ولتاژ ۱.۵- ولت قرار گرفت. در نهایت، چسبندگی خشک و مرطوب پوشش‌ها با دستگاه DeFelsko اندازه‌گیری شد.

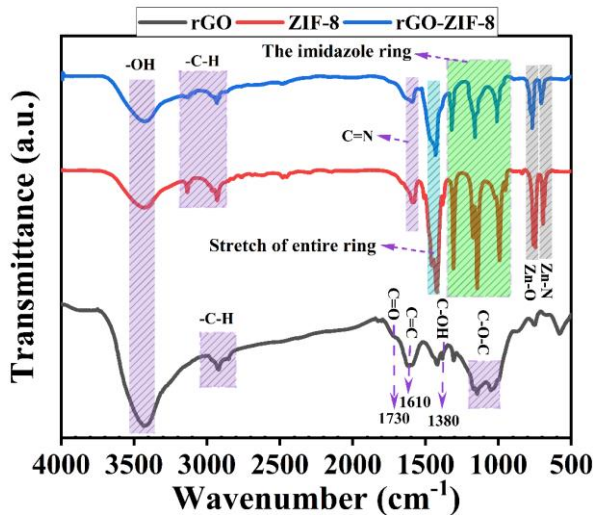
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه یابی نانوذرات سنتز شده

##### ۳-۱-۱- آزمون FTIR

تجزیه و تحلیل FT-IR برای بررسی تغییرات شیمیایی rGO پس از اصلاح با ZIF-8 انجام شد (شکل ۱). در طیف rGO، پیک‌های  $3430\text{ cm}^{-1}$ ،  $1730\text{ cm}^{-1}$ ،  $1610\text{ cm}^{-1}$  و  $1380\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب

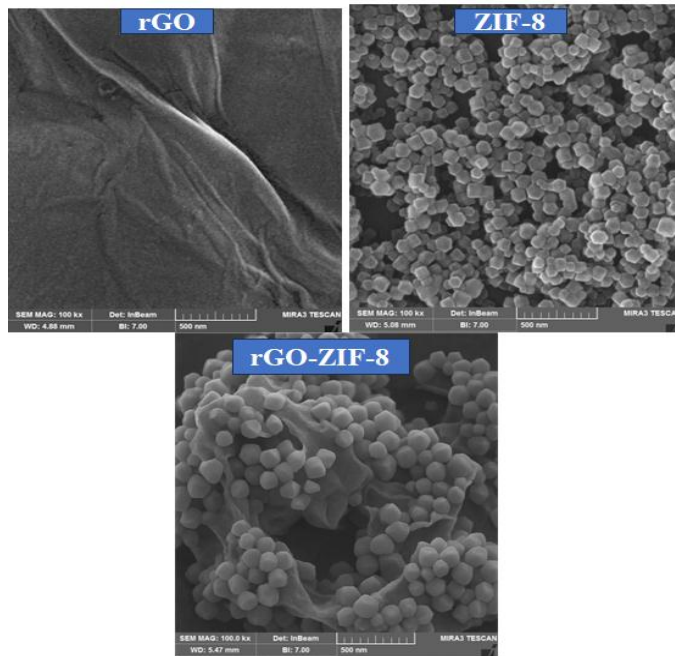
به کشش  $O-H$ ،  $C=O$ ، ارتعاش  $C=C$  و کشش  $C-O/C-OH$  نسبت داده شدند [۱۸]. طیف ZIF-8 پیک‌های شاخص در  $2926\text{ cm}^{-1}$  ( $C-H$ )،  $1572\text{ cm}^{-1}$  ( $C=N$ )،  $1148\text{ cm}^{-1}$  و  $995\text{ cm}^{-1}$  ( $C-N$ ) در حلقه ایمیدازول) و نیز نوارهای  $Zn-O$  ( $750\text{ cm}^{-1}$ ) و  $Zn-N$  ( $691\text{ cm}^{-1}$ ) را نشان داد. طیف rGO-ZIF-8 شباهت زیادی به ZIF-8 داشت و وجود نانوذرات ZIF-8 بر سطح صفحات rGO را تأیید کرد. علاوه بر این، حذف پیک  $1730\text{ cm}^{-1}$  در نمونه اصلاح شده بیانگر برهم‌کنش گروه‌های  $COO^-$  در rGO با یون‌های  $Zn^{2+}$  از طریق برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی  $\pi$ -cation است [۱۹].



شکل ۱- تصاویر FTIR نمونه‌های rGO، ZIF-8 و rGO-ZIF8

#### ۴-۱-۳-آزمون FE-SEM

تصاویر FE-SEM مربوط به rGO، ZIF-8 و rGO-ZIF-8 در شکل ۲ ارائه شد. در نمونه rGO، سطح صاف و ورقه‌ای گرافن مشاهده شد، در حالی که ذرات ZIF-8 دارای مورفولوژی بلوری لوزی شکل مشخص بودند. تصاویر rGO-ZIF-8 نشان داد که نانوذرات ZIF-8 به صورت یکنواخت بر سطح ورق‌های rGO رشد کرده و ساختارهای شش‌ضلعی مشخصی تشکیل داده‌اند. این یافته‌ها بیانگر اثر متقابل میان صفحات rGO و ذرات ZIF-8 در حین رشد و ترکیب بوده و با گزارش‌های پیشین سازگاری دارد [۲۰-۲۱].



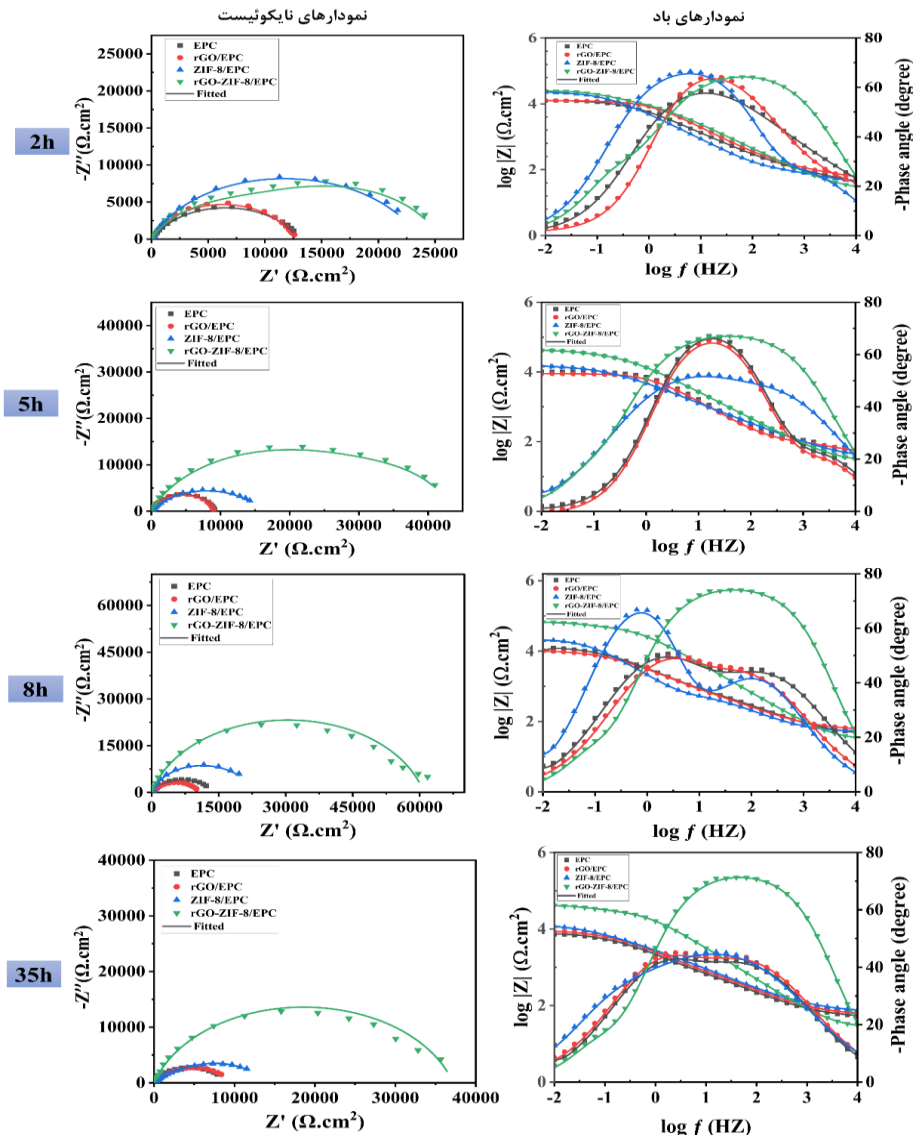
شکل ۲- تصاویر FE-SEM نمونه‌های rGO، ZIF-8 و rGO-ZIF-8

## ۳-۲- بررسی خوردگی نمونه‌های پوششی

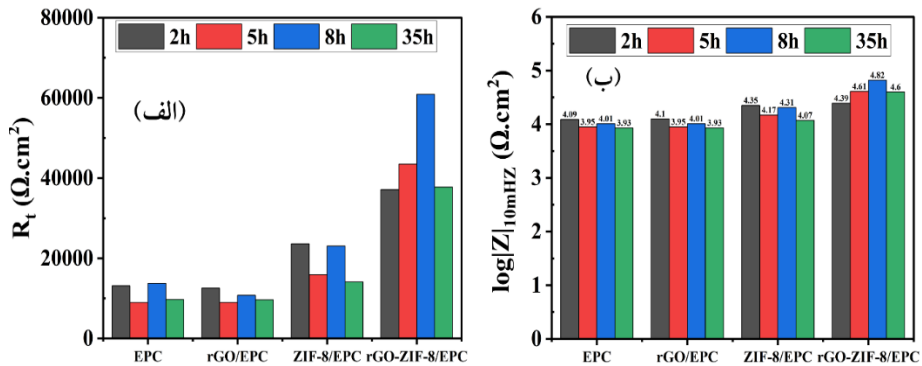
### ۳-۲-۱- بررسی خوردگی بر روی نمونه‌های خراش خورده با آزمون EIS

یکی از شاخص‌های کلیدی پوشش‌های مقاوم به خوردگی، قابلیت خودترمیمی ناحیه آسیب‌دیده است. برای ارزیابی این ویژگی، چهار پوشش (EPC، rGO/EPC، ZIF-8/EPC و rGO-ZIF-8/EPC) تحت خراش کنترل شده قرار گرفته و در محلول نمکی به مدت ۲، ۵، ۸ و ۳۵ ساعت غوطه‌ور شده و آزمون EIS (شکل ۳) انجام شد. براساس برازش مدار معادل دو تابت، پارامترهای مقاومتی کل ( $R_t = R_f + R_{ct}$ ) و مدول امپدانس در فرکانس پایین ( $\log|Z|_{0.01\text{Hz}}$ ) به‌عنوان شاخص‌های ارزیابی انتخاب شدند که نتایج آن در شکل ۴ آورده شده است. پس از ۳۵ ساعت، پوشش rGO-ZIF-8/EPC بیشترین مقاومت کل را نشان داد ( $R_t \approx 37715/3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) و مقدار  $\log|Z|_{0.01\text{Hz}}$  آن برابر با ۴/۶۰ بود؛ مقادیر متناظر برای EPC، rGO/EPC و ZIF-8/EPC به ترتیب  $3.93 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ، ۳.۹۳ و ۴.۰۷ گزارش شد. نتایج نشان داد، افزایش تدریجی و پایدار  $R_t$  و  $\log|Z|_{0.01\text{Hz}}$  در rGO-ZIF-8/EPC طی بازه ۲-۳۵ ساعت نشان‌دهنده تشکیل پیوسته و پایدار یک لایه محافظ موضعی در ناحیه خراش است [۲۲]. مکانیسم حفاظتی این سامانه ترکیبی را می‌توان در هم‌افزایی دو ساز و کار دانست: (۱) آزادسازی یون‌های روی و لیگاندهای ۲-متیل ایمیدازول از ZIF-8 که با تشکیل ترکیباتی

نظیر  $Zn(OH)_2$  و کمپلکس‌های با Fe واکنش‌های آندی/کاتدی را مهار می‌کنند، و (۲) عملکرد فیزیکی سدکننده صفحات rGO که با ایجاد مسیرهای پیچیده نفوذ و بهبود توزیع و چسبندگی ذرات ZIF-8، نفوذ الکترولیت را محدود می‌کند. در نتیجه، پوشش rGO-ZIF-8/EPC هم حفاظت فعال را فراهم می‌آورد و هم فیلمی یکنواخت‌تر و مقاوم‌تر ایجاد می‌کند.



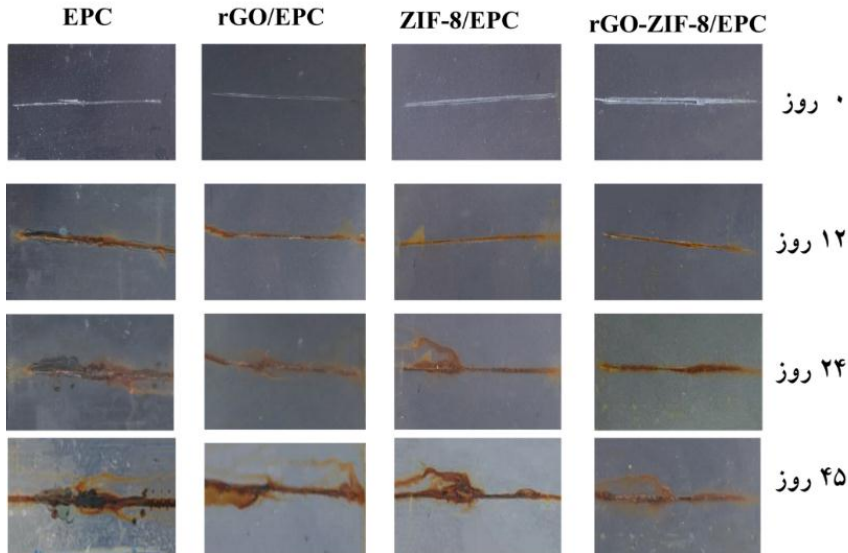
شکل ۳- نمودارهای نایکوئیست و باد برای نمونه‌های خراش خورده بعد از ۳۵ ساعت غوطه‌وری در محلول نمکی



شکل ۴- الف) پارامترهای مقاومت کل ( $R_t$ ) و (ب) مدول امپدانس در فرکانس پایین  $\log|Z|_{0.01\text{Hz}}$  برای نمونه‌های خراش خورده بعد از ۳۵ ساعت غوطه‌وری در محلول نمکی

### ۲-۲-۳- بررسی خوردگی بر روی نمونه‌های خراش خورده با آزمون مه‌نمکی

به منظور ارزیابی عملکرد حفاظتی فعال پوشش‌ها در شرایط خورنده شدید، آزمون مه‌نمکی مطابق با استانداردهای مربوطه بر روی پوشش‌های EPC، rGO/EPC، ZIF-8/EPC و rGO-ZIF-8/EPC در بازه‌ی زمانی صفر تا ۴۵ روز انجام شد (شکل ۵). در پوشش اپوکسی خالص (EPC)، تنها پس از ۱۲ روز، تاول‌ها و محصولات خوردگی از ناحیه خراش به سایر بخش‌های سطح گسترش یافتند و در پایان ۴۵ روز کل سطح نمونه، به‌ویژه در نواحی فوقانی و تحتانی، به‌طور کامل دچار تخریب شد. در پوشش rGO/EPC نیز وضعیتی مشابه اما با شدت کمتر مشاهده گردید که بیانگر فقدان سازوکار حفاظتی فعال و ناکارآمدی سد فیزیکی در جلوگیری از نفوذ یون‌های خورنده است. در مقابل، نمونه‌های ZIF-8/EPC و به‌ویژه rGO-ZIF-8/EPC مقاومت به‌مراتب بهتری در برابر شرایط خورنده نشان دادند. پس از ۴۵ روز، آثار خوردگی در ZIF-8/EPC به‌طور محدودتر بوده و در rGO-ZIF-8/EPC تقریباً تنها به ناحیه خراش محدود شد و سایر بخش‌های سطح فلزی سالم باقی ماندند. این رفتار ناشی از آزادسازی یون‌های  $\text{Zn}^{2+}$  و لیگاندهای ایمیدازول از ZIF-8 است که با تشکیل کمپلکس‌های پایدار  $\text{Fe-Imidazole}$  و رسوبات  $\text{Zn-OH}$  در ناحیه آسیب‌دیده، واکنش‌های آندی و کاتدی را مهار کرده‌اند. افزون بر این، وجود فاز ورقه‌ای rGO با اثر سدکنندگی قوی، نفوذپذیری الکترولیت را کاهش داده و پایداری فیلم محافظ را افزایش داده است.



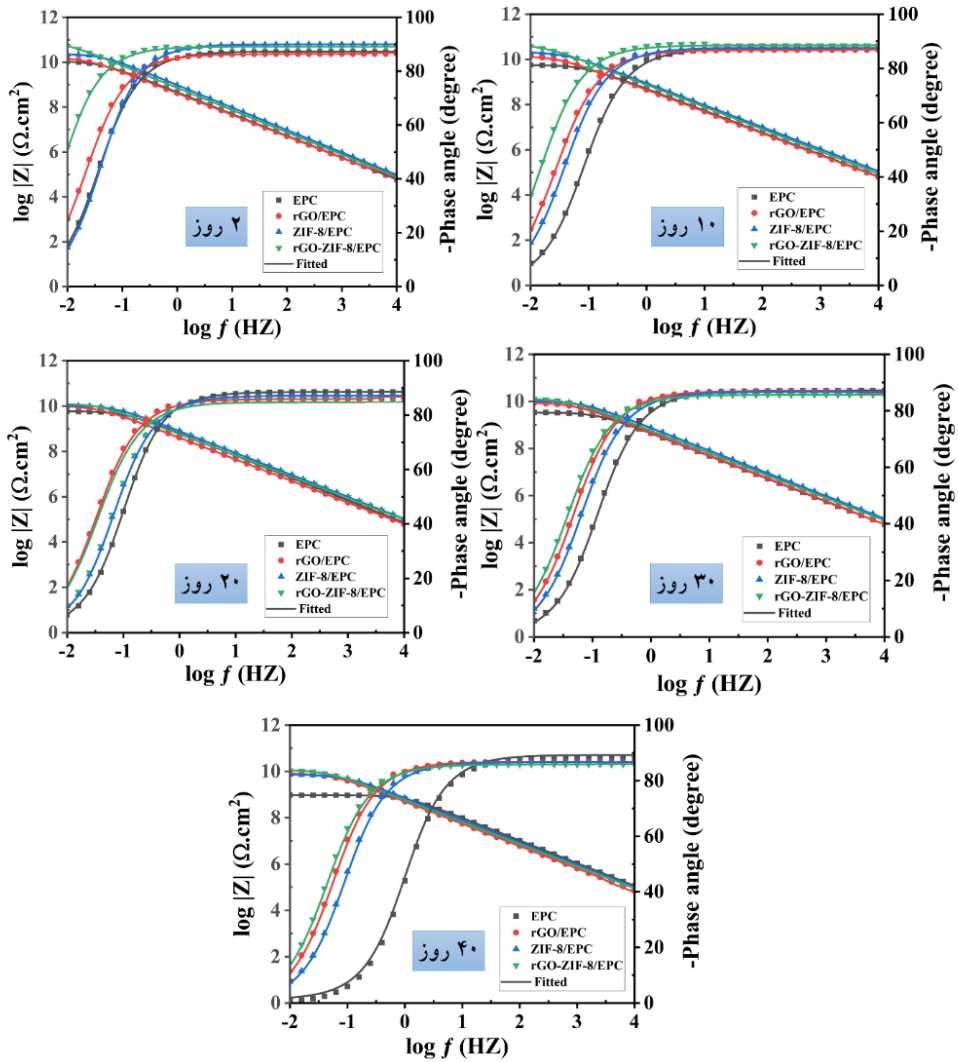
شکل ۵- نتایج آزمون مه‌نمکی پوشش‌ها پس از غوطه‌وری در دستگاه سالت اسپری به مدت ۴۵ روز

### ۳-۲-۳- بررسی خوردگی طولانی‌مدت پوشش‌های بدون خراش با آزمون EIS

به‌منظور ارزیابی دوام حفاظتی پوشش‌ها در شرایط بدون آسیب مکانیکی، آزمون امیدانس الکتروشیمیایی (EIS) [۲۳] بر روی چهار نمونه EPC، rGO/EPC، ZIF-8/EPC و rGO-ZIF-8/EPC طی ۴۰ روز غوطه‌وری انجام شد (شکل ۶ و جدول ۱). دو پارامتر کلیدی شامل  $\log f_b$  و  $\log |Z|_{0.01\text{Hz}}$  برای تحلیل مورد استفاده قرار گرفتند.

نتایج نشان داد مقدار  $\log |Z|_{0.01\text{Hz}}$  در تمامی پوشش‌ها به تدریج کاهش یافته است، اما شدت این کاهش متفاوت بوده و بیشترین مقدار پس از ۴۰ روز مربوط به rGO-ZIF-8/EPC بود که بیانگر پایداری بالاتر و خاصیت سدکنندگی مؤثرتر آن است. از سوی دیگر، پارامتر  $\log f_b$  در تمامی نمونه‌ها روند افزایشی داشت که نشان‌دهنده کاهش رفتار خازنی و افزایش نفوذپذیری الکترولیت است. این تغییر در اپوکسی خالص چشمگیرتر بود و به کاهش سریع مقاومت آن منجر شد، در حالی که rGO-ZIF-8/EPC تغییرات ملایم‌تری نشان داد و خاصیت بازدارندگی خود را تا حد زیادی حفظ کرد.

در مجموع، آزمون EIS نشان می‌دهد که ترکیب هم‌افزای rGO و ZIF-8 در ماتریس اپوکسی با ایجاد ساختاری لایه‌ای و متراکم، مسیر نفوذ عوامل خوردنده را طولانی کرده و موجب بهبود چشمگیر عملکرد مقاومت به خوردگی در بلندمدت می‌شود.



شکل ۶- نمودارهای باد برای نمونه‌های پوششی بدون خراش بعد از ۴۰ روز غوطه‌وری در محلول نمکی

جدول ۱- داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های پوششی بدون خراش غوطه‌ور در محلول‌های نمکی مختلف طی

زمان

مدل الکتریکی	$\log f_b$	$\log Z _{10\text{mHz}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$n_c$	$\text{CPE}_c$ $Y_0 (\mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	$R_c$ ( $\text{G}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	زمان (روز)	نمونه
R(QR)	-۱/۴۰	۱۰/۰۲	۰/۹۳	۰/۰۰۰۲۶۳۹	۱۱/۰۷	۲	EP C
R(QR)	-۱/۱۹	۹/۷۶	۰/۹۴	۰/۰۰۰۳۳۴۹	۵/۸۸	۱۰	
R(QR)	-۱/۰۲	۹/۷۲	۰/۹۰	۰/۰۰۰۳۶۶۵	۵/۶۵	۲۰	
R(QR)	-۰/۷۹	۹/۵۲	۰/۹۱	۰/۰۰۰۳۷۷۱	۳/۴۰	۳۰	
R(QR)	-۰/۰۱	۸/۹۷	۰/۷۹	۰/۰۰۰۱۷۴۰	۰/۹۴	۴۰	
R(QR)	-۱/۵۹	۱۰/۱۵	۰/۹۶	۰/۰۰۰۴۲۸۴	۱۶/۰۷	۲	rG O/ EP C
R(QR)	-۱/۵۳	۱۰/۱۱	۰/۹۳	۰/۰۰۰۴۱۲۹	۱۴/۲۵	۱۰	
R(QR)	-۱/۳۲	۹/۹۸	۰/۹۷	۰/۰۰۰۳۷۶۳	۱۰/۲۵	۲۰	
R(QR)	-۱/۲۷	۹/۹۳	۰/۹۵	۰/۰۰۰۳۶۳۰	۸/۸۱	۳۰	
R(QR)	-۱/۱۵	۹/۸۹	۰/۹۴	۰/۰۰۰۳۳۵۶	۸/۱۳	۴۰	
R(QR)	-۱/۶۲	۱۰/۳۵	۰/۹۷	۰/۰۰۰۱۶۶۴	۲۳/۳۲	۲	ZI F- 8/ EP C
R(QR)	-۱/۵۴	۱۰/۳۰	۰/۹۸	۰/۰۰۰۱۸۸۵	۲۰/۹۸	۱۰	
R(QR)	-۱/۱۹	۱۰/۰۲	۰/۹۶	۰/۰۰۰۲۱۳۹	۱۰/۷۰	۲۰	
R(QR)	-۱/۱۷	۱۰/۰۰	۰/۹۵	۰/۰۰۰۲۲۶۹	۱۰/۴۴	۳۰	
R(QR)	-۱/۰۴	۹/۹۸	۰/۹۶	۰/۰۰۰۲۳۷	۷/۴۵	۴۰	
R(QR)	-۱/۹۷	۱۰/۷۳	۰/۹۸	۰/۰۰۰۲۱۶۳	۸۶/۷۷	۲	rG O- ZI F- 8/ EP C
R(QR)	-۱/۸۹	۱۰/۵۲	۰/۹۹	۰/۰۰۰۲۲۴۱	۴۵/۴۶	۱۰	
R(QR)	-۱/۴۰	۱۰/۱۰	۰/۹۴	۰/۰۰۰۲۹۵۲	۱۳/۴۱	۲۰	
R(QR)	-۱/۳۹	۱۰/۰۹	۰/۹۵	۰/۰۰۰۳۰۱۵	۱۳/۱۴	۳۰	
R(QR)	-۱/۲۸	۱۰/۰۴	۰/۹۸	۰/۰۰۰۳۰۴۲	۱۱/۴۷	۴۰	

### ۳-۳ ارزیابی چسبندگی نمونه‌های پوششی

#### ۳-۳-۱- ارزیابی چسبندگی پوشش‌ها در شرایط خشک و مرطوب با آزمون Pull-off




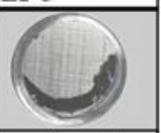




به منظور بررسی مقاومت چسبندگی در شرایط مختلف، آزمون pull-off برای پوشش‌های EPC، rGO-ZIF-8/EPC و rGO/EPC در دو حالت خشک و پس از ۱۴ روز غوطه‌وری در محلول ۳.۵٪ وزنی نمک انجام شد (شکل ۷).

نتایج نشان داد پوشش‌های EPC و rGO/EPC کمترین چسبندگی را داشته و شکست غالب آن‌ها از نوع چسبنده بود که بیانگر پیوند ضعیف میان پوشش و زیرلایه فلزی است. در مقابل، پوشش‌های ZIF-8/EPC و به ویژه rGO-ZIF-8/EPC عملکرد بهتری از خود نشان دادند و

الگوی شکست آن‌ها عمدتاً به حالت همگن درون پوشش تغییر یافت که نشان‌دهنده انسجام بالای ساختار و استحکام پیوند با سطح فلز است.

بهبود چسبندگی در ZIF-8/EPC ناشی از آزادسازی یون‌های  $Zn^{2+}$  و لیگاندهای بازدارنده از چارچوب فلزی-آلی بوده که با کاهش واکنش‌های خوردگی در سطح تماس، پایداری پیوند را افزایش داده است. افزون بر این، ترکیب rGO با ساختار ورقه‌ای و نفوذناپذیر خود، علاوه بر ایجاد مانع فیزیکی در برابر یون‌های خورنده، موجب توزیع یکنواخت‌تر ZIF-8 در بستر اپوکسی و افزایش پیوندهای بین‌سطحی با زیرلایه شده است [۲۸-۲۴].

در نهایت، پوشش rGO-ZIF-8/EPC بیشترین مقاومت چسبندگی را چه در محیط خشک و چه در محیط مرطوب از خود نشان داده و در برابر تخریب ناشی از خوردگی حفره‌ای پایدارتر عمل کرده است.

EPC		rGO/EPC	
			
حالت خشک	حالت مرطوب	حالت خشک	حالت مرطوب
2.05 MPa	1.32 MPa	3.41 MPa	2.30 MPa
ZIF-8/EPC		rGO-ZIF-8/EPC	
			
حالت خشک	حالت مرطوب	حالت خشک	حالت مرطوب
3.48 MPa	2.59 MPa	4.99 MPa	3.69 MPa

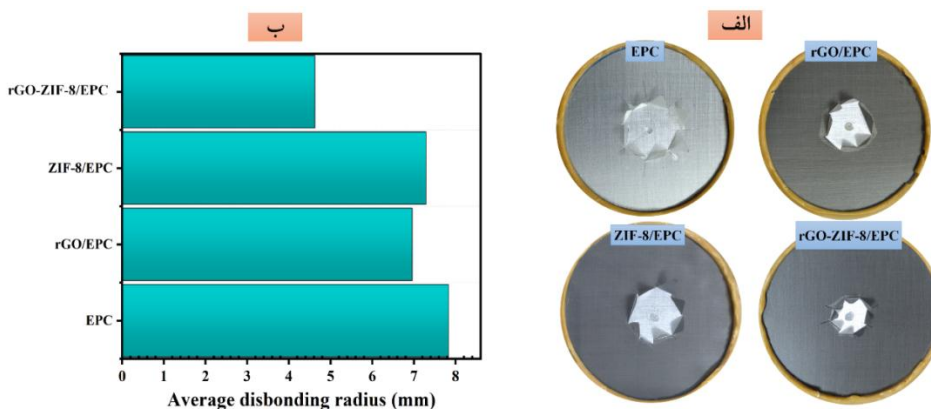
شکل ۷- نتایج آزمون pull-off مربوط نمونه‌های پوششی

### ۳-۲-۳- آزمون جدایش کاتدی

یکی از مکانیزم‌های اصلی تخریب پوشش‌ها، جدایش ناشی از واکنش‌های کاتدی در سطح فلز است که با تولید یون‌های هیدروکسید ( $OH^-$ ) و افزایش pH در ناحیه فلز - پوشش تشدید می‌شود [۲۲]. به منظور ارزیابی مقاومت پوشش‌ها در برابر این پدیده، آزمون جدایش کاتدی بر روی نمونه‌های EPC، rGO/EPC، ZIF-8/EPC و rGO-ZIF-8/EPC انجام شد (شکل ۸). در شکل ۸-ب، میانگین شعاع جدایش کاتدی نمونه‌های پوششی را به تصویر کشیده است. نتایج نشان داد پوشش rGO-ZIF-8/EPC کمترین شعاع جدایش را داشته و عملکرد برتری نسبت به

سایر نمونه‌ها ارائه می‌دهد. این بهبود به اثر هم‌افزای یون‌های  $Zn^{2+}$  و لیگاندهای ۲-متیل ایمیدازول در ساختار ZIF-8 نسبت داده می‌شود؛ به طوری که رسوب‌های  $Zn(OH)_2$  تشکیل شده، غلظت  $OH^-$  و در نتیجه تغییرات pH در ناحیه مرزی را کاهش داده‌اند. افزون بر این، حضور rGO با ایجاد سد فیزیکی و تقویت سازگاری پرکننده-ماتریس، نفوذ الکترولیت را محدود و چسبندگی پوشش را افزایش داده است.

در نمونه ZIF-8/EPC نیز کاهش شعاع جدایش نسبت به EPC و rGO/EPC مشهود بود، هرچند کمتر از سامانه ترکیبی rGO-ZIF-8/EPC. نقش کلیدی rGO در این بهبود، افزایش نفوذپذیری و یکنواختی توزیع نانوذرات در ماتریس اپوکسی است. همچنین، گروه‌های عاملی ZIF-8 (N-H و C=N) در فرآیند پخت، با ایجاد پیوندهای شیمیایی با زنجیره‌های اپوکسی، به بهبود انسجام و کاهش نواقص ساختاری کمک کرده‌اند.



شکل ۸- (الف) تصاویر دیجیتالی پوشش‌های اپوکسی بعد از آزمون جدایش کاتدی، (ب) میانگین شعاع جدایش کاتدی نمونه‌های پوشش داده شده

#### ۴- تشکر و قدردانی

به پاس الطاف بی‌دریغ و همت والایتان، صمیمانه‌ترین سپاس‌ها را تقدیم می‌دارم و قدردان بزرگواری و فضل شما هستم.

#### ۵- تعارض منافع

نویسنده(گان) اعلام می‌دارند که در مورد انتشار این مقاله تضاد منافع وجود ندارد. علاوه بر این، موضوعات اخلاقی شامل سرقت ادبی، رضایت آگاهانه، سوء رفتار، جعل داده‌ها، انتشار و ارسال مجدد و مکرر توسط نویسندگان رعایت شده است.

#### ۶- دسترسی آزاد

این نشریه دارای دسترسی باز است و اجازه اشتراک (تکثیر و بازآرایی محتوا به هر شکل) و انطباق (بازترکیب، تغییر شکل و بازسازی بر اساس محتوا) را می‌دهد.

## ۷- نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که پوشش اپوکسی اصلاح‌شده با نانوکامپوزیت هیبریدی اکسیدگرافن کاهش‌یافته و چارچوب فلزی-آلی زئولیتی (rGO-ZIF-8/EPC)، عملکردی برتر نسبت به اپوکسی خالص و سامانه‌های تک‌جزئی ارائه می‌دهد. حضور rGO با ایجاد ساختار متراکم و نفوذناپذیر، خاصیت سدکنندگی پوشش را تقویت کرده و ZIF-8 با رهایش کنترل‌شده یون‌های  $Zn^{2+}$  مولکول‌های ایمیدازول، حفاظت فعال و قابلیت خودترمیمی ناحیه آسیب‌دیده را فراهم آورده است. آزمون‌های الکتروشیمیایی بیانگر کاهش نرخ خوردگی، افزایش راندمان حفاظتی و پایداری بلندمدت پوشش ترکیبی بودند. همچنین، نتایج میکروسکوپی و آزمون مهنمکی نشان دادند که این پوشش قادر است از گسترش خوردگی در نواحی خراش‌خورده جلوگیری کند. به‌طور کلی، پوشش rGO-ZIF-8/EPC با ترکیب دو سازوکار سدکنندگی فیزیکی و مهارکنندگی فعال، حفاظت پایدار، خودترمیمی و دوام طولانی‌مدت را تضمین می‌کند و می‌تواند به‌عنوان یک راهکار نوآورانه برای توسعه پوشش‌های هوشمند مقاوم به خوردگی در صنایع حساس هوافضایی، دریایی، نفت و گاز مطرح شود.

## مراجع

[۱] فغانی، غلامرضا، انواع خوردگی و روش‌های کنترل و بازرسی آن در صنایع هوایی، انتشارات دانشگاه پدافند هوایی خاتم الانبیاء<sup>(ص)</sup>، چاپ اول، ۱۴۰۳، ۷۰-۶۹.

[2] Tan YMike, Revie RWinston. Heterogeneous Electrode Processes and Localized Corrosion. 2024.

[3] Pourbaix M, Staehle RW. Introduction to Corrosion. In: Lectures on Electrochemical Corrosion. Boston, MA: Springer US; 1973, 1-22.

[4] Gibson G. Epoxy Resins. Brydson's Plastics Materials: Eighth Edition. 2017;773-97.

[5] Jin FL, Li X, Park SJ. Synthesis and application of epoxy resins: A review. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015;29:1-11.

[6] Parhizkar N, Ramezanzadeh B, Shahrabi T. Corrosion protection and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrate pre-treated by a sol-gel based silane coating filled with amino and isocyanate silane functionalized graphene oxide nanosheets. Appl Surf Sci. 2018;439:45-59.

- [7] Park S, An J, Potts JR, Velamakanni A, Murali S, Ruoff RS. Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon N Y*. 2011;49(9):3019–23.
- [8] Kumar SSA, Bashir S, Ramesh K, Ramesh S. New perspectives on Graphene/Graphene oxide based polymer nanocomposites for corrosion applications: The relevance of the Graphene/Polymer barrier coatings. *Prog Org Coat*. 2021;154:106215.
- [9] Kumar SSA, Bashir S, Ramesh K, Ramesh S. New perspectives on Graphene/Graphene oxide based polymer nanocomposites for corrosion applications: The relevance of the Graphene/Polymer barrier coatings. *Prog Org Coat*. 2021;154:106215.
- [10] Saliba D, Ammar M, Rammal M, Al-Ghoul M, Hmadeh M. Crystal Growth of ZIF-8, ZIF-67, and Their Mixed-Metal Derivatives. *J Am Chem Soc*. 2023;140(5):1812–23.
- [11] Wang L, Liu C, Bai Z, Huang Y, Liu X. Superhydrophobic ZIF-8/PEN films with ultralow dielectric constant and outstanding mechanical properties. *Compos Sci Technol*. 2022;225:109498.
- [12] Tanaka S, Fujita K, Miyake Y, Miyamoto M, Hasegawa Y, Makino T, et al. Adsorption and Diffusion Phenomena in Crystal Size Engineered ZIF-8 MOF. *Journal of Physical Chemistry C*. 2025;119(51):28430–9.
- [13] Yang H, Wang N, Wang L, Liu HX, An QF, Ji S. Vacuum-assisted assembly of ZIF-8@GO composite membranes on ceramic tube with enhanced organic solvent nanofiltration performance. *J Memb Sci*. 2018 Jan 1;545:158–66.
- [14] Zhang Y, Jia Y, Li M, reports LHS, 2018 undefined. Influence of the 2-methylimidazole/zinc nitrate hexahydrate molar ratio on the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 crystals at room temperature. *nature.com* Y Zhang, Y Jia, M Li, L HouScientific reports, 2025;1–8.
- [15] Rathnayake RMNM, Wijayasinghe HWMAC, Pitawala HMTGA, Yoshimura M, Huang HH. Synthesis of graphene oxide and reduced graphene oxide by needle platy natural vein graphite. *Appl Surf Sci*, 2025;393:309–15.
- [16] Ramezanzadeh M, Asghari M, Ramezanzadeh B, Bahlakeh G. Fabrication of an efficient system for Zn ions removal from industrial wastewater based on graphene oxide nanosheets decorated with highly crystalline polyaniline nanofibers (GO-PANI): Experimental and ab initio quantum mechanics approaches. *Chemical Engineering Journal*. 2018;337:385–97.
- [17] Yang H, Wang N, Wang L, Liu HX, An QF, Ji S. Vacuum-assisted assembly of ZIF-8@GO composite membranes on ceramic tube with enhanced organic solvent nanofiltration performance. *J Memb Sci*. 2018;545:158–66.
- [18] Wang J, Wang Y, Hu H, Yang Q, Cai J. From metal–organic frameworks to porous carbon materials: recent progress and prospects from energy and environmental perspectives. *Nanoscale*. 2025.12(7):4238–68.
- [19] Ferrari A, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *APSAC Ferrari, J RobertsonPhysical review B*, 2025;61(20):14095–107.
- [20] Burton AW, Ong K, Rea T, Chan IY. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites

with one-dimensional pore systems. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009 Jan 1;117(1-2):75-90.

[21] Keshmiri N, Najmi P, Ramezanzadeh M, Ramezanzadeh B. Designing an eco-friendly lanthanide-based metal organic framework (MOF) assembled graphene-oxide with superior active anti-corrosion performance in epoxy composite. *J Clean Prod*. 2021 Oct 15;319:128732.

[22] Zheludkevich ML, Shchukin DG, Yasakau KA, Möhwald H, Ferreira MGS. Anticorrosion coatings with self-healing effect based on nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor. *Chemistry of Materials*. 2022;19(3):402-11.

[۲۳] فغانی، غلامرضا، بررسی رفتار خوردگی پوشش‌های چندلایه Ti/TiN ایجاد شده به روش کندوپاش مگنترونی خلأ بالا بر روی آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵، فصلنامه علمی پژوهشی دفاع هوافضایی، ۲(۱)، ۴۰۲: ۱۴-۱.

[24] Najmi P, Keshmiri N, Ramezanzadeh M, Ramezanzadeh B, Arjmand M. Porous 2D Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene nanosheets sandwiched between imine-based covalent organic frameworks (COFs) for excellent corrosion protective coatings. *Chemical Engineering Journal*. 2023;456:141001.

[25] Mostafatabar AH, Bahlakeh G, Ramezanzadeh B. Novel bi-functional RGO-HPSE-Zn@epoxy nanocomposite with superior corrosion protection potency. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2022 Apr 25;108:28-46.

[26] Moradi, S. A. H., Askari, H. R., Rahimi, M., Salimi, M., & Amirabadi, E. A. (2013). Changes in transmission spectrum, losses and reflection of electromagnetic waves by radar thin film of metallic silver nanoparticles. *International Science and Investigation journal*, 2(5), 53-59.

[27] Majid Amirzade , Nader Ghobadi\*, Seyed Ali hosseini Moradi, M. (2023). Synthesis of Mn<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> hollow microsphere as a high performance electrode material for supercapacitors. *Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering*, 11(4), 35-45.

[28] Shirpay , Bagheri Mohagheghi, Study of the effect of chemical reduction agent on the synthesis and structural properties of WO<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> two-dimensional compounds.. *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy*, 2022; 30(1): 179-188. doi: 10.52547/ijcm.30.1.179

