

## مروری بر خواص ضد خوردگی نانو رنگدانه‌های بر پایه اکسید آهن

علی اصغر جاویدپرور<sup>۱</sup>، بهرام رمضانزاده<sup>۲\*</sup>، ابراهیم قاسمی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، گروه خوردگی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

۲- استادیار، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- استادیار، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، گروه رنگدانه‌های معدنی و لعاب، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

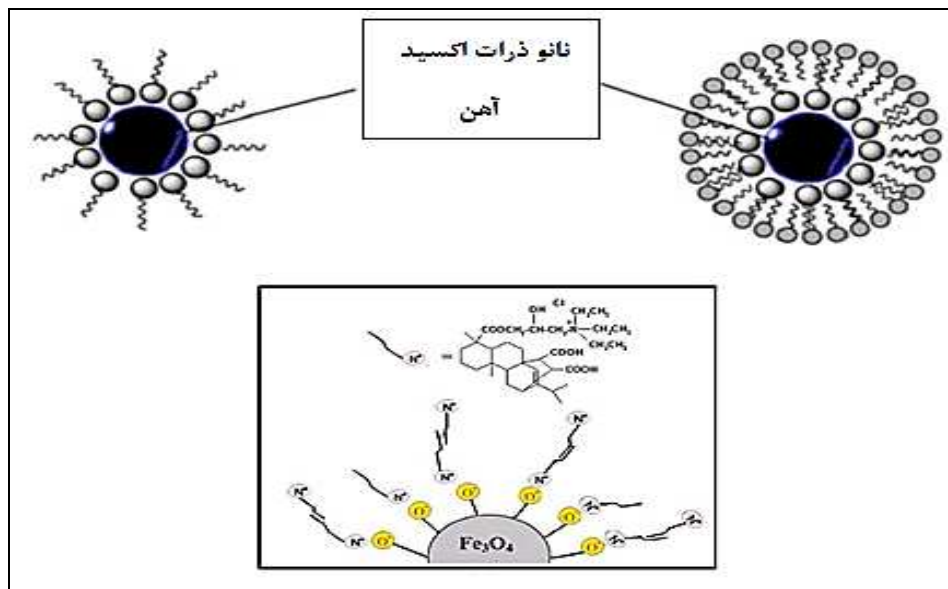
تاریخ دریافت: ۹۳/۴/۱۳ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۳/۷/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۳/۸/۱۱ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۳/۸/۱۴

### چکیده

در سال‌های اخیر هزینه‌های بالایی جهت حفاظت از خوردگی تجهیزات فلزی با استفاده از پوشش‌های آلی صرف شده است. پوشش‌های آلی به دلیل نقش سدکنندگی در برابر نفوذ عوامل خوردنده می‌توانند از زمینه فلزی زیرین در برابر خوردگی حفاظت نمایند. اما نفوذ عوامل خوردنده به درون پوشش باعث تخریب آن و کاهش نقش سدکنندگی می‌گردد. برای رفع این مشکل و بهبود خواص حفاظت از خوردگی پوشش از رنگدانه‌های ضد خوردگی به همراه پوشش استفاده شده است. یکی از رنگدانه‌های ضد خوردگی موثر کرومات‌ها می‌باشند. با توجه به اینکه رنگدانه‌های پایه کرومات دارای سمیت بالا و خطرات زیست فراوان می‌باشند، پژوهشگران در حال بررسی مواد جایگزینی هستند که علاوه بر کاهش خطرات زیست محیطی، خواص ضد خوردگی مناسبی نیز داشته باشند. با توجه به غیرسمی بودن و همچنین ارزان و در دسترس بودن رنگدانه‌های اکسید آهن، این مواد مورد توجه ویژه پژوهشگران قرار گرفته است. در این مطالعه سعی خواهد شد تا مروری بر روش‌های تهیه رنگدانه‌های ضد خوردگی بر پایه اکسید آهن انجام شود و ارتباط ساختار و اندازه ذرات با خواص ضد خوردگی آن مورد بررسی قرار گیرد. همچنین روش‌های بهبود خواص ضد خوردگی این رنگدانه‌ها مورد توجه قرار خواهد گرفت.

### واژه‌های کلیدی

پوشش آلی، نانورنگدانه، رنگدانه‌های ضد خوردگی، اکسید آهن.





## An Overview on the Anti-Corrosion Properties of the Pigments Based on Iron Oxide Nanoparticles

Ali Asghar Javidparvar<sup>1</sup>, Bahram Ramezanzadeh<sup>2\*</sup>, Ebrahim ghasemi<sup>3</sup>

1-Graduate Student, Amirkabir University, College of Mining and Metallurgical Engineering, Department of Corrosion, P. O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

2-Assistant professor, Institute for Color Science and Technology, Department of Surface Coatings and Corrosion, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

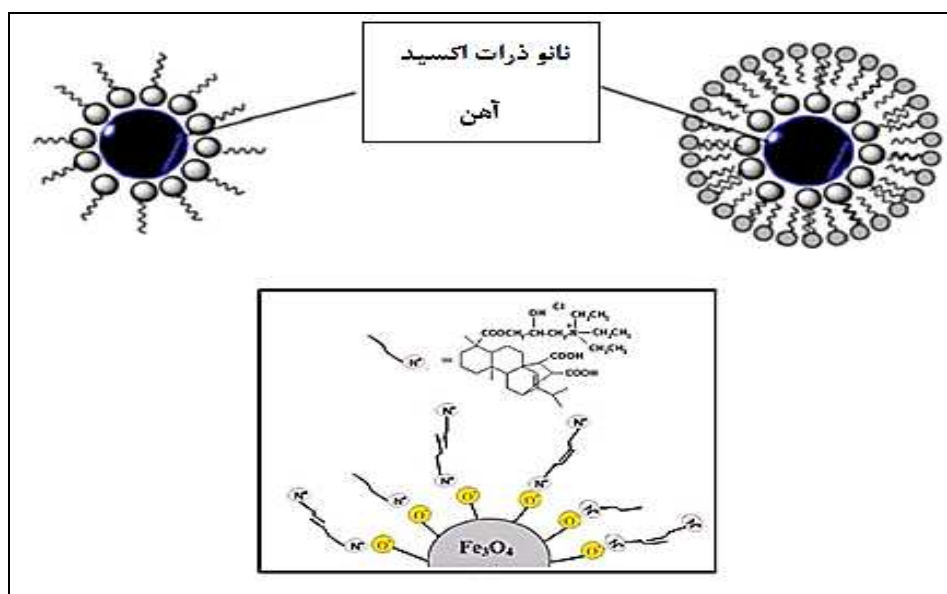
3-Assistant professor, Institute for Color Science and Technology, Department of inorganic pigments and glazes, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

### Abstract

In recent years, corrosion protection of the steel structures by organic coatings has led to a lot of cost payment. Organic coatings due to their barrier properties against corrosion species access to the steel surface can protect the steel against corrosion. However, the corrosive electrolyte diffusion into the coating matrix through porosities and damaged parts leads to the coating hydrolytic degradation resulting in the decrease of coating barrier performance. To overcome this problem and improve the corrosion protection properties of the coatings, various kinds of anti-corrosive pigments are used. Chromates are one of the most effective anti-corrosive pigments. Since chromate-based pigments have high toxicity and environmental hazards, researchers are tried to investigate the alternative materials that reduce environmental hazards and also have a good anti-corrosion properties. Due to the non-toxic, low cost and availability of the iron oxide based pigments, the researchers' attention directed to the investigation of their properties. The motivation of this study is to provide an overview of the methods for the synthesis of the anti-corrosion pigments based on iron oxide and the relationship between the structure and particle size with their anti-corrosion properties. Also, the methods for improving the anti-corrosion properties of these pigments will be considered.

### Key words

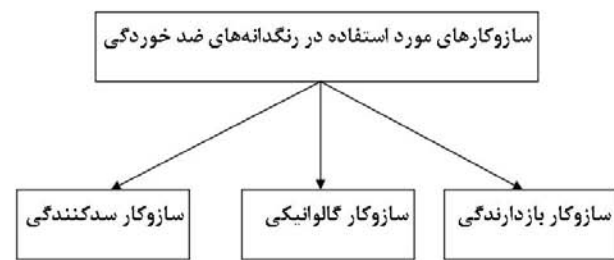
Organic coating, Nano pigment, Anti-corrosion pigments, Iron oxide.



\*Corresponding author: [ramezanzadeh-bh@icrc.ac.ir](mailto:ramezanzadeh-bh@icrc.ac.ir)

۱- مقدمه

استفاده از پوشش‌های آلی یکی از پرکاربردترین روش‌ها جهت حفاظت زیرآیندهای فلزی در برابر محیط‌های خوردنده محسوب می‌گردد. عوامل متعددی می‌توانند بر خواص حفاظت از خوردگی یک پوشش اثرگذار باشند. برای مثال ماهیت شیمیایی رزین مورد استفاده می‌تواند به گونه‌ای باشد که از نفوذ عوامل خوردنده به زیرآیند جلوگیری به عمل آورد. رزین‌های غیرقطبی به دلیل تمایل پایین به جذب آب نرخ ورود آب به درون پوشش و نهایتاً رسیدن آن به فصل مشترک پوشش-زیرآیند را کاهش داده و بدین ترتیب از خوردگی زیرآیند جلوگیری به عمل می‌آورد. علاوه بر ماهیت شیمیایی رزین، عوامل دیگری چون بالا بودن چگالی شبکه‌ای اتصالات، مقاومت یونی پوشش، نوع و مقدار افزودنی‌ها و نیز رنگدانه‌های ضدخوردگی می‌توانند بر مقاومت به خوردگی پوشش تاثیرگذار باشند. در این میان امروزه پژوهش‌های وسیعی بر روی توسعه و به‌کارگیری رنگدانه‌های ضدخوردگی در پوشش‌های آلی انجام گرفته است. رنگدانه‌ها با استفاده از سه سازوکار اساسی می‌توانند نرخ خوردگی زیرآیند فلزی را کاهش دهند. این سه سازوکار در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. [۱].



شکل ۱- سازوکارهای سه‌گانه رنگدانه‌ها جهت جلوگیری از خوردگی زیرآیند فلزی [۱].

می‌گردند. از دیگر خواص رنگدانه‌های سدکننده آن است که می‌توانند با جذب یا انتشار پرتو فرابنفش نور خورشید از تخریب پوشش جلوگیری به عمل آورند [۲].

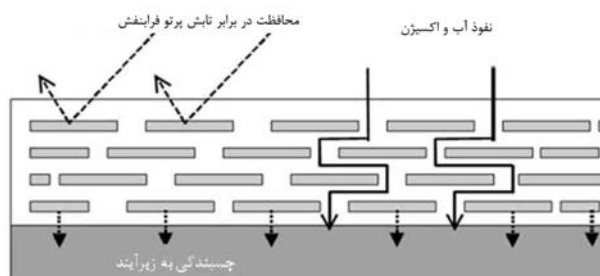
چگونگی سازوکار حفاظت از خوردگی توسط رنگدانه‌های سدکننده در پوشش‌های آلی در شکل ۲ نشان داده شده است. پرکاربردترین رنگدانه ضدخوردگی ورقه‌ای سدکننده، اکسید آهن میکایی<sup>۳</sup> (MIO) می‌باشد که اساساً یکی از انواع مختلف هماتیت (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) به حساب می‌آید. رنگدانه‌های ورقه‌ای آلومینیم و پرک شیشه<sup>۴</sup>، از دیگر رنگدانه‌های می‌باشند که به شکل گسترده‌ای در پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های سدکننده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲].

۱-۲- رنگدانه‌های فداشونده<sup>۵</sup>

اساس پوشش‌های حاوی رنگدانه فداشونده بر پایه خوردگی گالوانیکی جهت حفاظت از زیرآیند فلزی بنا شده است. به عبارت دیگر در این نوع سازوکار، حفاظت از خوردگی زیرآیند توسط یک رنگدانه فلزی که از لحاظ الکتروشیمیایی از فلز محافظت‌شونده فعال‌تر است انجام می‌شود. یکی از این رنگدانه‌های فلزی روی می‌باشد. پوشش‌های حاوی پودر فلزی روی دهه‌هاست که جهت حفاظت از زیرآیندهای فولادی در برابر خوردگی استفاده می‌شوند. پوشش‌های حاوی رنگدانه فداشونده به دلیل لزوم دارا بودن اتصال الکتریکی بین پوشش و زیرآیند، فقط به عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار می‌گیرد. در زیرلایه‌های غنی از روی<sup>۶</sup>، این فلز به عنوان آند فداشونده عمل نموده و از زیرآیند (کاتد) در برابر خوردگی حفاظت می‌کند. در این سازوکار حفاظت در برابر خوردگی، مقاومت در برابر خوردگی به انتقال جریان گالوانیکی توسط زیرلایه روی بستگی دارد، لذا این رسانایی تا وقتی ادامه می‌یابد که پوشش به اندازه کافی از روی فعال برخوردار باشد.

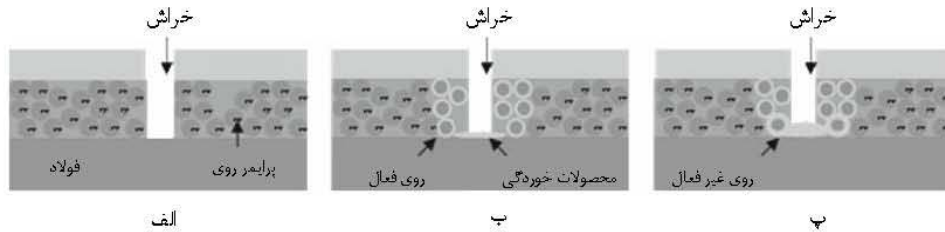
۱-۱- رنگدانه‌های سدکننده<sup>۱</sup>

رنگدانه‌های سدکننده به صورت ورقه‌ای<sup>۲</sup> شکل هستند به صورت صفحات موازی با سطح زیرآیند فلزی در پوشش آلی قرار می‌گیرند و با طولانی و پر پیچ و خم نمودن مسیرهای نفوذ مواد خوردنده، خوردگی زیرآیند فلزی را به تعویق می‌اندازند. رنگدانه‌های سدکننده همچنین باعث بهبود خواص فیزیکی/ مکانیکی پوشش و افزایش چسبندگی آن به سطح فلز



شکل ۲- اثر رنگدانه‌های سدکننده بر پوشش‌های حاوی این رنگدانه‌ها [۲].

1 Barrier pigments  
2 Lamellar  
3 Micaceous iron oxide  
4 Glass flake  
5 Galvanic pigments  
6 Zinc-rich primer



شکل ۳- نحوه عملکرد پوشش‌های غنی از روی: (الف) ایجاد آسیب بر روی پوشش غنی از روی، (ب) روی فعال اطراف منطقه آسیب دیده وارد عمل می‌شوند و (پ) جلوگیری از خوردگی منطقه آسیب دیده توسط سازوکار سدکنندگی توسط محصولات حاصل از خوردگی روی [۱].

می‌باشد اما به دلیل آسیب‌های زیست محیطی ترکیبات روی، این نوع از رنگدانه‌ها هم به تدریج در حال جایگزین شدن با ترکیبات جدیدتر و با آلودگی‌های کمتر است. رنگدانه‌های حاوی اکسید آهن به دلیل غیرسمی بودن و همچنین قیمت ارزان و در دسترس بودن، امروزه به شکل گسترده‌ای مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. پیرامون اهمیت استفاده از این رنگدانه علاوه بر موارد فوق می‌بایست به این نکته نیز اشاره نمود که مطابق آمار ارائه شده توسط سازمان پیمایش زمین‌شناسی ایالات متحده آمریکا، ایران در جایگاه ششم تولید رنگدانه‌های اکسید آهن در دنیا قرار دارد و بهترین نوع اکسید آهن از لحاظ خواص رنگی در دنیا، منابع اکسید آهن موجود در جزیره هرمز ایران می‌باشد [۲]. با توجه به وجود این منابع غنی در کشور و ضرورت حرکت به سمت اقتصاد درون‌زا، تحقیق و مطالعه پیرامون این رنگدانه‌ها اهمیت ویژه‌ای یافته است. مگنتیت، هماتیت، مگهمیت<sup>۲</sup> و گوئیت<sup>۳</sup> از مهم‌ترین رنگدانه‌های اکسید آهن می‌باشند که از دیرباز در پوشش‌های آلی مورد استفاده قرار گرفته‌اند و به ترتیب رنگ‌های مشکی، قرمز، قهوه‌ای و زرد را به وجود می‌آورند. مگنتیت ( $Fe_3O_4$ ) از خرد و نرم کردن سنگ معدن مگنتیت به دست می‌آید و بر اساس خاصیت مغناطیسی طبقه‌بندی می‌شود. این رنگدانه بیشتر در ساخت رنگ‌های فلزی بسیار ارزان قیمت و یا رنگ‌های عایق گرما و حرارت به کار می‌رود و از آنجایی که به سهولت با آب مرطوب می‌شود در ساخت رنگ‌های پلاستیک مشکی به کار رفته و تا دمای  $150^{\circ}C$  در مقابل حرارت پایدار است [۴].

رنگدانه هماتیت ( $Fe_2O_3$ ) نیز از سنگ معدن هماتیت به دست می‌آید. سنگ معدن هماتیت قرمز رنگ بوده از خصوصیات این رنگدانه، دارا بودن قدرت پوشانندگی عالی، رنگ‌دهی خیلی خوب، ثبات رنگی خوب، مقاومت اسیدی و بازی مناسب و قیمت ارزان آن را می‌توان نام برد. این رنگدانه نیز در رنگ‌های آستری خودرو، اسکلت‌های فولادی، کشتی‌ها و ماشین‌های بارگیری مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴]. حدود ۶۳٪ رنگدانه‌های اکسید آهن مصرفی در جهان از نوع سنتزی و مابقی از منابع طبیعی استخراج می‌شود [۵].

همانگونه که در شکل ۳ دیده می‌شود، در صورتی که پوشش غنی از روی آسیب ببیند، محصولات اکسید روی حاصل می‌توانند با قرار گرفتن در محل آسیب دیدگی، آن قسمت را پر نموده و از خوردگی آن قسمت با سازوکار سدکنندگی جلوگیری کنند [۲].

### ۱-۳- رنگدانه‌های بازدارنده<sup>۱</sup>

رنگدانه‌های بازدارنده می‌توانند بر اساس اثرگذاری آنها بر روی واکنش‌های آندی یا کاتدی دسته‌بندی شوند. بازدارنده‌های کاتدی مانند نمک‌های معدنی منگنز و منیزیم می‌توانند در مناطق کاتدی موجب تشکیل رسوبات نامحلول یون‌های هیدروکسیل شده و از این طریق کاهش فعالیت کاتدی آن را باعث گردند. این رنگدانه‌ها مقاومت کاتدی در برابر پلاریزاسیون را افزایش داده و فیلم محافظی بر روی سطح فلز ایجاد می‌کنند. اعتقاد بر این است که در محیط‌های اسیدی، بازدارنده‌ها غلظت یون هیدروژن در کاتد را افزایش داده که این باعث افزایش فرآیند پلاریزاسیون می‌شود. بازدارنده‌های آندی مانند نمک‌های معدنی ترکیبات فسفات، بورات و سیلیکات نیز فیلمی اکسیدی بر روی مناطق آندی سطح فلز بوجود می‌آورند [۱]. رنگدانه‌های اکسید آهن می‌توانند علاوه بر خاصیت سدکنندگی، از خود به مقدار اندکی خاصیت بازدارندگی نیز نشان دهند که در ادامه مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

### ۱-۴- رنگدانه‌های بر پایه اکسید آهن

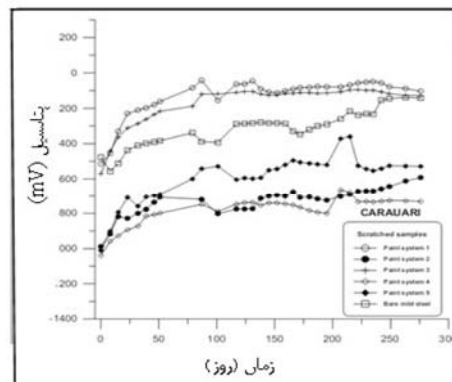
امروزه یکی از مهم‌ترین مسائل مورد توجه در زمینه تولید و استفاده از رنگدانه‌های ضد خوردگی در نظر گرفتن آسیب‌های زیست محیطی این مواد به دلیل حل شدن آنها در آب و ورودشان به منابع آب‌های زیر زمینی است. به عنوان مثال در سال‌های اخیر سمیت و سرطان‌زا بودن رنگدانه‌های بر پایه کرومات باعث گسترش پوشش‌های بدون کروم گردیده است. یکی از مهم‌ترین جایگزین‌های پوشش‌های حاوی کروم، پوشش‌های حاوی رنگدانه فسفات روی است. اگر چه این رنگدانه از مشکلات زیست محیطی بسیار کمتری نسبت به کرومات‌ها برخوردار

<sup>2</sup> Maghemite

<sup>3</sup> Goethite

<sup>1</sup> Inhibitive pigments

سیستم رنگ	توضیح
۱	پوشش: پرایمر اپوکسی (بر جامد)
۲	پوشش: پرایمر اپوکسی غنی از روی
۳	پوشش: اپوکسی حاوی رنگدانه مگنتیت
۴	پوشش: پرایمر اپوکسی ایزوسیانات ضخیم
۵	پوشش: پرایمر اپوکسی پلی آمید ضخیم



شکل ۴- مقادیر پتانسیل الکتروشیمیایی سامانه‌های مختلف با گذشت زمان [۶]

این نانو اکسیدها همچنین به دلیل دارا بودن ویژگی‌هایی چون ایجاد رنگ همراه با شفافیت، جذب UV و محافظت از پوشش در مقابل خوردگی و پرتو فرابنفش خورشید و دارا بودن خواص به خصوصی که باعث می‌شود جزو رنگدانه همراه با جلوه‌های ویژه<sup>۳</sup> شناخته شوند، در پوشش خودرو مورد استفاده قرار می‌گیرند [۹].

## ۲- روش‌های سنتز نانو رنگدانه‌های اکسید آهن

رنگدانه‌های نانو اکسید آهن به روش‌های مختلفی سنتز می‌شوند. روش‌های هیدروترمال<sup>۴</sup>، هم رسوبی<sup>۵</sup> شیمیایی، میکروامولسیون<sup>۶</sup> احتراقی<sup>۷</sup>، تجزیه گرمایی، سل-ژل<sup>۸</sup>، الکتروشیمیایی و غیره نمونه‌هایی از روش‌های سنتز این نانو رنگدانه‌ها می‌باشند.

### ۲-۱- سنتز هم رسوبی شیمیایی

روش هم رسوبی شیمیایی آسان‌ترین، ارزان‌ترین و پرکاربردترین روش تولید نانو اکسیدهای آهن ( $FeOOH$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $\gamma Fe_2O_3$ )، محسوب می‌گردد [۱۴-۱۰]. در این روش با استفاده از واکنش‌های شیمیایی مناسب، نانو ذرات مستقیماً در فاز مایع تولید می‌شوند و با افزودن عوامل فعال‌کننده سطح در حین تشکیل نانو ذرات، محصول در یک مرحله تولید می‌گردد. به وسیله این روش می‌توان نانو اکسید آهن را به مقدار انبوه تولید نمود اما کنترل توزیع ذرات در این روش دشوار است چرا که فقط پارامترهای سینتیکی رشد بلورها را می‌توان کنترل نمود. به علاوه اگر شرایط فرآیند نظیر pH محلول، دمای واکنش، سرعت هم‌زدن، غلظت محلول و غلظت سطح فعال بدقت کنترل شود ذرات اکسیدی با اندازه و شکل انتخابی قابل تولید هستند. در این روش یک محصول تیره رنگ آب‌دوست با استفاده از هم‌رسوبی نمک‌های دو و سه ظرفیتی آهن با به‌کارگیری عامل قلیایی مانند سود یا آمونیاک تولید می‌شود

یکی از اولین پژوهش‌هایی که در زمینه استفاده از رنگدانه‌های اکسید آهن به عنوان یک رنگدانه ضد خوردگی انجام گرفته است توسط میراندا و همکارانش می‌باشد شکل ۴ نشان دهنده نتایج حاصل از مقایسه سامانه‌های رنگی مختلف در محیط خورنده می‌باشد [۶]. با گذشت زمان و نفوذ آب و یون‌های خورنده به درون پوشش، زیرآیند شروع به خورده شدن نموده، پتانسیل آن کاهش می‌یابد. در این مرحله رنگدانه‌ها وارد عمل شده با استفاده از روش‌های سه گانه مذکور، از خوردگی زیرآیند محافظت به عمل می‌آورند. بنابراین رنگدانه‌ای در محافظت از خوردگی مناسب‌تر است که در طی زمان از افت پتانسیل زیرآیند جلوگیری به عمل آورد. همانگونه که از شکل ۴ مشهود است پوشش اپوکسی حاوی رنگدانه مگنتیت توانسته است با گذشت زمان افت پتانسیل کمی ایجاد نماید که این نشان دهنده مقاومت مناسب این پوشش در برابر عوامل خورنده می‌باشد [۶].

### ۱-۵- رنگدانه‌های اکسید آهن در ابعاد نانو

پژوهشگران دریافته‌اند که با کاهش ابعاد رنگدانه‌های ضد خوردگی، خواص مقاومتی این رنگدانه‌ها در برابر عوامل خورنده به شکل چشمگیری افزایش می‌یابد. دلیل این افزایش خواص در رنگدانه‌های ضد خوردگی سدکننده به افزایش نسبت سطح به حجمی که در پی کاهش اندازه ذرات تا ابعاد نانومتری است، مربوط می‌شود [۷، ۸].

نانو اکسیدهای آهن امروزه کاربردهای بسیاری در صنایع مختلف پیدا کرده‌اند که می‌توان به دستگاه‌های ضبط مغناطیسی مانند نوارهای ویدئویی و صوتی و دیسک‌های ضبط دیجیتالی با چگالی بالا، سیالات مغناطیسی، حافظه اطلاعات، کاربردهای پزشکی شامل بسامد رادیویی فزون گرمایی، فوتومغناطیسی‌ها، عکس برداری مغناطیسی رزونانسی<sup>۱</sup> (MRI)، سامانه‌های رسانش دارو<sup>۲</sup> (DDS)، تشخیص‌های پزشکی و مداوای سرطان و وسایل میکروویو، وسایل نوری مغناطیسی، حسگرها، کاتالیزورها، دریافت‌کننده‌های مغناطیسی، حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی و غیره اشاره نمود [۵].

<sup>۱</sup> Magnetic Resonance Imaging

<sup>۲</sup> Drug Delivery System

<sup>۳</sup> Effect pigments

<sup>۴</sup> Hydrothermal

<sup>۵</sup> Co-precipitation

<sup>۶</sup> Microemulsion

<sup>۷</sup> Combustion

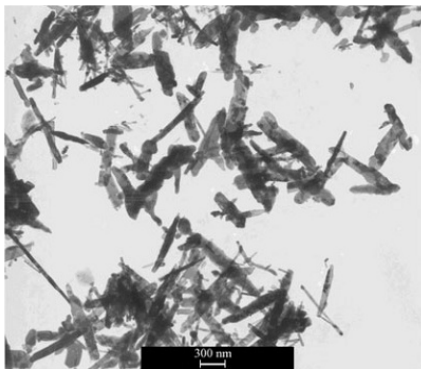
<sup>۸</sup> Sol gel



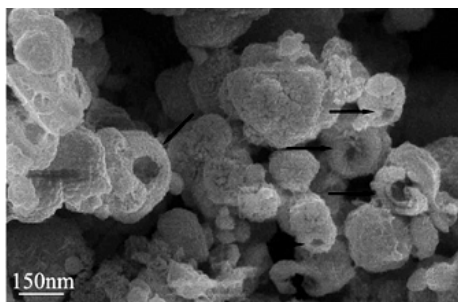
فرآیند این است که نانو ذرات عموماً فقط می‌توانند در حلال‌های غیرقطبی حل شوند [۲۵-۲۳].

### ۳-۲- سنتز میکرومولسیون

میکرومولسیون یک پخش همسانگرد دو فاز نامحلول (آب و روغن) در حضور سطح فعال است که از نظر ترمودینامیکی پایدار می‌باشد [۲۶-۳۰]. مولکول‌های سطح فعال‌ها یک تک لایه در سطح مشترک روغن و آب تشکیل داده به طوری که سر آب‌دوست آن در آب و دم آب‌گریز آن در روغن قرار می‌گیرد. با اضافه کردن حلال (مثل استون یا اتانول) به میکرومولسیون، رسوب می‌تواند توسط صاف کردن و یا گریز از مرکز از مخلوط استخراج شود. ژانگ و همکارانش توانستند توسط روش سنتز میکرومولسیون و با استفاده از سطح فعال سدیم دودسیل بنزن سولفات<sup>۵</sup> (SDBS) نانومگنتیت کروی توخالی تولید نمایند. در شکل ۶ تصاویر (SEM)<sup>۶</sup> این نانوذرات قابل مشاهده است. همانگونه که از تصاویر فوق مشاهده می‌شود ساختار نانومگنتیت محصول به صورت نانوکره‌های تو خالی بوده محدوده قطر این ذرات بین ۴۰۰-۲۰۰ nm می‌باشد. حفره‌های وسط نانو ذرات توسط فلش‌هایی نشان داده شده است. اکسید آهن با ساختار اسپینلی (ساختارهایی به صورت  $MFe_2O_4$  در جایی که M هر اتم فلز دوظرفیتی باشد) می‌تواند توسط این فرآیند تولید گردد.

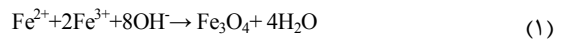


شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوبلورهای مگنتیت میله‌ای شکل پس از ۳ ساعت کلسینه شدن در دمای ۴۰۰ °C [۱۵].



شکل ۶- تصاویر SEM نانوکره‌های توخالی مگنتیت تولید شده توسط سنتز میکرومولسیون و با استفاده از سطح فعال سدیم دودسیل بنزن سولفات<sup>۵</sup> [۳۱].

که شامل ذرات مگنتیت با بار منفی است که به یون‌های ماده قلبی متصل می‌باشد. واکنش ۱ طی فرآیند هم‌رسوبی نانو مگنتیت رخ می‌دهد.



طبق این واکنش برای تولید مگنتیت، نسبت مولی اولیه ۱:۲ از  $Fe^{2+}:Fe^{3+}$  نیاز است. شرایط ترمودینامیکی مناسب برای رسوب کامل مگنتیت طبق واکنش مذکور، pH بین ۹ تا ۱۴ و فشار بسیار پایین اکسیژن در محیط است در غیر این صورت ممکن است مگنتیت به هیدرات آهن تبدیل شود. این فرآیند می‌تواند در دمای اتاق و یا دماهای بالاتر نیز انجام شود. به عنوان مثال، نیاسری و همکارانش با استفاده از روش هم‌رسوبی و به کمک فعال سطحی اوکتانویک اسید<sup>۱</sup>، توانستند نانو مگنتیت میله‌ای شکل تولید نمایند (شکل ۵) همانگونه که از تصاویر فوق مشاهده می‌شود ساختار نانومگنتیت محصول به صورت میله‌ای شکل بوده، طول میانگین آن‌ها در حدود ۰/۸ میکرومتر و قطر میانگین این نانو میله‌ها حدود ۲۵ نانومتر می‌باشد. همچنین محصولات دارای توزیع باریک و کلوخه‌شدن نسبی می‌باشند [۱۵]. در صورتی که بتوان هم زدن و تلاطم کاملاً یکنواخت در ظرف واکنش به وجود آورد، توزیع اندازه ذره یکنواخت‌تر خواهد شد. می‌توان به جای استفاده از هم زدن مکانیکی، از امواج فراصوت، ماکروویو و جریان گاز خنثی در محلول استفاده نمود. شکل و دقت ابعادی محفظه تولید نیز در یک نواختی هم زدن موثر است [۱۶]. جهت مطالعات بیشتر در این زمینه می‌توان به مطالعات انجام گرفتند در مراجع ۱۷ و ۱۸ و ۱۹ مراجعه نمود [۱۹-۱۷].

### ۲-۲- تجزیه گرمایی

یکی از پرکاربردترین روش‌ها جهت سنتز نانو ذرات اکسید آهن تجزیه یک ترکیب آلی-فلزی<sup>۲</sup> در یک حلال آلی دیر جوش و دارای سطح فعال‌های پایدارکننده است. این ترکیبات آلی-فلزی عبارتند از:  $Fe(acac)_3$ ،  $Fe(cup)_3$  (cup = N-nitrosophenylhydroxylamine)؛  $Fe(CO)_5$  یا  $Fe(CO)_5$ . این فرآیند که در دماهایی نسبتاً بالا انجام می‌شود، می‌تواند به تولید نانو ذرات اکسید آهن با کیفیت بالا و به صورت ذرات تکی پخش شده<sup>۳</sup> منتج شود [۲۲-۲۰]. در این فرآیند معمولاً از اسیدهای چرب، اولئیک اسید و هگزادسیل آمین<sup>۴</sup> به عنوان سطح فعال استفاده می‌شود. بسته به نسبتی که ترکیبات آلی-فلزی، سطح فعال‌ها و همچنین حلال با یک دیگر مخلوط می‌شوند و همچنین دما و زمان انجام واکنش‌ها، اندازه و ساختار محصولات می‌تواند تعیین شود. در کنار فواید فرآیند تجزیه گرمایی یعنی تولید ذراتی تکی پخش شده و با گستره اندازه ذرات باریک، اما مهم‌ترین مشکل این

<sup>1</sup> Octanoic acid

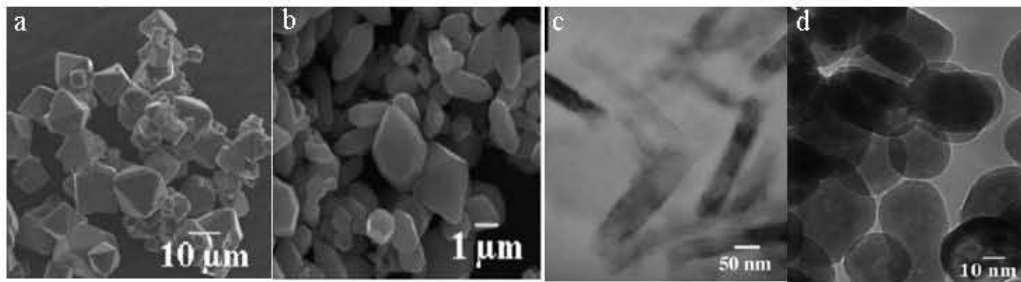
<sup>2</sup> Organometallic

<sup>3</sup> Monodispersed particles

<sup>4</sup> Hexadecylamine

<sup>5</sup> Sodium dodecyl benzene sulfonate

<sup>6</sup> Scanning electron microscope



شکل ۷- ساختارهای مختلف ناشی از تفاوت ترکیبات اولیه. (a) تصویر SEM از ساختار هشت وجهی (b) تصویر SEM از ساختار منشوری شاتل مانند (c) تصویر TEM از ساختار میله‌ای (شکل d) تصویر TEM از ساختار کروی شکل [۳۲].

جدول ۱- مقایسه روش‌های مختلف سنتز نانورنگدانه‌ها [۳۲].

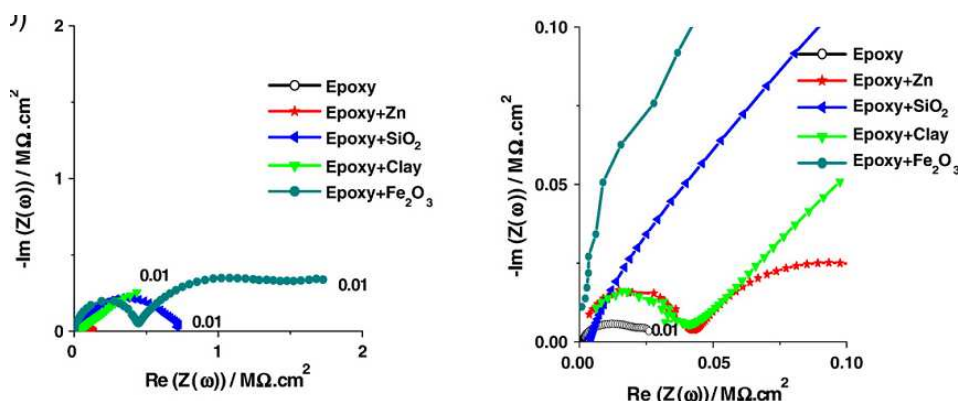
روش سنتز	سنتز	دمای واکنش [°C]	زمان واکنش	حلال	عوامل پوشش دهی سطح	توزیع اندازه	کنترل شکل	بازدهی
هم‌رسوبی	بسیار ساده، شرایط محیطی	۹۰-۲۰	دقایق	آب	نیاز دارد، حین یا پس از واکنش افزوده می‌شود	تقریباً باریک	خوب نیست	زیاد، قابل تولید انبوه
تجزیه گرمایی	پیچیده، اتمسفر خنثی	۳۲۰-۱۰۰	ساعت‌ها- روزها	ترکیبات آلی	نیاز دارد، حین واکنش افزوده می‌شود	بسیار باریک	خیلی خوب	زیاد، قابل تولید انبوه
میکرومولسیون	پیچیده، شرایط محیطی	۵۰-۲۰	ساعت‌ها	ترکیبات آلی	نیاز دارد حین واکنش افزوده می‌شود	تقریباً باریک	خوب	کم
هیدروترمال	ساده، فشار بالا	۲۲۰	ساعت‌ها- روزها	آب-اتانل	نیاز دارد حین واکنش افزوده می‌شود	بسیار باریک	خیلی خوب	متوسط

اولیه شامل  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6\text{NO}_3$ ،  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  و هیدرازین بوده، ساختار محصولات به صورت منشوره‌های شاتل مانند حاصل شده است (شکل ۷) همچنین هنگامی که از  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6\text{NO}_3$ ،  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  و اتیل دی آمین به عنوان مواد اولیه استفاده شده است نانو مگنتیت تولید شده با ساختار میله‌ای (شکل ۷) و هنگامی که  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6\text{NO}_3$  و هیدرازین به عنوان مواد اولیه انتخاب شده ساختار محصولات به صورت کروی بوده است (شکل ۷) [۳۲]. ساختارهای حاصل در شکل ۷ نشان داده شده است. جهت مطالعات بیشتر پیرامون سنتز هیدروترمال به منابع مراجعه شود [۳۳-۴۴]. در جدول زیر فواید و مضرات چهار روش مذکور آمده است. به‌طور کلی می‌توان روش هم‌رسوبی را ساده‌ترین روش، روش هیدروترمال را روشی جهت دستیابی به نانوذرات با کیفیت بالا، روش تجزیه گرمایی را بهترین فرآیند جهت کنترل اندازه و ساختار ذرات و میکرومولسیون را مورد استفاده جهت دستیابی به ذرات پخش شده تکی با ساختارهای مختلف دانست. در جدول زیر فواید و مضرات چهار روش مذکور آمده است. به‌طور کلی می‌توان روش هم‌رسوبی را ساده‌ترین روش، روش هیدروترمال را روشی جهت دستیابی به نانوذرات با کیفیت بالا، روش تجزیه گرمایی را بهترین فرآیند جهت کنترل اندازه و ساختار ذرات و میکرومولسیون را مورد استفاده جهت دستیابی به ذرات پخش شده تکی با ساختارهای مختلف دانست. به‌طور کلی امکان کنترل شکل، کنترل اندازه و همچنین سهولت آمایش سطحی در سنتز تجزیه گرمایی و هیدروترمال به مراتب بهتر از روش‌های هم‌رسوبی و میکرومولسیون برآورد شده است [۳۰].

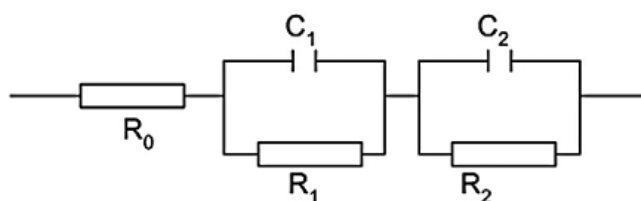
در این فرآیند علی‌رغم وجود سطح فعال‌ها، جهت جلوگیری از تجمع ذرات به عملیات‌های پایدارسازی بیشتری نیاز داریم. این روش نسبت به روش‌های هم‌رسوبی و تجزیه گرمایی کمتر مورد استفاده قرار گرفته است و برای تولید انبوه نانوذرات توسط این روش مشکلات عدیده‌ای مثل نیاز به مقدار بسیار زیاد حلال، وجود دارد [۲۴].

## ۲-۴- سنتز هیدروترمال

طی فرآیند هیدروترمال که به عنوان واکنشی ناهمگن شناخته می‌شود، می‌توان طیف وسیعی از مواد نانو ساختار را تولید نمود. سنتز هیدروترمال شامل فناوری‌های مختلف شیمی‌تر بوده مواد بلورین در یک محفظه بسته از محلول‌های آبی در دمای بالا (عموماً در محدوده  $250^\circ\text{C} - 130^\circ\text{C}$ ) و در فشار بخار بالا (عموماً در حدود  $0.3$  تا  $4$  مگاپاسکال) تولید می‌شود. در واکنش هیدروترمال جهت تولید نانو اکسید آهن به نمک آهن سه ظرفیتی (مانند کلرید، نیترات و یا سولفات آهن) که بتواند به همراه حل شدن در محلول با آب نیز واکنش دهد نیاز است. این روش‌ها همچنین جهت رشد ذرات تک بلور بدون عیب مورد استفاده قرار می‌گیرند و ذرات تولید شده در این فرآیند ساختارهای بلورین بهتری نسبت به محصولات دیگر روش‌های سنتز تولید می‌نماید [۲۳]. به عنوان نمونه دوتنگ و همکارانش با استفاده از ترکیب مواد اولیه مختلف و با استفاده از روش سنتز هیدروترمال توانستند ساختارهای مختلفی از مگنتیت محصول به‌دست آورند. هنگامی که مواد اولیه شامل  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6\text{NO}_3$ ،  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  و اتیل دی آمین بوده است، نانو مگنتیت حاصل با ساختار الماسی شکل (شکل ۷) و هنگامی که مواد



شکل ۸- نرخ خوردگی فولاد پوشش داده شده با پوشش اپوکسی حاوی رنگدانه‌های مختلف در محلول نمک ۳٪ وزنی پس از ۷ روز. نمودارهای امپدانس سمت چپ در مقیاس کامل و بسامدهای بالا و سمت راست در مقیاس کم و بسامدهای پایین می‌باشد [۴۸].



شکل ۹- مدار معادل الکتریکی با دو ثابت زمانی،  $R_0$  مربوط به مقاومت محلول،  $R_1$  و  $C_1$  به ترتیب مقاومت و خازن معادل پوشش،  $C_2$  خازن معادل لایه دوگانه و  $R_2$  مقاومت انتقال بار در سطح مشترک فولاد-الکترولیت می‌باشد [۴۸].

جدول ۲- ضرایب مدار معادل پس از ۷ روز غوطه‌وری فولاد ساده کربنی در محلول ۳ درصد وزنی NaCl [۴۸]

$R_0(\Omega.cm^2)$	$R_1(\Omega.cm^2)$	$R_2(\Omega.cm^2)$	$C_1(F.cm^{-2})$	$C_2(F.cm^{-2})$	نمونه‌های پوشش
۲۰۰/۱	۳۵۲/۵	$۲/۴۲ \times 10^{-۴}$	$۶/۶۴ \times 10^{-۹}$	$۱/۶۴ \times 10^{-۶}$	اپوکسی ساده
۳۶۶/۴	$۴/۴۲ \times 10^{-۴}$	$۹/۶۳ \times 10^{-۴}$	$۳/۳۵ \times 10^{-۹}$	$۷/۰۶ \times 10^{-۶}$	اپوکسی + نانو Zn
۷۶۵/۹	$۲/۵۱ \times 10^{-۴}$	$۷/۲۸ \times 10^{-۴}$	$۵/۸۵ \times 10^{-۱۱}$	$۷/۳۹ \times 10^{-۷}$	اپوکسی + نانو $SiO_2$
۲۵۴/۲	$۳/۶۰ \times 10^{-۴}$	$۳/۱۱ \times 10^{-۴}$	$۱/۷۸ \times 10^{-۹}$	$۶/۸۶ \times 10^{-۶}$	اپوکسی + نانو رس
۲۰۰/۳	$۴/۵۷ \times 10^{-۵}$	$۹/۰۳ \times 10^{-۵}$	$۷/۶۱ \times 10^{-۱۰}$	$۴/۳۱ \times 10^{-۷}$	اپوکسی + نانو $Fe_2O_3$

زمانی (مطابق شکل ۹) استفاده نمود. مقادیر مربوط به انطباق داده های EIS با مدار معادل شکل بالا در جدول زیر ارائه شده است. افزایش مقاومت پوشش  $R_1$  و مقاومت انتقال بار  $R_2$  و همچنین کاهش ظرفیت خازن پوشش  $C_1$  و ظرفیت خازن لایه دوگانه  $C_2$  در حضور نانورنگدانه‌ها نسبت به پوشش اپوکسی بدون رنگدانه، موید این مطلب است که سازوکار محافظت از خوردگی پوشش اپوکسی حاوی رنگدانه‌ها حداقل شامل دو مورد می‌باشد. اولاً نانورنگدانه‌ها توانسته‌اند باعث بهبود کیفیت اپوکسی به عمل آمده و کاهش خلل و فرج‌های این پوشش شوند و ثانیاً این نانورنگدانه‌ها موجب بهبود چسبندگی پوشش به فولاد زیرآیند شده خواص شیمی فیزیکی فصل مشترک پوشش- فلز را تغییر داده‌اند [۴۸]. در پژوهشی دیگر نیز خواص ضد خوردگی نانورنگدانه‌های هماتیت مورد

### ۳- خواص ضد خوردگی نانو اکسیدهای آهن

اخیراً پژوهشگران تحقیقات بسیاری را بر روی خواص ضد خوردگی نانو اکسید آهن چه به عنوان رنگدانه و چه به عنوان بازدارنده خوردگی در پوشش آلی انجام داده‌اند [۴۷-۴۵]. به عنوان نمونه در تحقیقی که توسط شی و همکارانش انجام شد خواص ضد خوردگی نانورنگدانه‌های هماتیت با نانوذرات Zn,  $SiO_2$ , Clay, در رزین اپوکسی مقایسه گردید. در شکل ۸ تصاویر مربوط به آزمایش طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) این نانورنگدانه‌ها در محلول ۳ درصد وزنی NaCl نشان داده شده است. منحنی‌های EIS نشان دهنده آن است که فرآیند الکتروشیمیایی با دو ثابت زمانی که به خوبی از یکدیگر جدا شده‌اند همراه است. بنابراین برای انطباق داده های EIS می‌بایست از مدار معادل الکتریکی با دو ثابت



نانورنگدانه‌ها، مشاهده می‌شود که پوشش حاوی نانوهماتیت دارای مقادیر OCP مثبت‌تری است که این موید طبیعت حفاظت‌کنندگی این پوشش است [۴۹].

### ۳-۱- آمایش سطحی نانوذرات

وقتی اندازه رنگدانه‌های اکسید آهن به ابعاد نانو کاهش می‌یابد در واقع نسبت سطح به حجم بسیار زیاد شده و بنابراین نانوذرات دارای سطح انرژی بالایی خواهند بود. برای کاهش این سطح انرژی نانوذرات تمایل دارند که به یکدیگر بچسبند و به صورت کلوخه‌ای درآیند. علاوه بر این نانوذرات اکسید آهن دارای فعالیت شیمیایی بالایی بوده و به راحتی می‌توانند در تماس با هوا به اکسیدهای پایدارتری تبدیل شوند [۲۴]. بنابراین در تولید و کاربرد این نانوذرات با دو مشکل عمده یعنی افزایش تمایل به کلوخه‌ای شدن<sup>۲</sup> رنگدانه‌ها و در درجه بعد افزایش احتمال اکسید شدن رنگدانه‌ها مواجه خواهیم شد. برای جلوگیری از بروز این مشکلات روش‌های اصلاح سطحی نانو رنگدانه‌ها مطرح شده است. مهم‌ترین روش حفاظت از این مواد، استفاده از یک لایه نفوذناپذیر روی سطح نانوذرات در مقابل ورود اکسیژن و یون‌های خورنده است. بر اساس این استراتژی، نانوذرات مغناطیسی به صورت هسته<sup>۳</sup> درون پوسته‌ای<sup>۴</sup> از پوشش آلی یا غیرآلی قرار می‌گیرند. مواد آلی که به صورت پوسته در می‌آیند می‌توانند پلیمرها یا سطح فعال‌ها بوده و پوشش‌های معدنی می‌توانند ترکیبات سیلیکا، کربن، فلزات گرانبها مانند نقره و طلا و یا اکسیدهایی که توان تولید توسط اکسیداسیون ملایم خارج از پوسته نانوذرات را دارند، باشند [۲۳]. نتایج تحقیقات نشان داده است که پوسته قرار گرفته بر روی نانوذرات نه تنها در پایدارسازی این نانوذره اثر گذار است بلکه می‌تواند کارکردهای جدیدی نیز برای این ذرات در بر داشته باشد [۲۴]. یکی از روش‌های آمایش سطح استفاده از فعال‌کننده‌های سطحی است. هدف از به‌کار بردن فعال‌کننده‌های سطحی اولاً ایجاد پایداری در فروسیال‌ها و در درجه دوم جلوگیری از به هم چسبیدن ذرات در اثر جاذبه واندروالس است. اثر دیگر استفاده از سطح فعال‌ها تغییر در ساختار و اندازه نانوذرات است که این مورد نیز بر خواص خوردگی پوشش‌های حاوی این رنگدانه‌ها اثرگذار می‌باشد. معمولاً برای ذرات مگنتیت و مگهمیت<sup>۵</sup> استفاده از اسید اولئیک به عنوان فعال‌کننده سطح مرسوم است. مواد فعال‌کننده سطح معمولاً ترکیبات آلی هستند که دارای گروه‌های آب‌دوست و آب‌گریز می‌باشند و ضخامت آنها حدود ۲-۳ nm است. گروه‌های آب‌گریز در قسمت دم قرار گرفته شامل ترکیبات رادیکال هیدروکربن بوده و گروه‌های آب‌دوست در قسمت سر فعال‌کننده قرار گرفته شامل فلزات قلیایی یا بنیان‌های دیگرند. این طبیعت دوگانه سبب می‌شود که فعال‌کننده‌های سطح بتوانند در آب حل شده و در سطح مشترک آب و هوا یا بین دو سطح از دو فاز مختلف

توجه قرار گرفته و این بار اثر افزایش مقدار این رنگدانه‌ها در پوشش مورد بررسی قرار گرفت. دوک و همکارانش در این پژوهش با پخش نمودن نانورنگدانه هماتیت در رزین آلکید به نتایجی دست یافتند که به طور خلاصه در جدول زیر آورده شده است [۴۹].

جدول ۳- پتانسیل مدار باز (OCP)، مقاومت حفره (R<sub>PO</sub>) و ظرفیت پوشش (C<sub>c</sub>) آلکیدی بدون رنگدانه (Neat) و پوشش آلکیدی حاوی نانورنگدانه هماتیت در روز اول غوطه‌وری [۴۹].

سامانه پوشش	C <sub>c</sub>	R <sub>PO</sub>	OCP
فاقد رنگدانه	۳/۳۲ × ۱۰ <sup>-۹</sup>	۸۷۶/۳	-۰/۵۳۵
۰/۰/۰۵ nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۲/۲۸ × ۱۰ <sup>-۹</sup>	۱۱۸۶/۳	-۰/۳۷۶
۰/۰/۱ nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱/۸۰ × ۱۰ <sup>-۹</sup>	۱۲۱۹/۶	-۰/۲۴۴
۰/۰/۲ nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱/۷۳ × ۱۰ <sup>-۹</sup>	۱۳۸۱/۵	-۰/۱۹۳
۰/۰/۳ nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱/۱ × ۱۰ <sup>-۹</sup>	۱۵۷۷/۸	-۰/۱۲۹

جدول ۴- پتانسیل مدار باز (OCP)، مقاومت حفره (R<sub>PO</sub>) و ظرفیت پوشش (C<sub>c</sub>) آلکیدی بدون رنگدانه (Neat) و پوشش آلکیدی حاوی نانورنگدانه هماتیت پس از ۳۰ روز غوطه‌وری [۴۹].

سامانه پوشش	C <sub>c</sub>	R <sub>PO</sub>	OCP
فاقد رنگدانه	۳/۱۱ × ۱۰ <sup>-۹</sup>	۳۷۱/۸	-۰/۶۲۰
۰/۰/۰۵ nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۴/۱۸ × ۱۰ <sup>-۹</sup>	۵۵۲/۳	-۰/۵۱۲
۰/۰/۱ nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۳/۲۰ × ۱۰ <sup>-۹</sup>	۶۱۷/۸	-۰/۴۹۷
۰/۰/۲ nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۲/۶۸ × ۱۰ <sup>-۹</sup>	۱۲۱۳/۱	-۰/۴۵۸
۰/۰/۳ nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۲/۴۸ × ۱۰ <sup>-۹</sup>	۱۳۵۴/۰	-۰/۳۹۷

پتانسیل مدار باز<sup>۱</sup> (OCP) مجموع پتانسیل‌های واکنش نیم پیل بوده که می‌تواند به عنوان معیاری جهت تعیین میزان خودبخودی واکنش و همچنین میزان تمایل فلز به خورده شدن، باشد. مقادیر R<sub>PO</sub> در حالتی که پوشش توسط نانوهماتیت اصلاح شده است بسیار بیشتر از پوشش فاقد این رنگدانه است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که حضور رنگدانه‌ها نفوذ الکترولیت به پوشش را به تاخیر می‌اندازند. همچنین با افزایش غلظت نانوهماتیت در پوشش R<sub>PO</sub> نیز افزایش می‌یابد که از آن می‌توان نتیجه گرفت که ذرات نانورنگدانه هماتیت عملکرد سدکنندگی در پوشش دارند. C<sub>c</sub> (ظرفیت خازن معادل پوشش) که مربوط به جذب آب در پوشش می‌شود نیز در مرحله اول غوطه‌وری افزایش قابل توجهی دارد و C<sub>c</sub> مربوط به پوشش فاقد رنگدانه بسیار بیشتر از C<sub>c</sub> پوشش حاوی رنگدانه است که این نشان دهنده جذب آب کمتر پوشش حاوی رنگدانه است. پس از ۳۰ روز غوطه‌وری پتانسیل مدار باز (OCP) پوشش منفی‌تر شده است. این می‌تواند به خاطر نفوذ مواد خورنده و وقوع فرآیند الکتروشیمیایی و در نتیجه متمایل شدن OCP به سمت مقادیر منفی‌تر باشد. ولی در هر صورت با مقایسه مقادیر OCP بین پوشش حاوی و فاقد

<sup>1</sup> Open Circuit Potential

<sup>2</sup> Agglomeration

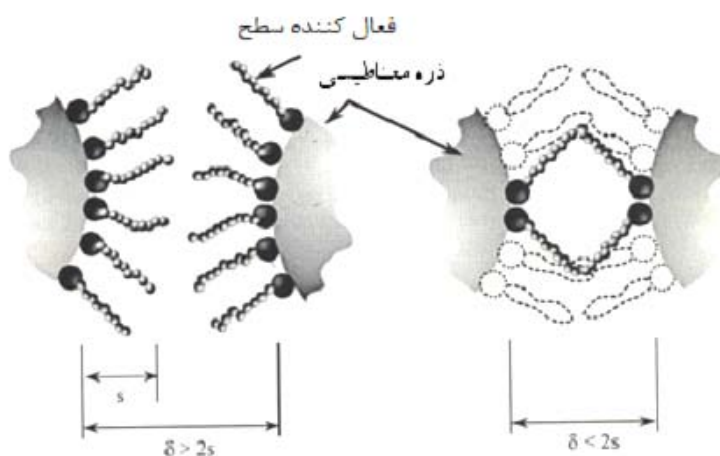
<sup>3</sup> Core

<sup>4</sup> Shell

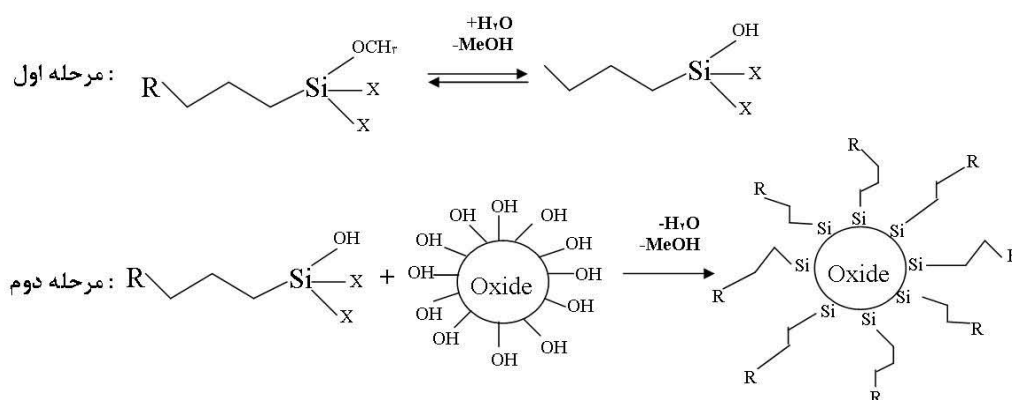
<sup>5</sup> γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

مکانیکی و همچنین خواص ضد خوردگی پوشش می‌انجامد، جلوگیری به عمل می‌آورد [۳۲]. یکی دیگر از روش‌های جلوگیری از کلوخه شدن نانورنگدانه‌ها، ایجاد لایه‌ای سیلانی بر روی سطح می‌باشد. لایه سیلانی باعث می‌شود که با از بین بردن عوامل هیدروکسیل و آب‌گریز شدن سطح نانوذرات از ایجاد پیوندهای واندروالس بین آن‌ها جلوگیری به عمل آورد. شماتیکی از نحوه عملکرد این مواد در حذف گروه‌های هیدروکسیل و جایگزین نمودن گروه‌های سیلانی در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود [۵۱].

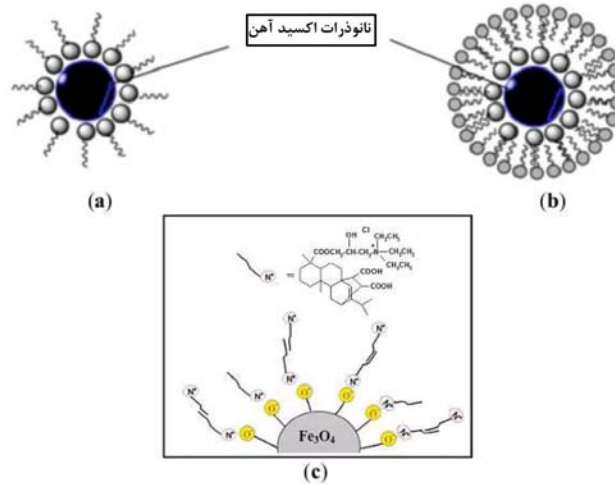
تجمع یافته و سبب کاهش کشش سطحی می‌شوند. همان‌گونه که در شکل ۱۰ مشاهده می‌گردد، سازوکار عملکرد این مواد به این صورت است که این مواد با قرارگیری بر روی سطح نانوذرات و احاطه نمودن آن شاخک‌هایی را بر روی سطح ذرات ایجاد می‌نماید [۵۰]. وقتی که فاصله ذرات بیش از دو برابر ضخامت لایه سطح فعال است هیچ دافعه‌ای دیده نمی‌شود، اما با کاهش فاصله به کمتر از این اندازه شاخه مولکول‌ها از حالت نظم اولیه خارج شده نیروی دافعه در اطراف آن ایجاد می‌شود و بدین ترتیب از چسبیدن و کلوخه شدن نانوذرات که به کاهش خواص



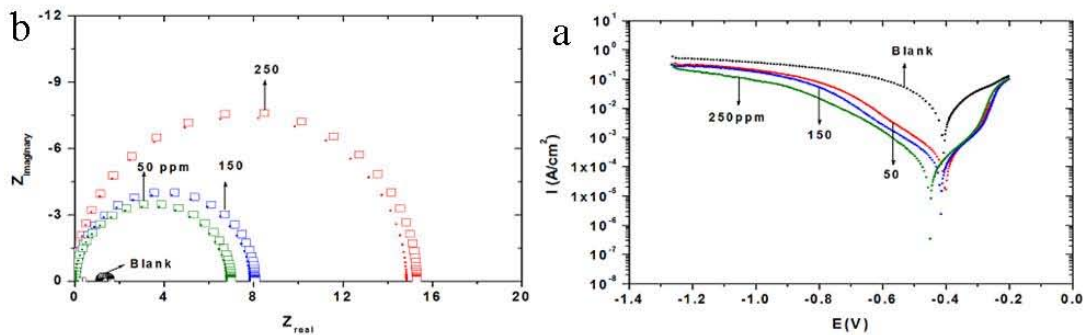
شکل ۱۰- چگونگی نحوه عملکرد فعال کننده‌های سطح [۵۰].



شکل ۱۱- شمایی از مراحل حذف گروه‌های هیدروکسیل از روی سطح و جایگزین شدن آنها با گروه‌های سیلانی [۵۱].



شکل ۱۲- شمایی از تشکیل ساختار هسته پوسته نانومگنتیت، (a) اجتماع تک لایه، (b) اجتماع دولایه و (c) جاذبه شیمیایی بین LPMQA و نانومگنتیت [۵۲].

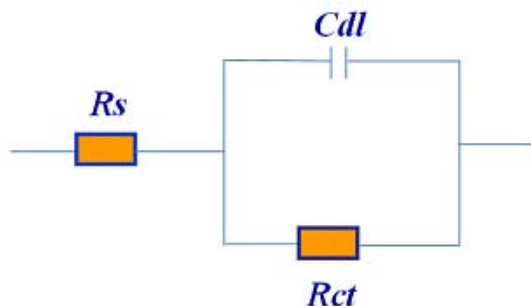


شکل ۱۳- نتایج آزمون‌های (a) پلاریزاسیون و (b) EIS در محلول ۱ مولار HCl [۵۲].

اثر بازدارندگی این نانوذرات از خوردگی سطح فولاد ساده کربنی در محیط اسیدی نشان داده شده است. همان‌گونه که از نمودار تست پلاریزاسیون (قسمت a) مشخص است، در حضور نانوذرات مغناطیسی، هم منحنی‌های آنودی و هم منحنی‌های کاتدی به سمت چگالی جریان‌های کمتر متمایل شده است. همچنین واضح است که با افزایش غلظت این نانوذرات، هم واکنش‌های آنودی و هم واکنش‌های کاتدی محدود شده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات مگنتیت در محلول ۱ مولار HCl دارای خاصیت بازدارندگی مخلوط (هم آنودی و هم کاتدی) می‌باشند و با مسدود نمودن مناطق واکنشی آنودی و کاتدی باعث جلوگیری از خوردگی فولاد می‌گردند. همچنین در شکل ۱۳ قسمت b نمودار نیکوئیست حاصل از آزمون EIS نشان داده شده است. این نمودار نشان می‌دهد که منحنی‌های امپدانس مربوط به خوردگی فولاد در محلول ۱ مولار NaCl، به صورت یک نیم‌دایره است که این نشان دهنده این است که فرآیند تحت کنترل انتقال بار می‌باشد

همچنین پیرامون خواص خوردگی نانورنگدانه‌های اکسید آهن با ساختار هسته پوسته که در آنها از پوسته پلیمری بر روی نانواکسیدهای آهن استفاده شده است، تحقیقاتی صورت پذیرفته است. به عنوان نمونه آتا و همکارانش به آماده‌سازی و بررسی عملکرد ضد خوردگی نانوذرات  $Fe_3O_4$  به همراه سطح فعال پروپیل تری اتیل آمونیوم کلرید<sup>۱</sup> با ساختار هسته-پوسته<sup>۲</sup> پرداختند. شماتیکی از تشکیل این ساختار در شکل ۱۲ قابل مشاهده است [۵۲]. قسمت a شماتیکی از جذب تک لایه سطح فعال بر روی نانو ذرات مگنتیت را نشان می‌دهد که محصول آن ایجاد سیال مغناطیسی پایه روغن است. در قسمت b نشان‌دهنده تولید سیال مغناطیسی آبی در اثر جذب دولایه‌ای مولکول‌های سطح فعال بر روی نانوذرات مگنتیت می‌باشد. در قسمت c نیز بر این مطلب تاکید شده است که سطح فعال کاتیونی توسط جاذبه الکترواستاتیک جذب سطح نانومگنتیت شده است. همان‌گونه که از شکل مشخص است، در حضور سطح فعال کاتیونی، مولکول‌های این سطح فعال جذب بار منفی موجود بر روی نانومگنتیت شده پیوند مستحکمی برقرار می‌سازند. در شکل زیر

<sup>1</sup> propyl-triethyl ammonium chloride  
<sup>2</sup> Core-Shell



شکل ۱۴- مدار معادل مورد استفاده در انطباق داده‌های EIS [۵۲].

جدول ۵- نتایج حاصل از انطباق داده‌های آزمایش با مدار معادل سیستم [۵۲].

بازدارنده	روش پلاریزاسیون					روش EIS		
	B <sub>a</sub> (mV)	B <sub>c</sub> (mV)	E <sub>corr</sub> (V)	i <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	IE%	R <sub>ct</sub> (ohm)	C <sub>dl</sub> (μF/cm <sup>2</sup> )	IE%
خالی	۱۴۷/۰۰	۱۴۱/۰۰	-۰/۴۰۳۴	۷۴۵	-	۱/۸۰	۳۳۴	-
ppm	۹۳/۶۳	۱۲۸/۸۵	-۰/۴۰۵۰	۱۹۱.۱۷	۷۴/۳۴	۶/۹۰	۱۸۹	۷۳/۹۱
۱۵۰	۱۱۲/۷۰	۱۴۷/۸۵	-۰/۴۱۵۶	۱۶۷/۸	۷۷/۴۰	۸/۰۷	۱۵۲	۷۷/۸۹
۲۵۰	۱۱۳/۵۳	۱۱۳/۰۰	-۰/۴۴۹۶	۸۹/۴	۸۸/۰۰	۱۵/۰۱	۱۳۶	۸۸/۰۰

- رنگدانه‌های اکسید آهن بسیار بیشتر از آنکه خاصیت بازدارندگی داشته باشند، به وسیله تقویت مکانیکی فیلم رنگ، کاهش نفوذ مواد خوردنده و جلوگیری از تخریب فیلم توسط پرتو UV به عنوان رنگدانه مناسب، غیرسمی، ارزان قیمت و در دسترس شناخته می‌شود.
- در تولید و کاربرد نانوذرات اکسید آهن با دو مشکل عمده یعنی افزایش تمایل به کلوخه شدن رنگدانه‌ها و همچنین افزایش احتمال اکسید شدن رنگدانه‌ها مواجه خواهیم شد که برای جلوگیری از بروز این مشکلات روش‌های اصلاح سطحی نانورنگدانه‌ها مطرح شده است. همچنین آمایش سطحی توسط سطح فعال‌ها می‌تواند بر روی شکل و اندازه محصولات نیز اثرگذار باشد و از این طریق نیز خواص ضد خوردگی نانومگنتیت حاصل را تغییر دهد. واضح است که هر چقدر ساختار به سمت حالت ورقه‌ای (دو بعدی) متمایل شود می‌تواند خاصیت سدکنندگی بهتری در پوشش ایجاد نماید.
- سیلان دار نمودن نانوذرات روشی مناسب جهت جلوگیری از کلوخه‌ای شدن محصولات می‌باشد. لایه سیلانی باعث می‌شود که با از بین بردن عوامل هیدروکسیل و آب‌گریز شدن سطح نانوذرات از ایجاد پیوندهای واندروالس بین آنها جلوگیری به عمل آید.
- پوسته قرار گرفته بر روی نانوذرات نه تنها در پایدارسازی این نانوذره اثرگذار است بلکه می‌تواند کارکردهای جدیدی نیز برای این ذرات در بر داشته باشد. نتایج پژوهش‌ها نشان می‌دهد که قرارگیری پوسته پلیمری بر روی سطح نانوذرات باعث بهبود خاصیت بازدارندگی نانورنگدانه می‌شود.

بنابراین می‌توان با تطبیق نمودارها بر مدار الکترونیکی شامل مقاومت محلول ( $R_s$ )، مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) و خازن معادل لایه دوگانه ( $C_{dl}$ )، به صورت شکل ۱۴، عوامل مختلف خوردگی فولاد در حضور یا عدم حضور این نانوذرات را محاسبه نمود. نتایج حاصل از این انطباق در جدول ۵ قرار داده شده است. همانگونه که از جدول مشخص است با افزایش غلظت نانوذرات  $R_{ct}$  افزایش و  $C_{dl}$  کاهش یافته است. کاهش  $C_{dl}$  می‌تواند مربوط به جذب بازدارنده‌ها بر روی سطح فولاد بوده که این خود باعث کاهش ثابت دی الکتریک و یا افزایش ضخامت لایه دوگانه الکتریکی می‌شود. همچنین افزایش بازده بازدارندگی به خوبی بهبود مقاومت به خوردگی با افزایش غلظت نانورنگدانه‌ها را تایید می‌نماید [۵۲].

#### ۴- نتیجه‌گیری

- رنگدانه‌های حاوی اکسید آهن به دلیل غیرسمی بودن و همچنین قیمت ارزان و در دسترس بودن و همچنین دارا بودن خواص جالب توجه مغناطیسی و ضد خوردگی و با توجه به وجود منابع غنی و منحصر به فرد از این ماده معدنی در کشور، مورد توجه قرار گرفته است.
- در میان روش‌های مختلف سنتز نانو اکسیدهای آهن می‌توان روش هم رسوبی را ساده‌ترین روش، روش هیدروترمال را روشی جهت دستیابی به نانوذرات با کیفیت بالا، روش تجزیه گرمایی را بهترین فرآیند جهت کنترل اندازه و شکل ذرات و میکرومولسیون را مورد استفاده جهت دستیابی به ذرات پخش شده تکی با شکل‌های مختلف دانست.

۵- مراجع

1. P. A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, "Anticorrosive coatings: a review", *J. Coat. Technol. Res.* 6, 135-176, **2009**.
2. A. Kalendova, D. Vesely, "Synthesis and properties of pigments based on  $XxZnyFe_2O_4$  ferrites with non-isometric particles", *Pigm. Resin Technol.* 36/4, 195-215, **2007**.
3. M. J. Potter, 2004. Iron oxide pigments. In: United States Geological Survey. compiler. Minerals Yearbook: Volume 1 - Metals and minerals 2004. United States Department of the Interior, <http://www.dpi.nsw.gov.au/minerals/geological/industrial-mineral-opportunities>.
۴. م. ع. مازندرانی، "تکنولوژی رنگ و رزین"، انتشارات پیشرو، تهران، ج ۱، چاپ ۴، ۱۳۸۸.
5. M. Mohapatra, S. Anand, "Synthesis and applications of nanostructured iron oxides/hydroxides", *Sci. Technol.* 2, 127-146, **2010**.
6. L. R. M. Miranda, "Atmospheric corrosion in Brazilian legal Amazon", *Metrol. Sustainable Dev.* 1, 17-22, **2006**.
7. B. Ramezanzadeh, M. Attar, "Studying the effects of micro and nano sized ZnO particles on the corrosion resistance and deterioration behavior of an epoxy-polyamide coating on hot-dip galvanized steel", *Prog. Org. Coat.* 71, 314-328, **2011**.
۸. قدمی، م. احسانی، ح. خنکدار، "بررسی اثر خواص میکرو و نانوپرک شیشه بر سینتیک پخت و خواص ضد خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی رزینی وینیل استر"، نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین ۴، ۲۷۵-۲۸۶، ۱۳۹۲.
9. P. Wright, T. Damian, "Transparent iron oxide pigments for Automotive applications, Pigments and Dispersion 11, 118-125, **2002**.
10. N. D. Kandpal, N. Sah, R. Lshali, R. Joshi, J. Prasad, "Cocprecipitation method of synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles", *J. Sci. Ind. Res.* 73, 87-90, **2014**.
11. M. C. Mascolo, Y. Pei, T. A. Ring, "Room temperature coprecipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases", *Mater.* 6, 5549-5567, **2013**.
12. L. Nyiro-Kosa, A. Recnik, M. Posfai, "Novel methods for the synthesis of magnetite nanoparticles with special morphologies and textured assemblages", *J. Nanopart Res.* 14:1150, **2012**.
13. H. Kazemzadeh, "Synthesis of magnetite nano-particles by reverse co-precipitation", *International Journal of Modern Physics: Conference Series Vol. 5*, 160-167, **2012**.
14. L. Nedkov, T. Merodiiska, L. Slavov, R. E. Vandenberghe, Y. Kusano, J. Takada, "Surface oxidation, size and shape of nano-sized magnetite obtained by co-precipitation", *J. Magn. Magn. Mater.* 300, 358- 367, **2006**.
15. M. Salavati-Niasari, T. Mahmoudi, O. Amiri, "Easy synthesis of magnetite nanocrystals via coprecipitation method", *J. Clust Sci.* 23, 597-602, **2012**.
۱۶. س. پورمیدی، ح. مداح، "سنتر نانوذرات مگنتیت به روش هم‌رسوبی به کمک سورفکتانت و مقایسه اثر اعمال امواج اولتراسونیک بر ساختار و اندازه ذرات برای استفاده در محلول‌های مغناطیسی MRI"، دومین همایش مشترک انجمن مهندسين متالورژی ایران و جامعه ريختنگران ایران، ۲۰۱۲.
17. H. El Ghandoor, H. M. Zidan, M. M. H. Khalil, M. I. M. Ismail, "Synthesis and Some physical properties of magnetite ( $Fe_3O_4$ ) nanoparticles", *Int. J. Electrochem. Sci.* 7, 5734-5745, **2012**.
18. R. Lotfi, P. Derakhshi, S. A. Khorramie, "Effect of temperature on synthesis and morphology of nickel doped cobalt ferrite in presence of htab by co-precipitation route", *World Appl. Sci. J.* 18 (7), 929-932, **2012**.
19. P. M. Z'elis, G. A. Pasquevich, S. J. Stewart, "Structural and magnetic study of zinc-doped magnetite nanoparticles and ferrofluids for hyperthermia applications", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46, **2013**.
20. L. Zhang, R. He, H. C. Gu, "Synthesis and kinetic shape and size evolution of magnetite nanoparticles", *Mater. Res. Bull.* 41, 260-267, **2006**.
21. M. Song, Y. Zhang, S. Hu, L. Song, J. Dong, Z. Chen, N. Gu, "Influence of morphology and surface exchange reaction on magnetic properties of monodisperse magnetite nanoparticles", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 408, 114-121, **2012**.
22. W. W. Yu, J. C. Falkner, C. T. Yavuz, V. L. Colvin, "Synthesis of monodisperse iron oxide nanocrystals by thermal decomposition of iron carboxylate salts", *Chem. Commun.*, 2306-2307, **2004**.
23. P. Businova, J. Chomoucka, J. Prasek, J. Drbohlavova, "Polymer-coated iron oxide magnetic nanoparticles preparation and characterization", *Nano. Con.* 34, 276-281, **2011**.
24. L. An-Hui, E. L. Salabas, "Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application", *china, Angewandte Chemie*, **2007**.
25. W. Wei, Q. He, C. Jiang, "Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies", *Nanoscale Res. Lett.* 3, 397-415, **2008**.
26. M. Gotić, T. Jurkin, S. Musić, "Factors that may influence the micro-emulsion synthesis of nanosize magnetite particles", *Colloid Polym. Sci.* 285, 793-800, **2007**.
27. N. T. Ha, N. H. Hai, N. H. Luong, N. Chau, H. D. Chinh, "Effects of the conditions of the microemulsion preparation on the properties of  $Fe_3O_4$  nanoparticles", *VNU J. Sci., Natural Sciences and Technol.* 24, 9-15, **2008**.
28. A. Drmota, M. Drogenik, J. Koselj, A. Žnidaršič, "Microemulsion method for synthesis of magnetic oxide nanoparticles", *Microemulsions-an introduction to properties and applications*, 191-214, **2012**.
29. X. Liang, H. Shi, X. Jia, Y. Yang, X. Liu, "Dispersibility, shape and magnetic properties of nano- $Fe_3O_4$  Particles", *Mater. Sci. Appl.* 2, 1644-1653, **2011**.
30. Q. Song, "Size and shape controlled synthesis and superparamagnetic propertice of spinel ferrites nanocrystals", *Georgia Institute of Technology*, **2005**.
31. D. Zhang, Z. Tong, S. Li, X. Zhang, A. Ying, "Fabrication and characterization of hollow  $Fe_3O_4$  nanospheres in a microemulsion", *Mater. Lett.* 62, 4053-4055, **2008**.
32. Q. Dong, N. Kumada, Y. Yonesaki, "Hydrothermal synthesis of  $Fe_3O_4$  particles with various shapes", *J. Ceram. Soc. japan* 117, 881-886, **2009**.
33. M. Ma, Y. Zhang, Z. Guoand, N. Gu, "Facile synthesis of ultrathin magnetic iron oxide nanoplates by Schikorr reaction", *Nanoscale Res. Lett.*, 8:16, **2013**.
34. S. Li, G. owu, T.W. Pei, Y. Ren, Y. Zhang, C. Esling, L. Zuo, "Capping groups induced size and shape evolution of magnetite particles under hydrothermal condition and their magnetic properties", *J. Am. Ceram. Soc.*, 92(3), 631-635, **2009**.
35. X. Li, Z. Si, Y. Lei, J. Tang, S. Wang, S. Su, S. Song, L. Zhao, H. Zhang, "Direct hydrothermal synthesis of single-crystalline triangular  $Fe_3O_4$  nanoprisms", *The Royal Society of Chemistry* 12, 2060-2063, **2010**.
36. J. Sato, M. Kobayashi, H. Katz, T. Miyazaki, M. Kakihana, "Hydrothermal synthesis of magnetite particles with uncommon crystal facets", *J. Asian Ceram. Soc.* 51, 116-121, **2014**.



37. Y. Ding, F. Liu, Q. Jiang, B. Du, H. Sun, "Hydrothermal synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods", *J. Inorg. Organomet Polym.* 23, 379-384, **2013**.
38. L. Duan, S. Jia, Y. Wang, J. Chen, L. Zhao, "Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> polyhedra by hydrothermal method: using L -arginine as precipitator", *J. Mater. Sci.* 44, 4407-4412, **2009**.
39. R. Ramesh, M. Rajalakshmi, C. Muthamizhchelvan, S. Ponnusamy, "Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoflowers by one pot surfactant assisted hydrothermal method and its properties", *Mater. Lett.* 70, 73-75, **2012**.
40. M. Hu, R. Ji, J. Jiang, "Hydrothermal synthesis of magnetite crystals: From sheet to pseudo-octahedron", *Mater. Res. Bull.* 45, 1811-1815, **2010**.
41. Y. Junejo, A. Baykal, H. Sözeri, "Simple hydrothermal synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PEG nanocomposite", *Eur. J. Chem.* 11(9), 1527-1532, **2013**.
42. H. Zhang, G. Zhu, "One-step hydrothermal synthesis of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles immobilized on polyamide fabric", *Appl. Surf. Sci.* 258, 4952-4959, **2012**.
43. M. Aghazadeh, F. Aghazadeh, "Improve synthesis of iron oxide nanorode with hydrothermal method", *J. Appl. Chem. Res.* 72, 67-74, **2013**.
44. W. Zhang, L. Gai, Z. Li, H. Jiang, W. Ma, "Low temperature hydrothermal synthesis of octahedral Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microcrystals", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, **2008**.
45. R. Geethanjali, S. Subhashini, "Synthesis of magnetite-containing polyaniline-polyacrylamide nanocomposite, characterization and corrosion inhibition behavior on mild steel in acid media", *Chem. Sci. Trans.* 10, 1274-1280, **2013**.
46. A. M. Atta, O. E. El-Azabawy, H. S. Ismail, "Novel dispersed magnetite core-shell nanogel polymers as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium", *Corros. Sci.* 53, 1680-1689, **2011**.
47. H. Ji-Ming, J. Zhang, "Corrosion electrochemical characteristics of red iron oxide pigmented epoxy coatings on aluminum alloys", *Corros. Sci.* 47, 2607-2618, **2005**.
48. X. Shi, T. A. Nguyen, Z. Suo, Y. Liu, R. Avci, "Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating", *Surf. Coat. Technol.* 204, 237-245, **2009**.
49. S. Dhoke, K. Shailesh, A. S. Khanna, "Electrochemical behavior of nano-iron oxide modified alkyd", *Mater. Chem. Phys.* 117, 550-556, **2009**.
۵۰. م. قنبری، ا. قاسمی، س. باغشاهی، ع. نعمتی، "بررسی اثر فعال کننده سطح بر کلوخه‌های شدن نانوذرات مگنتیت در فروسیال مغناطیسی"، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ ۷، ۸۵-۹۲، **۱۳۹۲**.
۵۱. ی. زمانی، م. محسنی، س. باستانی، م. رستمی، "اصلاح سطحی نانوسیلیکا با جفت شونده اکریلیک سیلانی: تاثیر شرایط واکنش آمایش سطحی روی شیمی ذرات اصلاح شده"، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ ۶، ۲۷۱-۲۸۲، **۱۳۹۱**.
52. M. Atta, G. A. El-Mahdy, H. A. Al-Lohedan, S. A. Al-Hussain, "Synthesis of environmentally friendly highly dispersed magnetite nanoparticles based on rosin cationic surfactants as thin film coatings of steel", *Int. J. Mol. Sci.* 15, 6974-6989, **2014**.