



کنفرانس علوم و فناوری نانو

The Conference on Nanosciences and Nanotechnology

یکم آبان ۱۳۹۳

مروری بر نانوپوشش های ضد خوردگی

یعقوب ترک نژاد، محمدحسین آبرین، رضا کاشی

کارشناس ارشد مهندسی نانوفناوری، کارشناس ارشد مهندسی نانوفناوری، کارشناس ارشد مهندسی نانوفناوری از دانشگاه اصفهان

y.torknezhad@gmail.com, mh.abrin67@gmail.com, kashireza252@ymail.com

چکیده:

خوردگی یک پدیده طبیعی است، هنگامی که فلزی در معرض رطوبت و هوا قرار می گیرد رخ می دهد. برای جلوگیری از وقوع این پدیده که خسارات فراوانی را به بار می آورد راههای متعددی از جمله بهره گیری از حفاظت کاتدی و آنودی، استفاده از انواع پوشش های فلزی و غیر فلزی همانند گالوانیزه کردن، پوشش های آلی و معدنی وجود دارد. در این میان پوشش های فلزی بدلیل داشتن محدودیت هایی همچون هزینه، وجود خلل و فرج فراوان در سطحشان (بدلیل بکارگیری روش های تجاری) و بروز پدیده گالوانیکی استفاده از آن جهت جلوگیری از وقوع این پدیده مقرون به صرفه نیست. برای برای بهینه کردن پوشش های مقاوم به خوردگی، امروزه از نانوفناوری در این پوشش ها خصوصاً پوشش های آلی (رزین اپوکسی) به منظور افزایش خواص مقاومتی آن بهره می گیرند. به این صورت که می توان با اصلاح اینگونه پوشش ها با نانوذراتی مانند زیرکونیا یا اکسید آهن می توان قابلیت ضد خوردگی آن را به مراتب بهینه کرد که برای تست آن نیز از تست های الکتروشیمیایی همچون EIS^1 و ECN^2 و LSV^3 و تست واقعی سالت اسپری استفاده شده است.

کلمات کلیدی: خوردگی، حفاظت کاتدی و آنودی، پوشش های فلزی و غیر فلزی، نانوپوشش، امپدانس الکتروشیمیایی

مقدمه:

مسئله خوردگی به دو بخش اهمیت و خسارات خوردگی تقسیم بندی می شود. در بحث اهمیت این مسئله می توان گفت که از مهمترین عوامل تخریب تجهیزات صنعتی، پدیده خوردگی است که به عنوان یکی از زیانبارترین آفت های صنایع مطرح می گردد (شیشه ساز، محمد رضا و ... [دیگران] (1831)). این زیان ها به حدی اهمیت دارد که تحقیق در حوزه های مربوط به فناوری های کنترل خوردگی، بخش عظیمی از پژوهش ها و تحقیقات کشورهای پیشرفته را به خود اختصاص داده است. این مطالعات به تدوین استراتژی ها، قوانین، آیین نامه ها و روشهای مؤثری در زمینه پیشگیری و رفع اثرات خوردگی منجر شده که تحت عنوان "مدیریت خوردگی" مورد مطالعه قرار می گیرند. (دکتر انبیا و مهندس گرشاسبی 1831) خوردگی فرایندی طبیعی است که اغلب فلزات را تخریب می کند از آنجایی که فلزات در جهان امروز استفاده های گسترده ای دارد خوردگی به پدیده ای مبدل شده که اطراف ما را

¹ Electrochemical Impedance spectroscopy

² Electrochemical Noise

³ Linear sweep voltammetry

احاطه کرده و از وسایل خانه تا ابزار آلات صنعتی، (لوله های نفت و گاز و سایر آلات صنعتی) را مورد هجوم قرار می دهد. به عنوان مثال در کشور کانادا در طی بازه زمانی 1111 تا 1111 11 بار نشتی در لوله های نفت و گاز و 11 بار انفجار در اثر خوردگی رخ داده است که این عمدتاً در اثر کوتاهی های نصب لوله های نفت و گاز و تجهیزات می باشد. کشور امریکا و اتحادیه اروپا سالانه 8.1 تولید ناخالص داخلی معادل چیزی حدود 831 میلیارد دلار از خوردگی زیان می بیند. در کشور ایران متأسفانه آمار رسمی در این باره نیست که این خود یک هشدار است که ما از میزان خسارات ناشی از خوردگی در کشورمان بی اطلاع هستیم. کشور هند نیز در سال 1111 چیزی حدود 811 میلیون دلار و ژاپن نیز 1.1 میلیارد دلار خسارات ناشی از خوردگی که متحمل شده اند. آمار مذکور همگی متعلق به کشورهای صنعتی است که خود اهمیت این موضوع را مشخص می کند. (E.E. Stansbury, R.A. Buchanan, 2000)

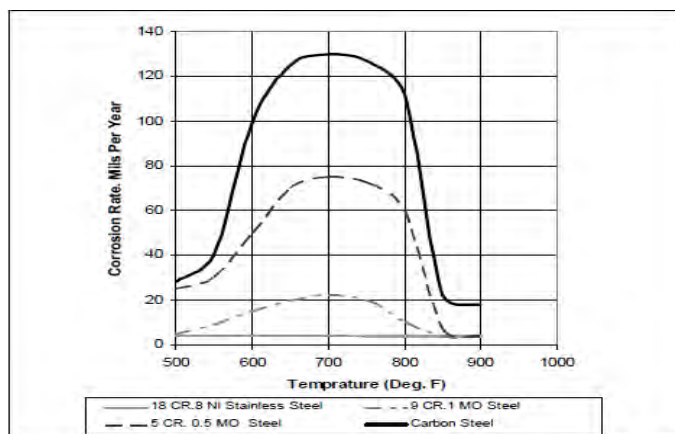
متن اصلی:

قبل از هر چیز برای جلوگیری از خوردگی باید آن را بشناسیم که خوردگی چیست و به چه عواملی بستگی دارد. خوردگی اساساً یک واکنش الکتروشیمیایی است که تعاریف متعددی برای آن ارائه شده است که در زیر به سه تعریف آن اشاره می شود:

- انهدام و زوال ماده در اثر واکنش با محیط اطرافش
- واکنش الکتروشیمیایی که در اثر اختلاف پتانسیل دو نقطه در فلز ایجاد می شود
- از بین رفتن مواد در اثر عواملی که صد در صد مکانیکی نیستند

تعاریف فوق هر کدام از منظری خاص به موضوع خوردگی⁴ می پردازد فی المثل تعریف اول به واکنش شیمیایی بین فلز با عوامل موجود در اطراف فلز اشاره دارد یا تعریف دوم که از منظر الکتروشیمیایی به موضوع می نگرد. خوردگی علاوه بر تعاریف گوناگون انواع مختلفی نیز دارد که براساس های مختلفی دسته بندی می شود، یکی از آنها بر طبق ظاهر خوردگی است که به انواعی مانند گالوانیکی، دانه ای، یکنواخت، موضعی و... دسته بندی می شود (دکتر سیدرضی، 1811). همانطور که اشاره شد خوردگی یک واکنش الکتروشیمیایی که به چهار عامل همزمان آند، کاتد، اتصال الکتروشیمیایی و الکترولیت نیازمند است و بدیهی است که در صورت نبودن یکی از آنها واکنش خوردگی رخ نمی دهد ولی آرز آنجا که به صفر رساندن این حادثه غیر ممکن است می توان با روش هایی که در ادامه اشاره خواهد شد به حداقل رساند. واکنش خوردگی به عواملی چون درجه حرارت، اختلاف پتانسیل، ناخالصی های محیط، جنس فلز و تنش و فشار بستگی دارد. شکل 1 نمودار نوعی از وابستگی به درجه حرارت خوردگی انواع فولاد را در محیط نفت خام نشان می دهد:

⁴ corrosion



شکل 1- خوردگی فولاد در نفت خام حاوی 1.1% سولفور (دکتر انبیا و همکاران, 1831)

نمودار فوق بیانگر این است که فولاد ضدزنگ در محیطی مانند نفت خام خوردگی اش تقریباً مستقل از دماست و در نقطه مقابل فولاد کربن به شدت وابسته به دماست و بیشترین خوردگی آن مربوط به دمای 111 درجه فارنهایت می باشد.

1- راههای کنترل خوردگی

همانطور که اشاره شد خوردگی را نمی توان به صفر رساند و عبارتی با روش های مختلفی می توان آن را به حداقل رساند و کنترل کرد که در زیر به صورت موردی به آن اشاره می شود: (دکتر انبیا و همکاران, 1831)

مواد کند کننده (بازدارنده ها):

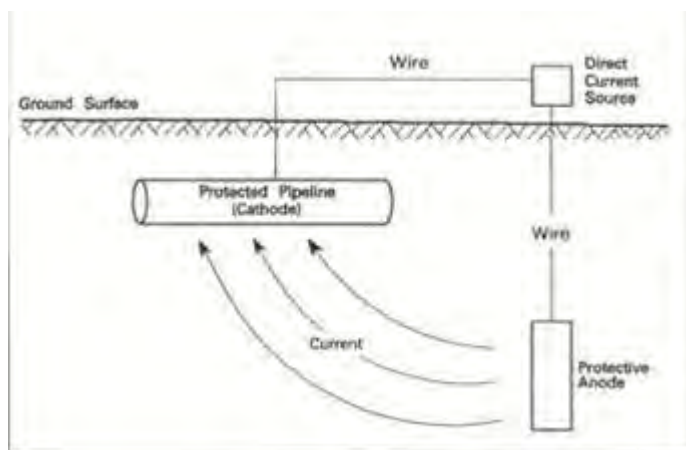
- 1) انتخاب مواد
- 2) رنگ و جلا
- 3) حفاظت کاتدی و آندی
- 4) طراحی مناسب دستگاه ها
- 5) پوشش

1-1 مواد کند کننده: مواد شیمیایی که افزودن مقدار کم آن در محیط خورنده واکنش خوردگی را بطور قابل توجهی کاهش می دهد و تاثیر آن به صورت کند کردن واکنش های آندی و کاتدی یا تشکیل لایه نازک جهت افزایش مقاومت به خوردگی است. اغلب کاربرد های این روش در سیستم های خنک کننده، عملیات اسید شویی و رسوب زدایی، محیط های غیر آبی مانند دستگاه های عملیاتی پالایشگاهها می باشد.

1-2 انتخاب مواد: انتخاب مواد به آن معناست که با توجه هدف ساخت دستگاه و شرایط محیطی که قرار است در آن بکار گرفته شود مواد اولیه و سازنده آن انتخاب شود.

1-3 رنگ و جلا: از ساده ترین راههای حفاظت فلزات از خوردگی ایجاد لایه ای از رنگ است. با بهره گیری از رنگها به صورت آستر و رویه می توان ارتباط فلزات با رویه را تا اندازه ای قطع نمود. (دکتر انبیا و همکاران, 1831)

1-4 حفاظت کاتدی و آندی: حفاظت کاتدی به دو صورت جریان اعمالی⁵ و پوشش دادن با یک فلز با مقاومت کمتر (آند فداشونده⁶) در محیط خورنده انجام می شود. به این صورت که وقتی فلزی در محیطی خورنده واقع شود می توان با اعمال جریانی الکترونی های از دست رفته را جبران کرد به عبارتی با اعمال این جریان فلز ما نقش کاتد پیدا می کند و کاهش می یابد. در شکل دیگر حفاظت کاتدی فلز را توسط فلز دیگری که پتانسیل کاهش منفی تری دارد به عبارتی سریعتر خورده می شود روکش می کنند در این نیز فلز روکش نقش آند دارد و خورده می شود و فلز مورد نظر نقش کاتد و از خوردگی حفظ می شود. شکل 1 به صورت شماتیک جریان اعمالی را جهت حفاظت خوردگی نشان می دهد. این روش اغلب در خطوط تاسیسات زیر زمینی، مبدل های حرارتی و مخازن آب کاربرد دارد. (دکتر انبیا و همکاران، 1831)



شکل 2- شماتیک جریان اعمالی جهت حفاظت کاتدی (دکتر سید رضی، 1811)

حفاظت آندی یعنی ایجاد کردن لایه نازکی از اکسید پایدار همان فلز بر روی سطحش می باشد که موجب در امان ماندن لایه های زیرین می شود. البته این روش برای همه ی فلزات قابل استفاده نیست زیرا همه فلزات لایه اکسید پایدار ندارند.

1-5 طراحی مناسب دستگاه ها: انتخاب صحیح و مناسب مواد به جهت بهره گیری در محیط خورنده به همراه طراحی دستگاه برای کنترل خوردگی بسیار مهم است که در این باره رعایت چند نکته بسیار ضروری است: (دکتر انبیا و همکاران، 1831)

- اختصاص ضخامت معینی به عنوان سهم خوردگی در طراحی ظروف
- استفاده از جوشکاری به جای پرچ
- اجتناب از توزیع غیر یکنواخت حرارت در کوره و مبدل های حرارتی

1-6 پوشش: پوشش ها در صنعت برای مقاصد گوناگون همانند ظاهر و ایمن سازی بکار گرفته می شود اما مهمترین کاربرد آن برای ضد خوردگی است. پوشش ها دارای چهار مکانیزم حفاظتی اند

- محدود ساختن تماس جسم با محیط

⁵ - Impressed Current

⁶ - Sacrificial Anode

- جلوگیری از تماس جسم با محیط
- انتشار موادی که سبب کند کنندگی حملات محیطی بر روی جسم است
- تولید جریانهای الکتریکی جهت حفاظت از جسم مورد نظر

پوشش ها دارای انواع مختلفی است که در زیر از نظر می گذرانیم: (دکتر انبیا و همکاران, 1831)

1-6-1 پوشش تبدیل شیمیایی: که در اثر ایجاد یک واکنش شیمیایی در سطح جسم فلزی شکل می گیرد. این پوشش ها دارای کاربرد محدودی است. مهمترین پوشش های تبدیل شیمیایی عبارتست از:

- پوشش ها فسفات
- پوشش های کرومات
- پوشش های اکسیدی

1-6-2 پوشش معدنی: این گروه از پوشش ها عمدتاً دارای ترکیبات معدنی اند و غالباً پوشش هایی از جنس شیشه و سیمان هستند. مهمترین این پوشش ها عبارتست از:

- لعاب های شیشه ای
- پوشش های سیمانی

1-6-3 پوشش های آلی: پوشش های آلی موادی هستند که با اعمال آنها بر روی جسم می توان ارتباط آن را با محیط اطرافش قطع نمود. این مواد اغلب شامل رنگ ها، لعاب ها، لاکها و پوشش های قیری هستند. مهمترین این پوشش ها عبارتند از:

- پوشش های فنلی⁷
- پوشش های اپوکسی والکیدی
- پوشش های فلئور و پلیمر⁸

1-6-4 پوشش ها فلزی: اینگونه پوشش ها از جنس فلزاتی است که بر روی آنها یا مانند الکتریکی یا مکانیکی یا شیمیایی رسوب کند. پوشش های فلزی را بدلیل اینکه با روش های تجاری ایجاد می کنند دارای محدودیت هایی است از جمله اینکه "خلل و فرج سطحشان بسیار زیاد است" و نیز پدیده گالوانیکی در اینگونه پوشش ها رخ می دهد" (دکتر انبیا و همکاران, 1831). مهمترین این پوشش ها به صورت زیر اند:

- پوشش های نیکل
- پوشش های روی (گالوانیزه)
- پوشش های سرب

⁷ Phenolic Coating

⁸ Fluoropolymer

- پوشش های قلع (حلبی)
- پوشش های آلومنیوم

2- نانوپوشش های ضد خوردگی:

نانوپوشش: هنگامی که یک ترکیب را (با هر روشی) با نانوذرات اصلاح⁹ کنیم ترکیب حاصله را نانوکامپوزیت¹⁰ گویند، حال اگر آن ترکیب مورد نظریک پوشش (خصوصاً پوشش اپوکسی) باشد ترکیب حاصله نانوپوشش¹¹ نامیده می شود. نانوکامپوزیت ها را (نانوپوشش ها) با روش ها گوناگونی مانند "روش محلولی" "روش حرارتی" "روش اولتراسونیک" "روش حباب گاز" تولید می کنند. نانوپوشش های با هدف ضد خوردگی را اغلب با نانوذراتی مانند "اکسید زیرکونیوم، اکسید آهن، اکسید سلیسیم" اصلاح می کنند که اغلب آن نانوذرات اکسید فلز اند. این نانوذرات دارای دو اثر اصلاحی احتمالی در اینگونه پوشش ها اند.

(Xianming Shi , Tuan Anh Nguyen , Zhiyong Suo , Yajun Liu, 2009)

- پر کردن تخلخل های ثانویه پوشش به جهت جلوگیری از نفوذ گونه های خوردنده محیط مانند اکسیژن به سطح فلز
- افزایش چسبندگی پوشش و تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی زیرلایه (فولادی)

3- راههای پایش خوردگی:

نانوپوشش های ضد خوردگی را اغلب با آزمونهای الکتروشیمیایی تست می کنند. این آزمونها به هدف سنجش میزان تغییرات مقاومت به خوردگی پوشش انجام می شود. این آزمون ها عبارتند از:

- آزمون پلاریزیشن (LSV)
- آزمون EIS
- آزمون ECN
- آزمون سالت اسپری

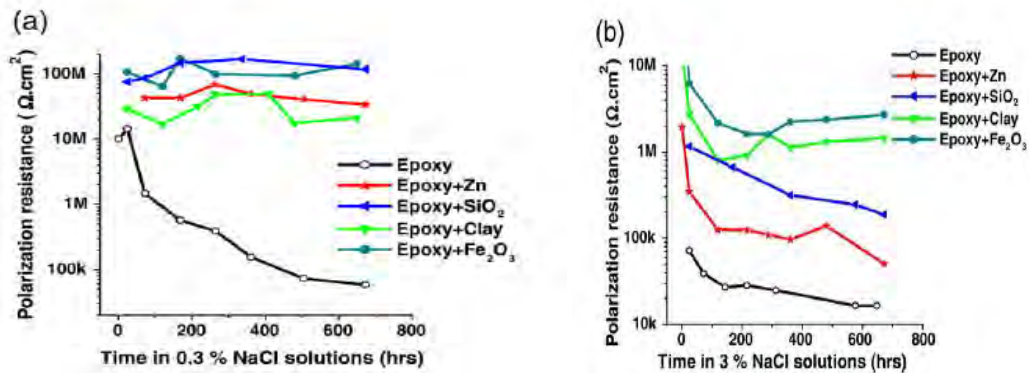
آزمون پلاریزیشن:

آزمون پلاریزیشن یا LSV به هدف تعیین مقاومت پلاریزیشن که به نوعی بیانگر مقاومت خوردگی پوشش است انجام می شود. این آزمون از یک نمودار ولتاژ بر حسب جریان تشکیل شده که پس از رسم آن به مقیاس لگاریتمی برده می شود تا نمودار معادله تافل آن بدست آید. از روی نمودار تافل پتانسیل کاهش و مقاومت پلاریزیشن بدست می آید. شکل 3 یک نمودار پلاریزیشن نانوپوشش حاوی نانوذرات اکسید آهن، نانوخاک رس، نانوذره روی و سلیکا را نشان می دهد. (Xianming Shi, et al, 2009)

⁹ treatment

¹⁰ Nano composite

¹¹ Nano coating

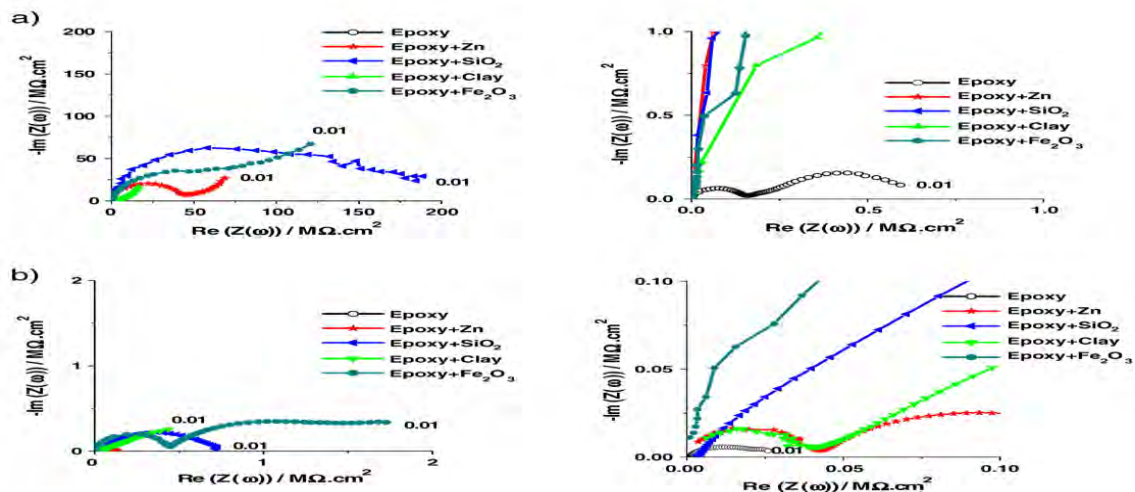


شکل 3- نمودار مقاومت پلاریزیشن بر حسب مدت زمان غوطه وری در محیط خورنده (آب نمک 0.3%) (a) و (b) (xianming shi,etal,2009)

این نمودار مقایسه ای بین مقاومت به خوردگی در محیط های خورنده با غلظت های متفاوت نمونه بدون نانوذره (ماده شاهد) با نمونه (نانوپوشش) های حاوی نانوذرات مختلف را نشان می دهد. این نمونه ها همانطور که از نمودار هم مشخص است پوشش اپوکسی است که با نانوذرات فوق الذکر اصلاح شده و بر روی ورق های فولادی پوشش داده شده و در مدت زمان های مختلف در آب نمک (محیط خورنده) غوطه ور بوده و سپس از آن تست گرفته شده است. این تست بوضوح برتری پوشش حاوی نانوذره را نسبت به پوشش بدون نانوذره نشان می دهد بدین صورت که افت مقاومت پوشش بدون نانوذره با گذشت زمان بسیار بیش از نمونه حاوی نانوذره می باشد. که از نمودار با ثبات ترین نانوذره ها می توان به اکسید آهن در هردو محیط خورنده اشاره کرد. (Xianming Shi,etal,2009)

آزمون EIS:

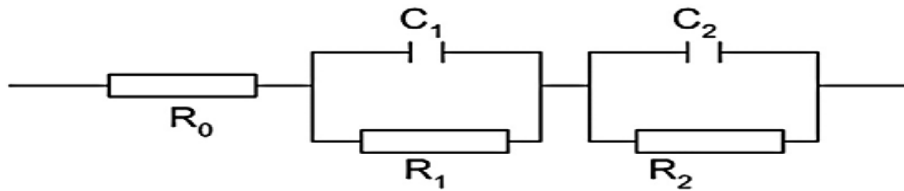
آزمون طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی دارای نموداری موسوم به نایکویست که از رسم امپدانس مجازی بر حسب امپدانس واقعی بدست می آید. این نمودار از یک بخش نیم دایره که بیانگر مقاومت پوشش و یک خط شیب دار که بیانگر انتقال یا رسانش پوشش هست تشکیل شده است. شکل 4 نمودار نایکویست پوشش های فوق الذکر را نشان می دهد.



شکل 4- نمودار نایکویست پوشش های حاوی نانوذره و نمونه شاهد (a) و (b) در محیط خورنده 0.3% و 3% آب نمک به ترتیب) (xianming shi,etal,2009)

این نمودارها پس از اینکه پوشش اپوکسی توسط نانوذرات فوق الذکر اصلاح شدند و بر روی نمونه قطعات فولادی پوشش داده شدند و سپس به مدت 7 روز در محلول خورنده آب نمک غوطه ور شدند اخذ شده است. (xianming shi,etal,2009)

برای تحلیل این نمودارها باید آنها را با یک مدار معادل الکتریکی معادل سازی کرد که مدار معادل آن در شکل 5 نشان داده شده است.



شکل 5- مدار معادل الکتریکی نمودارهای بالا (xianming shi,etal,2009)

که در آن C_1 و R_1 خازن و مقاومت پوشش می باشد، C_2 و R_2 خازن لایه دوگانه و مقاومت انتقال بار و R_0 نیز مقاومت الکترولیت است. جدول شماره 1 و 2 نتایج مربوط به فیت سازی مدار معادل الکتریکی شکل 5 را با نمودارهای شکل 4 نشان می دهد.

Parameters of the equivalent circuits after 7 days in 0.3 wt.% NaCl solutions.					
Coating samples	R_0 ($\Omega\text{-cm}^2$)	R_1 ($\Omega\text{-cm}^2$)	R_2 ($\Omega\text{-cm}^2$)	C_1 (Fcm^{-2})	C_2 (Fcm^{-2})
Plain epoxy	373.7	1.44E+05	7.29E+05	1.11E-09	3.58E-06
Epoxy + nano-Zn	3621	4.26E+07	8.68E+07	5.78E-10	1.08E-07
Epoxy + nano-SiO ₂	128.8	1.24E+08	9.07E+07	4.85E-10	1.25E-08
Epoxy + nanoclay	238.7	3.70E+06	4.47E+07	5.89E-10	1.50E-07
Epoxy + nano-Fe ₂ O ₃	498.1	4.96E+07	1.36E+08	6.64E-10	7.37E-09

جدول 1- نتایج فیت سازی در محلول 0.3% آب نمک (xianming shi,etal,2009)

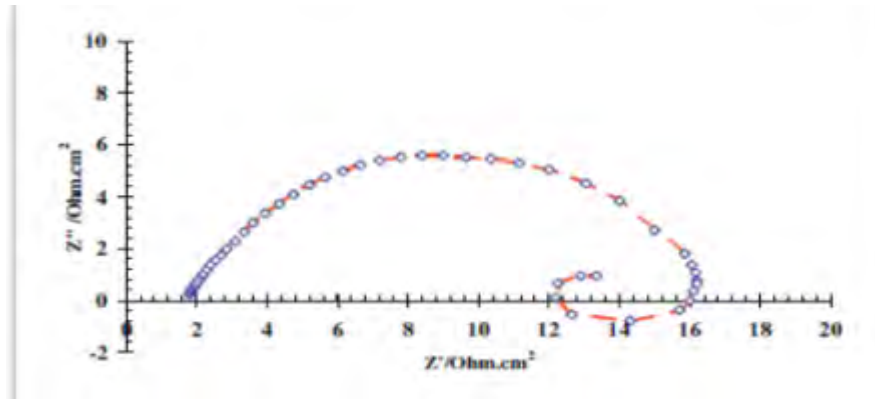
Parameters of the equivalent circuits after 7 days in 3 wt.% NaCl solution.					
Coating samples	R_0 ($\Omega\text{-cm}^2$)	R_1 ($\Omega\text{-cm}^2$)	R_2 ($\Omega\text{-cm}^2$)	C_1 (Fcm^{-2})	C_2 (Fcm^{-2})
Plain epoxy	200.1	352.5	2.42E+04	6.64E-09	1.64E-05
Epoxy + nano-Zn	366.4	4.24E+04	9.63E+04	3.35E-09	7.06E-06
Epoxy + nano-SiO ₂	765.9	2.51E+03	7.28E+05	5.85E-11	7.39E-07
Epoxy + nanoclay	254.2	3.60E+04	3.11E+06	1.78E-09	6.86E-06
Epoxy + nano-Fe ₂ O ₃	200.3	4.57E+05	9.03E+05	7.61E-10	4.31E-07

جدول 2- نتایج فیت سازی در محلول 3% آب نمک (xianming shi,etal,2009)

نتایج جداول 1 و 2 به نوعی موید نتایج آزمون پلاریزیشن است. به این صورت که با نگاهی به جدول و مقایسه پارامترهای ماخوذه در میابیم که باز نمونه های حاوی نانوذره نسبت نمونه شاهد دارای افزایشی معنی دار در مقاومت و کاهش در ظرفیت انتقال بار است. که در این بین باز نانوذره اکسید آهن بهترین نتیجه را دارد.

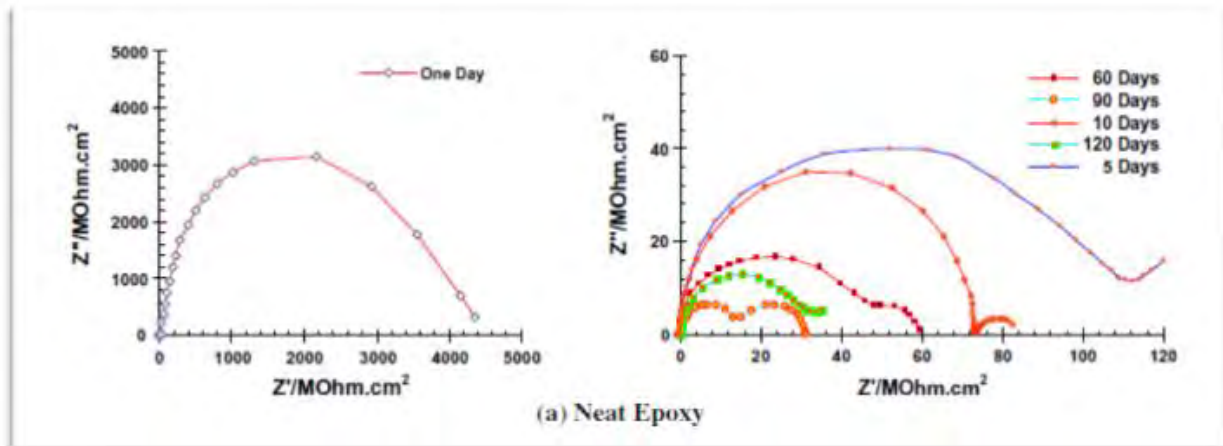
به عنوان مثالی دیگر از این آزمون به پوششی (اپوکسی) که با درصد های مختلف از نانوذره زیر کونیا اصلاح شده می پردازیم. در این آزمایش پوشش اپوکسی را با مقادیر 1/2 و 3/2 و 3/2 وزنی با نانوذره زیر کونیا با روش ترکیبی (محلولی-اولتراسونیک) اصلاح شده و پس

از پوشش دادن بر نمونه لوله های فولادی، مدت زمان های مختلف از 30 دقیقه تا 120 روز در محلول آب نمک 3٪ غوطه ور ساخته سپس از آن تست گرفته است. نتایج مربوط به آزمون EIS در شکل 6 تا 10 نشان داده شده است.



شکل 6- نمودار نایکویست نمونه لوله فولادی بدون پوشش (Behzadnasab, S.M. Mirabedini, K. Kabiri, S. Jamali(2011))

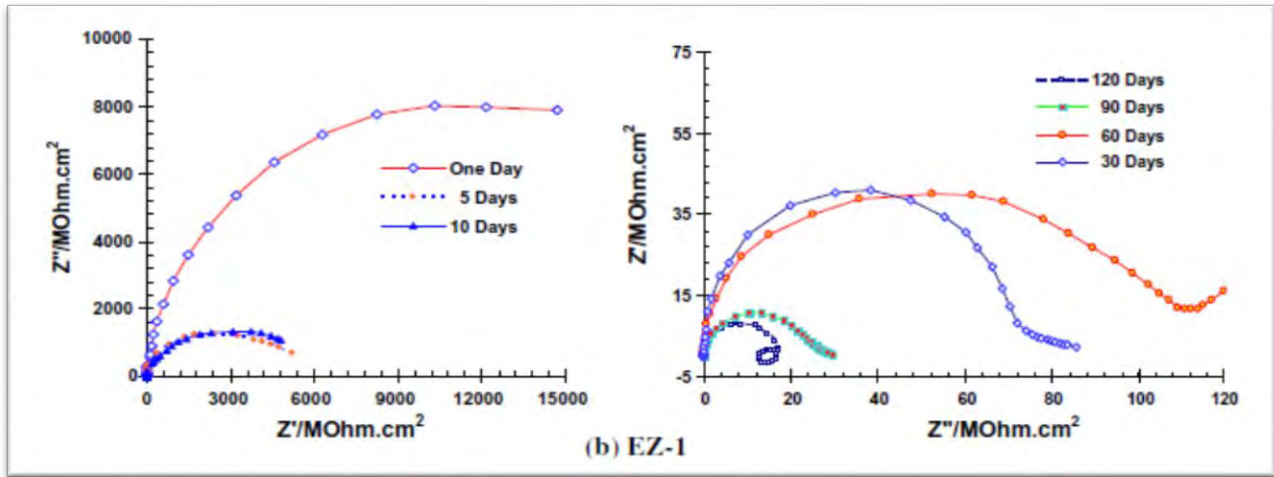
شکل 6 نمودار نایکویست نمونه لوله فولادی بدون پوشش را نشان می دهد. به صورت کیفی از روی محور افقی می توان فهمید که مقاومت لوله فولادی بدون پوشش بسیار پایین است.



شکل 7- نمودار نایکویست نمونه بدون نانوذره (ماده شاهد) پوشش داده شده روی لوله فولادی (Behzadnasab, etal(2011))

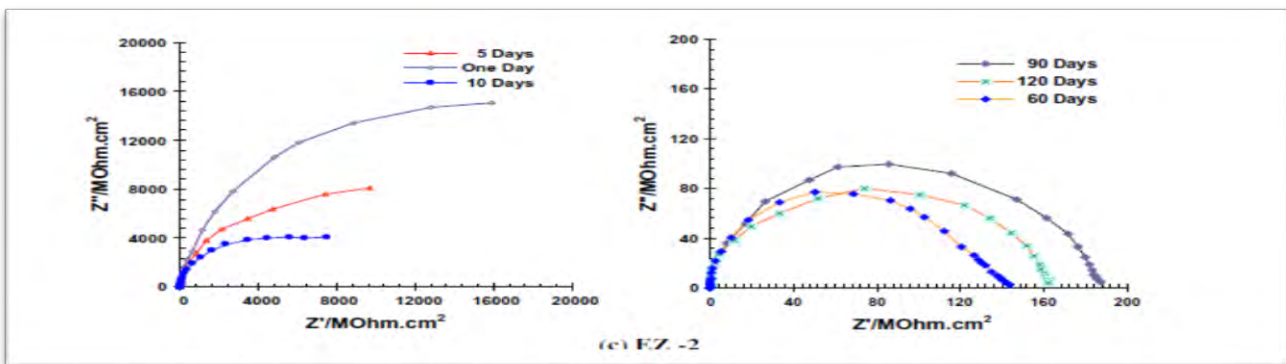
شکل فوق نمودار نایکویست ماده شاهد را نشان می دهد که از یک روز تا 120 روز در محلول آب نمک غوطه ور بوده است. تحلیل کیفی این نمودار به این صورت است که با گذشت زمان غوطه وری در محلول آب نمک (شکل 11) مقاومت اش بسیار کاسته شده و از حدود 4200 به مقدار 26 مگا اهم بر سانتی متر مربع بعد از 120 روز رسیده است به عبارتی افت مقاومت رخ داد در حدود 4170 مگا اهم بر سانتی متر مربع است. اما این نمونه پس از یک روز غوطه وری مولفه مقاومتی بیش از $3 \times 10^9 \Omega \text{cm}^2$ از خود نشان داده که با گذشت زمان مقاومت آن افت پیدا کرده است. نکته جالب در این نمودار افزایش جزئی مقاومت پس از 120 روز غوطه وری در محلول آب نمک که بر خلاف روند اصلی نمونه است و این نیز به این دلیل است که محصولات خوردگی خلل و فرج

لایه پوشش را مسدود کرده و عملاً مسیر عبور گونه های خورنده را بسته است که نتیجتاً رسانندگی پوشش افت و مقاومت افزایش یافته است (Behzadnasab, etal(2011))

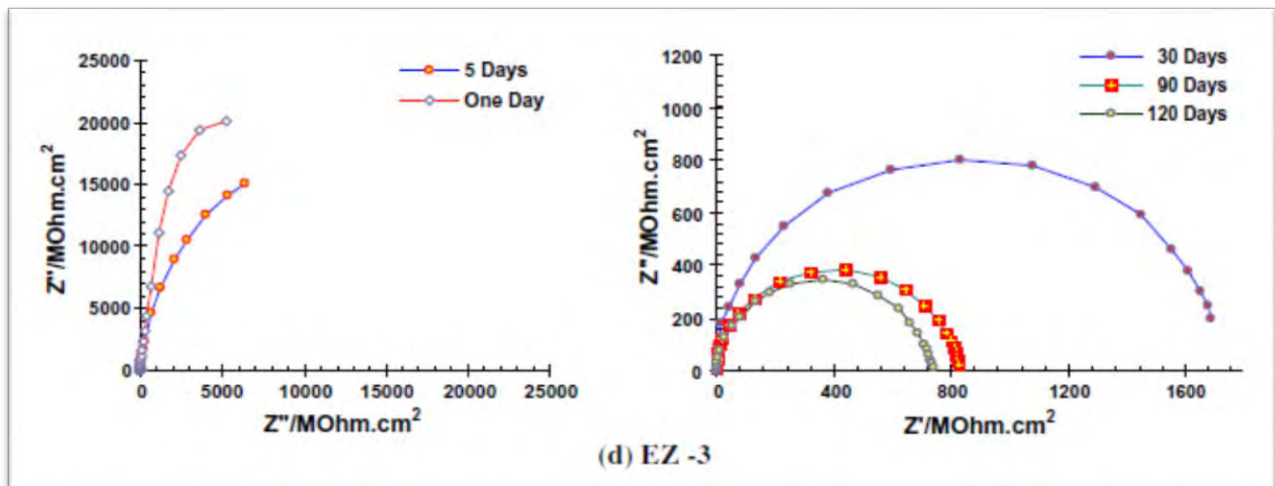


شکل 8- نمودار نایکوئیست نمونه حاوی 1٪ وزنی نانوذره زیر کونیا (Behzadnasab, etal(2011))

شکل 8 نمودار نایکوئیست مربوط به نمونه حاوی 1٪ وزنی نانوذره زیر کونیا را نشان می دهد. نمودار نمونه پس از یک روز غوطه وری در محلول آب نمک یک شاخه انتقال بار را نشان می دهد که پس از گذشت زمان های بیشتر غوطه وری به حالت نیم دایره تبدیل شده و مقاومت نمایان شد. با گذشت زمان مقاومت کاهش یافته که این بدلیل نفوذ گونه های خوردنده به سطح زیر لایه و افزایش رسانندگی پوشش می باشد. (M. behzadnasab, etal, 2009) مهمترین نکته در این نمودار تفاوت افت پتانسیل نسبت به ماده شاهد می باشد بطوریکه این افت در نمودار فوق بسیار خفیف بود و بعد از گذشت 10 روز غوطه وری مقدار مقاومتش به حدود $1.2 \times 10^9 \Omega \text{cm}^2$ اهم بر سانتی متر مربع رسیده است و حدود دور برابر بیش تر از ماده شاهد در مدت مشابه غوطه وری. پس از گذشت زمان بیش تر (30 و 60 روز) غوطه وری در محلول آب نمک رفته رفته شکل نمودار به حالت نیم دایره مبدل شده و مقاومت پوشش آشکار شده است. در انتهای هر کدام از نمودار ها یک خط کوتاه دیده می شود که این بیانگر انتقال بار و وقوع خوردگی اما به صورت خفیف می باشد و نتیجتاً اگر به روند شکل نمودار از اولین زمان غوطه وری تا آخرین زمان آن توجه کنیم در می یابیم که رفته رفته مقاومت پوشش جای انتقال بار را می گیرد و هرچه از میزان انتقال بار کم می به میزان مقاومت افزوده می شود.

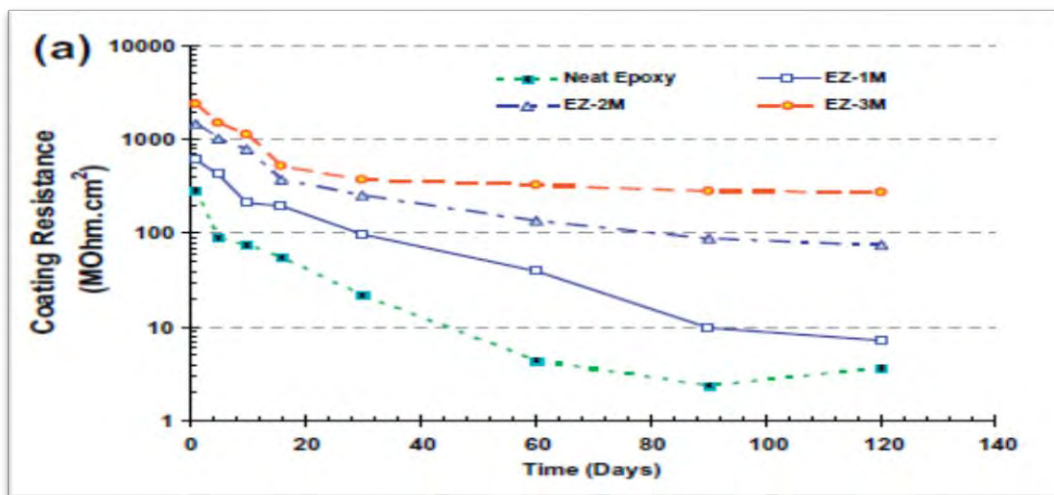


شکل 9- نمودار نایکوئیست نمونه حاوی 2٪ وزنی نانوذره زیر کونیا (Behzadnasab, etal(2011))



شکل 10- نمودار نایکویست نمونه حاوی 3٪ وزنی نانوذره زیرکونیا (Behzadnasab, etal(2011))

شکل 9 و 10 نمودارهای نایکویست نمونه های حاوی 2 و 3٪ وزنی نانوذره زیرکونیا را نشان می دهد. با توجه به نمودار بازم کاهش مقاومت با افزایش زمان در معرض محیط خورنده (محللول آب نمک) بودن دیده می شود تا اینکه به ترتیب پس از 60 روز (برای نمونه 2٪) و 90 روز (برای نمونه 3٪) به مقادیر ثابت $14 \times 10^9 \Omega \text{cm}^2$ ، $20 \times 10^9 \Omega \text{cm}^2$ رسیده است (M.Behzadnasab, etal(2011)) مقدار امپدانس بدست آمده برای این نمونه به وضوح بیشتر از مقادیر امپدانس 0.1٪ است که این بیانگر خواص مقاومتی بسیار خوب نانوذره زیرکونیا است. (M.Behzadnasab, etal(2011)) شکل 11 روند تغییرات مقاومت پوشش حاوی نانوذره زیرکونیا را نشان می دهد.



شکل 11- نمودار مقایسه تغییرات مقاومت پوشش ماده شاهد با نمونه های حاوی نانوذره برحسب زمان غوطه وری در محیط خورنده (آب نمک) (M.Behzadnasab, etal(2011))

نمودار شکل 11 مقایسه ای بین ماده شاهد (پوشش اپوکسی بدون نانوذره) با نمونه های حاوی نانوذره را نشان می دهد. همانطور که از نمودار مشخص است نمونه شاهد با افزایش زمان بسیار مقاومت ناپایداری دارد ولی در مقابل نمونه های حاوی نانوذره خصوصاً نمونه 3٪ دارای بیشترین ثبات با افزایش زمان می باشد. که این خود باز نشان دهنده خواص مقاومتی بالای نانوذره زیرکونیا می باشد.

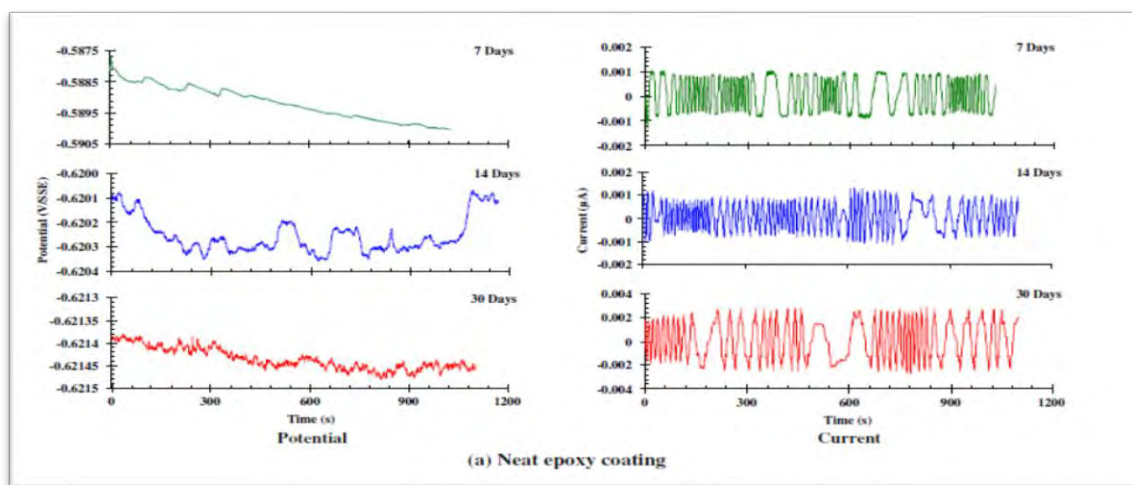
آزمون ECN:

نویز الکتروشیمیایی (ECN) آزمونی جهت اندازه گیری نوسانات جریان و پتانسیل واکنشهای الکتروشیمیایی اتفاقی (خودبه خودی) روی سطح الکتروود کار می باشد. این آزمون اصطلاحاً غیر تهاجمی است زیرا هیچگونه پتانسیل خارجی در این آزمون اعمال نمی شود. این تست در تعیین خوردگی موضعی، پایش خوردگی و نشان دادن جفت شدگی گالوانیکی در حضور الکتروولت کاربرد دارد. مهمترین پارامتر آماری در این آزمون "مقاومت نویز" می باشد که از نسبت انحراف استاندارد پتانسیل نویز بر جریان نویز بدست می آید. (Hongbin Wang, 2005)

$$R_n = \frac{\sigma_V}{\sigma_I}$$

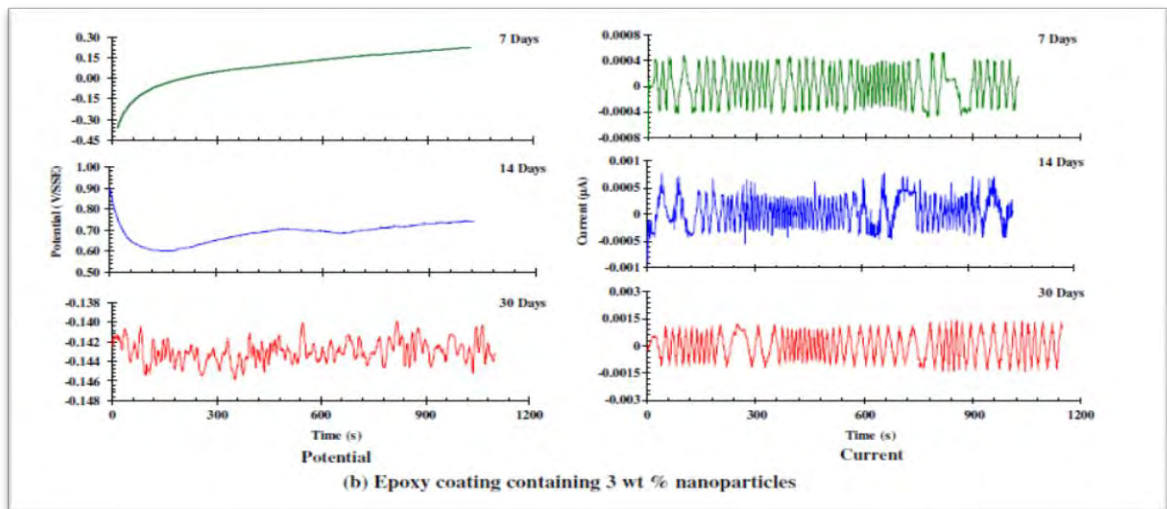
که در مبحث خوردگی برای تعیین تغییرات مقاومت خوردگی پوشش بدنال پارامتر فوق هستیم. برای مثالی از کاربرد این آزمون در مبحث خوردگی نتایج این تست را برای پوشش اپوکسی حاوی نانوذره زیرکونیا را مطرح می کنیم.

شکل 12 و 13 نمودارهای جریان و پتانسیل نویز نمونه های شاهد و حاوی 3٪ نانوذره پوشش اپوکسی را نشان می دهد.



شکل 12- نمودار نویز پتانسیل و جریان نمونه شاهد (M. Behzadnasab, et al, 2009)

نمودار فوق روند تغییرات پتانسیل و جریان نویز را بر حسب زمان نمونه شاهد (پوشش اپوکسی بدون نانوذره) را نشان می دهد. در این نمودار افزایش نویز جریان با افزایش زمان غوطه وری دیده می شود و این یعنی هرچه بیشتر در آب نمک غوطه ور باشد خوردگی بیشتر رخ می دهد به عبارتی مقاومت نویز کمتر شده که این ناشی از جذب محلول مورد تست و نفوذ گونه های خوردنده از لایه پوشش به سطح زیر لایه است. حال این روند را بانمونه حاوی 3٪ نانوذره که در شکل 13 نشان داده شده مقایسه می کنیم.



شکل 13- نمودار نویز جریان و پتانسیل الکتروشیمیایی نمونه حاوی 3/نانوذره زیر کونیا (M.Behzadnasab,etal,2009)

نمودار فوق مربوط به نمونه حاوی 3/نانوذره زیر کونیا است که این نمودار نیز افزایش جریان نویز را با افزایش زمان غوطه وری در محلول آب نمک نشان می دهد اما این روند ثابت بیشتری دارد و پتانسیل نویسال بیشتری دارد بطوریکه با مقایسه مقادیر مقاومت نویز هر دو نمونه که به ترتیب $1 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ (ماده شاهد) و $1 \times 10^8 \Omega \text{cm}^2$ (نمونه حاوی 3/نانوذره) متوجه افزایش 100 برابری مقاومت نویز نمونه حاوی نانوذره 3/نسبت به ماده شاهد می شویم. که این نیز علاوه بر تایید نتایج آزمون EIS مویذ خواص مقاومتی نانوذره زیر کونیاست.

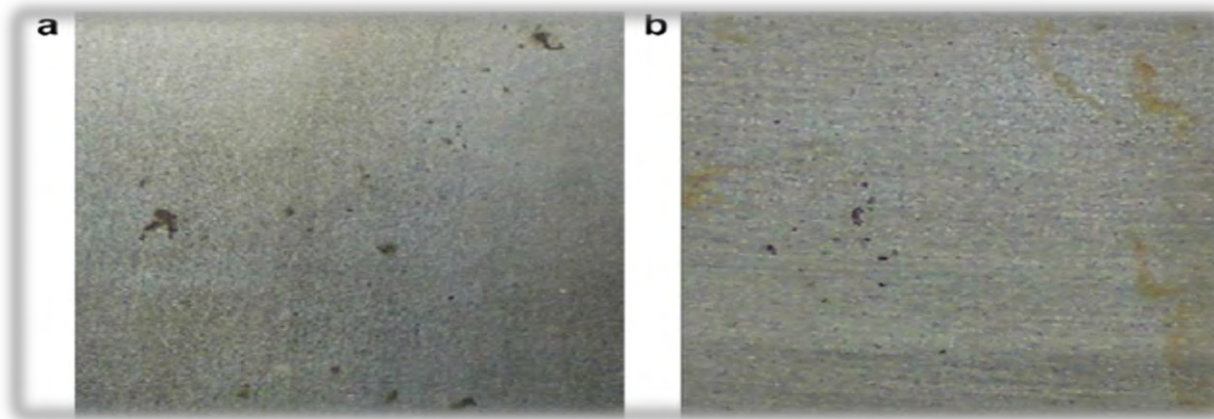
آزمون سالت اسپری:

در این آزمون جهت سنجش مقاومت خوردگی پوشش بر روی آن نمک می پاشند (بصورت محلول پاششی) و تا مشاهده اولین نقاط زنگ آزمایش ادامه دارد. در این آزمون که یک فرآیند معمولاً 1111ساعته می باشد معیار مشاهده عینی است یعنی به محض مشاهده اولین نقاط زنگ تست به پایان می رسد. برای مثالی از این آزمون به نتایج پوشش اپوکسی حاوی نانوذرات زیر کونیا و تیتانیا می پردازیم. جدول شماره 3 نتایج آزمون سالت اسپری پوشش حاوی نانوذره زیر کونیا را نشان می دهد (M.Behzadnasab,et' al,2009).

مقدار نانوذره	زمان در معرض نمک
0% Wt	72h
1% Wt	480h
2% Wt	2000h
3% Wt	2000h

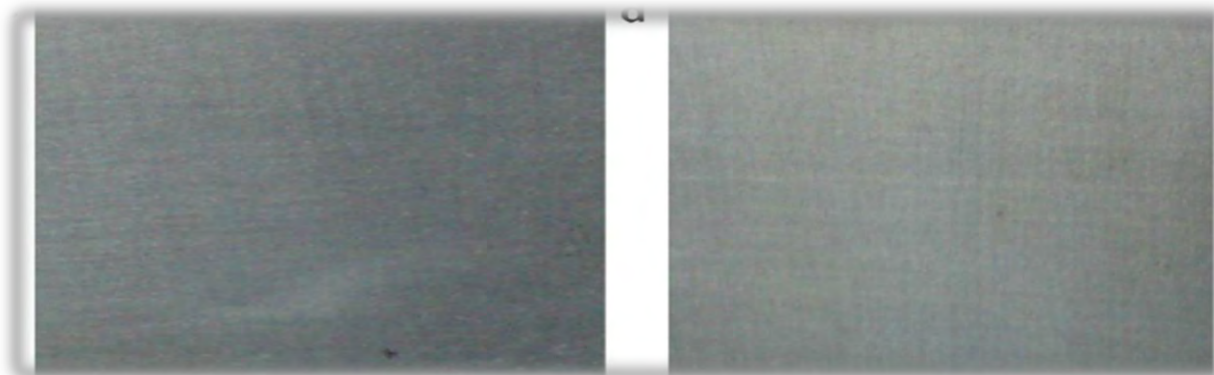
جدول 3- نتایج آزمون سالت اسپری پوشش اپوکسی شاهد و حاوی نانوذره زیر کونیا (M.Behzadnasab,etal,2009)

جدول 3 نتایج مربوط به فرآیند 2000 ساعته آزمون سالت اسپری پوشش اپوکسی حاوی نانوذره زیرکونیا را نشان می دهد، همانطور که در جدول دیده می شود پوشش اپوکسی بدون نانوذره پس 72 ساعت اولین نقاط زنگ مشاهده شده و در حالیکه این نتیجه برای پوشش حاوی 1٪ نانوذره زیرکونیا به 480 ساعت افزایش یافته است. پوشش های حاوی 2 و 3٪ نانوذره حتی پس از 2000 ساعت به سختی نقاط زنگ آن دیده شده است. شکل 14 و 15 نقاط زنگ پوشش ها را در این فرآیند نشان می دهند (M.Behzadnasab,etal,2009)



شکل 14- آزمون سالت اسپری پوشش شاهد (a) و پوشش حاوی 1٪ نانوذره زیرکونیا (b) (M.Behzadnasab,etal,2009)

شکل 14 پوشش شاهد و پوشش حاوی 1٪ نانوذره را پس از اعمال فرآیند سالت اسپری نشان می دهد. در این تصاویر به وضوح خوردگی بیشتر پوشش شاهد نسبت به پوشش حاوی 1٪ نانوذره دیده می شود.



شکل 15- آزمون سالت اسپری برای پوشش های 2٪ (c) و 3٪ (d) نانوذره زیرکونیا (M.Behzadnasab,etal,2009)

شکل 15 نیز پوشش های حاوی 2 و 3٪ نانوذره زیرکونیا را پس از اعمال آزمون سالت اسپری نشان می دهد. در این تصاویر نقاط زنگ پوشش 3٪ بسیار از پوشش 2٪ کمتر بوده و این در حالیست که پوشش 2٪ خود نقاط زنگ ناچیزی دارد. این تست برتری خواص مقاومتی پوشش 3٪ را نشان می دهد. این آزمون نیز علاوه بر تایید نتایج آزمون های EIS و ECN میوید دیگری بر خواص مقاومتی نانوذره زیرکونیاست. برای مثال دیگری از این تست نتایج پوشش اپوکسی حاوی درصد های مختلف تیتانیا را از نظر می گذرانیم.

(M. Sabzi, S.M. Mirabedini, J. Zohuriaan-Mehr, M. Atai,(2009)

Spray test results of the four coatings				
Nano-sized Ti content	0%	5%	10%	20%
Bubbles	Evenly small	Evenly small	Some small	Some big
Rusted?	Yes	No	No	Yes

جدول 4- نتایج آزمون سالت اسپری پوشش اپوکسی حاوی 0/5/10/20 نانوذره تیتانیا (Xiuzhi Zhang , Fuhui Wang, Yuanlong Du(2007))

جدول 4 نتایج آزمون سالت اسپری پوشش اصلاح شده با درصدهای مختلف نانوذره تیتانیا را نشان می دهد. که بهترین وضعیت مربوط به پوشش حاوی 10/ نانوذره می باشد، که دارای کوچکترین حبابها و بدون زنگ می باشد. (Xiuzhi Zhang , etal,2007)

بحث و نتایج:

نانوپوشش هایی که مورد بحث قرار گرفت به انتخاب، یکی از پوشش های گفته شده که از نوع آلی بود با نانوذراتی اصلاح شده بودند. در این بین نتایجی را که از نظر گذرانندیم بیانگر تاثیر نانوذرات بر خواص مقاومتی پوشش اپوکسی و بهبود مقاومت ضد خوردگی آن بود. نمودار و شکل های ارائه شده همگی بر بهبود اثر ضد خوردگی پوشش های اصلاح شده صحه گذاشتند. نتایج مربوط به نانوذره زیرکونیا بسیار قابل تامل و جالب توجه بود علی الخصوص نتایج آزمون سالت اسپری آن که نمونه های حاوی 2 و 3/ نانوذره پس از 2000 ساعت اولین نقاط زنگ در آن مشاهده شده است. نتایج آزمونهای EIS و ECN نیز در مورد همه نانوذرات ارائه شده در این مقاله نیز به نوعی پوشش های اصلاح شده را از لحاظ بهبود خوردگی تایید کردند خصوصا پوشش حاوی اکسید آهن که از بین 4 نانوذره و در دو الکترولیت با غلظتهای مختلف بهترین نتایج را داشت. و در نهایت می توان گفت که حقیقتا نانوذرات تاثیر قابل توجهی دارند و تفاوت نتایج بین پوشش شاهد و پوشش حاوی نانوذره معنی دار و قابل اتکا می باشد.

نتیجه گیری:

طبق بررسی های صورت گرفته در این مقاله می توان این نتیجه را گرفت که نانو تکنولوژی همانگونه که در سایر شاخه های علوم مانند پزشکی، نساجی، کشاورزی و... کارایی انکارناپذیری دارد در زمینه پوشش ها نیز کارایی قابل توجهی دارد. براساس نتایج ارائه شده در این مقاله افزایش مقاومت به خوردگی پوشش اپوکسی حاوی نانوذره نسبت به ماده شاهد (پوشش اپوکسی بدون نانوذره) به صراحت مشخص و میرهن است که این خود نقش موثر نانو فناوری در زمینه پوشش ها را به اثبات می رساند.

مراجع:

- شیشه ساز, محمد رضا و ... [دیگران] (1381) مجموعه مقالات دومین همایش خوردگی در صنعت نفت, تهران, اسفند 1381
- دکتر انبیا, منصور و مهندس گرشاسبی, وحید (1389) خوردگی پوشش ها و فن اوری های نوین رنگ زدایی در صنعت, ویرایش اول, تهران 1389
- E.E. Stansbury, R.A. Buchanan, (2000) Fundamentals of Electrochemical Corrosion, ASM International, 2000
- دکتر سید رضی, سید محمد (1376), کنترل خوردگی در صنایع جلد اول, ناشر: انجمن خوردگی ایران, چاپ دوم 1376
- Xianming Shi, Tuan Anh Nguyen, Zhiyong Suo, Yajun Liu, Recep Avci (2009), Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating-
www.elsevier.com/locate/surfcoat
- Behzadnasab, S.M. Mirabedini, K. Kabiri, S. Jamali (2011) Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO₂ nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution-
www.elsevier.com/locate/corsci, Corrosion Science 53 (2011)
- Hongbin Wang, (2005), APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL NOISE TECHNIQUE IN MULTIPHASE FLOW, Institute for Corrosion and Multiphase Technology, Ohio University
- M. Sabzi, S.M. Mirabedini, J. Zohuriaan-Mehr, M. Atai, (2009) Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating, Prog. Org. Coat. 65 (2009) 222-22
- Xiuzhi Zhang, Fuhui Wang, Yuanlong Du (2007)- Effect of nano-sized titanium powder addition on corrosion performance of epoxy coatings- www.elsevier.com/locate/surfcoat (2007)