

اثر نانوذرات نقره بر پخت و خواص حفاظت خوردگی پوشش اپوکسی

علیرضا قاضی زاده^۱، محمد مهدویان^{۲*}، فرزاد نصیرپوری^۳

^۱ کارشناس ارشد مهندسی شیمی - پلیمر، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز
^۲ استادیار، گروه پژوهشی پوششهای سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران
^۳ دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

* نویسنده مسئول: mahdavian-m@icrc.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۸/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۹/۱۶

چکیده:

هدف این مقاله بررسی تأثیر نانو ذرات نقره بر روی خواص حفاظتی خوردگی و پخت پوشش اپوکسی است. در این راستا نانو ذرات نقره در پوشش اپوکسی توسط امواج فراصوت پخش شد. بررسی میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع عرضی پوشش توزیع نسبتاً مناسب نانو ذرات نقره را نشان داد. پوشش‌های بدون نانو نقره و حاوی نانو نقره بر روی فولاد نرم اعمال شد و سپس مطالعات خوردگی شامل پاشش مه نمک و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی به عمل آمد و آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی برای ارزیابی خواص فیزیکی پوشش، آزمون میکرو سختی سنجی جهت ارزیابی میزان سختی پوشش و آزمون طیف‌سنجی انتقال فوری مادون‌قرمز جهت بررسی اثر نانوذرات بر ساختار شیمیایی پوشش استفاده شد. نتایج افزایش مقاومت خوردگی نمونه‌های حاوی نانو ذرات نقره نسبت به نمونه بدون نانو ذرات را نشان داد. نتایج آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی حاکی از کاهش گرمای واکنش و کاهش دمای انتقال شیشه برای پوشش دارای نانو ذرات نسبت به پوشش بدون نانو ذرات بوده است که نشان دهنده کاهش دانسیته اتصالات عرضی در پوشش در حضور نانوذرات است.

کلمات کلیدی: نانوذرات نقره؛ پوشش اپوکسی؛ اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی؛ پاشش مه نمک؛ گرماسنجی پویشی تفاضلی؛ طیف‌سنجی انتقال فوری مادون‌قرمز.

The effect of incorporation of silver nanoparticles on curing and corrosion protection performance of epoxy coating

A. Ghazizadeh¹, M. Mahdavian^{2*}, F. Nasirpour³

¹ MSc., Polymer Engineering Department, Sahand University of Technology, Tabriz

² Assistant Professor, Surface Coating and Corrosion Department, Institute for Color Science and Technology, Tehran

³ Associate Professor, Department of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz

* Corresponding Author: mahdavian-m@icrc.ac.ir

Submission: 2014, 11, 16 Acceptance: 2014, 12, 07

Abstract:

This paper intends to study the effect of silver nanoparticles on corrosion protection performance and curing of epoxy coating. In this regard, silver nanoparticles were dispersed in epoxy coating using ultrasonication. SEM micrographs from the cross-section of the coatings showed a uniform distribution of particles in the epoxy matrix. Epoxy coatings prepared with and without silver nanoparticles were applied on mild steel and then examined for their corrosion protection performance using EIS and salt spray. Results revealed increase in corrosion resistance of the coating in the presence of silver nanoparticles. Then, the coatings were examined by DSC, micro-hardness measurement and FTIR to evaluate the effect of nanosilver on curing, hardness and chemical structure. Results revealed decrease of reaction heat and glass transition temperature in the presence of silver nanoparticles which is an indication of diminished crosslinking density.

Keywords: Silver nanoparticles; Epoxy coating; EIS; Salt spray; DSC; FTIR.

۱- مقدمه

پوشش‌ها عملاً یک راه مناسب برای جلوگیری از خوردگی فلزات در معرض انواع محیط‌های خورنده می‌باشند. پوشش‌ها معمولاً مدت زمان استفاده طولانی دارند، اما در زمان‌های طولانی کاربرد، حتی در پوشش‌های بدون عیب هم نفوذ یون‌های مهاجم به سطح مشترک فلز-پوشش، می‌تواند منجر به خوردگی فلز شود [۱]. پوشش اپوکسی یک پوشش آلی پر کاربرد با خواص منحصر به فرد فیزیکی-مکانیکی و ضد خوردگی است. از اینرو، روش‌های مختلفی جهت اصلاح عملکرد ضد خوردگی و دوام پوشش اپوکسی صورت پذیرفته است که استفاده از نانوذرات یک روش موثر جهت دستیابی به این هدف است [۲]. نانوذرات دارای مدول الاستیک بیشتری از محمل رزینی هستند و می‌توانند دمای انتقال شیشه‌ای (Glass transition temperature) پوشش را به وسیله برهمکنش قوی با ماتریس پلیمری پوشش افزایش دهند و همچنین ویسکوزیته پوشش را نیز افزایش می‌دهند. افزایش در ویسکوزیته پوشش و ممانعت فضایی ایجاد شده توسط نانوذرات سبب واکنش‌های کمتر گروه‌های عاملی می‌شود که منجر به کاهش دانسیته اتصالات عرضی شیمیایی می‌شود و کاهش در دانسیته اتصالات عرضی سبب کاهش دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود [۳،۴]. در صورتیکه کاهش اتصالات عرضی همراه با افزایش دمای انتقال شیشه‌ای باشد، این افزایش می‌تواند به توانایی نانوذرات در ایجاد شبکه‌های فیزیکی مرتبط باشد. تخریب هیدرولیکی پوشش اپوکسی می‌تواند به انفصال پیوندهای اتری و بنابراین تولید گروه‌های هیدروکسی منجر گردد. نانوذرات با افزایش خاصیت سدکنندگی از نفوذ الکترولیت به داخل پوشش جلوگیری میکنند و بدین وسیله می‌توانند به عدم انفصال این پیوندها کمک کنند [۵-۷].

در یک تحقیق ژو (XUE) و همکاران تأثیر غلظت نانوذرات Al بر روی خواص ضد خوردگی پوشش اپوکسی را بررسی نموده‌اند. در این کار از غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۳ درصد نانوذرات Al در پوشش اپوکسی استفاده شده است. نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که اضافه کردن نانوذره به پوشش باعث بهبود کارایی ضد خوردگی پوشش می‌شود و ۱ درصد نانوذره حالت بهینه است. بنابر نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی اضافه کردن نانوذرات به پوشش باعث مسدود شدن روزه‌های درون پوشش شده و کارایی حفاظتی پوشش را بهبود بخشیده است. تصاویر SEM نیز نشان داد که نانوذرات به صورت همگن در رزین اپوکسی پخش شده و نیازی به اصلاح سطح نبوده است [۸].

شی (Shi) و همکاران تحقیق خود را بر روی نانوذرات سیلیس، اکسید آهن، روی و رس هالوسایت (Halloysite clay) بر روی

پوشش اپوکسی انجام دادند. با توجه به نتایج آزمون پلاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مشاهده شد که اضافه کردن نانوذرات به پوشش، باعث بهبود کارایی ضد خوردگی پوشش می‌شود. بهترین خواص ضد خوردگی با افزودن نانوذرات اکسید آهن و رس هالوسایت به دست آمد [۹].

اکبری (Akbari) و همکاران نانوکامپوزیت رس آلی را با اعمال نیروی شدید فراصوت در نمونه‌های حاوی درصد‌های وزنی ۱، ۲، ۳ و ۴ درصد نانورس مونت‌موریلونیت و با استفاده از دو نوع عامل پخت آمینی (پلی آمیدوآمین و سیکلوآلیفاتیک آمین) تهیه کردند. نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و آزمون مه نمک، نشان‌دهنده مقاومت به خوردگی بسیار مناسب نانوکامپوزیت‌ها در طی زمان‌های غوطه‌وری مختلف در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم بوده است. این رفتار به خاصیت ممانعت‌کنندگی نانورس و نحوه آرایش و ساختار صفحه‌ای شکل آن ارتباط داده شد، چرا که به صورت مانع عمل کرده و از نفوذ یون‌های خورنده به داخل زمینه پلیمری جلوگیری می‌کند و در نتیجه باعث افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود [۱۰].

کالندوا (A. Kalendova) اثر شکل و اندازه ذرات روی را بر روی خواص ضد خوردگی پوشش اپوکسی استر حاوی روی بررسی کرد. برای ذرات روی ورقه‌ای بیش‌ترین مقاومت در برابر خوردگی در غلظت ۲۰ درصد حجمی به دست آمد و خواص ضد خوردگی به سازوکار سدکنندگی پوشش ارتباط داده شد. نشان داده شد که عملکرد حفاظتی پوشش به سبب تشکیل ساختار اسفنجی اکسیدی در حفره‌ها و سطح پوشش می‌باشد [۱۱].

خواص آنتی‌باکتریال نانوذرات نقره بخوبی شناخته شده و به وفور بررسی شده است [۱۲]. اما این که با افزودن این نانوذرات به پوششها مقاومت خوردگی چگونه تحت تأثیر قرار گیرد موضوعی است که چندان مورد توجه محققین نبوده است. در مطالعاتی که تاکنون بر روی پوشش پلی‌یورتان و پوشش کولپلمری استایرین-پلی استر انجام شده است مکانیسم حفاظتی آن به کاهش دانسیته جریان شاخه‌آندی و کاتدی و خاصیت سدکنندگی ارتباط داده شده است [۱۳، ۱۴]. هدف از این تحقیق بررسی اثرات احتمالی استفاده از این نانوذره ضدباکتری‌گرانه‌ها بر خواص حفاظتی پوشش اپوکسی است که تاکنون تحقیقی در این خصوص صورت نگرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مصرفی

نانوذرات نقره با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر پایدار شده با پلی‌وینیل

تحت شرایط دامنه پتانسیل اعمالی ۱۰ mV و بازه فرکانس ۱۰ mHz تا ۱۰ kHz انجام شد. سل آزمون خوردگی شامل سه الکتروود کاری، مرجع و کمکی بوده است. طیف سنجی الکتروشیمیایی توسط دستگاه Compactstat ساخت شرکت Ivium کشور هلند و نرم افزار مربوطه Ivium Soft اندازه گیری، آنالیز و تحلیل شدند.

در آزمایش های خوردگی از الکتروود مرجع (۳ M KCl) Ag/AgCl و الکتروود کمکی گرافیت استفاده گردید.

۲-۵- آزمون مه نمکی (salt spray)

نمونه های فولادی با ابعاد ۱۰×۱۵ سانتی متر مربع به خوبی با سمباده ۶۰۰ و ۸۰۰ سمباده کاری شد و سپس با استون چربی گیری شد. پوشش اپوکسی توسط فیلم کش بر روی نمونه ها اعمال شد. به منظور پخت پوشش ها، نمونه ها به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۳۰ °C قرار گرفتند سپس نمونه ها به آرامی سرد شدند. در نهایت پوششهای که ضخامت فیلم خشک آنها در محدوده ۵±۸۰ میکرون بوده است جهت بررسی خواص حفاظت خوردگی به مدت ۱۲۰ ساعت تحت آزمون مه نمک در کابین ساخت شرکت رادیان صنعت قرار گرفتند. آزمون تحت استاندارد ASTM B117 انجام گرفت. طبق استاندارد، نمونه ها به صورت موازی و بدون تماس با هم در دمای ۱±۳۵ درجه سانتی گراد اتاقک افشانش نمک، با زاویه ۱۵ تا ۳۰ درجه نسبت به خط قائم و به موازات جهت اصلی جریان افشانش محلول نمک در دستگاه قرار گرفت. محلول ۵ درصد وزنی کلرید سدیم (۹۵٪ آب مقطر) با pH بین ۶/۵ تا ۷/۲ در دمای ۳۵ درجه (به طور غیرمستقیم بر روی نمونه ها افشانش شد. قبل از قرار دادن نمونه ها، خراشی به صورت ضربدر در پوشش توسط خراشنده ی تیز و مخصوص دستگاه ایجاد شد، به نحوی که فلز پایه در محل خراش قابل رؤیت گردید. بعد از انجام آزمون، پوشش روی نمونه ها تا حد امکان جدا شد تا میزان جداشدگی پوشش از سطح در نمونه ها بررسی شود. از آنجایی که مشاهدات انجام شده بصری و کیفی است و ممکن است قضاوت در افراد مختلف متفاوت باشد، برای مقایسه کمی تصاویر از نرم افزار فتوشاپ (photoshop) استفاده شد و درصد جدایش نمونه ها به صورت کمی محاسبه گردید. تصاویر گرفته شده از نمونه های آزمون مه نمکی با نرم افزار تحلیل شد، به گونه ای که تعداد پیکسل های تصاویر مبنای محاسبه درصد جدایش نمونه ها قرار گرفت. نسبت تعداد پیکسل های نواحی جدا شده به تعداد کل پیکسل های نمونه، درصد خوردگی نمونه ها را می دهد [۱۵ و ۱۶].

۲-۶- آزمون طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه FTIR

(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مدل

پیرولیدون از شرکت Aldrich تهیه و استفاده شده است. همچنین از اپوکسی (اپیکوت ۸۲۸ شل)، پلی آمین (اپی کیوراف ۲۰۵ شل)، EFKA 4047 به عنوان عامل پخش (Dispersing agent) رنگدانه و DELTA 1777 به عنوان عامل ضد کف (Anti foaming agent) استفاده شد.

۲-۲- ساخت پوشش

به منظور ساخت پوشش ابتدا نانو ذرات در اپوکسی تجاری پر جامد از نوع بیس فنل A (اپی کوت ۸۲۸ شل) به میزان ۱٪ وزنی پخش گردید و بدین منظور از دستگاه مولد امواج فراصوتی (HD-۳۲۰۰) ساخت شرکت Bandlin کشور آلمان جهت پخش به مدت ۵ دقیقه با توان ۱۰ W/ml استفاده شد. از EFKA 4047 (ساخت شرکت BASF) به عنوان عامل پخش رنگدانه به میزان ۰/۱ درصد وزنی و از DELTA 1777 (ساخت شرکت Delta Specialties) به عنوان عامل ضد کف به میزان ۰/۱ درصد وزنی در رزین اپوکسی استفاده شد. سپس مقدار استوکیومتری عامل پخت پلی آمینی (اپی کیور اف ۲۰۵ شل) به جزء اپوکسی اضافه شد و مخلوط به خوبی هم زده شد. طی فرایند التراسون حرارت و فشار موضعی بسیار زیادی در محمل رزین ایجاد می شود که هم باعث پخش شدن ذرات میشود و هم ممکن است باعث تخریب زنجیر های پلیمری رزین. از اینرو رزین اپوکسی بدون نانو نقره نیز به صورت مشابه تحت التراسون قرار گرفت و سپس پوشش اپوکسی به صورت فوق الذکر با افزودن عامل پخش، عامل ضد کف و عامل پخت پلی آمینی تهیه شد تا مقایسه بهتری نسبت به پوشش دارای نانو نقره به عمل آید.

۲-۳- پوشش دادن سطوح نمونه های فولادی برای آزمون EIS

نمونه های فولادی مانت شده در اپوکسی، به خوبی با سمباده ۸۰۰ ساییده شد و با استون چربی گیری شدند. جهت پوشش دادن سطوح نمونه های فولادی از روش غوطه وری استفاده گردید. به این ترتیب که هر یک از نمونه ها به مدت چند ثانیه درون حمام پوشش اپوکسی قرار گرفتند و سپس به آرامی از درون حمام پوشش خارج و برای مدت ۲۴ ساعت در محیط جهت خشک شدن سطح پوشش قرار داده شدند. سپس نمونه های پوشش داده شده جهت پخت به درون آون انتقال پیدا کردند. به منظور پخت پوشش ها، نمونه ها به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۳۰ °C قرار گرفتند سپس نمونه ها به آرامی سرد شدند. نمونه هایی که ضخامت پوشش اپوکسی حاصله در محدوده ۸-۱۰ میکرون بوده است جهت آنالیز الکتروشیمیایی در نظر گرفته شدند. علت انتخاب ضخامت کم برای آزمون EIS امکان حصول نتیجه در بازه زمانی کم (۱ ماهه) است.

۲-۴- طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

(electrochemical impedance spectroscopy)

آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز،

شرکت NETZSH استفاده شد. دقت این دستگاه در اندازه گیری دما و حرارت ۰/۱ درجه سانتی گراد و ۰/۱ میلی وات بر میلی گرم می باشد. جهت به دست آوردن گرمای واکنش جزء اپوکسی (حاوی نانو نقره و بدون نانو نقره) و پلی آمین مخلوط گردید و بلافاصله مقدار ۱ میلی گرم از آن مخلوط در دستگاه قرار گرفت و آزمون به صورت هم دما در ۱۲۰ درجه سانتی گراد انجام شد. همچنین آزمون به صورت پویا با نرخ حرارت دهی ۱۰ درجه بر دقیقه از ۶۰°C تا ۱۰۰°C بر روی نمونه های پوششی پخت شده انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی

سطح مقطع پوشش های اپوکسی حاوی نانو نقره توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این آزمون در شکل ۱ نشان داده شده است. شکل ۱ به وضوح نشان دهنده حضور نانو ذرات نقره و تجمعاتی از این نانو ذرات و پخش نسبتا یکنواخت آنها درون پوشش اپوکسی - نقره می باشد.

۳-۲- بررسی نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

در شکل ۲ نمودارهای بد، به دست آمده از آزمون EIS بر روی پوشش های اپوکسی حاوی نانو ذرات نقره و بدون نانو ذرات نقره، بعد از ۳۰ روز غوطه وری در محلول آب نمک ۳/۵ نشان داده شده است.

Bruker Tensor 27 ساخت آلمان جهت تعیین گروه های عاملی موجود در نمونه ها و مقایسه کیفی آن ها استفاده شد. این کار به وسیله اضافه کردن کلرید پتاسیم و تهیه قرص به روش قالب گیری تحت فشار انجام شد. آزمون FTIR بر روی نمونه قرص های تهیه شده انجام گرفت.

۲-۲- بررسی پوشش با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (scanning electron microscope)

جهت بررسی مورفولوژی سطح و پراکندگی ذرات در پوشش از دستگاه SEM مدل Vega Tescan استفاده شد. بعد از تهیه پوشش، پوشش در محیط نیتروژن مایع در جهت عرضی شکسته شد و از سطح مقطع آن تصویر برداری شد [۱۷].

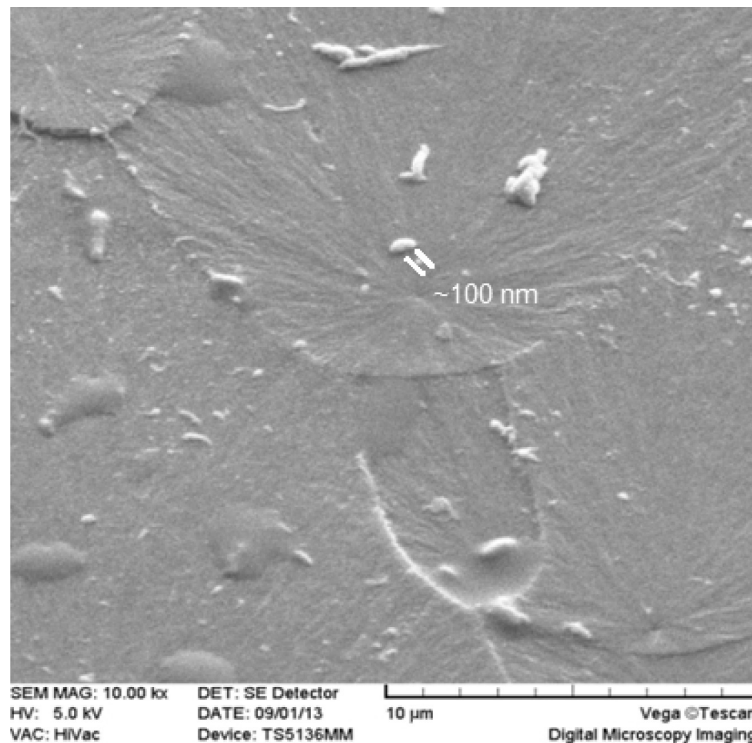
۲-۸- آزمون ریز سختی سنجی (Micro hardness)

برای ریز سختی سنجی توسط دستگاه MDPEL-M400 استفاده شد. ریزسختی سنجی با استفاده از فرورونده و یکرز با بار اعمالی ۱۰ گرم و مدت زمانی ۱۰ ثانیه انجام گرفت. سختی سنجی نمونه ها از سه نقطه مختلف صورت گرفته و میانگین نتایج به عنوان ریز سختی نمونه گزارش گردید.

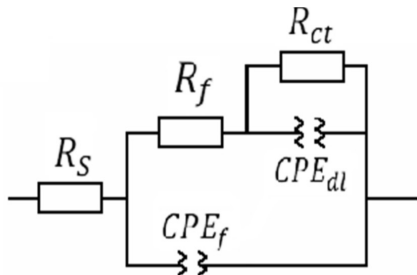
۲-۹- گرماسنج پوششی تفاضلی (DSC)

(Differential scanning calorimetry)

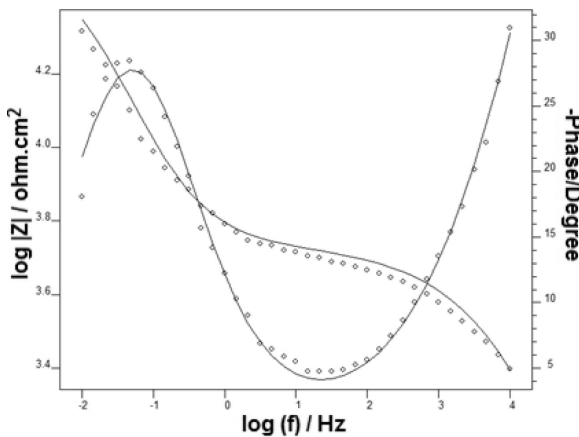
برای بررسی خواص حرارتی نمونه ها از دستگاه DSC مدل F3 200



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش اپوکسی حاوی نانو نقره با بزرگ نمای ۱۰۰۰۰ برابر



شکل ۳- مدار الکتریکی معادل سیستم الکتروود- الکتروولیت با دو ثابت زمانی [۱۸].

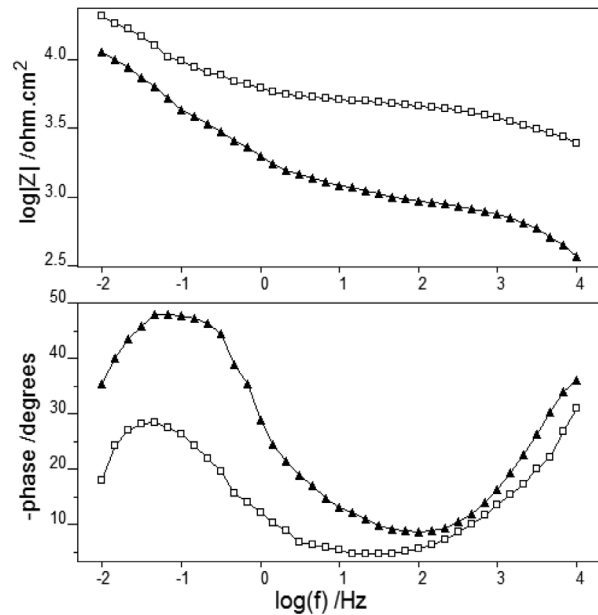


شکل ۴- نمونه ای از نمودار بد برازش شده مربوط به پوشش اپوکسی حاوی نانونقره در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم پس از ۳۰ روز غوطه‌وری

با توجه به نتایج مندرج در جدول ۱ می‌توان نتیجه‌گیری کرد که مقدار مقاومت انتقال بار در شبیه سازی انجام شده، برای نمونه حاوی نانو ذرات از نمونه بدون نانو ذرات بیشتر است. بعلاوه مقاومت پوشش نیز در حضور نانوذرات نقره افزایش یافته است که علت این پدیده می‌تواند خاصیت سدکنندگی نانو ذرات نقره باشد که می‌تواند مانع نفوذ یون‌های الکتروولیت به داخل پوشش شوند. لازم به ذکر است که به سبب عدم تماس الکتریکی کافی بین ذرات با وجود هدایت الکتریکی بالای ذرات نقره هدایت الکتریکی پوشش در حضور این ذرات کاهش می‌یابد (مقاومت پوشش افزایش می‌یابد). همچنین مشاهده می‌شود مقادیر ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی و پوشش برای نمونه حاوی نانو ذرات کمتر

جدول ۱- نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به نمونه‌های غوطه‌ور در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم پس از ۳۰ روز غوطه‌وری

نمونه‌ها	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	$Y_{0,dl}$ ($\mu s^n.\Omega^{-1}.cm^{-2}$)	n_{dl}	R_f ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	$Y_{0,F}$ ($\mu s^n.\Omega^{-1}.cm^{-2}$)	n_f	C_f ($\mu F/cm^2$)
اپوکسی	۲۸۲۰۰	۲/۳۶	۰/۶۶	۶۱۶۸	۰/۲۶۷	۰/۴۰۶	۰/۴۹	۰/۰۰۰۸
اپوکسی/ نانو نقره	۳۷۵۱۰	۱/۷۲	۰/۵۹	۸۷۷۰	۰/۲۵۲	$۱/۸۹ \times 10^{-3}$	۰/۶۷	$۲/۶۸ \times 10^{-6}$



شکل ۲- نمودار بد پوشش‌های اپوکسی حاوی ۱/۱ نانو نقره (□) و اپوکسی بدون نانو نقره (▲)، بعد از ۳۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم

برازش نقاط توسط مدار معادل الکتریکی که در شکل ۳ نشان داده شده‌اند انجام گرفت. در شکل ۳، R_s مقاومت محلول، R_f مقاومت پوشش، CPE_f المان فازی ثابت پوشش، R_{ct} مقاومت انتقال بار و CPE_{dl} المان فازی ثابت لایه دوگانه الکتریکی است. نمونه ای از نمودارهای برازش شده در شکل ۴ نشان داده شده است. ظرفیت موثر لایه دوگانه و ظرفیت موثر فیلم پوشش با روابط زیر از پارامترهای المان فازی ثابت و مقاومت مربوطه محاسبه شد؛

$$C_{dl} = (Y_{0,dl} \cdot R_{ct}^{1-n})^{1/n} \quad (۱)$$

$$C_f = (Y_{0,f} \cdot R_f^{1-n})^{1/n} \quad (۲)$$

که در این روابط، Y_0 ادمیتانس (هدایت ظاهری) المان فازی ثابت و n ثابت مرتبط با ناهمگونی سطح است [۱۸]. نتایج محاسبات در جدول ۱ نشان داده شده است.

این نفوذ به واسطه حضور نانوذرات نقره کاهش یافته است. با وجود پتانسیل نجیب (Nobel) تر نقره نسبت به فولاد در صورت جفت شدن گالوانیکی انتظار می رفت خوردگی فولاد تشدید شود، این درحالی است که نتایج بهبود مقاومت به خوردگی را نشان می دهد. این موضوع نشان می دهد جفت شدن گالوانیکی (Galvanic coupling) رخ نداده است. بهبود مقاومت به خوردگی می تواند به نفوذ پذیری کمتر آب به پوشش و مکانسیم پر کردن حفرات در حضور نانوذرات مربوط باشد (رجوع شود به نتایج بخش ۳-۲). می بایست خاطر نشان کرد که نقره، کاتیون نقره آزاد می کند که با یون کلرید نفوذ کرده به پوشش می تواند رسوب داده و در خلل و فرج پوشش باقی بماند و از اینرو دسترسی یون کلر به سطح مشترک پوشش - فلز کاهش یابد.

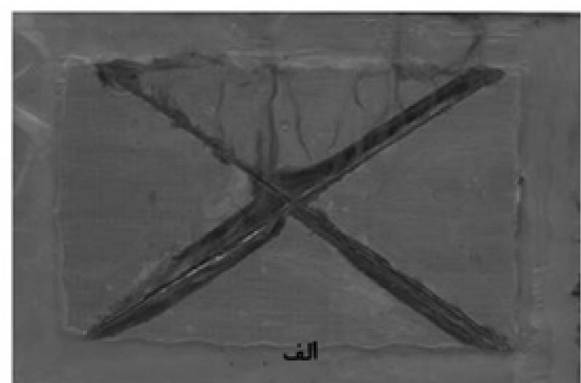
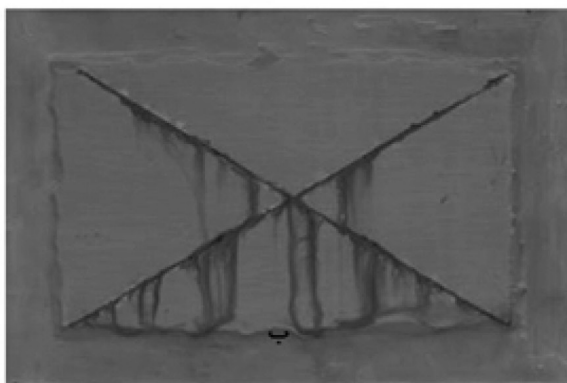
نتایج حاصل از این آزمون نشان دادند که در پوشش حاوی نانو ذرات نسبت به پوشش بدون نانو ذرات جدایش کمتری رخ داده است. میزان جدایش فیلم از سطح نمونه‌ها (تعداد پیکسلها در نواحی جداشده به کل تعداد پیکسل های سطح) با استفاده از نرم افزار فتوشاپ اندازه گیری شد که نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است. در محدوده $1600 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ پیکم مربوط به ارتعاش خمشی N-H (مربوط به پلی آمین) و ارتعاش خمشی O-H (مربوط به رطوبت موجود در پوشش) می باشد. با توجه به طیف مشاهده می گردد که شدت کمتر جذب مربوط به ارتعاش N-H برای پوشش بدون نانو ذرات نسبت به پوشش های دارای نانوذرات می تواند به سبب واکنش ندادن مقداری از گروه های NH- در پوشش های حاوی نانو ذرات و پخت ناکامل باشد.

شدت نسبی سایر پیکم ها برای پوشش های حاوی نانو ذرات نسبت به

از نمونه بدون نانو ذرات است که نشان دهنده نفوذ کمتر آب در پوشش و قرارگیری کمتر مولکول های آب در فصل مشترک فلز- پوشش باشد. این ذرات می توانند فضای خالی بین زنجیرهای پلیمری را پرکنند که به سبب آن فضای در دسترس برای عبور آب و یونها کاهش می یابد. پیش از نیز بهبود مقاومت خوردگی پوشش پلی یورتان ۱۰۰ درصد جامد در حضور نانو ذرات نقره به بهبود عملکرد سدگری ارتباط داده شد [۱۹].

۳-۳- نتایج آزمون مه نمکی

پس از قرارگرفتن نمونه‌ها در دستگاه مه نمکی و خارج ساختن آن‌ها، با آب مقطر شستشو داده شدند. تصویر نمونه‌ها پس از آزمون مه نمکی در شکل ۵ نشان داده شده است. این تصاویر حاکی از خوردگی زیر لایه (Anodic undermining) کمتر نمونه‌ی دارای پوشش اپوکسی حاوی نانو نقره در مقایسه با پوشش بدون نانو نقره می باشد. هیچ گونه تاولی بر روی نمونه دارای نانوذره نقره ایجاد نشد در حالی که نمونه پوشش اپوکسی بدون نانوذره توزیعی از تاولهای ریز و درشت داشته است. پوشش بدون نانو ذرات دارای کمترین مقاومت در برابر خوردگی می باشد و میزان نفوذ زنگ در این نمونه ۴ میلی متر می باشد، در صورتی که برای نمونه‌ی دارای نانو نقره این مقدار کمتر از ۱ میلی متر است. در این آزمون عوامل خورنده هم از طریق محل شکاف و هم از طریق پوشش با سطح فلز تماس می یابند. با توجه به این که در آزمون EIS، مقاومت پوشش در حضور نانوذرات نقره افزایش یافته، بهبود خواص حفاظتی در آزمون مه نمکی می تواند نشانگر آن باشد که به سبب خاصیت سدگری، عوامل خورنده کمتری از طریق پوشش نفوذ می کنند. به عبارت دیگر نفوذ عوامل خورنده در خوردگی پوشش تعیین کننده است که



شکل ۵- تصاویر نمونه‌ها پس از ۱۲۰ ساعت آزمون مه نمکی پوشش های الف) اپوکسی بدون نانو نقره ب) اپوکسی حاوی ۱٪ نانو نقره

جدول ۲- مقادیر میزان جدایش پوشش از سطح نمونه پس از ۱۲۰ ساعت آزمون مه نمک

نمونه‌ها	پوشش اپوکسی بدون نانو نقره	پوشش اپوکسی حاوی نانو نقره
میزان جدایش (%)	۶۱	۴۳

پخت کامل انجام نمی‌شود. این موضوع با کاهش گرمای پخت مشاهده شده در نتایج آزمون DSC مطابقت دارد.

مدت زمان پخت، کلیه نمونه‌ها ۳۰ دقیقه است که نشان می‌دهد، اضافه کردن نانو ذرات، تاثیری روی مدت زمان پخت ندارد.

نتایج آزمون گرماسنجی پوشی تفاضلی نشان داد که در حضور نانو ذرات نقره گرمای واکنش پخت پوشش کاهش می‌یابد، همچنین نانو ذرات بر روی دمای انتقال شیشه ای موثر بوده و آن را کاهش دادند که این موضوع می‌تواند به خاطر کاهش دانسیته اتصالات عرضی شیمیایی به علت ممانعت فضایی نانو ذرات نقره و افزایش ویسکوزیته در حضور آن باشد. با وجود پخت ناقص پوشش در حضور نانوذرات نقره، بهبود خواص حفاظت خوردگی در آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پاشش مه نمک مشاهده شد (رجوع شود به بخش ۳-۲ و ۳-۳) که این موضوع می‌تواند به سبب خاصیت سدگری نانوذرات نقره باشد.

۳-۶- بررسی نتایج آزمون ریز سختی سنجی

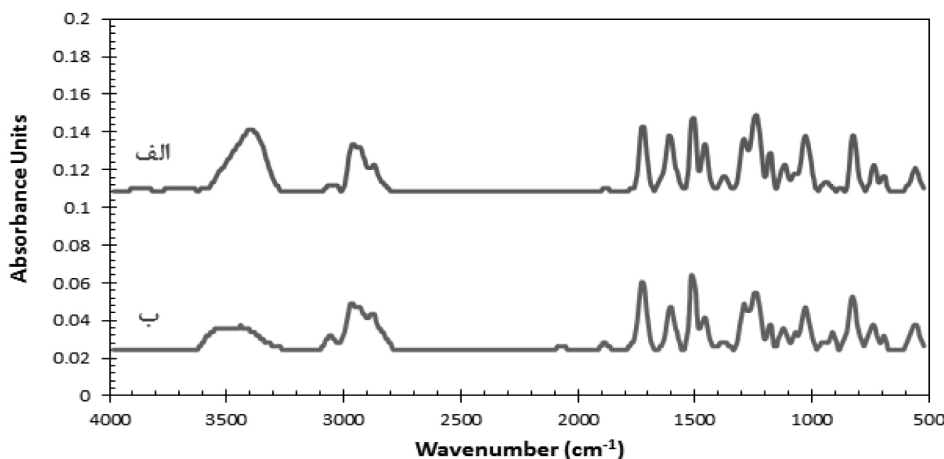
در جدول ۴ مقادیر سختی فیلم‌های حاوی نانو ذرات و بدون نانو ذرات درج شده است. فیلم بدون نانو ذرات نقره دارای سختی کمتری نسبت به فیلم‌های حاوی نانو ذرات می‌باشد که ممکن است

پوشش بدون نانو ذرات تغییر چندانی نشان نمی‌دهد.

۳-۵- بررسی خواص حرارتی نمونه‌ها

در شکل ۷ نتایج آزمون گرماسنجی تفاضلی پوشی به صورت هم دما و در شکل ۸ نتایج این آزمون به صورت پویا نشان داده شده است. با استفاده از نتایج آزمون گرماسنجی تفاضلی پوشی هم دما و پویا مقادیر گرمای واکنش و دمای انتقال شیشه ای برای پوشش بدست آمد که نتایج در جدول ۳ مشاهده می‌گردد. همان‌طور که مشخص است گرمای واکنش پوشش بدون نانو ذرات بیشتر از پوشش حاوی نانو ذرات می‌باشد که ممکن است به افزایش ویسکوزیته پوشش قبل از پخت و ایجاد ممانعت فضایی توسط نانو ذرات مربوط باشد که در نتیجه آن گروه‌های عاملی انتهای زنجیر کمتر واکنش می‌دهند و گرمای پخت کاهش می‌یابد. کاهش دانسیته اتصالات عرضی منجر به افزایش فضاهای خالی در بین زنجیره‌ها شده و دمای انتقال شیشه ای کاهش می‌یابد. با این حال در مورد برخی نانوذرات که رفتار کاتالستی دارند (مانند اکسید روی) بهبود پخت و افزایش دانسیته اتصالات عرضی اپوکسی در حضور نانوذرات مشاهده شده است [۲۲].

همانطوری که در آزمون FTIR مشاهده شد، در حضور نانو ذرات مقداری از گروه‌های NH- در پوشش واکنش نمی‌دهند و از اینرو



شکل ۶- طیف FTIR از پوشش اپوکسی حاوی نانو نقره (الف) و بدون نانو نقره (ب)

جدول ۳- مقادیر گرمای واکنش و دمای انتقال شیشه پوشش‌ها

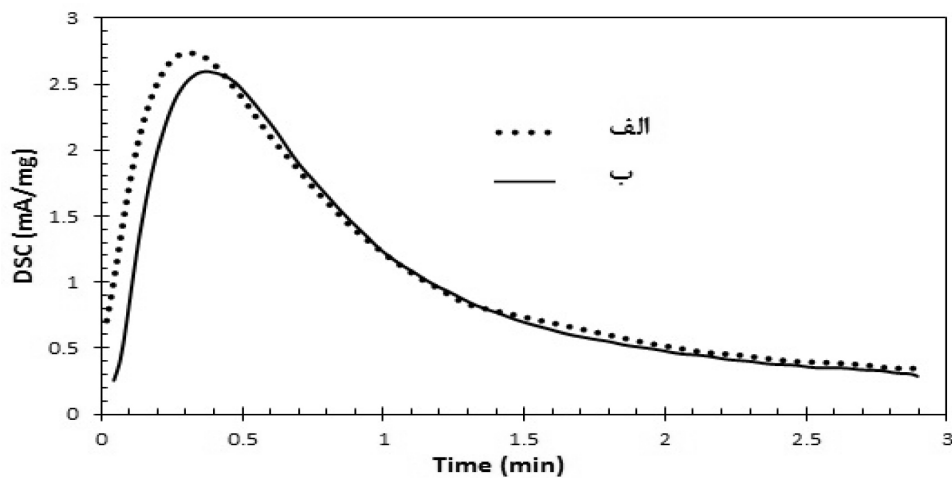
نمونه‌ها	پوشش اپوکسی بدون نانو نقره	پوشش اپوکسی حاوی نانو نقره
گرمای واکنش (J/g)	۲۵۰/۷۸	۲۴۴/۴
دمای انتقال شیشه °C	۸۳/۱	۷۹/۷

رطوبت محیط در این پوشش نیز مربوط باشد (رجوع شود به بخش ۳-۴)، چرا که آب به عنوان مولکول ریز می تواند باعث تورم جزئی پوشش شده و آزادی حرکت بیشتری برای زنجیرهای پلیمری ایجاد کند که موجب نرم شدن پوشش می شود.

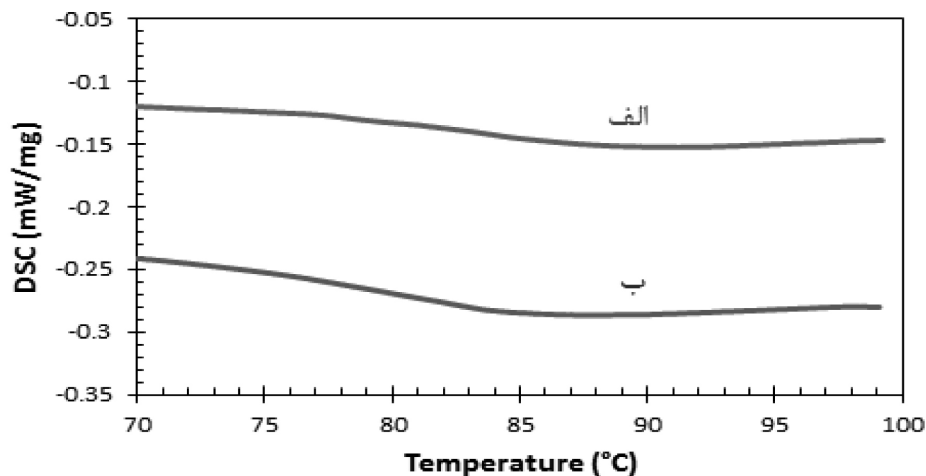
نتیجه گیری

نتایج آزمون گرماسنجی پویایی تفاضلی نشان داد که در حضور نانو ذرات نقره گرمای واکنش پخت پوشش کاهش می یابد، همچنین

به خاطر مدول الاستیک بالای نانو ذرات نسبت به رزین اپوکسی باشد. با توجه به غلظت پایین رنگدانه، سختی پوشش تقریباً برابر با سختی رنگ پایه است. همچنین با توجه به نتایج آزمون DSC با اضافه کردن نانو ذرات به پوشش، گرمای پخت و دمای انتقال شیشه کاهش یافت که انتظار می رفت منجر به نرم تر شدن پوشش گردد. سخت تر شدن پوشش در حضور نانو ذرات می تواند به سبب مدول بالاتر نانو ذرات نقره نسبت به ماتریس پلیمری باشد. همچنین سختی بالاتر پوشش دارای نانوذرات نقره می تواند به کاهش نفوذ



شکل ۷- نمودار DSC هم دما (الف) اپوکسی بدون نانو نقره (ب) اپوکسی حاوی ۱٪ نانو نقره



شکل ۸- نمودار DSC پویا (الف) اپوکسی بدون نانو نقره (ب) اپوکسی حاوی ۱٪ نانو نقره

جدول ۴- میزان سختی پوشش های حاوی نانو نقره و آن بر روی شیشه

نمونه ها	پوشش اپوکسی بدون نانو نقره	پوشش اپوکسی حاوی نانو نقره
سختی (VH)	۱۴/۸	۱۵/۲۵

کننده پخت ناقص در حضور نانوذرات نقره است. با وجود پخت ناقص پوشش در حضور نانوذرات نقره، بهبود خواص حفاظت خوردگی در آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پاشش مه نمک مشاهده شد که این موضوع می تواند به سبب خاصیت سدگری نانوذرات نقره باشد.

نانو ذرات بر روی دمای انتقال شیشه ای موثر بوده و آن را کاهش دادند که این موضوع می تواند به خاطر کاهش دانسیته اتصالات عرضی شیمیایی به علت ممانعت فضایی نانو ذرات نقره و افزایش ویسکوزیته در حضور آن باشد. نتایج آزمون طیف سنجی مادون قرمز تشدید جذب مربوط به هیدروژن آمینی را نشان داد که تایید

مراجع

- [1] H. V. Ramakrishna, S. Padma Priya and S. K. Rai, Flexural, compression, chemical resistance, and morphology studies on granite powder-filled epoxy and acrylonitrile butadiene styrene-toughened epoxy matrices. *Journal of applied polymer science*, Vol. 104, 2007, Pp.171-177.
- [2] H. Yu, L. Wang, and Q. Shi, Preparation of epoxy resin/CaCO₃ nanocomposites and performance of resultant powder coatings. *Journal of applied polymer science*, Vol. 101, 2006, Pp. 2656-2660.
- [3] Q. Shi, L. Wang, and H. Yu, A novel epoxy resin/CaCO₃ nanocomposite and its mechanism of toughness improvement. *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 291, 2006, Pp. 53-58.
- [4] I. Isik, U. Yilmazer, and G. Bayram, Impact modified epoxy/montmorillonite nanocomposites: synthesis and characterization, *Polymer*, Vol. 44, 2003, Pp. 6371-6377.
- [5] B. Ramezanzadeh, M.M. Attar, and M. Farzam, A study on the anticorrosion performance of the epoxy-polyamide nanocomposites containing ZnO nanoparticles, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 72, 2011, Pp. 410-422.
- [6] B. Ramezanzadeh and M.M. Attar, Studying the corrosion resistance and hydrolytic degradation of an epoxy coating containing ZnO nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 130, 2011, Pp. 1208-1219.
- [7] X. Zhang, F. Wang, and Y. Du, Effect of nano-sized titanium powder addition on corrosion performance of epoxy coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, 2007, Pp. 7241-7245.
- [8] L. Xue, L. Xu, and Q. Li, Effect of nano Al pigment on the anticorrosive performance of waterborne epoxy coatings, *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 23, No. 4, 2007, Pp. 563-567.
- [9] X. Shi, T.A. Nguyen, and Z. Suo, Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, 2009, Pp. 237-245.
- [10] Y.H.A. Akbari, A. Sarabi, and M. Khorassani, Epoxy-montmorillonite nanocomposites: the influence of hardener reactivity on morphology and corrosion resistance properties, *Journal of Color Science and Technology*, Vol. 6, 2012, Pp. 125-134.
- [11] A. Kalendova, Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 46, 2003, Pp. 324-332.
- [12] M. Akbarian, M.E. Olya, M. Ataefard, M. Mahdavian, The influence of nanosilver on thermal and antibacterial properties of a 2 K waterborne polyurethane coating, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 75, 2012, Pp. 344-348.
- [14] M. Alam, M.R. Shaik, N.M. Alandis, Vegetable-oil-based hyperbranched polyester-styrene copolymer containing silver nanoparticle as antimicrobial and corrosion-resistant coating materials, *Journal of Chemistry*, Vol. 2013, 2013, Pp. 1-11.

- [15] D. Akram, E. Sharmin, S. Ahmad, Proc. Conf. Corrosion, NACE, Salt Lake City, Utah, 2012, Pp. 1–13.
- [16] Y. Zhao, J. Wang, X. Cui, H. Wang, The use of Photoshop software to estimate the adhesion and rust-resistant properties of coating film, Surface and Interface Analysis, Vol. 43, 2011, Pp. 913–917.
- [17] B. Xu, Q. Zheng, Y. Song, Y. Shangguan, Calculating barrier properties of polymer/clay nanocomposites: Effects of clay layers, Polymer, Vol. 47, 2006, Pp. 2904–2910.
- [18] S. R. Ha, S. H. Rye, S. J. Park, K. Y. Rhee, Effect of clay surface modification and concentration on the tensile performance of clay/epoxy nanocomposites, Material Science and Engineering A., Vol. 448, 2007, Pp. 264–268.
- [19] M. Mahdavian, M. M. Attar, Electrochemical behaviour of some transition metal acetylacetonate complexes as corrosion inhibitors for mild steel, Corrosion Science, Vol. 51, 2009, Pp. 409–414.
- [20] M. Akbarian, M. E. Olya, M. Mahdavian, M. Ataefard, Effects of nanoparticulate silver on the corrosion protection performance of polyurethane coatings on mild steel in sodium chloride solution, Progress in Organic Coatings, Vol. 77, 2014, Pp. 1233–1240.
- [21] H. Alamri, I. M. Low, Effect of water absorption on the mechanical properties of nanoclay filled recycled cellulose fibre reinforced epoxy hybrid nanocomposites, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 44, 2013, Pp. 23–31.
- [22] Y. YE, X. Zeng, H. Qiangli, P. Chen, Ch. Ye, Synthesis and characterization of nanosilica/polyacrylate composite emulsions by sol-gel method and in-situ emulsion polymerization, Journal of Macromolecule Science Part A., Vol. 48, 2011, Pp. 42–46.
- [23] E. N. Karasinski, M. G. Da Luz, C. M. Lepienski, L. A. F. Coelho, Nanostructured coating based on epoxy/metal oxides: Kinetic curing and mechanical properties, Thermochemica Acta, Vol. 569, 2013, Pp. 167–176.

