

مطالعه پوشش نانوکامپوزیت پایه پلیمری پلی یورتان/نانوروی/نانوکلای با بررسی ریزساختار، مورفولوژی سطح و خواص الکتروشیمیایی

نسیم آراین پویا^{۱*}، محمدرضا شیشه ساز^۲، مریم آراین پویا^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعت نفت آبادان، گروه ایمنی و بازرسی فنی

^۲ استادیار، دانشگاه صنعت نفت آبادان، گروه ایمنی و بازرسی فنی

^۳ محقق، تهران، دانشگاه شریعتی، دانشکده فنی برق و الکترونیک

* نویسنده مسئول: Nasim.arianpouya@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۳/۰۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۰/۱۰

چکیده

در این پژوهش، نانوکامپوزیت های پلی یورتان/نانوروی/نانوکلای حاوی درصد های نانومواد ۱۰٪ نانوروی و ۱/۵٪، ۱/۱٪، ۱/۵٪، ۲٪ نانوکلای مورد بررسی قرار گرفتند. آزمون های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، هدایت سنجی و مه نمکی به همراه اندازه گیری های ساختاری میکروسکوپ الکترونی عبوری و طیف سنجی اشعه ایکس و میکروسکوپ نیروی اتمی بر روی نمونه ها انجام گرفت. نتایج اندازه گیری های ریزساختار، میزان مناسب پخش شدگی نانو مواد در پوشش را تایید کرد. همچنین سایز و جنس نانو مواد و توپولوژی سطح با استفاده از آنالیزهای میکروسکوپی مشخص شد. نتایج آزمون های الکتروشیمیایی نشان داد، اضافه نمودن کلی مقاومت به خوردگی پوشش را بهبود می بخشد و بهترین عملکرد خوردگی برای نانوکامپوزیت حاوی ۲٪ نانوکلای به دست می آید که می توان این بهبود خواص مقاومت به خوردگی را ناشی از افزایش خاصیت ممانعت کنندگی پوشش، با نانولایه های کلی دانست. از طرفی میزان هدایت پوشش با افزایش درصد نانوکلای کاهش می یابد که شیب این روند کاهشی پس از ۲٪ نانوکلای رخ می دهد. لذا حصول درصد بهینه در خصوص مقاومترین پوشش نانوکامپوزیتی در مقابل خوردگی را می بایست ناشی از تاثیر متقابل دو خاصیت ممانعت کنندگی و هدایت در پوشش دانست.

کلمات کلیدی: پوشش های پلیمری، پوشش های غنی از روی، پلی یورتان، نانوروی، نانوکلای، مقاومت به خوردگی.

Analysis of Polymer-Base Nanocomposite Coating of Polyurethane/Zinc/Clay with Investigation of Structure, Surface Morphology and Electrochemical Properties

Nasim Arianpouya^{*1}, Mohamadreza Shishesaz², Maryam Arianpouya³

¹ M.Sc. Student, Technical Inspection Engineering Department, Petroleum University of Technology, Abadan

² Assistant Professor, Technical Inspection Engineering Department, Petroleum University of Technology, Abadan

³ Researcher, Electronic Engineering Department, Shariati University of Technology, Tehran

* Corresponding Author: Nasim.arianpouya@gmail.com

Submission: May 29, 2012 Acceptance: December 30, 2012

Abstract

In this study, polyurethane/zinc/clay nanocomposite containing nanomaterials percentenges 10wt% nanozinc and 0.5wt%, 1wt%, 1.5wt%, 2wt% nanoclay were analyzed. Electrochemical impedance spectroscopy, conductance and salt fog tests with structural measurements including Transmission Electron Microscopy, X-ray spectrometry and Atomic Force Microscopy were performed on the samples. The results of the microstructure measurements showed the appropriate dispersion of nanomaterials in the coatings. Also the size and type of nanomaterials and surface topology was determined using microscopic analysis. Electrochemical tests results showed that the addition of nanoclay improves corrosion resistance of the coatings and the best corrosion performance obtained for nonocomposite containing 2wt% nanoclay that this improvement may be due to increasing the barrier properties with nanoclay. The other hand, conductance of the coating decrease with nanoclay and decline of this decreasing path occurred after 2wt% nanoclay. Therefore the attainment of optimal corrosion resistant Nanocomposite coatings may be due to interface effect of two parameters: barrier effect and conductance effect.

Keywords: Polymer coatings, Zinc-Rich Coatings, Nanozinc, Nanoclay, Corrosion Resistance.

۱- مقدمه

ورقه‌ای مونت موریلونیت با درصد های متفاوت به پوشش غنی از روی افزوده و تاثیر آن مشاهده گردید.

۲- مواد و روش تحقیق

در این مطالعه، نانوکلی مونت موریلونیت اصلاح سطحی شده کلوزایت ۲۰A مورد استفاده قرار گرفت. پیگمنت های نانو زینک نیز از شرکت سیگما آلدریچ تهیه گردید که مشخصات آنها در جداول ۱ و ۲ ذکر گردیده است. همچنین پلی یورتان مورد استفاده از واکنش دو جزء پلیمری، متیلن دی فیلن دی ایزوسیانات و روغن کرچک به عنوان جزء پلی ال^۲ تهیه گردید.

۱-۲- دستگاه ها و آزمون ها:

برای انجام فرایند سونیکاسیون از دستگاه سونیکاسیون (UIP 1000hd) استفاده شد. برای بررسی میزان پخش شدگی پلی ال / روی / کلی و اثر فرایند سونیکاسیون بر جلوگیری از توده ای شدن لایه های کلی از میکروسکوپ الکترونی عبوری و طیف سنجی اشعه ایکس استفاده گردید. برای بررسی خواص خوردگی آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی با دستگاه اتولب^۳ و آنالیزگر فرکانس^۳ با ولتاژ ۲۰ میلی ولت و فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱ میلی هرتز انجام شد. برای انجام این آزمایش یک تیوب پلاستیکی^۴ با قطر داخلی ۴/۷ سانتی متر استفاده شد و نمونه به یک طرف آن با چسب سیلیکون متصل شد. با احتساب محل اتصال سطح نمونه ۱۷ سانتی متر مربع در الکتروود کاری بود. الکتروود رفرنس Ag/AgCl و یک الکتروود کمکی فولاد زنگ نزن نیز به کار گرفته شد. نمونه ها در محلول ۳/۵ wt% کلرید سدیم غوطه ور شدند. دیاگرام های امپدانس برای زمان های مختلف تا ۷۲ روز تهیه گردید و تفسیر داده های امپدانس با آنالیزگر فرکانسی انجام گرفت. پتانسیل مدار باز برای زمان های غوطه وری متفاوت در محلول ۳/۵ wt% سدیم کلرید اندازه گیری و نمودار آن ترسیم گردید. همچنین برای

امروزه به دلیل محدودیت های اجرایی پوشش های گالوانیزه گرم جهت پوشش دادن سازه های بزرگ و نصب آنها، پوشش غنی از گرد روی به عنوان جایگزین مناسبی برای این پوشش ها مورد استفاده قرار گرفته است و همچنین تحقیقات گسترده ای در جهت بهبود خواص این پوشش ها در حال انجام است [۱].

فلز روی موجود در پوشش غنی از روی، قابلیت هدایت الکتریکی فیلم خشک را به وسیله اتصال ذرات فلز روی به سطح فلز پایه برقرار می سازد و با ایفای نقش ماده فدا شونده می تواند سطح پایه را به روش حفاظت گالوانیکی از خورده شدن محافظت نماید [۲ و ۱]. هرچه مقدار فلز روی در فیلم خشک بیشتر باشد خواص فیلم شباهت بیشتری به پوشش های گالوانیزه گرم خواهد داشت. از طرفی با افزایش مقدار فلز در پوشش، خواص مربوط به چسبندگی و ایجاد فیلم ضعیف می شود. نتیجه مناسب با ۹۲ تا ۹۵ درصد وزنی روی در فیلم خشک به دست می آید [۳]، لذا از جمله مشکلات پوشش های غنی از روی درصد بالای گرد روی مورد نیاز جهت افزایش کارایی این پوشش می باشد [۴ و ۳].

اندازه ذرات نیز بر درصد گرد روی مورد نیاز بسیار موثر است [۵ و ۶]. لذا در این مقاله از نانو ذرات روی به منظور کاهش روی مصرفی مورد نیاز در پوشش استفاده شد.

درحین فرایند تولید پیگمنت های نانوروی، بخشی از روی مذاب در تماس با اکسیژن اکسید می شود و ما در واقع مخلوطی از روی و اکسید روی خواهیم داشت [۷]. جگتاپ^۱ و همکاران دریافتند میزان مشخصی اکسید روی موجود در پوشش های غنی از روی به دلیل ایجاد خاصیت ممانعت کنندگی می تواند مقاومت به خوردگی پوشش غنی از روی را بهبود بخشد [۹-۷]. لذا به نظر می رسد افزودن پیگمنت های لایه ای به پوشش غنی از روی تاثیری مضاعف بر کارایی پوشش داشته باشد. لذا در این تحقیق به منظور مشاهده اثرات هم افزایی روی و رس، نانوسیلیکات های

^۲ Castor oil polyol

^۳ Autolap PGSTAT 302N potentiostat/Galvanostat and Frequency Response Analyser (FRA)

^۴ PVC

^۱ R.N.Jagtap

جدول ۱: ویژگی های پیگمنت های نانوکلای کلوزایت ۲۰ A

Organic modifier	Structural formula	Modifier concentration	Moisture content
Dimethyl dihydrogenated tallow, quaternary ammonium (2M2HT)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	۹۵ meq/100 g clay	<٪۲
Particle size	color	Density	Relative hydrophobicity
< ۱۳ μm	Off-white	۱/۱۷ mg/l	Strongly hydrophobic

جدول ۲: ویژگی های پیگمنت های نانوروی

Name of nano powder	Powder shape	Average grain size	Apparent density
FZnN-۲۰	Sphericity	۲۰ nm	۰/۴ g/cm ³

اضافه گردید و مجدداً با همزن مکانیکی مخلوط گردید. حباب های ایجاد شده از فرایند اختلاط، توسط پمپ خلا به مدت ۵ دقیقه از بین برده شد و پوشش تهیه شده فوراً به وسیله یک اپلیکاتور فیلم نازک، روی نمونه ها اعمال گردید. برای نمونه ها نام های اختصاری PNC1^۱ (نمونه حاوی ۱۰ درصد نانوروی)، PNC2 (نمونه حاوی ۱۰ درصد نانوروی و ۰/۵ درصد نانوکلای)، PNC3 (نمونه حاوی ۱۰ درصد نانوروی و ۱ درصد نانوکلای)، PNC4 (نمونه حاوی ۱۰ درصد نانوروی و ۱/۵ درصد نانوکلای) و PNC5 (نمونه حاوی ۱۰ درصد نانوروی و ۲ درصد نانوکلای) انتخاب گردید. نمونه ها به مدت ۲ هفته در دمای ۶۰ °C نگهداری شدند تا کاملاً پخت صورت گیرد. ضخامت فیلم خشک با ضخامت سنج^۲ اندازه گیری و در حدود ۳۰-۵۰ μm مشاهده گردید.

۳- نتایج و بحث

در این پژوهش، اثر خاک رس اصلاح شده مونت موریلونیت بر مقاومت به خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی غنی از روی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری، طیف سنجی اشعه ایکس، میکروسکوپ نیروی اتمی و آزمون های هدایت سنجی، امپدانس الکتروشیمیایی و مه نمکی بررسی گردیده است که نتایج به صورت زیر می باشد:

سنجش تاثیر نانوکلای بر میزان هدایت پوشش، از آزمایش هدایت سنجی استفاده گردید.

۲-۲- آماده سازی نمونه ها

نمونه های مورد آزمایش قطعات فولاد کربنی ساده می باشد که در ابعاد ۶/۵ × ۶/۵ × ۰/۳ سانتی متر مکعب تهیه گردید [۱۰]. برای آماده سازی سطح نمونه ها جهت پوشش دهی، ابتدا با سنباده های ۴۰۰ تا ۱۰۰۰ سطح نمونه ها پولیش شد و در دیسکاتور قرار داده شدند و سپس در زمان مناسب قبل از پوشش دهی توسط تولوئن و استون تمیز گردیدند.

۲-۳- آماده سازی نانوکامپوزیت پلی اورتان/

نانوزینک/ نانوکلای:

پنج نمونه آزمایش محتوی ۱۰ wt% نانوزینک با درصدهای نانوکلای ۰ wt% و ۰/۵ wt% و ۱ wt% و ۱/۵ wt% و ۲ wt% به روش زیر تهیه شد:

وزن مطلوب از پلی ال و نانوروی و کلوزایت ۲۰A در یک ظرف پلاستیکی ریخته و اندازه گیری شد و با همزن مکانیکی با دور ۱۲۰۰ rpm برای ۲ ساعت در ۶۰ °C مخلوط شد و سپس در دستگاه سونیکاسیون به مدت ۳۰ دقیقه در تحت امواج صوتی قرار گرفت. فرایند سونیکاسیون با فرکانس ۲۰ کیلوهرتز انجام شد و توان صوتی امواج ۱ W/ml بود. سپس مقادیر استوکیومتری MDI به هر نمونه

^۱ PNC: Polymer Nano Composite

^۲ Elcometer

داد. در خصوص پیک های کلی نیز مشاهده می گردد که با توجه به فاصله صفحات کلی پیش از سونیکاسیون، این فاصله افزایش پیدا کرده است و پراکندگی مناسب نانوکلی در زمینه پلیمری را نشان می دهد. همچنین سایز نانوذرات روی را می توان با استفاده از معادله شرر که در زیر آمده است با تقریب خوبی محاسبه کرد.

$$D = 0.9 \lambda / b \cos \theta$$

معادله شرر

در این معادله λ طول موج، b عرض کامل در نصف شدت در پیک موج، θ زاویه در الگوی XRD و D سایز ذرات می باشد. با استفاده از این معادله که نتایج محاسبات آن در جدول ۳ نیز ذکر گردیده است، $83/3$ ٪ از ذرات روی بین $40-60$ نانومتر و $16/7$ ٪ از ذرات بین $30-40$ نانومتر بوده اند. همچنین فاصله بین صفحات کلی حدود $4/5$ نانومتر (پس از سونیکاسیون) مشاهده شد.

۳-۳- نتایج میکروسکوپ نیروی اتمی

مورفولوژی و توپوگرافی سطح نمونه 2 ٪ کلی، به وسیله میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد بررسی قرار گرفت. شکل های ۴ و ۵ تصاویر به دست آمده را نشان می دهد. داده های مربوط به زبری سطح نمونه ها در جدول ۴ آورده شده است. بخش a تصویر مربوط به پلی یورتان خالص، یک سطح صاف و یکنواخت را نشان می دهد. زبری سطح حدود $4/87$ نانومتر مشاهده شد. مورفولوژی سطح نانوکامپوزیت های آماده شده تحت فرایند سونیکاسیون در بخش های b ، c و d نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد در مقایسه با پلی یورتان خالص، ساختار سطح نامنظم می شود و زبری متوسط سطح به وسیله نانوپیکمنت ها افزایش می یابد. به نظر می رسد صفحات نانوکلی و ذرات نانوروی، روی مورفولوژی سطح فیلم پلی یورتان اثر می گذارند.

همچنین از داده های جدول واضح است که زبری سطح با افزایش زمان سونیکاسیون تا 60 دقیقه کاهش می یابد که می تواند ناشی از کاهش سایز نانوپیکمنت ها ناشی از فرایند سونیکاسیون باشد.

۳-۱- نتایج میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

میکروسکوپ الکترونی عبوری نوعی میکروسکوپ الکترونی است که قابلیت عکس برداری از ریزساختار مواد با بزرگنمایی بسیار بالا با قدرت تفکیکی در حد کوچکتر از 1 نانومتر را دارد. میکروسکوپ الکترونی عبوری همچنین توانایی آنالیز عنصری، تعیین ساختار و جهت کریستالی اجزایی به کوچکی 30 نانومتر را به صورت کیفی و کمی دارد [۱۱]. در این مطالعه، میزان پراکندگی نانوپیکمنت ها در رزین پلی یورتان و سایز آنها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری، در شکل ۱ نشان داده شده است.

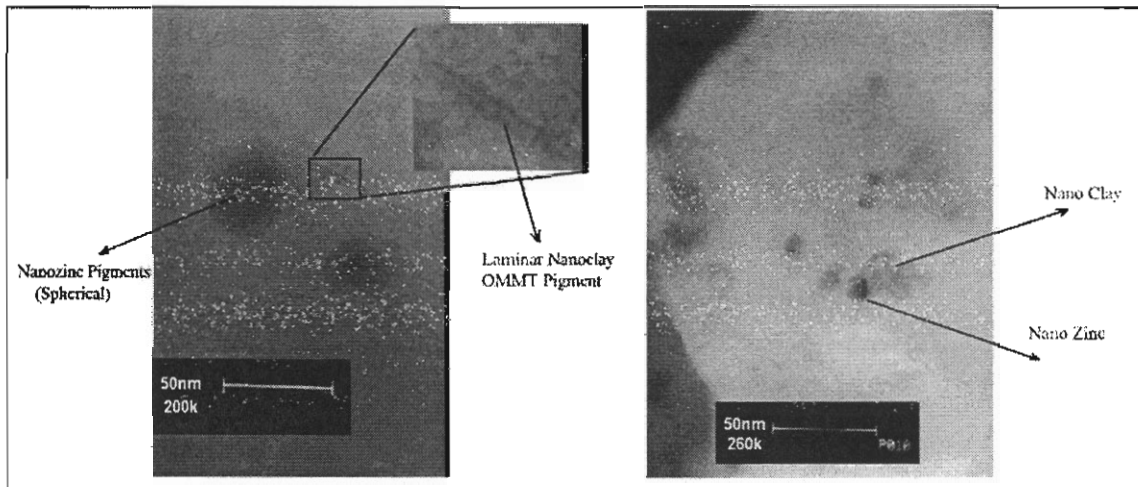
۳-۲- نتایج طیف سنجی اشعه ایکس

خواص نانوکامپوزیت های پلیمری و ترکیباتشان با استفاده از آنالیز طیف سنجی اشعه ایکس مورد مطالعه قرار می گیرند. سایز ذرات، توزیع و فاصله بین آنها، تشکیل فازها در ماتریس و تشکیل کامپوزیت از جمله نتایج این آنالیز است. از آنجایی که دقت الگوهای XRD از تصاویر TEM است، به همین دلیل به عنوان بررسی دوم در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته است.

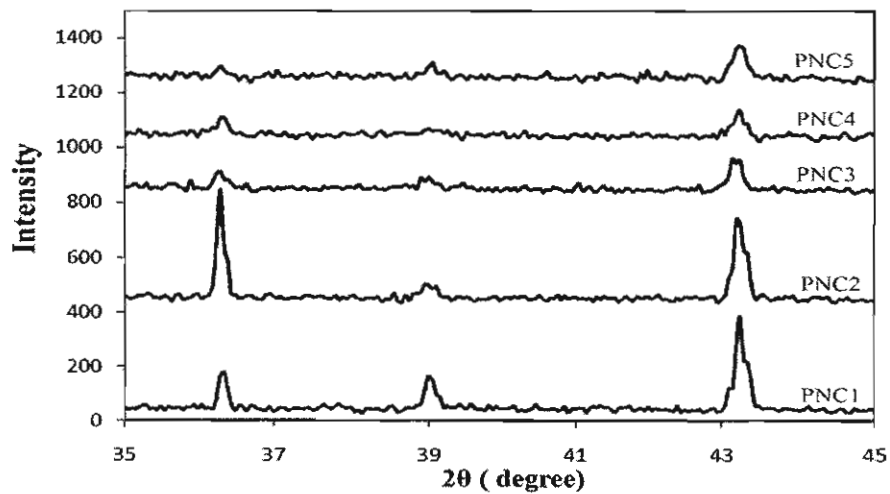
سایز نانوذرات روی با اشعه ایکس با زاویه کم و تشکیل فازها در نانوکامپوزیت با استفاده از اشعه ایکس با زاویه زیاد مشخص شد. در این آنالیز زاویه کم $10-0$ و زاویه زیاد $60-20$ و طول موج $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ مورد استفاده قرار گرفت. مشخصات دستگاه تفرق اشعه ایکس مورد استفاده قرار گرفته در این آنالیز به صورت زیر می باشد:

The pattern using X-Ray Diffractometer, Bruker, D8ADVANCE, Germany, Filter Ni with X-Ray Tube Anode Cu and $\text{CuK}\alpha$ radiation at $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

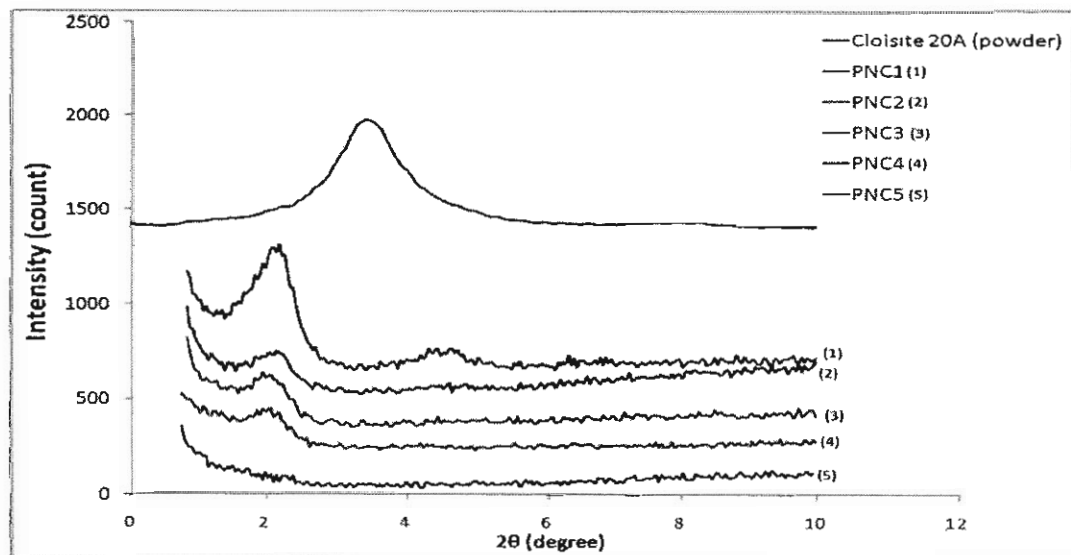
نتایج آنالیز در شکل های ۲ و ۳ نشان داده شده اند و در جدول ۳ ذکر گردیده اند. از نتایج این آنالیز، تشکیل نانوکامپوزیت استنباط می گردد (با توجه به تغییر نسبت به الگوی مشخصه روی خالص). همچنین یک تفسیر در پیک های روی مشاهده می گردد که این تغییر را به نفوذ زنجیره های پلیمری به داخل شبکه hcp روی می توان نسبت



شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، نانویگمنت ها در تصویر مشخص شده اند.



شکل ۲: الگوهای به دست آمده از طیف سنجی اشعه ایکس با زاویه زیاد جهت سنجش پیگمنت های روی.



شکل ۳: الگوهای به دست آمده از طیف سنجی اشعه ایکس با زاویه کم جهت سنجش پیگمنت های کلی.

جدول ۳: نتایج به دست آمده از الگوهای آزمون طیف سنجی اشعه ایکس

Samples	Peaks for Zn (2θ)	Peaks for clay (2θ)	d-spacing clay layers (Å)	Size of zinc nano particles (Å)
PNC1	36.35 39.05 43.25	-	-	557.8,563.7,446.5
PNC2	36.15 38.9 43.2	1.98	45.3	557.8,563.7,427.7
PNC3	36.3 38.95 43.15	1.94	45.3	557.8,422.8,427.3
PNC4	36.35 39 43.25	2.14	40.5	418.3,367.6,427.3
PNC5	36.35 39.05 43.3	2.1,4.46	40.5,19.75	557.8,422.8,341.86

مقاومت $371 \text{ G}\Omega\text{cm}^2$ به دست آمد. پس از ۵ روز غوطه‌وری، همانطور که از نمودار نایکوئیست (شکل ۸) مشاهده می‌گردد، امپدانس نمونه پوشش داده شده با Zn ۱۰٪ به $31 \text{ G}\Omega\text{cm}^2$ کاهش می‌یابد. مقدار ظرفیت پوشش نانوکامپوزیتی Zn ۱۰٪ از ۱/۱ به ۱/۵۶ (nF) افزایش یافت که با توجه به ثابت دی الکتریک بالاتر آب نسبت به پلیمری توان این موضوع را به جذب آب ارتباط داد.

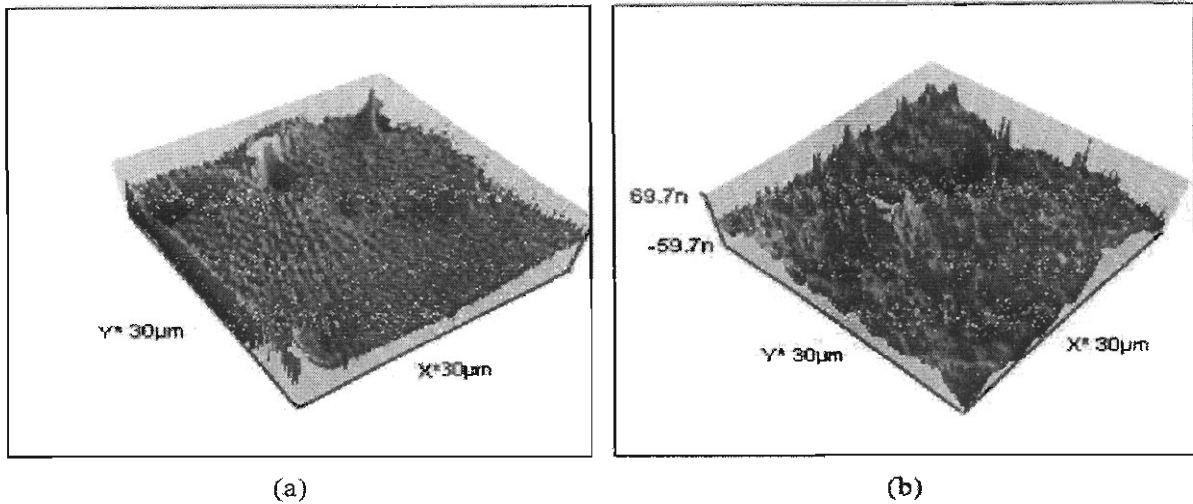
در مورد نمونه‌های با ۴۰ روز غوطه‌وری (شکل ۹) مقدار RC بسیار کمتر از مقاومت اولیه آن است. نمودار نایکوئیست برای همه نمونه‌ها بجز برای PNC5 نیم‌دایره مشخصه یک پیل رانلس- لایک را نشان می‌دهد که امپدانس بالای آن حتی پس از ۴۰ روز غوطه‌وری را نشان می‌دهد. پس از ۴۰ روز غوطه‌وری نمونه‌های پوشش داده شده با ۲٪ clay خاصیت مانع شونده‌ی بهتری نسبت به درصد‌های کمتر نشان دادند، زیرا مقدار بیشتر نانوکلای عوامل خورنده را مجبور می‌کند مسیر پر پیچ و خم تری را طی کنند تا به فلز پایه برسند. برای زمان‌های غوطه‌وری کوتاهتر فقط یک حلقه خازنی یافت می‌شود و اندازه حلقه با افزایش زمان غوطه‌وری کاهش می‌یابد. پس از ۷۲ روز غوطه‌وری، همانطور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، نمونه‌های پوشش داده شده با PNC1 و PNC2 و PNC3 دو نیم‌دایره متناظر

۳-۴- نتایج هدایت سنجی

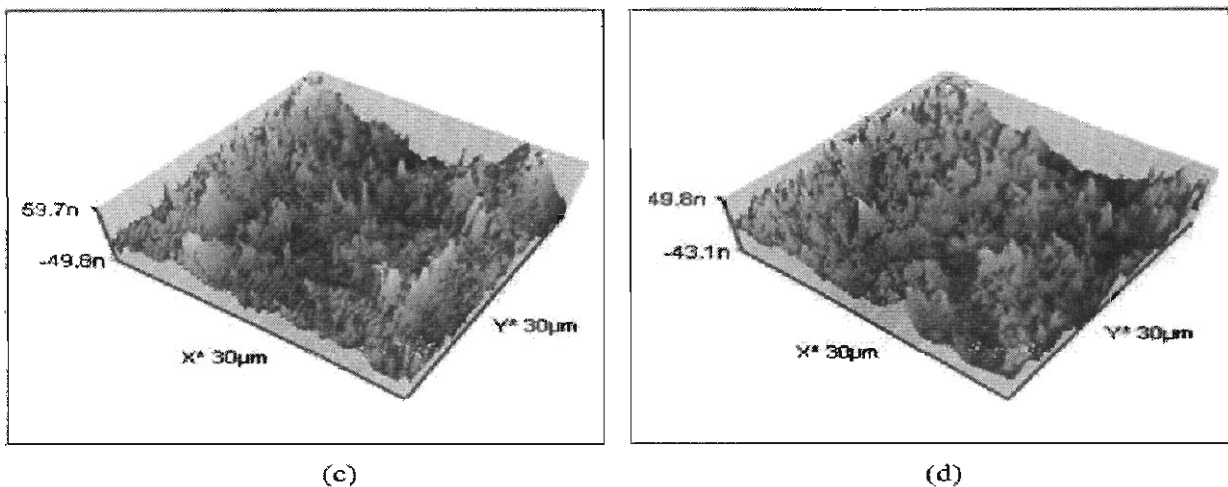
نتایج مربوط به آزمون هدایت در نمودار شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود میزان هدایت با افزایش نانوکلای کاهش می‌یابد که با توجه به نارسا بودن پیگمنت نانوکلای، این کاهش ناشی از افزایش مقاومت الکتریکی پوشش می‌باشد. همچنین مشاهده می‌گردد شب این روند کاهش در محدوده پس از ۲٪ نانوکلای رخ می‌دهد، لذا حصول درصد بهینه در خصوص مقاومترین پوشش نانوکامپوزیتی در مقابل خوردگی را می‌بایست به تقابل دو اثر ممانعت‌کنندگی و هدایت در پوشش دانست.

۳-۵- نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

داده‌های آزمون امپدانس الکتروشیمیایی حاصل از ۱ روز غوطه‌وری نمونه‌های آزمایش در محلول ۳/۵ wt% (شکل ۷)، مقاومت بسیار بالایی برای پوشش نانوکامپوزیت نشان می‌دهد. همچنین نشان می‌دهد این پوشش به عنوان یک خازن کامل عمل می‌کند. مقاومت پوشش‌های نانوکامپوزیت PNC1, PNC2, PNC3, PNC4 و PNC5 به ترتیب با مقدارهای ۹۸، ۱۲۷، ۲۰۴، ۳۷۱ ($\text{G}\Omega\text{cm}^2$) تعیین شد. این نتایج نشان می‌دهد اضافه نمودن نانو لایه‌های کلی مقاومت پوشش را بهبود می‌بخشد و بهترین عملکرد خوردگی برای پوشش نانوکامپوزیت حاوی ۲٪ clay با



شکل ۴: نتایج به دست آمده آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی برای پلی یورتان خالص (a) و پوشش ۲٪ نانوکلای پس از ۱۵ دقیقه سونیکاسیون (b).



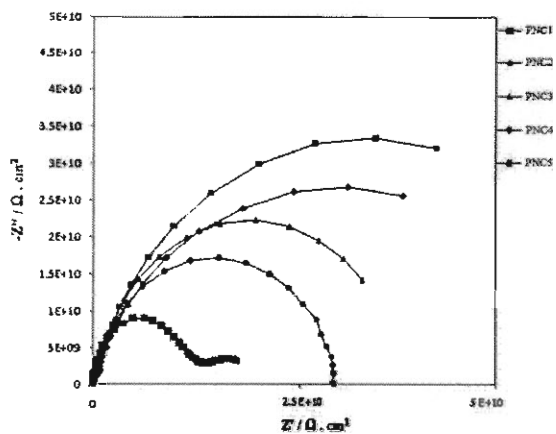
شکل ۵: نتایج به دست آمده آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی برای پوشش ۲٪ نانوکلای پس از ۳۰ دقیقه سونیکاسیون (c) پس از ۶۰ دقیقه سونیکاسیون (d).

جدول ۴: مقادیر زبری سطح پلی یورتان خالص و فیلم های کامپوزیت ناشی از آزمون AFM

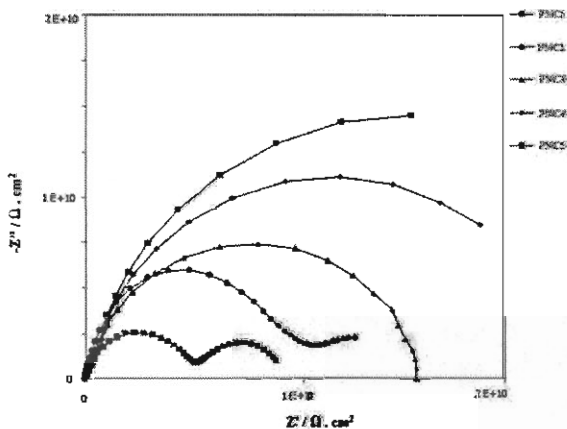
Sample	Pristine PU	3 wt% PU OMMT Composite		
		15 min sonication	30 min sonication	60 min sonication
Surface roughness (nm)	4.87	17.69	14.25	12.13

خوردگی آغاز نشده است، اما برای درصدهای کمتر از ۷۲ روز غوطه وری، مقادیر امیدانسی که به دست آورده شد مقادیر با معنی کوچکتی برای همه بازه های فرکانسی بود که نشان می دهد حمله به فلز پایه آغاز شده است. همچنین نمودار پتانسیل مدار باز برای ۵ نمونه مورد نظر ترسیم گردیده است (شکل ۱۱). همانطور که مشاهده می گردد تغییرات پتانسیل برای همه نمونه ها با گذشت زمان

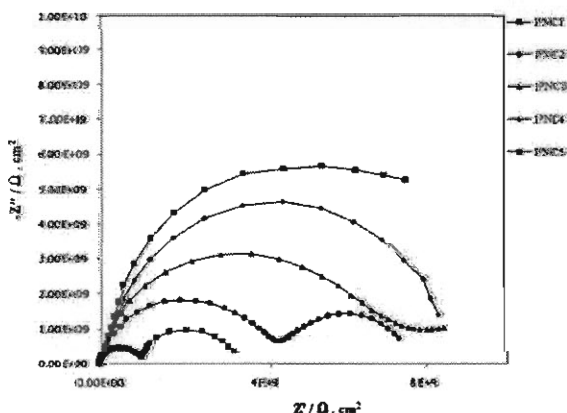
با دو ثابت زمانی خازنی نشان می دهند که این مسئله نشان می دهد آب درون پوشش نفوذ کرده است و خوردگی روی فلز پایه آغاز شده است. اما نمونه های پوشش داده شده با PNC4 و PNC5 تنها یک نیم دایره پس از ۷۲ روز غوطه وری در نمودار نایکوئیستشان دارند که نشان می دهد درصد بالاتر نانوکلای خواص ممانعت کنندگی بیشتری ایجاد می کند و حتی پس از مدت زمان طولانی برای فلز پایه



شکل ۸: نتایج حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پس از ۵ روز غوطه وری در محلول ۳/۵٪ نمک.

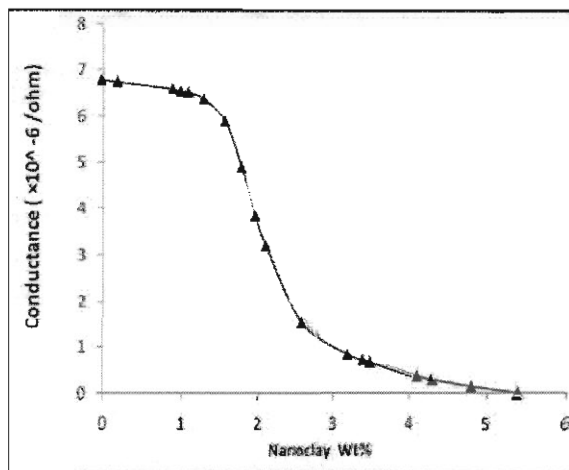


شکل ۹: نتایج حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پس از ۴۰ روز غوطه وری در محلول ۳/۵٪ نمک.

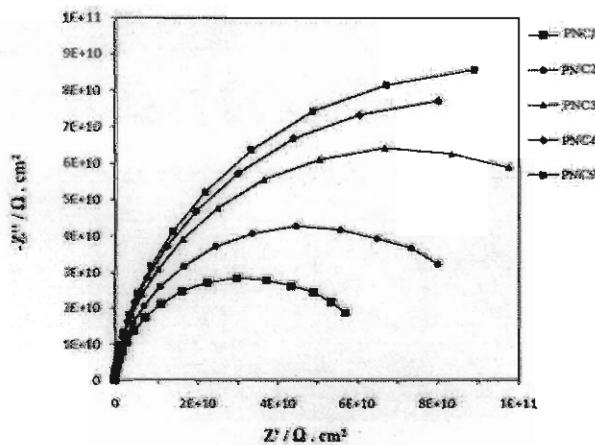


شکل ۱۰: نتایج حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پس از ۲۲ روز غوطه وری در محلول ۳/۵٪ نمک.

افزایش می یابد، اما این افزایش برای نمونه بدون کلی بسیار بیشتر از نمونه های حاوی کلی می باشد. در واقع افزایش پتانسیل ناشی از نفوذ آب می باشد لذا نمونه هایی که درصد کلی بیشتری دارند کمتر آب را به درون خود نفوذ داده اند و با گذشت زمان همچنان مقاومت بالایی خواهند داشت.



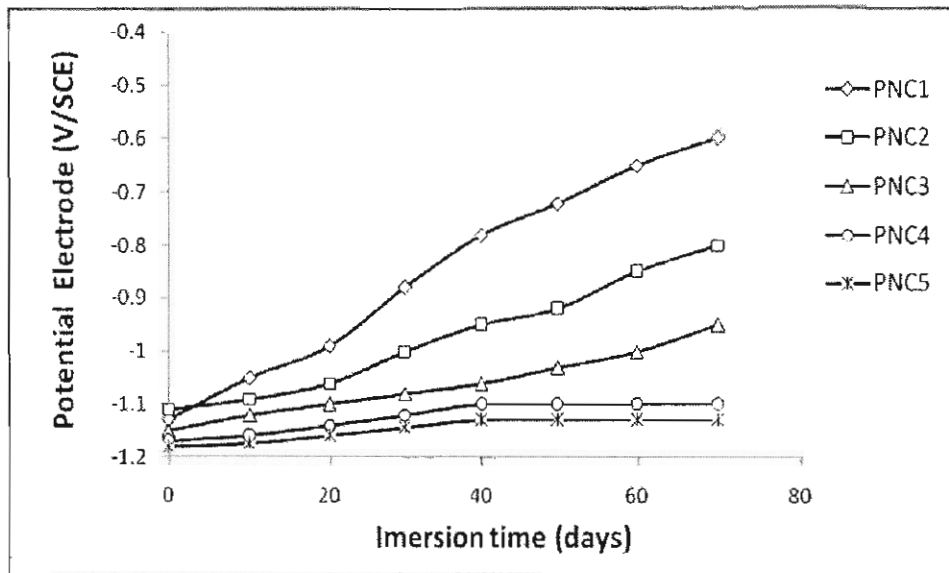
شکل ۶: نتایج حاصل از آزمون هدایت سنجی برای پوشش نانوکامپوزیتی با درصد های مختلف نانو کلی.



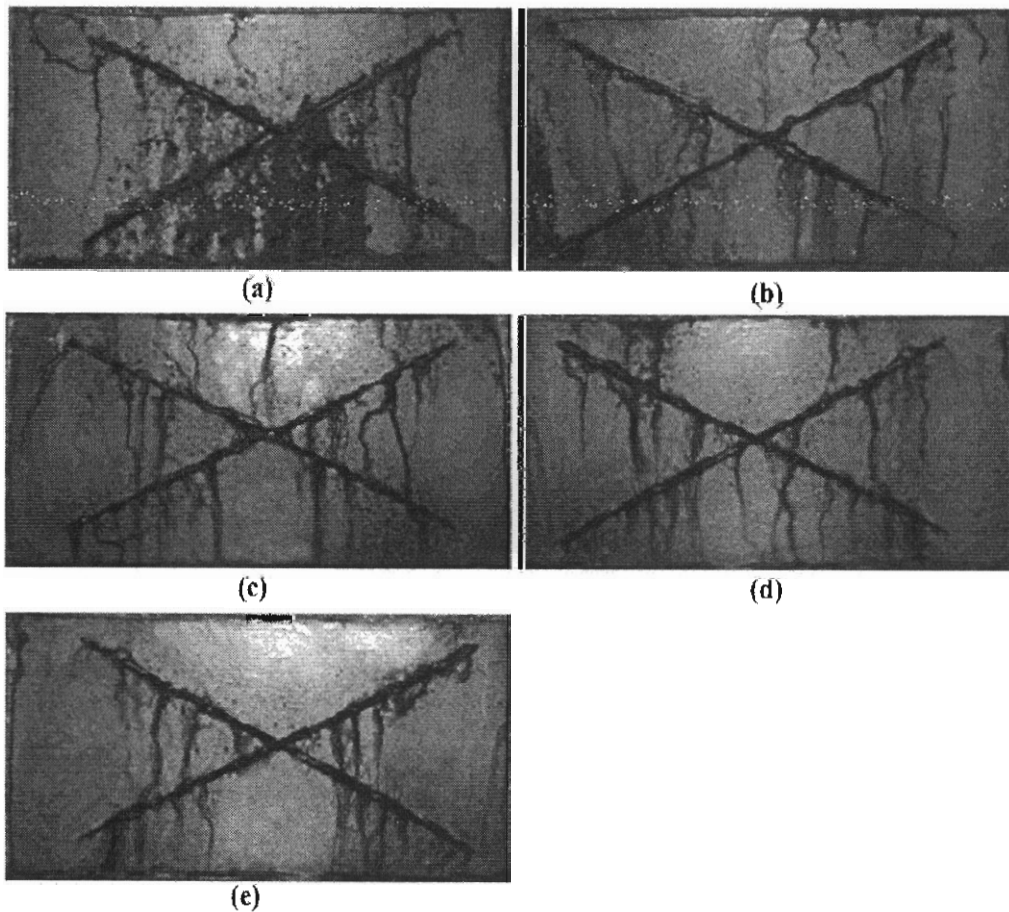
شکل ۷: نتایج حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پس از ۱ روز غوطه وری در محلول ۳/۵٪ نمک.

۳-۶- نتایج آزمون مه نمکی

آزمون مه نمکی به عنوان یک آزمون تسریع کننده خوردگی نمونه ها، جهت ارزیابی عملکرد خوردگی، شناخته شده است که تفسیر آن مطابق استاندارد ASTM B 117 انجام می شود [۱۲].



شکل ۱۱: نمودار پتانسیل مدار باز. افزایش پتانسیل برای نمونه بدون کلی بیشتر از نمونه های حاوی کلی می باشد. برای نمونه حاوی ۲ درصد کلی بهترین عملکرد مشاهده می شود.



شکل ۱۲: نتایج حاصل از آزمون مه نمکی: نمونه با پوشش روی خالص (a)، نمونه با پوشش ۰/۵٪ نانوکلای (b)، نمونه با پوشش ۰/۱٪ نانوکلای (c)، نمونه با پوشش ۰/۱۵٪ نانوکلای (d) نمونه با پوشش ۰/۲٪ نانوکلای (e).

پلی یورتان بررسی گردید. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) پس از گذشت ۷۲ روز نشان دهنده شروع خوردگی فلز پایه در همه پوشش ها بود در حالی که پوشش با ۲٪ نانورس کماکان مقاومت خوبی را از خود نشان می داد. همچنین در آزمون مه نمکی میزان کاهش خوردگی و تاول های مشاهده شده نسبت مستقیمی با افزایش درصد نانو کلی در پوشش نشان می داد.

نتایج آزمون هدایت سنجی کاهش میزان هدایت پوشش را با افزایش درصد نانو کلی نشان می دهد. همچنین مشاهده می گردد شیب این روند کاهش در محدوده پس از ۲٪ نانو کلی رخ می دهد، لذا حصول درصد بهینه در خصوص مقاومترین پوشش نانوکامپوزیتی در مقابل خوردگی را می بایست به تقابل دو اثر ممانعت کنندگی و هدایت در پوشش دانست.

به طور کلی نتایج نشان می دهند اضافه نمودن نانو کلی با افزایش خاصیت ممانعت کنندگی، سبب بهبود مقاومت به خوردگی پوشش می شود و بهترین خواص برای پوشش نانوکامپوزیتی غنی از روی با ۲ درصد نانو کلی به دست آمد.

همانطور که در شکل ۱۲ دیده می شود، پس از اینکه نمونه ها به مدت ۶۰۰ ساعت (۲۵ روز) در معرض مه نمکی در داخل کابین قرار گرفتند، تاول هایی در اطراف خراشها مشاهده گردید. همچنین یک محصول خوردگی قهوه ای رنگ (که مخلوطی از هیدروکسیدهای آهن است) در سطح تمامی نمونه ها مشاهده گردید. در نمونه های پوشش داده شده با نانو کلی هیچ تاولی مشاهده نشد، اما لایه لایه شدن و نفوذ آب در اطراف خراشها مشاهده شد که به ترتیب کاهش می باشد. PNC5 < PNC4 < PNC3 < PNC2 < PNC1 به صورت می باشد. افزایش مقاومت به خوردگی همه پوشش های نانوکامپوزیتی مورد بررسی می تواند ناشی از ماهیت طبیعی، شکل و سایز نانویگمنت ها باشد که تمام شیارها و خلل و فرج های پوشش پلیمری را پر می کنند و چسبندگی پوشش به زیر لایه را بهبود می بخشد. همانطور که قبلا اشاره گردید این نانویگمنت ها سبب می شوند مواد خورنده مسـیر پریچ و خم تری را برای رسیدن به زیر لایه طی کنند.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، اثر افزودن نانو کلی مونت موریلونیت کلوزایت A ۲۰ بر پوشش نانوکامپوزیتی غنی از روی

مراجع

1. Subrahmanya Shreepathi, Priyansh Bajaj, B.P. Mallik. Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 5129–5134.
2. Ole Oystein Knudsen, Unni Steinsmo, Marit Bjordal. Zinc-rich primers-Test performance and electrochemical properties. *Progress in Organic Coatings* 54 (2005) 224–229.
3. Ali Olad, Mohammad Barati, Hamidreza Shirmohammadi. Conductivity and anticorrosion performance of polyaniline/zinc composites Investigation of zinc particle size and distribution effect. *Progress in Organic Coatings* 72 (2011) 599–604.
4. Gul Ryu J., HyungSu K., polymer-clay nanocomposites prepared by power ultrasonic wave; synthesis and rheological properties, Sogang University, (2004) 478-486.
5. Hielscher T., Ultrasonic production of nano-size dispersions and emulsions, ENS'05 Paris, France, 14-16 December (2005) 287-294.
6. Renza H., Pathways targeting solvent-free PUR coatings, *Progress in organic coatings journal*, Elsevier Publication, (2001) 530-539.
7. Polymer nanocomposites: processing, characterization, application, Joseph H. Koo, McGraw-Hill Companies, United States of America, (2006) 193-202.

8. Wang J., Qin S., Study on the thermal and mechanical properties of epoxy–nanoclay composites: The effect of ultrasonic stirring time, University of Science and Technology, Beijing, (2007) 450-458.
9. Pohl M., Schubert H., Dispersion and deagglomeration of nanoparticles in aqueous solutions, Institute of Food Process Engineering, University of Karlsruhe, Germany, (2004) 128-137.
10. Strawhecker KE, Manias E. Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na⁺-montmorillonite nanocomposites, Chem Mater, (2000) 413-421.
11. Okamoto M, Morita S, Taguchi H, Kim YH, Kotaka T, Tateyama H. Synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and clay polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization, Elsevier publication, Polymer (2000) 527-535.
12. Bandyopadhyay S, Giannelis EP. Thermal and thermomechanical properties of PMMA nanocomposites, Polymer Material and Science Engineering journal, (2000) 601-610.