

بهینه سازی روش ساخت و بررسی عملکرد حفاظتی پوشش نانوکامپوزیت اپوکسی در محیط های خورنده

فرشته رضائی^{۱*}، اکرم نوری دلاور^۲، علیرضا زاهدی^۳

^۱ گروه پژوهشی پوشش - پژوهشگاه صنعت نفت

^۲ گروه پژوهش خوردگی - پژوهشگاه صنعت نفت

^۳ دانشکده فناوری های نوین - دانشگاه علم و صنعت ایران

* نویسنده مسئول: rezaeif@ripi.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۲/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۸/۰۷

چکیده:

در این تحقیق، خواص حفاظت از خوردگی نانوکامپوزیتی که به وسیله دیسپرسیون بهینه ذرات نانوکلی در ماتریس اپوکسی - پلی آمید تهیه شده، مورد مطالعه قرار گرفت. چندین پارامتر مهم در روش تهیه و فرمولاسیون، شامل روش اختلاط، زمان اختلاط و دما با روش آنالیزی تفرق اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی FTIR و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصله نشان می دهد، دیسپرسیون مناسب تهیه شده در دمای ۵۰-۶۰ °C با استفاده از روش اختلاط التراسونیک در مدت ۶۰ دقیقه بدست می آید. در نهایت مقاومت خوردگی نانوکامپوزیت با استفاده از نتایج آزمایشات الکتروشیمیایی امپدانس، آزمون های محیط خورنده مه نمکی و رطوبت اشباع ۱۰۰٪ ارزیابی شد. نتایج آزمایشات خوردگی رابطه بین بهینه سازی فرمولاسیون و روش دیسپرسیون مناسب بر خواص حفاظت از خوردگی فیلم نانوکامپوزیت رادر مدت ۲۷۰ روز نشان می دهد.

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت، نانوکلی، اپوکسی، پلی آمید، امپدانس الکتروشیمیایی

optimization of the preparation process and evaluation protective performance of epoxy nanocomposite in the corrosive medias

F. Rezaei^{1*}, A. Nouri Delavar², A. Zahedi³

¹ Coating Research Group Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

² Corrosion Research Group Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

³ School of New Technologies, Iran university of Science and technology, Tehran, Iran

* Corresponding Author: rezaeif@ripi.ir

Submission: 2014, 05, 06 Acceptance: 2014, 10, 29

Abstract:

In this research the corrosion resistance of a nanocomposite which was by optimum dispersion of nanoclay particles in the Epoxy-Polyamide matrix, was studied. Several important parameters such as mixing method, mixing time and temperature were examined by X-ray diffraction (XRD), FTIR and transmission electron microscopy (TEM). The optimum dispersion condition has obtained at 50-60 °C using ultrasonic mixing in a short time (1 hour). Finally, the corrosion resistance of nanocomposite was evaluated by using results of electrochemical impedance (EIS) method, salt spray and 100% relative humidity chambers. The EIS results showed that, the epoxy polyamide nanocomposite has good corrosion resistance in 270 days in comparison to epoxy polyamide varnish. The results obtained from this study provide good understanding of the relationship between the optimum dispersion conditions and corrosion control performance.

Keywords: Nanocomposite, Nanoclay, Epoxy, Polyamide, Electrochemical Impedance Spectroscopy

مقدمه

امروزه استفاده از پوشش‌ها به یکی از متداول‌ترین روش‌های محافظت از خوردگی تبدیل شده و تلاش‌های زیادی در رابطه با بهبود عملکرد آنها به عمل می‌آید [۱]. در این میان، پوشش‌های اپوکسی به صورت گسترده‌ای به منظور حفاظت از فلزات در برابر خوردگی در محیط‌های خورنده استفاده می‌شوند [۲]. تحقیقات انجام شده نشان داده است، با اضافه کردن نانو ذرات معدنی به ماتریس پلیمری، نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی سیلیکات‌های لایه‌ای به دست می‌آید که به علت بهبود خواص مکانیکی، حرارتی و حفاظت در برابر خوردگی بهتر نسبت به پوشش‌های رایج، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این تحقیقات تقریباً در دهه ۱۹۹۰ شروع شده و همچنان نیز ادامه دارد [۳-۵]. در تحقیقاتی که به منظور ایجاد دیسپرسیون مناسب ذرات نانوکلی در ماتریس پلیمری صورت گرفته، از روش‌های مختلف مکانیکی مانند همزن مکانیکی [۶] و آسیاب سه غلظتی [۷] استفاده شده است که در این خصوص لازم به ذکر است، توزیع نانو ذرات در محمل اپوکسی با استفاده از این متدها امکان‌پذیر است. این نانو ذرات زمانی می‌توانند سبب بهبود خواص پوشش شوند که نانو لایه‌های سیلیکاتی به صورت لایه‌ای توزیع یافته و یا پراکنشی در ماتریس پلیمر قرار گیرند [۸]. ساختار و خواص نانو کامپوزیت‌های اپوکسی - کلی تحت تاثیر عوامل مختلف مانند نوع عامل پخت، اصلاح کننده نانوذره کلی و فرایند اختلاط قرار دارد. بهبود خواص حرارتی، مکانیکی و کاهش نفوذپذیری گازها و افزایش مقاومت در مقابل حلال [۹-۱۱] ناشی از پراکنش خوب نانوذرات کلی در ماتریکس اپوکسی و همچنین بهبود چسبندگی بین سطحی ماتریس اپوکسی و صفحات کلی است.

برخی از محققین توانسته‌اند حالت پراکنشی نانوکلی در ماتریس اپوکسی را با استفاده از متد اختلاط تحت تنش زیاد و حلال استن ایجاد کنند [۱۲-۱۴]. در بخش اول این تحقیق نیز سعی شده تا با ایجاد حالت پراکنشی نانوکلی در ماتریس اپوکسی، خواص حفاظت از خوردگی نانوکامپوزیت افزایش یابد.

با توجه به این که یکی از اهداف تحقیقات انجام شده در این زمینه، در جهت بهبود خواص حفاظت از خوردگی می‌باشد، بنابراین، پس از به کار بردن هر روشی در ساخت این نانوکامپوزیت‌ها بایستی خواص حفاظت از خوردگی آنها مورد بررسی قرار گیرد. به طور کلی، روش‌های الکتروشیمیایی متعددی به منظور ارزیابی عملکرد حفاظتی پوشش‌ها و نانوکامپوزیت‌ها، به کار گرفته می‌شود. از آنجاییکه خوردگی فلز پوشش داده شده یک پدیده الکتروشیمیایی است که در آن آب، اکسیژن و یون‌های خورنده باید از طریق فیلم پوشش عبور کرده و به سطح فلز برسند و در آنجا واکنش‌های انتقال بار صورت گیرد، به نظر می‌رسد مقاومت پلاریزاسیون می‌تواند یک پارامتر کلیدی در ارزیابی عملکرد حفاظتی هر پوششی باشد [۲]. در

این رابطه باید اشاره شود، تحقیقات انجام شده توسط Bacon و همکارانش که مقاومت پلاریزاسیون پوشش‌های آلی را در ۳۰۰ سیستم مختلف آزمایش کردند، نشان داد که این پارامتر می‌تواند ابزار مناسبی برای بررسی رفتار حفاظتی پوشش و تخمین عمر پوشش باشد. آنها به این نتیجه رسیدند پوشش‌هایی که دارای مقاومت بالاتر از 10^8 ohm.cm^2 هستند دارای حفاظت خوب و آنهایی که دارای مقاومت پلاریزاسیون زیر

10^6 ohm.cm^2 هستند، حفاظت ضعیف دارند [۲۱]. همچنین Bierwagen و همکارانش نیز با تحقیقات خود نشان دادند پوشش‌هایی که دارای مقاومت نوز بالاتر از 10^8 ohm.cm^2 هستند، خواص حفاظتی خوبی از خود نشان می‌دهند [۲].

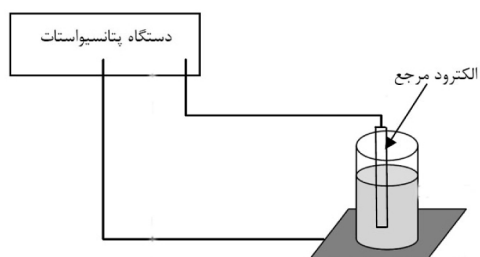
در این مقاله، در ابتدا، اثر نوع روش اختلاط شامل استفاده از هموژنایزر و التراسوند و بهینه سازی زمان اختلاط در ایجاد یک دیسپرسیون مناسب و پراکنش یافته مورد بررسی قرار گرفته و شرایط بهینه تولید نانوکامپوزیت اپوکسی ارائه شده است. سپس عملکرد حفاظت از خوردگی نانوکامپوزیت اپوکسی که با شرایط بهینه به دست آمده است توسط روش‌های امپدانس الکتروشیمیایی، مه نمکی و رطوبت اشباع ۱۰۰٪ مورد بررسی قرار گرفته است.

روش تحقیق

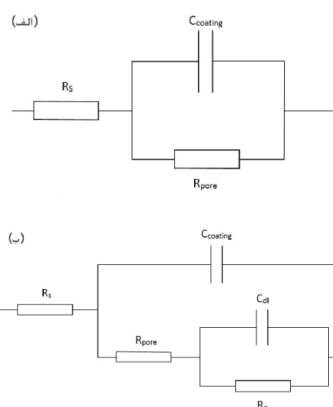
در این تحقیق از رزین اپوکسی Epikote 1001-X-75 تهیه شده از کمپانی SHELL، هاردنر Crayamide 115 از کمپانی Cray Valley و تینر اپوکسی شرکت رنگ‌سازی سورمه استفاده شده است. نانوارگانو کلی Cloisite®30B (OMMT) از کمپانی Southern Clay تهیه شده است. مقدار درصد نانو ارگانو کلی در فرمولاسیون ۳ درصد وزنی بوده است. برای تمام آزمایش‌ها، قبل از مصرف، نانو ارگانو کلی به مدت ۲ ساعت در دمای 70°C در آون خشک شده است. تهیه دیسپرسیون نانو ارگانو کلی در ماتریس اپوکسی با روش‌های دستگاه هموژنایزر پر قدرت (EW-04719-00 High-Speed Homogenizer System;) و تکنیک التراسوند (Hielscher Ultrasound 115 VAC Technology UIP 1000 hd transducer with Sonotrode BS2d34) انجام شده است. تهیه الگوی پراش اشعه X نمونه‌های نانوکامپوزیت و فیلم خشک نهائی آنها با دستگاه Philips pw1840 انجام شده است. طیف سنجی FTIR در دمای اتاق (حدود 25°C) با دستگاه EQUINOX 55 با تفکیک‌پذیری 4 cm^{-1} انجام شده است. آماده‌سازی نمونه‌ها جهت تهیه میکرو گراف TEM با دستگاه Ultramicrotome Omu3 from C. Rechart و تصویربرداری از نمونه با میکروسکوپ الکترونی عبوری ZEISS-EM900 انجام شده است.

در فرآیند ساخت، بعد از مرحله پیش اختلاط (Permix) از دو

پوشش نفوذ کرده و فرایند خوردگی آغاز می گردد عناصر مقاومت پلاریزاسیون و خازن مربوط به لایه دوگانه نیز به مدار اضافه می شود (۲ ب).



شکل ۱- شماتیک سل مورد استفاده در انجام آزمون امپدانس الکتروشیمیایی



شکل ۲- مدار معادل الکتریکی پوشش ها (الف) مدار راندلس (ب) بعد از نفوذ الکترولیت در پوشش

آزمون مه نمکی با استفاده از دستگاه ERICHSEN در دمای 35°C و پاشش نمک ۵٪ مطابق استاندارد ASTM B-117 انجام شده است. آزمایش رطوبت اشباع در دستگاه Hygrotherm 519 شرکت ERICHSEN در دمای 38°C و رطوبت ۱۰۰٪ اشباع انجام شده است.

دستگاه اختلاط متفاوت شامل هموژنایزر پر قدرت با ۲۵۰۰ دور در دقیقه و دستگاه التراسوند (۸۰ MHz) استفاده شده است. پارامترهای لحاظ شده در عملیات ساخت در جدول ۱ ارائه شده است. بعد از تهیه نمونه ها، اختلاط دو جزء نانوکامپوزیت با نسبت اپوکسی به پلی آمید معادل ۶۵ به ۳۵ انجام شده است و مخلوط نهائی نانوکامپوزیت اپوکسی روی لامل شیشه ای اعمال و سخت شدن فیلم به دو روش در دمای اتاق و در دمای 110°C به مدت ۲۴ ساعت انجام شده است. سپس طیف های XRD و FTIR آنها تهیه شده است.

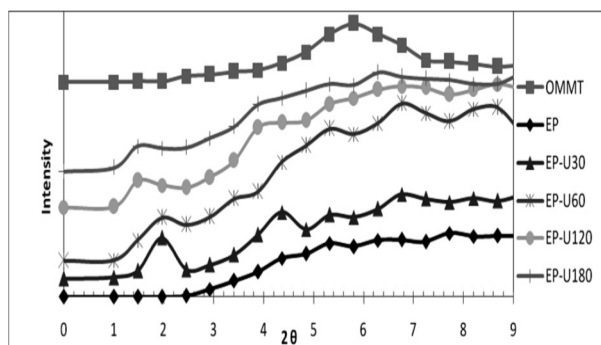
برای آزمایش های خوردگی، نانوکامپوزیت منتخب با ضخامت $75 \pm 5 \text{ m}\mu$ بر روی ورقه های فولادی تمیزکاری شده تا درجه Sa3 استاندارد سوئدی SIS 05-59-00، اعمال شده و در دمای 110°C درجه سانتی گراد سخت شدند. سپس ۲ سانتی متر مربع از سطح نمونه ها در معرض محلول الکترولیت ۳/۵ درصد نمک کلراید سدیم قرار گرفته و آزمایش ها بر روی آنها انجام شد. آزمایش ها به مدت ۹ ماه و به فواصل زمانی ۱، ۷، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۲۱۰ و ۲۷۰ روز انجام شد. برای انجام آزمایش های الکتروشیمیایی خوردگی از دستگاه

Autolab PGSTAT 302N استفاده شد. جهت اندازه گیری های امپدانس از یک سل سه الکترودی استفاده شد که شامل الکتروود کاری، الکتروود کمکی از جنس پلاتین و الکتروود مرجع Ag/AgCl بود (شکل ۱). اندازه گیری های امپدانس در پتانسیل تعادلی با اعمال اختلاف پتانسیل ± 5 میلی ولت در محدوده فرکانسی ۱۰ میلی هرتز تا ۱۰۰۰۰۰ هرتز انجام شد. داده های به دست آمده از این آزمایش در نرم افزار Zview با استفاده از مدارهای ارائه شده در شکل ۲ شبیه سازی شده است.

برای تفسیر نتایج آزمایش الکتروشیمیایی امپدانس مدارهای الکتریکی معادل ارائه شده در شکل ۲ استفاده می شود. این مدارها شامل عناصر اصلی مقاومت الکترولیت، مقاومت حفره و خازن مربوط به پوشش است (۲ الف). در زمانی که الکترولیت به درون

جدول ۱- خلاصه دستورالعمل و دستگاه مورد استفاده در دیسپرسیون نانوارگانوکی در ماتریس پلیمری (تمام نمونه ها در دمای 50°C - 60°C تهیه شده اند)

مدت اختلاط (دقیقه)	مدت اختلاط ^(a)	ماتریس پلیمری	نمونه
۱۸۰	هموژنایزر	اپوکسی	EP-H180
۳۰	التراسوند	اپوکسی	EP-U30
۶۰	التراسوند	اپوکسی	EP-U60
۱۲۰	التراسوند	اپوکسی	EP-U120
۱۸۰	التراسوند	اپوکسی	EP-U180
(a) واحد دستگاه هموژنایزر (دور در دقیقه) و التراسوند (مگاهرتز)			



شکل ۴- الگوی تفرق اشعه X دیسپرسیون نانوکامپوزیت اپوکسی تهیه شده به روش التراسوند در دمای ۵۰-۶۰ و در زمان های مختلف اختلاط

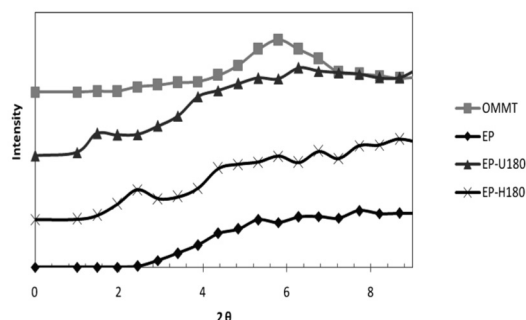
دستگاه های هموژنایزر و التراسوند در افزایش فاصله صفحات ذرات نانوکلی موثر بوده اند اما ایجاد فاصله صفحات بیشتر با روش التراسوند صورت گرفته است.

تأثیر زمان اختلاط روی ایجاد حالت پراکنش ذرات نانوکلی در ماتریس اپوکسی، در نانوکامپوزیت تهیه شده به روش التراسوند در شکل ۴ نشان داده شده است.

خلاصه موقعیت پیک ها در منحنی پراش اشعه X و اختلاف بین موقعیت این پیک ها در نانو کامپوزیت و نانوارگانوکلی ($d\Delta$) در جدول ۳ ارائه شده است.

مقایسه فواصل صفحات نمونه های EP-U60 و EP-U120 در

نتایج و بحث
بررسی های پراش اشعه ایکس
شکل ۳ تأثیر دستورالعمل اختلاط و نوع دستگاه مورد استفاده در ایجاد لایه توزیع یافته و پراکنشی ذرات نانوکلی در محمل اپوکسی را نشان داده است.



شکل ۳- الگوی پراش اشعه X نانوارگانوکلی (OMMT)، رزین اپوکسی (EP) و نمونه های ساخته شده با استفاده از دستگاه هموژنایزر (EP-H180) و دستگاه التراسوند (EP-U180)

خلاصه موقعیت پیک ها در منحنی پراش اشعه X و اختلاف بین موقعیت این پیک ها در نانو کامپوزیت و نانوارگانوکلی ($d\Delta$) در جدول ۲ ارائه شده است.

نتایج حاصل از شکل ۳ و جدول ۲ نشان می دهد، استفاده از

جدول ۲- اثر دستورالعمل و مدت اختلاط روی موقعیت پیک های دیسپرسیون های نانوارگانو کلی در ماتریس اپوکسی

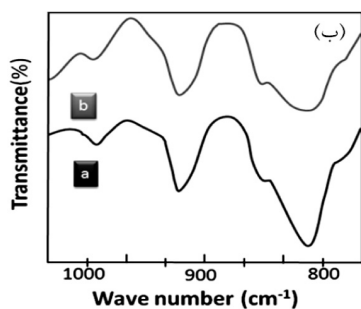
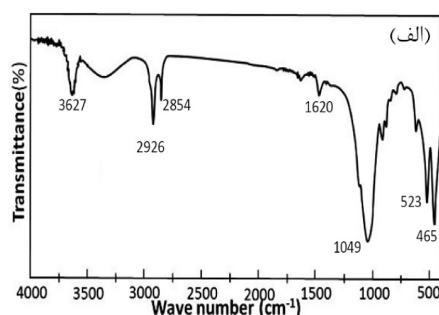
نمونه	$2\theta(^{\circ})$	d-spacing($\text{\AA}$)	Δd
OMMT	۵/۸	۱۴/۸۲	-
EP-H180	۲/۴۴	۳۵/۲۲	۲۰/۱۴
	۴/۳۶	۱۹/۶۶	۴/۸۴
EP-U180	۱/۴۸	۵۸/۰۷	۴۳/۲۵
	۳/۸۸	۲۲/۱۵	۷/۳۳

جدول ۳- اثر زمان های مختلف اختلاط روی موقعیت پیک های دیسپرسیون های نانوارگانوکلی در ماتریس اپوکسی تهیه شده به روش التراسوند و در دمای ۵۰-۶۰

نمونه	$2\theta(^{\circ})$	d-spacing($\text{\AA}$)	Δd
EP-U30	۱/۹۶	۴۳/۸۵	۲۹/۰۳
	۴/۳۶	۱۹/۷۱	۴/۸۹
EP-U60	۱/۹۶	۴۳/۸۵	۲۹/۰۳
EP-U120	۱/۴۸	۵۸/۰۷	۴۳/۲۵
	۳/۸۸	۲۲/۱۵	۷/۳۳
EP-U180	۱/۴۸	۵۸/۰۷	۴۳/۲۵
	۳/۸۸	۲۲/۱۵	۷/۳۳

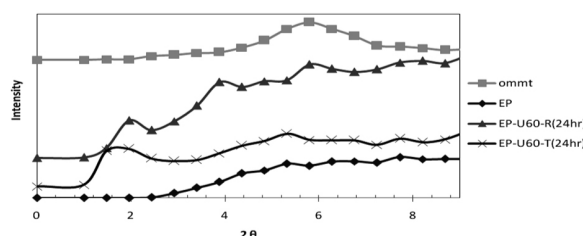
خمشی گروه H-O-H است. باندهای شاخص MMT در موقعیت های 1049cm^{-1} ، 523cm^{-1} و 465cm^{-1} هستند که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه Si-O و ارتعاشات خمشی گروه های Si-O-Si و Si-O-Al می باشد.

طیف FTIR تهیه شده از واریش اپوکسی و نانو کامپوزیت اپوکسی در شکل ۶ ارائه شده است. اگرچه از نظر کیفی هر دو طیف مشابه هستند اما انحراف در موقعیت پیک ها و شدت های نسبی گروه های خاص، موید آن است که نمونه ها با مول های مشابه سنتز شده اند. شکافنگی پیک جذبی ارتعاشات کششی گروه کربونیل (1710cm^{-1}) و (1646cm^{-1}) در اپوکسی و اپوکسی نانو کامپوزیت به جداسازی میکروفازی روی هر دو ماده نسبت داده می شود [۱۵]. از این مشاهدات می توان نتیجه گرفت که افزودن نانوکلی سبب ایجاد تغییرات ساختاری شیمیایی در نانو کامپوزیت اپوکسی نمی شود. توجه به اثرات افزودن نانوکلی روی پیوندهای شیمیایی، از نسبت سطح زیر پیک در طیف جذبی مادون قرمز حاصل می شود [۱۶].



شکل ۶- الف) طیف FTIR ارگانوکل (OMMT)، ب) طیف FTIR تهیه شده از واریش اپوکسی و نانو کامپوزیت اپوکسی مربوط به گروه کربونیل، (a) رزین اپوکسی (b) نانوکامپوزیت اپوکسی

جدول ۳ نشان می دهد که اگر چه فاصله بیشتری در صفحات نانوکلی در نمونه EP-U120 ایجاد شده اما وجود یک پیک اضافه در $2\theta = 3/88$ نشان دهنده توزیع پراکنشی به صورت جزئی می باشد لذا با توجه به نتایج شکل ۴ و جدول ۳ می توان نتیجه گرفت که افزایش کافی در فاصله صفحات نانوکلی و پراکنش مناسب نانو ذرات، در ماتریس اپوکسی به روش التراسوند، در دمای $50-60^\circ\text{C}$ و در مدت زمان اختلاط ۶۰ دقیقه صورت گرفته است. مقایسه الگوی پراش اشعه X فیلم خشک نانوکامپوزیت اپوکسی در دمای محیط و در دمای 110°C به مدت ۲۴ ساعت در شکل ۵ صورت گرفته است.



شکل ۵- الگوی پراش اشعه X فیلم نانو کامپوزیت اپوکسی سخت شده در دمای محیط و در 110°C به مدت ۲۴ ساعت.

نتایج حاصل از شکل ۵ و جدول ۴ اثر مثبت دمای سخت شدن نانوکامپوزیت در دمای 110°C درجه سانتی گراد در افزایش فاصله صفحات نانوذرات کلی نسبت به دمای اتاق (25°C درجه سانتی گراد) را نشان می دهد.

طیف سنجی FTIR

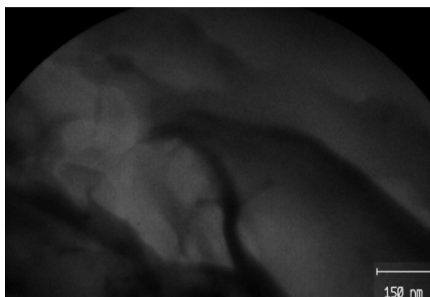
طیف سنجی FTIR به منظور بررسی اثر پراکنش ذرات نانوکلی بر رزین اپوکسی صورت گرفته است. در شکل ۶ الف طیف سنجی FTIR ارگانوکل (OMMT) نشان داده شده است. در این شکل، مشخصه های کششی گروه Al-OH در موقعیت 3627cm^{-1} و یک دامنه گسترده از ارتعاشات کششی در پیوند هیدروژنی در گروه H-O-H در موقعیت 3429cm^{-1} وجود دارد. دو پیک نیز در موقعیت های 2854cm^{-1} و 2926cm^{-1} مربوط به گروه متیلن در زنجیره هیدروکربن یون های آمونیوم آلی در OMMT دیده می شود. پیک موجود در موقعیت 1710cm^{-1} ، مشخصه ارتعاشات

جدول ۴- بررسی اثر دمای سخت شدن فیلم نانو کامپوزیت اپوکسی در مدت ۲۴ ساعت

نمونه	$2\theta(^{\circ})$	d-spacing(Å)	Δd
EP-U60-R(24hr)	۱/۹۶	۴۳/۸۵	۲۹/۰۳
EP-U60-T(24hr)	۱/۷۲	۴۹/۹۴	۳۵/۱۲
OMMT	۵/۸	۱۴/۸۲	-

آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

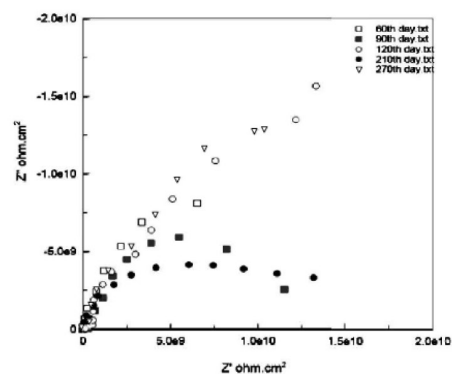
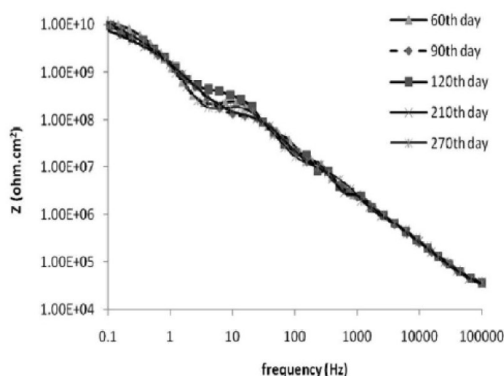
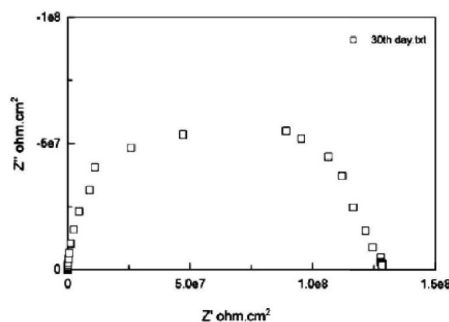
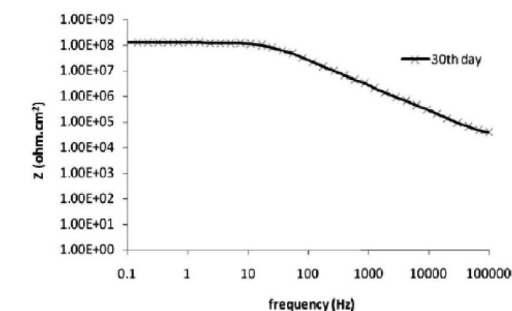
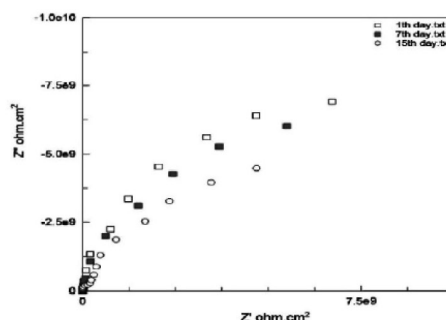
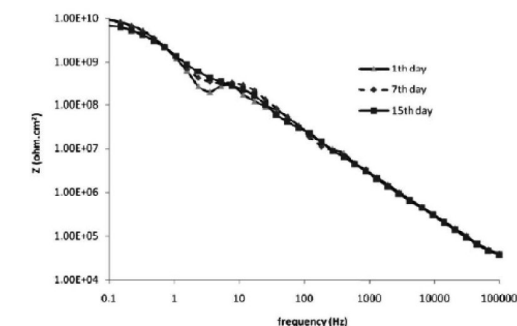
نمودار نایکوئیست و بود (Bode) آزمایش امپدانس نانوکامپوزیت اپوکسی در شکل ۸ نشان داده شده است.



شکل ۷- میکروگراف TEM از نانوکامپوزیت اپوکسی تهیه شده به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۵۰-°C، به روش التراسوند و سخت شده در دمای ۱۱۰°C به مدت ۲۴ ساعت

بررسی TEM

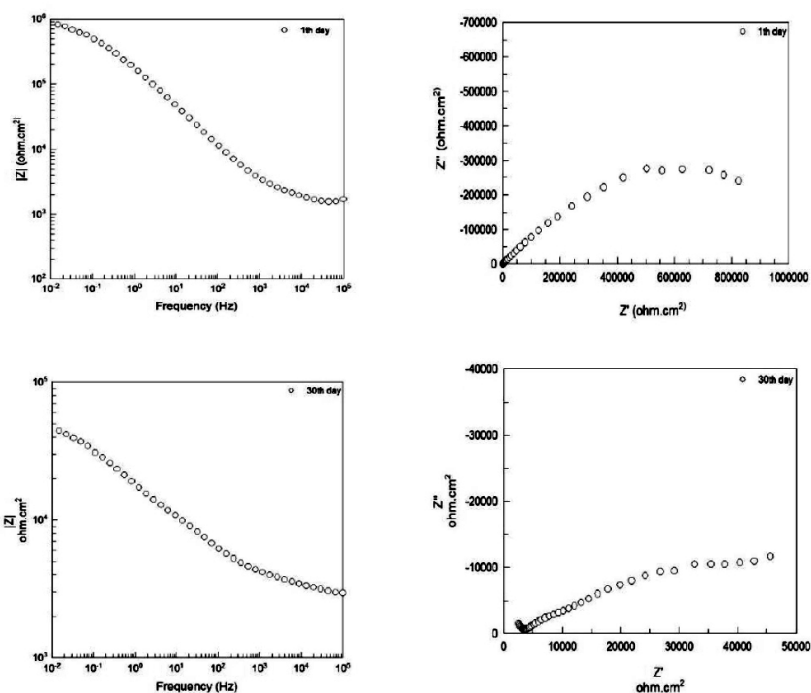
میکروگراف TEM تهیه شده از فیلم نانوکامپوزیت اپوکسی که در مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۶۰-۵۰°C به روش التراسوند تهیه و در دمای ۱۱۰°C به مدت ۲۴ ساعت سخت شده، در شکل ۷ نشان داده شده است. در میکروگراف TEM، خطوط تیره مؤید نانو ذرات کلی توزیع یافته در ماتریس اپوکسی است. نتایج حاصل از الگوی پراش اشعه X، طیف سنجی FTIR و میکروگراف TEM نشان می دهد که با استفاده از روش التراسوند در مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۶۰-۵۰°C و سخت شدن فیلم نانوکامپوزیت در دمای ۱۱۰°C می توان یک دیسپرسیون مطلوب با نانوذرات توزیع یافته بدست آورد. در ادامه، بررسی مقاومت نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی تهیه شده با روش فوق در مقابل خوردگی، با انجام آزمایش های امپدانس صورت گرفته است.



شکل ۸- نمودار نایکوئیست و بود آزمایش امپدانس نانوکامپوزیت اپوکسی تهیه شده به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۶۰-۵۰°C به روش التراسوند و سخت شده در دمای ۱۱۰°C به مدت ۲۴ ساعت با ضخامت $75 \pm 5 \mu\text{m}$.

محافظ در روز اول آزمایش از مدار معادل الکتریکی نشان داده شده در شکل ۲ الف تبعیت می کند. اما نمودارهای امپدانس در شکل ۸ و نتایج حاصل از آنها در جدول شماره ۵ نشان می دهد، فیلم نانوکامپوزیت اعمالی دارای نفوذ بوده و دارای مدار معادل الکتریکی شکل ۲ ب می باشد. این مسئله احتمالا مربوط به یک عارضه سطحی در فیلم بوده که در زمان اعمال نانوکامپوزیت ایجاد شده است. بنابراین، در روزهای ابتدای آزمایش (تا روز پانزدهم) مقاومت پلاریزاسیون مربوط به فرایند خوردگی در نمودار بود مشاهده می شود

نمودار نایکوئیست و بود (Bode) آزمایش امپدانس وارنیش اپوکسی در شکل ۹ آورده شده است. مشاهده می شود، مقاومت فیلم وارنیش بعد از گذشت ۳۰ روز به مقدار بسیار زیادی کاهش یافته است. در جدول ۵ مقادیر داده های شبیه سازی شده امپدانس مربوط به مقاومت حفره، مقاومت پلاریزاسیون و CPE فیلم های وارنیش و نانوکامپوزیت اپوکسی که از آزمایش امپدانس در طول زمان آزمایش به دست آمده، ارائه شده است. به طور معمول نمودارهای نایکوئیست و بود مربوط به پوشش های

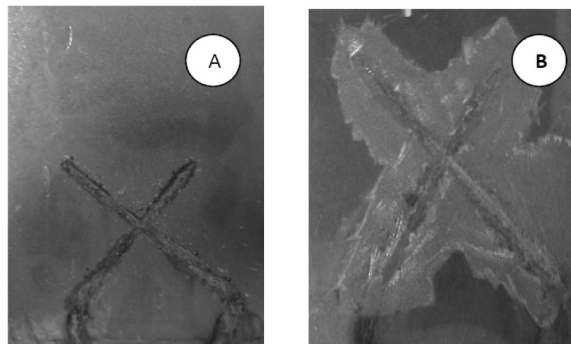


شکل ۹- نمودار نایکوئیست و بود مربوط به وارنیش اپوکسی با ضخامت $75 \pm 5 \mu\text{m}$

جدول ۵- مقادیر مربوط به مقاومت حفره و پلاریزاسیون فیلم های وارنیش و نانوکامپوزیت اپوکسی حاصل از روش امپدانس در طول زمان آزمایش

CPE _{dl}		R _p (ohm.cm ²)	CPE _{coating}		R _{Pore} (ohm.cm ²)	مدت آزمایش (روز)	نمونه
n	Q (μFcm ⁻²)		n	Q (μFcm ⁻²)			
-	-	-	۰/۵۹۵۶۳	$1/8432 \times 10^{-6}$	$1/1 \times 10^{-6}$	۱	وارنیش اپوکسی
۰/۳۴۵۶۷	$2/7442 \times 10^{-5}$	$8/1 \times 10^{-4}$	۰/۷۷۳۷۴	$8/908 \times 10^{-12}$	$3/5 \times 10^{-3}$	۳۰	
۰/۹۴۲۶۳	$1/851 \times 10^{-10}$	$5/3 \times 10^{-9}$	۰/۹۶۷۲۱	$1/472 \times 10^{-10}$	$6/2 \times 10^{-8}$	۱	نانوکامپوزیت
۰/۹۲۱۷۷	$1/979 \times 10^{-10}$	$7/6 \times 10^{-9}$	۰/۹۹۳۰۴	$1/139 \times 10^{-10}$	$5/1 \times 10^{-8}$	۷	
۰/۹۲۲۱۳	$2/443 \times 10^{-10}$	$4/6 \times 10^{-9}$	۰/۹۷۷۵۲	$1/415 \times 10^{-10}$	$5/7 \times 10^{-8}$	۱۵	
-	-	-	۰/۹۸۷۱۷	$1/279 \times 10^{-10}$	$1/2 \times 10^{-8}$	۳۰	
۰/۹۰۳۵۲	$1/762 \times 10^{-10}$	$1/5 \times 10^{-10}$	۰/۹۸۵۰۱	$1/466 \times 10^{-10}$	$1/1 \times 10^{-8}$	۶۰	
۰/۸۹۸۹۵	$1/327 \times 10^{-10}$	$1/2 \times 10^{-10}$	۰/۹۴۲۸۶	$7/822 \times 10^{-11}$	$3/2 \times 10^{-8}$	۹۰	
۰/۸۰۰۱۴	$1/046 \times 10^{-10}$	$7/1 \times 10^{-10}$	۰/۹۲۹۱۹	$8/97 \times 10^{-11}$	$1/6 \times 10^{-8}$	۱۲۰	
۰/۸۵۸۳۸	$1/149 \times 10^{-10}$	$1/6 \times 10^{-10}$	۰/۹۵۳۲۹	$7/210 \times 10^{-11}$	$4/1 \times 10^{-8}$	۲۱۰	
۰/۸۷۳۰۱	$1/341 \times 10^{-10}$	$6/9 \times 10^{-10}$	۰/۹۳۲۹۴	$7/96 \times 10^{-11}$	$4/3 \times 10^{-8}$	۲۷۰	

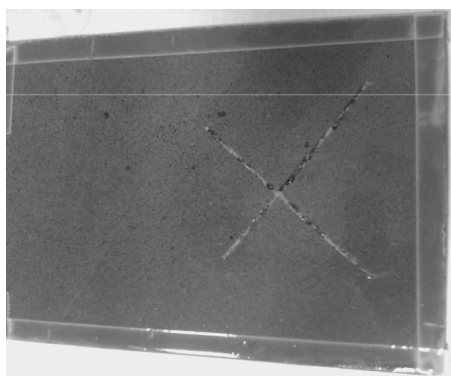
در ناحیه خراش بین ۲-۱ mm است که مطابق استاندارد ASTM D 1654 از درجه ۷ ارزیابی می شود. عدم وقوع خوردگی در سطح فولاد و میزان کم پیشروی زنگ در اطراف خراش نشان دهنده مقاومت مطلوب و چسبندگی خوب نانوکامپوزیت می باشد.



شکل ۱۰- وضعیت فیلم نانوکامپوزیت با ضخامت $75 \pm 5 \mu m$ بعد از ۱۵۰۰ ساعت در معرض آزمون مه نمکی (A)، وضعیت سطح زیر فیلم نانوکامپوزیت بعد از حذف فیلم (B)

آزمون رطوبت صد در صد اشباع

ارزیابی عملکرد نانوکامپوزیت در مقابل نفوذ رطوبت با انجام آزمایش در کابین رطوبت ۱۰۰٪ اشباع در مدت ۱۵۰۰ ساعت با تکرار سه نمونه انجام شده است که تصویر آن در شکل ۱۱ ارائه شده است. هیچ گونه اثر تاول زدگی و زنگ زدگی در سطح فیلم و پیشروی خوردگی در اطراف ناحیه خراش در این شکل مشاهده نمی شود.



شکل ۱۱- وضعیت فیلم نانوکامپوزیت با ضخامت $75 \pm 5 \mu m$ بعد از ۱۵۰۰ ساعت در معرض آزمون رطوبت صد در صد اشباع

نتیجه گیری

۱- نتایج آزمایشات آنالیزی پراش اشعه ایکس، طیف سنجی FTIR و میکروگراف TEM نشان می دهد که شرایط دیسپرسیون بهینه و ایجاد حالت پراکنش ۳٪ نانوارگانولی در ماتریس اپوکسی بعد از اختلاط اولیه با استفاده از دستگاه التراسوند با توان ۸۰ هرتز در دمای $50-60^\circ C$ در مدت ۶۰ دقیقه حاصل می شود.

۲- سخت شدن فیلم در دمای $110^\circ C$ تاثیر مثبت در ایجاد افزایش

که به تدریج کاهش پیدا کرده است به طوریکه در روز سی ام مشاهده نمی شود. به نظر می رسد مقاومت پلاریزاسیون مربوط به فرایند خوردگی به صورتی کاهش پیدا کرده که ثابت زمانی مربوط به آن تحت تاثیر ثابت زمانی پوشش قرار گرفته است و بنابراین، در نمودار امپدانس روز سی ام قابل مشاهده نیست. نتایج آزمایش بعد از روز سی ام نشان دهنده افزایش مجدد مقاومت پلاریزاسیون مربوط به پدیده خوردگی (احتمالا به دلیل تشکیل محصولات خوردگی و ایجاد سد در برابر نفوذ یون های خورنده به سطح آلیاژ) می باشد. لازم به ذکر است، اگر چه از ابتدای آزمایش نفوذ در پوشش ثبت شده و مقاومت پلاریزاسیون مربوط به خوردگی در نتایج مشاهده می شود اما مقاومت نانوکامپوزیت در تمام مدت آزمایش بدون تغییر و در محدوده $10^8 ohm.cm^2$ باقی مانده است. با توجه به این امر و همچنین با توجه به مقاومت بسیار بالای پلاریزاسیون مربوط به فرایند خوردگی (به جز روز سی ام) می توان نتیجه گرفت نفوذ سیال خورنده به درون فیلم نانوکامپوزیت بسیار اندک بوده و احتمالا از همان محل نفوذ اولیه که با ایجاد محصولات خوردگی بسته شده می باشد به طوریکه منجر به تخریب پوشش و از دست دادن خواص حفاظت از خوردگی آن نشده است [۱۷].

به طور کلی، نتایج ارائه شده در شکل های ۸ و ۹ و جدول ۵ نشان می دهد افزودن ذرات نانوکلی به وارنیش اپوکسی منجر به افزایش قابل ملاحظه در مقاومت حفره فیلم اعمالی شده است. به طوریکه مقاومت فیلم وارنیش اپوکسی در روز اول آزمایش $1.1 \times 10^6 ohm.cm^2$ است در حالیکه مقاومت نانوکامپوزیت اپوکسی در شروع آزمایش $6.2 \times 10^8 ohm.cm^2$ می باشد. مقایسه بین زمان آزمایش ۳۰ روز برای هر دو فیلم نشان می دهد که مقاومت فیلم وارنیش به شدت افت کرده و به مقدار مقاومت سطح آلیاژ عاری از فیلم رسیده است اما مقاومت فیلم نانوکامپوزیت تقریبا ثابت باقی مانده است و در ادامه آزمایش نیز (تا ۲۷۰ روز) افت پیدا نکرده است.

آزمون مه نمکی

ارزیابی عملکرد حفاظتی نانوکامپوزیت در محیط خورنده مه نمکی به مدت ۱۵۰۰ ساعت و با تکرار سه نمونه انجام شده است و تصویر نمونه در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

همانطور که در شکل ۱۰ مشاهده می شود، بعد از ۱۵۰۰ ساعت آزمون مه نمکی، در فیلم نانوکامپوزیت در اطراف محل خراش مطابق با استاندارد ASTM D 714 تعدادی تاول شماره ۸ وجود دارد و جدایش فیلم (Disbanding) در اطراف محل خراش و لبه های ورقه نیز صورت گرفته است و بررسی سطح زیر فیلم نشان می دهد که در ناحیه جدا شده هیچ گونه آثار خوردگی مشاهده نمی شود (درجه ۱۰ مطابق استاندارد ASTM D 610). میزان پیشروی زنگ

طول زمان آزمایش (۲۷۰ روز) می شود و حتی وجود عارضه احتمالی در فیلم نانوکامپوزیت منجر به افت مقاومت نشده است.

۵- نتایج آزمایشات آنالیزی پراش اشعه ایکس، طیف سنجی FTIR و میکروگراف TEM و همچنین نتایج آزمایشات کیفی مه نمکی و محیط رطوبت ۱۰۰٪/ اشباع و نتایج آزمایشات کمی EIS نشان دهنده تاثیر یک دیسپرسیون مطلوب با نانوذرات توزیع یافته در افزایش مقاومت در مقابل خوردگی نانوکامپوزیت اپوکسی / پلی امید است.

فاصله در صفحات نانوکلی دارد که نشان دهنده اثر دما در افزایش نفوذ بیشتر پلیمر در نانوذرات است

۳- نتایج آزمون های الکتروشیمیایی امپدانس، آزمون مه نمکی و رطوبت صد در صد اشباع مؤید عملکرد حفاظتی بسیار مطلوب فیلم نانوکامپوزیت تهیه شده با روش ارائه شده، می باشد.

۴- نتایج امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد افزودن نانوذرات کلی به وارنیش اپوکسی منجر به افزایش قابل ملاحظه ای در مقاومت فیلم در

مراجع

- [1] Douglas Mills, Philip Picton, Lidia Mularczyk, Developments in the electrochemical noise method (ENM) to make it more practical for assessment of anti-corrosive coatings, *Electrochimica Acta*, In Press, Corrected Proof, Available online 22 October 2013.
- [2] Cristóbal Valentini, Jorge Fiora, Gabriel Ybarra, A comparison between electrochemical noise and electrochemical impedance measurements performed on a coal tar epoxy coated steel in 3% NaCl, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 73, Issues 2–3, 2012, Pp. 173–177.
- [3] Jinlong Hu, Mengyu Gan, Li Ma, Zhitao Li, Jun Yan, Jun Zhang, Synthesis and anticorrosive properties of polymer–clay nanocomposites via chemical grafting of polyaniline onto Zn-Al layered double hydroxides Original Research Article, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 240, 2014, Pp. 55-62.
- [4] Pattama Piromruei, Suwadee Kongparakul, Pattarapan Prasassarakich, Synthesis of polyaniline/montmorillonite nanocomposites with an enhanced anticorrosive performance Original Research Article, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 77, Issue 3, 2014, Pp. 691-700.
- [5] Miloš D. Tomić, Branko Dunjić, Violeta Likić, Jelena Bajat, Jelena Rogan, Jasna Djonlagic, The use of nanoclay in preparation of epoxy anticorrosive coatings Original Research Article, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 77, Issue 2, 2014, Pp. 518-527.
- [6] F. Carrasco, P. Page's, Thermal degradation and stability of epoxy nanocomposites: Influence of montmorillonite content and cure temperature, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 93, 2008, Pp.1000-1007.
- [7] Kang Sick Seo, Dae Su Kim, Curing Behavior and Structure of an Epoxy/Clay Nanocomposite System, *Polymer Engineering & Science*, Vol. 46, Issue 9, 2006, Pp. 1318–1325.
- [8] Messersmith P.B. and Giannelis E.P., Synthesis and characterisation of layered silicate-epoxy nanocomposites, *Chem. Mater.*, Vol. 6, 1994, Pp. 1719-1725.
- [9] Zerda AS, Lesser AJ, Intercalated clay nanocomposites: morphology, mechanics, and fracture behavior, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 39, No. 11, 2001, Pp.1137–46.
- [10] Kaynak C, Nakas GI, Isitman NA. Mechanical properties, flammability and char morphology of epoxy resin/montmorillonite nanocomposites, *Appl Clay Sci*, Vol. 46, No.3, 2009, Pp.319–24.
- [11] Chin I-J, Thurn-Albrecht T, Kim H-C, Russell TP, Wang J. On exfoliation of montmorillonite in epoxy, *Polymer*, Vol. 42, No. 13, 2001, Pp. 5947–52
- [12] G. Kortaberria, L. Solar, A. Jimeno, P. Arruti, C. Gómez, I. Mondragon, Curing of an Epoxy Resin Modified with Nanoclay Monitored by Dielectric Spectroscopy and Rheological Measurements, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, 2006, Pp.5927–5933.

- [13] T.-D. Ngo, M.-T. Ton-That, S.V. Hoa, K.C. Cole, Preparation and Properties of Epoxy Nanocomposites. I. The Effect of Premixing on Dispersion of Organoclay, Polymer Engineering & Science, Vol. 49, Issue 4, 2009, Pp.666-672.
- [14] B. Ry'znarova', J. Zelenka, F. Lednicky', J. Baldrian, Epoxy-Clay Nanocomposites: Influence of the Clay Surface Modification on Structure, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 109, 2008, Pp.1492-1497.
- [15] M. G. Gonzalez, J. C. Cabanelas, J. Baslega, Infared Spectroscopy-material Science, Engineering and Tecnology, ISBN 978-955-51-0537, Publisher: InTech, April 2012, Chapter 13.
- [16] Sh. Yoshida, Quantitative Evaluation of an Epoxy Resin Dispersion by Infrared Spectroscopy, Polymer Journal , Vol. 46, 2014, Pp. 430-434.
- [17] A. F. Baldissera, D. B. Freitas and C. A. Ferreira, Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigation of Chlorinated rubber-based Coatings Containing Polyaniline as Anticorrosion Agent, Materials and Corrosion, Vol.61, 2010, Pp:790-801.