



بررسی ساختار و خواص خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی پلی استر-نانورس و تاثیر نوع پخت بر خواص پوشش

ابوذر گل گون^۱، محمود علی اف خضرای^{۲*}، منصور طورانی^۳، محمدحسین مرادی^۴، احسان گل گون^۵

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
 - ۲- استادیار، مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
 - ۳- دانشجوی دکترا، مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
 - ۴- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
 - ۵- کارشناس ارشد، مهندسی مواد، دانشگاه شیراز، شیراز
- * تهران، صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۱۵، khazraei@modares.ac.ir

چکیده

در این مقاله به بررسی خواص خوردگی، ساختار و مورفولوژی پوشش‌های پلیمری ایجاد شده به کمک دستگاه پاشش الکترواستاتیک پرداخته شده است. به این منظور نانوذرات رس به میزان ۵٪ وزنی درون زمینه پلیمر پلی استری به کمک روش‌های متوالی و مختلف اختلاط به خوبی پراکنده شده و سپس پودر نانوکامپوزیتی تهیه شده به کمک روش پاشش الکترواستاتیک روی سطح قطعات فولاد ساده کربنی پوشش داده شده و با پوشش‌های پلی استری خالص مقایسه شدند. مورفولوژی و ساختار نانوذرات رس توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری بررسی شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری مربوط به نانوذرات رس نشان دهنده صفحات لایه لایه رس می باشد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش‌ها نشان می دهد که با افزودن نانوذرات رس، میزان حفرات پوشش‌های نانوکامپوزیتی نسبت به پوشش‌های خالص کاهش یافته است. همچنین با استفاده از آزمون‌های غوطه‌وری و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، خواص خوردگی پوشش‌ها بررسی شد. نتایج آزمون‌های خوردگی نشان می‌دهند که مقاومت به خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی در اثر افزودن نانوذرات رس افزایش یافته است.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۹۴/۷/۲۶
 پذیرش: ۹۴/۱۰/۱۹

کلیدواژگان:

الکترواستاتیک
 نانوکامپوزیت
 نانو خاک رس
 طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

The structure and corrosion properties of polyester-clay nanocomposite coatings and effect of curing on coatings properties

Abozar Golgoon¹, Mahmood Aliofkhazraei^{1*}, Mansor Toorani¹, Mohamad Hossein Moradi¹, Ehsan Golgoon²

1- Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

2- Department of Materials Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

*P.O.B. 14115-143, Tehran, Iran, khazraei@modares.ac.ir

Keywords

Electrostatic
 Nanocomposite coatings
 Nanoclay
 EIS

Abstract

In this paper, structure and morphology of powder coatings created by electrostatic spraying method and also the corrosion protection properties of these coatings, were investigated. For this purpose, 5%Wt nanoclay was embedded in polyester matrix using different and continuous mixing methods. Fabricated nanocomposite powder and pure polyester powder were applied on the carbon steel by electrostatic spraying method. Morphology and structure of nanoclay was studied by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). SEM and TEM micrograph showed lamellar structure of nanoclay. Also the morphology and structure of the created coatings were analyzed by SEM. The results of SEM for coatings showed that the nanocomposite coatings have less pores and are more compact than pure coatings. The corrosion properties of coatings were investigated by immersion test and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Corrosion test results showed that the corrosion resistance of the nanocomposite coatings have increased about 30 times than pure coatings.

Please cite this article using:

Golgoon, A. Aliofkhazraei, M. Toorani, M. Moradi, M. H. and Golgoon, E., "The structure and corrosion properties of polyester-clay nanocomposite coatings and effect of curing on coatings properties", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 3, No. 1, pp. 51-58, 2016.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

۱- مقدمه

بصورت هدایت و تشعشع انتقال می‌یابد. در نتیجه دمای سطح بیشتر از لایه زیرین است، بنابراین به علت وجود گرادیان دمایی امکان ایجاد تنش پسماند و ترک وجود دارد. از طرفی از آنجا که اپوکسی در جذب انرژی میکروویو کارآمد است، به منظور تسهیل حرارت انتقالی از تابش میکروویو برای چسب اپوکسی، از عوامل جاذب انرژی میکروویو مانند ذرات مغناطیسی، کربن سیاه و سفید، ذرات فلزی و یا الیاف فلزی، اضافه شده به چسب استفاده می‌شود [۱۰].

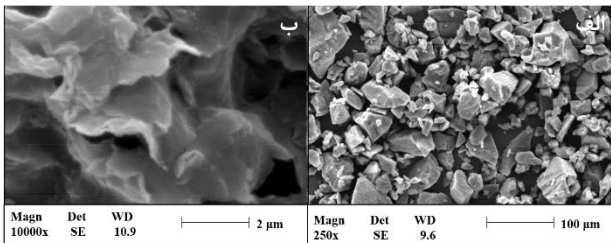
در این مقاله پوشش پلی‌استر به‌عنوان ماده زمینه به همراه ۵wt% نانوذرات رس باهم ترکیب شده و تشکیل نانوکامپوزیت پایه پلیمری داده‌اند. علت انتخاب ۵٪ وزنی نانورس، نمایش مقاومت به خوردگی بالای این میزان نانوذره در زمینه اپوکسی در پژوهش‌های گذشته که توسط همین گروه محققین انجام شده، می‌باشد. علاوه بر این نتایج مثبت آزمون‌های خوردگی بر روی نمونه‌های آزمایشی اولیه حاوی ۵٪ وزنی نانورس تاییدی بر انتخاب این میزان نانوذره نسبت به درصد های ۳٪ و ۱۰٪ وزنی می‌باشد.

هدف اصلی در این تحقیق بهبود خواص مقاومت به خوردگی پوشش و همچنین بررسی تأثیر افزودن نانوذرات رس و نوع پخت بر روی خواص حفاظتی پوشش می‌باشد. نانوذرات رس با غلظت ۵wt% و با استفاده از روش‌های مختلف پراکنده کردن، درون پودر پلی‌استر پراکنده شدند. پس از پوشش‌دادن پودر نانوکامپوزیتی بر روی سطح قطعه فولادی به روش الکترواستاتیک و پخت پوشش در دو حالت عادی و میکروویو، با استفاده از آزمایش‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و غوطه‌وری خواص خوردگی پوشش ایجاد شده مورد بررسی قرار گرفت. نوآوری این پژوهش در بکارگیری نانوکامپوزیت پلی‌استر-نانورس به صورت پودری و پوشش‌دادن آن به روش الکترواستاتیک و همچنین بررسی تأثیر نوع پخت و پخت به کمک میکروویو می‌باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد

پودر پلی‌استر از شرکت نیک فام گستر ایران و نانوذرات رس اصلاح شده (مونتموریلونیت) Cosite 30B MMT به صورت تجاری از شرکت Rockwood آمریکا خریداری شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ مربوط به پودر اولیه پلی‌استر خالص و همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری^۴ مربوط به نانوذرات رس در شکل‌های ۱ و ۲ نمایش داده شده است. همان‌طور که مشخص است ذرات پلی‌استر معمولاً رنج بین $10 \pm 75 \mu\text{m}$ داشته و دارای شکل‌های نامنظم می‌باشند.



شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی: الف) پودر اولیه پلی‌استر خالص
ب) نانوذرات رس

بدون شک یکی از مهم‌ترین مسائل مبتلابه صنعت و به‌خصوص صنعت نفت و صنایع وابسته به آن از قبیل گاز و پتروشیمی، وجود مشکلات خوردگی می‌باشد. روش‌های مختلفی برای جلوگیری از خوردگی وجود دارد. یکی از روش‌های معمول در صنایع پوشش دهی، ساخت رنگ‌های الکتروستاتیکی است که در میدان الکتریکی باردار می‌شوند و در اثر میدان ایجاد شده بین قطعه و تفنگ پاشش، رنگ پودری به سمت قطعه حرکت می‌کند. پوشش‌های پودری پلی‌استری به‌طور گسترده به‌عنوان محافظ مورد استفاده قرار می‌گیرند. مقاومت به آسیب‌های مکانیکی و خوردگی این پوشش‌ها بسیار عالی می‌باشد [۱]. اما لازم است که خواص حفاظتی و تریبولوژیکی این پوشش‌ها ارتقاء یابد. اخیراً استفاده از نانوذرات به عنوان تقویت‌کننده در زمینه پوشش‌های پلیمری جهت افزایش خواص حفاظتی و مکانیکی آن‌ها رونق زیادی گرفته است [۲]. تحقیق‌ها نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات به زمینه پوشش پلیمری باعث تغییرات چشمگیری در رفتار پوشش و ارتقاء خصوصیات مکانیکی و شیمیایی زمینه پلیمری می‌شود. برای مثال نانوذرات مختلفی نظیر مواد معدنی، الیاف طبیعی، گرافیت و نانوذرات رس به‌عنوان افزودنی برای افزایش خواص مکانیکی و سدکنندگی پلیمرها استفاده شده است [۳]. امروزه از نانوذراتی نظیر ZnO [۴] و CaCO_3 [۵] در پوشش‌های پلیمری استفاده می‌شود.

ساخت پوشش نانوکامپوزیتی پایه پلیمری حاوی نانوذرات رس به علت داشتن خواص مهم و مفیدی نظیر خواص فیزیکی و شیمیایی مهم نظیر سختی بالا، مقاومت بالای حرارتی و شیمیایی، استحکام مکانیکی عالی و مقاومت به سایش و خوردگی بالا، بسیار مورد توجه می‌باشند. بعنوان مثال در مطالعات باقرزاده و همکارانش که به بررسی مقاومت به خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی اپوکسی-نانورس پرداختند، نتایج آزمون غوطه‌وری آن‌ها نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات رس منجر به کاهش تخریب و تراکم تاول پوشش می‌شود [۶]. همچنین بررسی خواص خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی اپوکسی-نانورس توسط هوتون^۱ و همکارانش نشان می‌دهد که در پوشش نانوکامپوزیتی حاوی مونتموریلونیت، میزان مقاومت به خوردگی بیشتر از پوشش اپوکسی خالص می‌باشد [۷]. در تحقیق‌های انجام شده روی مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی اپوکسی-نانوذرات روی، توسط آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی توسط اشععی سرخابی و همکارانش مشخص شده است که پوشش اپوکسی حاوی نانواکسیدروی مقدار کمی آب را پس از ۱۱۰ روز غوطه‌وری جذب کرده است و عملکرد حفاظت به خوردگی بالایی نسبت به پوشش اپوکسی خالص داشته است [۸]. نتایج پیازا^۲ و همکارانش از پوشش پودری بر پایه پلی‌استر حاوی نانوذرات مونتموریلونیت پوشش داده شده روی فولاد کربنی نشان می‌دهد که با افزودن نانوذرات به پلیمر، خواص ممانعت‌کنندگی آن‌ها افزایش می‌یابد. همچنین آزمون اسپری نمک نشان می‌دهد که پوشش‌های حاوی مونتموریلونیت مقاومت به خوردگی بالایی از خود نشان می‌دهند و هیچ‌گونه تاول یا محصولات خوردگی در سطح دیده نمی‌شود که این حاکی از مانع خوردگی شدن توسط خاک رس می‌باشد [۹].

در بررسی پخت پلیمرها باکمک میکروویو مشاهده شده است که زمان پخت کاهش یافته و به علت اینکه گرما از طریق حرکت جنبشی ذرات بوجود می‌آید، پخت کاملاً یکنواخت می‌باشد. از طرفی در پخت درون کوره حرارت

3. Scanning Electron Microscope (SEM)
4. Transmission Electron Microscope (TEM)

1. Huttunen
2. Piazza

قرار گرفتند. در حالت اول برخی قطعات در داخل کوره معمولی به مدت ۱۲ دقیقه با دمای حدود ۱۸۰ درجه پخته شدند. برخی دیگر از قطعات در داخل مایکروویو به مدت ۱۲ دقیقه و با توان ۹۰۰ وات پخته شد. جدول ۱ مشخصات نمونه‌ها همراه با نام اختصاری هر پوشش و ضخامت آن‌ها را نشان می‌دهد.

جدول ۱ مشخصات نمونه‌های پوشش داده شده.

نمونه‌ها	نانوذرات رس (%Wt)	نحوه پخت	ضخامت (μm)
PM	---	مایکروویو	95 ± 10
PC	---	کوره	90 ± 10
PM-5	۵٪	مایکروویو	100 ± 10
PC-5	۵٪	کوره	110 ± 10

۲-۵- اندازه‌گیری‌ها و ویژگی‌ها

شکل و ساختار نانورس توسط میکروسکوپ الکترون عبوری Zeiss مدل EMIOX ساخت آلمان بررسی شد. برای تهیه تصویر، ابتدا نانورس در داخل آب مقطر با استفاده از دستگاه ترانسونیک به مدت ۳۰ دقیقه پراکنده‌سازی شد و سپس محلول حاصل بر روی گریدهای TEM قرار گرفت. ولتاژ فیلامنت دستگاه روی ۸۰ kV تنظیم شد. ساختار پودر پلی استر توسط میکروسکوپ الکترون روبشی مدل Philips-XL ۳۰ مورد بررسی قرار گرفت. ساختار سطحی پوشش بدست آمده و همچنین سطح مقطع فیلم تشکیل شده با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی بررسی شد.

همچنین برای اندازه‌گیری ضخامت پوشش‌ها از دستگاه ضخامت سنج پرتابل Qnix 8500p ساخت کشور آلمان، استفاده شد.

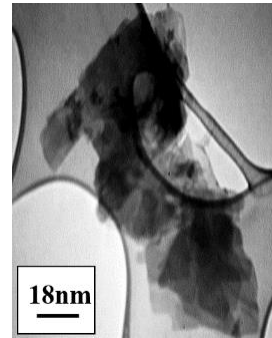
۲-۶- بررسی خواص خوردگی پوشش

به منظور بررسی مقاومت خوردگی پوشش، از آزمون‌های طیف‌سنج امپدانس الکتروشیمیایی^۱ و آزمون غوطه‌وری استفاده شد. جهت انجام آزمون غوطه‌وری نمونه‌های پوشش داده شده به مدت حدود ۱۰۰۰۰ دقیقه درون محلول ۳/۵ % NaCl غوطه‌ور شده و در بازه‌های زمانی مختلف مقادیر پتانسیل برحسب زمان غوطه‌وری ثبت گردید. آزمون EIS توسط دستگاه EG&G پتانسیو استات-گالوانواستات (مدل A۲۷۳) کوپل شده با یک آنالیزور پاسخ فرکانسی (FRA) (Modle Schlumberger SIL250) انجام گرفت. آزمون‌ها در پتانسیل مدارباز و تحت شرایط اتمسفری در دمای ۲۵ درجه و با استفاده از سیستم سه الکترودی شامل یک الکترود مرجع کالومل، ورق پلاتین به عنوان الکترود کمکی و پوشش‌ها به عنوان الکترود کاری در محلول ۳/۵% NaCl انجام گرفت. در طول آزمون EIS محدوده فرکانس بین ۱۰MHz تا ۶۵kHz تغییر کرده و ولتاژ اغتشاش روی ۱۰mV تنظیم شده است. مساحت تحت تأثیر الکترود کاری برابر 0.785 cm^2 می‌باشد. قبل از اندازه‌گیری، به سیستم به مدت ۱۵ دقیقه جهت پایداری نتایج فرصت داده شد. از نرم‌افزارهای Zview2 جهت آنالیز داده‌های امپدانس و به منظور معادل‌سازی با مدارهای الکتریکی معادل استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی میکرو ساختار پوشش‌ها

شکل ۳ تصاویر SEM سطح مقطع پوشش‌های پلی استری و نانوکامپوزیتی را نشان می‌دهد.



شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات رس

تصاویر SEM مربوط به نانوذرات رس نشان‌دهنده صفحات لایه‌لایه آن می‌باشد. تصاویر TEM از نانو خاک رس بیانگر سایز ۵-۱۰ nm در یک بعد برای این ذرات است.

۲-۲- آماده‌سازی پودر نانوکامپوزیت

کامپوزیت استفاده شده در این آزمایش شامل ماتریس پلی استر به همراه نانوذرات پرکننده رس می‌باشد. جهت تولید نانوکامپوزیت، ابتدا نانوذرات رس در داخل آب مقطر از طریق مخلوط‌سازی توسط دستگاه هموژنایزر آلتراسونیک مدل Topsonics ساخت ایران، تحت قدرت ۲۰۰ وات، فرکانس ۲۰ KHz برای مدت ۲ ساعت پراکنده شد. این کار برای باز کردن لایه‌های نانو خاک رس صورت گرفت. سپس به آرامی پودر پلی استر به محلول ایجاد شده اضافه شده و به مدت ۲ ساعت با شرایط قبلی مورد عملیات پراکنده‌سازی با دستگاه ترانسونیک و همزن برقی بصورت همزمان قرار گرفت. مخلوط ایجاد شده در مرحله بعد با استفاده از یک مخلوط‌کن مکانیکی دو محرکه با دور ۲۰۰۰ rpm به مدت ۱۲ ساعت و در دمای محیط تحت عملیات پراکنده‌سازی قرار گرفت. در نهایت برای بدست آوردن پراکنندگی بهتر و کامل‌تر نانوذرات رس در داخل زمینه پلیمری و جلوگیری از کلوخه شدن نانوذرات، بعد از خشک شدن مخلوط بدست آمده در مرحله قبل، پودر ایجاد شده به مدت ۱۲ ساعت توسط آسیاب ماهواره‌ای با نسبت گلوله به پودر ۹۰ به ۲۰۰ مخلوط شده و پودر مورد نظر برای اعمال روی سطح فلز آماده گردید.

۲-۳- آماده‌سازی زیرلایه

قطعات فولادی از جنس فولاد ساده کربنی با ترکیب ۰/۲ کربن، ۰/۳۷٪ آلومینیم، ۱/۳۸٪ سیلیسیم، ۰/۲٪ منگنز و مابقی آهن در ابعاد ۶×۵×۵ سانتی‌متر به عنوان زیرلایه، توسط سمباده‌های ۸۰۰ و ۱۲۰۰ پولیش شده و سپس در متانول در حمام ترانسونیک چربی‌گیری شدند و با آب مقطر به‌طور کامل شسته شده و در نهایت در دمای اتاق خشک شدند و پوشش روی آن‌ها اعمال گردید.

۲-۴- نحوه پوشش دهی

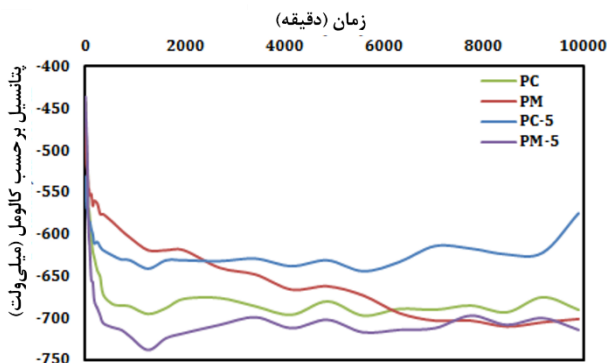
جهت اعمال پوشش پودری از دستگاه الکترواستاتیک مدل IRIS همراه با تفنگ مدل کرونا با منبع ولتاژ DC ۱۰۰ kV استفاده شد. مخلوط نانوکامپوزیتی توسط تفنگ الکترواستاتیک که در فاصله ۱۰ سانتی‌متری از قطعه قرار دارد و دارای ولتاژ ۱۰۰ کیلوولت و آمپراژ ۰/۱ میلی‌آمپر است، روی دو سمت سطح قطعه اعمال می‌شود. قطعات در دو حالت مورد عملیات پخت

1. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

۳-۲- بررسی رفتار مقاومت در برابر خوردگی

۳-۲-۱- آزمون غوطه‌وری

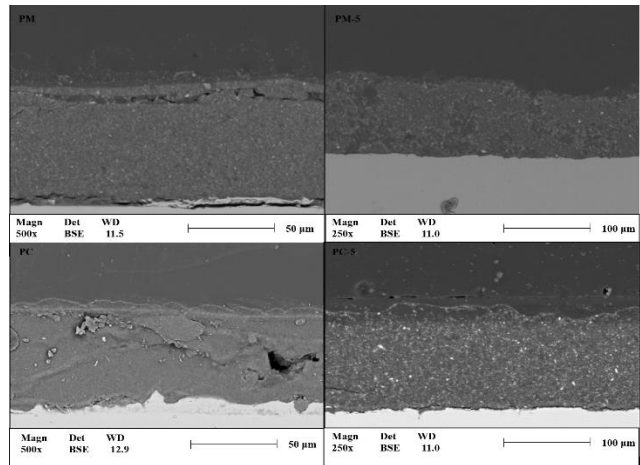
ورقه‌های فولادی پوشش داده شده توسط پلی استر خالص و نانوکامپوزیت حاوی نانورس که در کوره و مایکروویو پخته شده‌اند؛ برای مدت ۱۰۰۰۰ دقیقه در معرض محلول ۳/۵% NaCl قرار گرفته و مقادیر پتانسیل مدار باز صفحات فولادی پوشش یافته شده بر حسب زمان غوطه‌وری در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری شد. شکل ۵ تغییرات پتانسیل مدار باز نسبت به زمان غوطه‌وری را برای نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد. واضح است که مقادیر پتانسیل مدار باز برای تمام نمونه‌های پوششی با گذشت زمان به سمت پتانسیل‌های فعال‌تر (جهت کاتدی) شیف‌ت پیدا می‌کند. از طرفی با گذشت زمان و نفوذ الکترولیت و یون‌های خورنده از طریق نقص‌ها و حفرات موجود در پوشش مقادیر پتانسیل کاهش می‌یابد. افزایش روند بالقوه ممکن است توسط افزایش در نسبت مساحت‌های کاتدی نسبت به آندی با افزایش زمان غوطه‌وری توضیح داده شود که علت آن نفوذ آب، اکسیژن و یون‌های خورنده به سمت زیرلایه و شکل‌گیری و تجمع یون‌های OH⁻ در زیرپوشش می‌باشد [۱۱]. به دنبال این پدیده، تشکیل بلقوه هیدروکسید آهن (Fe(OH)_۲) را به عنوان محصولات خوردگی خواهیم داشت [۶، ۱۲] در مورد پوشش‌های حاوی نانوذرات، مقادیر پتانسیل مدار باز با گذشت زمان، مثبت‌تر از مقادیر مربوط به پوشش‌های پلی استری خالص می‌باشد. مشخص است که نانورس اضافه شده به سیستم پوششی در هر دو مورد پخت با کوره و مایکروویو، خواص سدی پوشش را به میزان زیادی بهبود می‌بخشد. بنابراین اضافه کردن نانوذرات باعث کنترل میزان نفوذ عوامل خورنده می‌شود [۹، ۱۳].



شکل ۵ مقادیر پتانسیل مدار باز صفحات فولادی پوشش یافته شده بر حسب زمان غوطه‌وری در زمان‌های مختلف

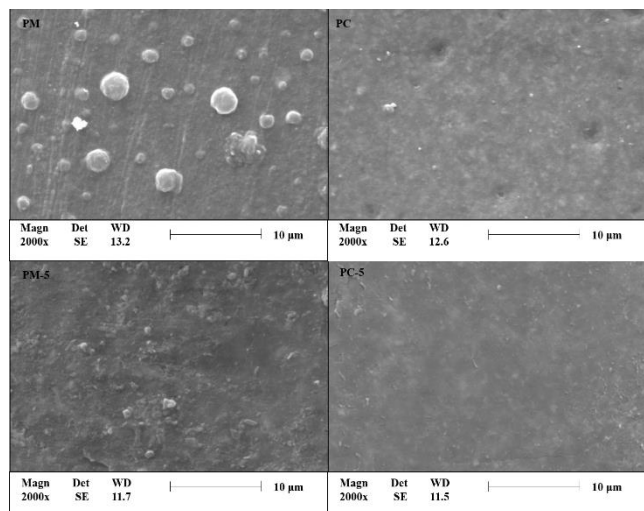
۳-۲-۳- آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های فولادی پوشش داده شده در محلول ۳/۵% NaCl در زمان‌های مختلف انجام شد که نتایج آن در نمودارهای نایکویست و باد آمده است (شکل‌های ۶ و ۷). می‌توان در این شکل‌ها ملاحظه نمود که در نمودارهای نایکویست پوشش‌ها دارای دو نیم دایره می‌باشند. نمودارهای نایکویست با دو حلقه خازنی از ویژگی‌های یک فلز پوشش داده شده می‌باشد که یکی در رنج فرکانس بالا و دیگری در رنج فرکانس پایین ایجاد می‌شوند. حلقه اول مشخص کننده لایه پوشش و حلقه دوم نشان‌دهنده انتقال بار از طریق منافذ پوشش می‌باشد [۸]. از یک مدار الکتریکی همراه با دو ثابت زمانی (شکل ۸) برای آنالیز نمودارهای EIS استفاده شد. پارامترهای امپدانس محاسبه شده در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج



شکل ۳ تصویر SEM از سطح مقطع پوشش‌های پلی استری و نانوکامپوزیتی

همان‌طور که مشخص است، نمونه‌های کامپوزیتی دارای ساختار تقریباً هموزن و متراکم، فاقد ترک و حفره، تقریباً فشرده همراه با سطح تماس مناسب به زیرلایه فلزی می‌باشند، در حالی که نمونه‌های خالص این ویژگی‌ها را ندارند. عدم وجود ترک و نقایصی از قبیل حفرات، دسترسی مواد خورنده به سطح زیرلایه را با مشکل مواجه می‌کند، بنابراین مقاومت به خوردگی بهبود می‌یابد. این نانوذرات پراکنده شده در پلی استر مانع نفوذ الکترولیت به سمت زیرلایه فلزی می‌شوند و مقاومت خوردگی پوشش را بهبود می‌دهند. همچنین تصاویر SEM از سطح پوشش‌های خالص و نانوکامپوزیتی در شکل ۴ نمایش داده شده است. همان‌طور که مشخص است سطح پوشش‌های نسبتاً ناهموار بوده، البته برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی میزان ناهمواری کمتر از نمونه‌های دیگر است. همان‌طور که از تصاویر مشخص است میزان حفرات، نقص‌های سطحی در نمونه‌های خالص از نمونه‌های نانوکامپوزیتی بیشتر بوده و بنابراین با توجه به تصاویر سطح مقطع (شکل ۳) می‌توان انتظار داشت مقاومت به خوردگی پوشش خالص کمتر باشد. همچنین مقایسه نشان می‌دهد که میزان زبری سطحی نمونه‌های نانوکامپوزیتی بیشتر از نمونه‌های فاقد نانوذرات می‌باشد که دلیل افزایش زبری به حضور ذرات پراکنده شده در داخل زمینه پلی استری مربوط می‌شود. تصاویر بدست آمده از نقاط مختلف سطح نمونه‌ها موید همین مطلب است.

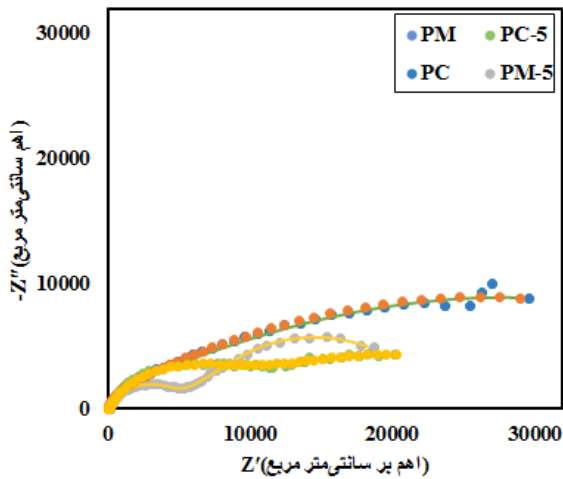


شکل ۴ تصویر SEM از سطح پوشش‌های پلی استری و نانوکامپوزیتی

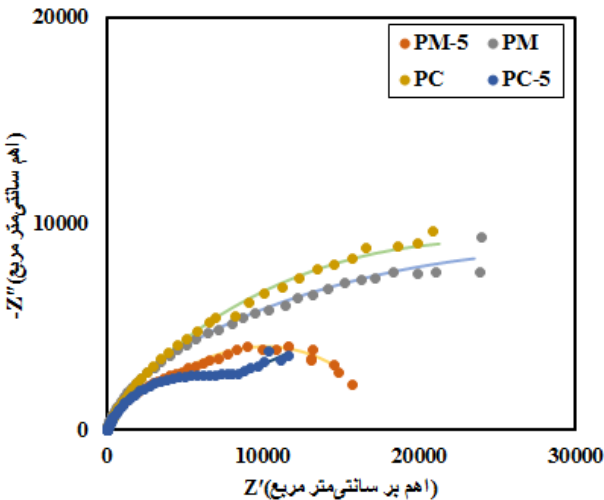
شرایط پخت در کوره مناسب تر از پخت در مایکروویو بوده و باعث رسیدن به درصد پخت بالاتر و درصد شبکه‌ای شدن بیشتر برای نمونه‌های پخته‌شده در کوره می‌شود. حتی نتایج مربوط به نمونه‌های خالص نیز نشان می‌دهد که نمونه‌های پخته‌شده در کوره از مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به نمونه‌های پخته‌شده در مایکروویو برخوردارند.

جدول ۲ پارامترهای امپدانس محاسبه‌شده با نرم‌افزار Zview2

روز	نمونه	R_{Coat} (F/cm ²)	R_{Coat} (Ωcm ²)	C_{EDL} (F/cm ²)	R_{corr} (Ωcm ²)
۷	PM-5	$1/8 \times 10^{-6}$	۵۲۸۱	$1/0.56 \times 10^{-9}$	۲۰۰۳۵
۷	PC-5	$1/7 \times 10^{-6}$	۸۹۷۹	$4/0.7 \times 10^{-10}$	۲۲۵۰۹
۱۴	PM-5	$5/0.3 \times 10^{-6}$	۳۹۸۳	$2/3 \times 10^{-6}$	۱۴۶۴۰
۱۴	PC-5	$5/78 \times 10^{-6}$	۶۴۱۴	$3/0.8 \times 10^{-10}$	۱۵۳۶۰
۷	PM	$3/4 \times 10^{-6}$	۲۷۸۳	$1/3 \times 10^{-7}$	۳۱۸۳۷
۷	PC	$2/1 \times 10^{-6}$	۳۹۵۵	$6/8 \times 10^{-7}$	۴۵۰۱۴
۱۴	PM	$3/5 \times 10^{-6}$	۱۳۶۴	$6/0.3 \times 10^{-7}$	۵۱۱۱۲
۱۴	PC	$5/63 \times 10^{-6}$	۲۱۸۳	$1/1 \times 10^{-6}$	۵۶۶۹۱



شکل ۶ دیاگرام نایکوئیست نمونه‌های فولادی پوشش داده‌شده پس از ۷ روز غوطه‌وری



شکل ۷ دیاگرام نایکوئیست نمونه‌ها پس از ۱۴ روز غوطه‌وری

آزمون نشان می‌دهد که امپدانس پس از گذر زمان غوطه‌وری تغییر می‌کند که این نشان‌دهنده حساس بودن آزمون به تغییرات روی داده در مدت زمان غوطه‌وری و تجزیه پوشش می‌باشد [۱۴]. در مدل ارائه شده برای بررسی رفتار لایه‌دوگانه الکتریکی از عنصر فاز ثابت (CPE) به جای خازن خالص به دلیل وجود لهدیگی در نیم دایره دوم، استفاده گردید. در شکل ۸، R_{Coat} ، مقاومت انتقال بار، R_{Coat} مقاومت پوشش، C_{Coat} ظرفیت خازنی پوشش و CPE_{dl} بیانگر عناصر فازی ثابت در ارتباط با ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی می‌باشد. CPE برابر با $1/C(JW)^{\alpha}$ بوده که در این رابطه α معرف فاکتور پراکندگی فرکانس بوده و دارای مقادیر بین ۰ تا ۱ است. همچنین l ریشه دوم (-1) می‌باشد و W نیز فرکانس زاویه ای است. مقادیر C در جدول ۲ با استفاده از فرمول ذکر شده، محاسبه گردید.

مقاومت به خوردگی پوشش‌های ایجادشده بر روی زیرلایه فولادی توسط مقاومت پوشش R_c بعد از غوطه‌وری به مدت یک هفته و دوهفته در محلول الکترولیت موردبررسی قرار گرفت. میزان امپدانس کل برای تمام نمونه‌ها از نمودارهای باد (شکل ۱۰، ۹) در فرکانس‌های پایین محاسبه گردید. طیف باد نشان‌دهنده یک ثابت زمانی در محدوده فرکانس بالا به علت خواص حفاظتی پوشش می‌باشد [۱۵]. تعاریف مختلفی برای بررسی راندمان پوشش‌ها در مقالات وجود دارد. به گفته سایر مقاله‌ها، هرچقدر سیستم فلز-پوشش R_c بالاتر و C_{edl} پایینتری داشته باشد، مقاومت به خوردگی بیشتری دارد [۱۴]. همان‌طور که از جدول ۲ و شکل‌های ۶ و ۷ مشخص است، مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی به‌طور شاخصی بالاتر از مابقی پوشش‌ها می‌باشد.

نفوذ آب به درون فیلم پوشش می‌تواند توسط افزایش ظرفیت خازنی پوشش بررسی شود [۸]. ثابت دی‌الکتریک پوشش‌های آلی تقریباً بین ۴-۸ و ثابت دی‌الکتریک آب در دمای محیط حدود ۸۰ است. بنابراین نفوذ مقدار کمی آب به درون پوشش می‌تواند باعث ایجاد یک تغییر نسبتاً بزرگ در ظرفیت خازنی شود [۱۵، ۱۶]. در نتیجه ظرفیت خازنی به‌طور منطقی به میزان آب موجود در پوشش حساس است. نتایج مربوط به محاسبه مقادیر ظرفیت خازنی نشان می‌دهد که پوشش‌های PC-5 و PM-5 میزان بسیار کمی آب را پس از غوطه‌وری در محلول الکترولیت جذب کرده و عملکرد حفاظت در برابر خوردگی بسیار خوبی را نسبت به پوشش‌های پلی‌استری خالص به نمایش می‌گذارند. نفوذ آب و اجزای یونی از طریق فیلم پوششی باعث افزایش رسانایی پوشش می‌شود [۱۷-۱۹]. می‌توان این‌طور استدلال نمود که حضور نانوذرات در درون پوشش بر روی هر دو خاصیت مقاومت اهمی پوشش و ظرفیت خازنی اثر مثبت داشته است. دلیل آن را می‌توان در تأخیر ایجادشده برای نفوذ آب، اکسیژن و اجزای یونی از طریق لایه پوشش حاوی نانوذرات جستجو نمود. میزان حجم آزاد زمینه پلیمری در پوشش‌های عاری از نانورس بیشتر از پوشش‌های نانوکامپوزیتی می‌باشد، بنابراین ترکیبات تهاجمی به میزان بیشتری از طریق میکرو حفرات نفوذ خواهند کرد [۲۰]. نتایج نشان می‌دهد که پوشش پلی‌استر حاوی نانورس مقدار بسیار کمی آب را پس از ۷ و ۱۴ روز غوطه‌وری جذب کرده‌اند و راندمان حفاظت خوردگی حدود سه برابر بیشتر از پوشش خالص در شرایط یکسان دارد. مقایسه داده‌ها جدول ۲ نشان می‌دهد که مقاومت در برابر خوردگی به دست آمده با استفاده از روش EIS در توافق خوبی با نمودار غوطه‌وری است [۸].

نمودارهای باد نیز بیانگر مقاومت به خوردگی و امپدانس کل بالاتر برای پوشش‌های نانوکامپوزیتی در مقایسه با پوشش‌های پلیمری خالص می‌باشد. از مقایسه نتایج مربوط به نمونه‌های نانوکامپوزیتی نیز مشخص می‌شود که

۴- نتیجه گیری

۱) جاسازی نانوذرات در زمینه پلی استری باعث ایجاد پوشش های متراکم تر، یکنواخت تر و با حفرات کمتر در مقایسه با پوشش های عاری از نانوذرات می شود. عدم وجود حفرات و نقص ها در پوشش و همچنین ایجاد مانع در برابر نفوذ عوامل خوردنده الکترولیتی باعث خواص مقاومت به خوردگی بالاتر پوشش های نانوکامپوزیتی نسبت به پوشش های خالص می شود.

۲) نتایج آزمون های خوردگی نشان می دهد که پوشش های پخته شده در آون در هر دو حالت نانوکامپوزیتی و خالص، مقاومت به خوردگی بهتری را به نمایش می گذارند. می توان نتیجه گرفت شرایط پخت نمونه های پاششی در آون بسیار مناسب تر از پخت نمونه ها در مایکروویو بوده است و احتمالاً میزان شبکه های شدن در پوشش های پخته شده در آون بالاتر از نمونه های پخته شده در مایکروویو می باشد.

۳) بطور کلی می توان نتیجه گرفت که حضور نانوذرات به میزان بسیار زیادی در افزایش مقاومت به خوردگی نمونه های پوشش پلی استری مؤثر خواهد بود. البته نوع پخت نمونه ها نیز در این مسئله بسیار دخیل خواهد بود. شرایط پخت در مایکروویو در این تحقیق به اندازه کافی برای پخت نمونه های پوشش مناسب نبوده که در نتیجه می توان نتیجه گرفت برای پخت کامل تر در مایکروویو نیاز به توان بالاتر یا زمان پخت بیشتری است.

منابع

[1] Jegdic, B. V. Bajat, J. B. Popic, J. P. and Miškovic-Stankovic, V. B., "Corrosion Stability of Polyester Coatings on Steel Pretreated with Different Iron-Phosphate Coatings," Prog. Org. Coatings, Vol. 70, No. 2, pp. 127-133, 2011.

[2] Zhang, X. Wang, F. and Du, Y., "Effect of Nano-Sized Titanium Powder Addition on Corrosion Performance of Epoxy Coatings," Surf. Coatings Technol., Vol. 201, No. 16, pp. 7241-7245, 2007.

[3] Zaarei, D. Sarabi, A. A. Sharif, F. Kassirha, S. M. and Gudarzi, M. M., "Preparation and Evaluation of Epoxy-Clay Nanocomposite Coatings for Corrosion Protection," Vol. 7, No. 2, pp. 126-136, 2010.

[4] Cho, K. S. Hong, J. and Chung, C. I., "Effects of ZnO nano particles on thermal stabilization of polymers," Polym. Eng. Sci., Vol. 44, No. 9, pp. 1702-1706, 2004.

[5] Yu, H. J. Wang, L. Shi, Q. Jiang, G. H. Zhao, Z. R. and Dong, X. C., "Study on nano-CaCO₃ Modified Epoxy Powder Coatings," Prog. Org. coatings, Vol. 55, No. 3, pp. 296-300, 2006.

[6] Bagherzadeh M. R. and Mahdavi, F., "Preparation of Epoxy-Clay Nanocomposite and Investigation on its Anti-Corrosive Behavior in Epoxy Coating," Prog. Org. Coatings, Vol. 60, No. 2, pp. 117-120, 2007.

[7] Huttunen-Saarivirta, E. Vaganov, G. V. Yudin, V. E. and Vuorinen, J., "Characterization and Corrosion Protection Properties of Epoxy Powder Coatings Containing Nanoclays," Prog. Org. Coatings, Vol. 76, No. 4, pp. 757-767, 2013.

[8] Ashassi-sorkhabi H. and Seifzadeh, D., "Analysis of Electrochemical Noise Data in both Time and Frequency Domains to Evaluate the Effect of ZnO Nanopowder Addition on the Corrosion Protection Performance of Epoxy Coatings," Arab. J. Chem., 2012.

[9] Piazza, D. Silveira, D. S. Lorandi, N. P. Birriel, E. J. Scienza, L. C. and Zattera, A. J., "Polyester-Based Powder Coatings with Montmorillonite Nanoparticles Applied on Carbon Steel," Prog. Org. Coatings, Vol. 73, No. 1, pp. 42-46, 2012.

[10] Soesatyo, B. Blicblau, A. S. and Siores, E., "Effects of Microwave Curing Carbon Doped Epoxy Adhesive-Polycarbonate Joints," Int. J. Adhes. Adhes., Vol. 20, No. 6, pp. 489-495, 2000.

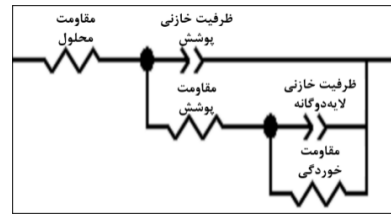
[11] Naderi, R. Attar, M. M. and Moayed, M. H., "EIS Examination of Mill Scale on Mild Steel with Polyester-Epoxy Powder Coating," Prog. Org. Coatings, Vol. 50, No. 3, pp. 162-165, 2004.

[12] Ruhi G. and Dhawan, S. K., "Conducting Polymer Nano Composite Epoxy Coatings for Anticorrosive Applications,"

[13] Deshpande, N. G. Gudage, Y. G. Sharma, R. Vyas, J. C. Kim, J. B. and Lee, Y. P., "Studies on Tin Oxide-Intercalated Polyaniline Nanocomposite for Ammonia Gas Sensing Applications," Sensors Actuators B Chem., Vol. 138, No. 1, pp. 76-84, 2009.

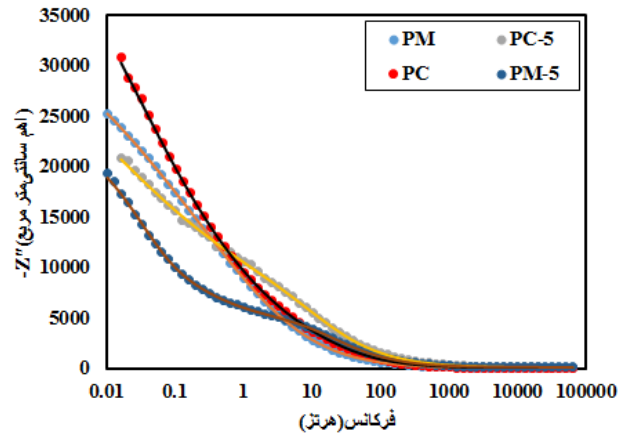
[14] Osuna, R. M. Bethencourt, M. and Botana, F. J., "Monitoring the Degradation of a High Solids Epoxy Coating by Means of EIS and EN," Vol. 60, pp. 248-254, 2007.

[15] Ashassi-Sorkhabi, H. Seifzadeh, D. and Harrafi, H., "Phosphatation of Iron Powder Metallurgical Samples for Corrosion Protection," J. Iran. Chem. Soc., Vol. 4, No. 1, pp. 72-77, 2007.

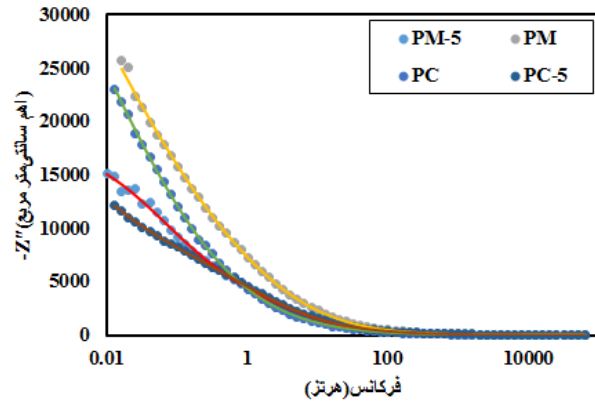


شکل ۸ مدار معادل الکتریکی برای پوشش های پودری

مقایسه داده های جداول ۱ و ۲ نشان می دهد که مقاومت به خوردگی بدست آمده توسط روش EIS در یک توافق نسبتاً خوبی با نتایج آزمون تافل می باشد.



شکل ۹ نمودار باد برای بررسی مقاومت به خوردگی پس از ۷ روز غوطه وری



شکل ۱۰ نمودارهای باد برای بررسی مقاومت به خوردگی پس از ۱۴ روز غوطه وری

نتایج بدست آمده از بررسی میزان نفوذ آب در پوشش های اعمال شده در این تحقیق نشان داد که اضافه کردن نانوذرات به زمینه پوشش پلیمری باعث کاهش میزان نفوذ آب می شود. این مشاهدات ممکن است به خاطر اشغال محتمل حجم های آزاد توسط نانوذرات تفسیر شود. به عنوان مثال اشغال حفرات و نقص ها که به عنوان مسیرهای ترجیحی برای نفوذ آب، اکسیژن و یون ها مطرح هستند. نفوذ هر یک از این اجزا به پوشش یک پیش نیاز برای خوردگی زیرلایه می باشد [۲۱]. نتایج تحقیقات نشان می دهد که اختلاط نانوذرات باعث افزایش اندکی در میزان چسبندگی پوشش به زیرلایه نیز می گردد که دلیل آن احتمالاً به خاطر کاهش حجم های آزاد پوشش توسط نانوذرات جاسازی شده در پوشش می باشد [۲۲].

- [16] Bakhshandeh, E. Jannesari, A. Ranjbar, Z. and Sobhani, S., "Progress in Organic Coatings Anti-Corrosion Hybrid Coatings Based on Epoxy – Silica Nano-Composites : Toward relationship between the morphology and EIS data," *Prog. Org. Coatings*, Vol. 77, No. 7, pp. 1169–1183, 2014.
- [17] Macdonald J. R. and Johnson, W. B., "Fundamentals of Impedance Spectroscopy," *Impedance Spectrosc. Theory, Exp. Appl. Second Ed.*, pp. 1–26, 2005.
- [18] Behzadnasab, M. Mirabedini, S. M. and Esfandeh, M., "Corrosion Protection of Steel by Epoxy Nanocomposite Coatings Containing Various Combinations of Clay and Nanoparticulate Zirconia," *Corros. Sci.*, Vol. 75, pp. 134–141, 2013.
- [19] Mirabedini, S. M. Thompson, G. E. Moradian, S. and Scantlebury, J. D., "Corrosion Performance of Powder Coated Aluminium Using EIS," *Prog. Org. coatings*, Vol. 46, No. 2, pp. 112–120, 2003.
- [20] Huttunen-saarivirta, E. Vaganov, G. V. Yudin, V. E. and Vuorinen, J., "Progress in Organic Coatings Characterization and Corrosion Protection Properties of Epoxy Powder Coatings Containing Nanoclays," *Prog. Org. Coatings*, Vol. 76, No. 4, pp. 757–767, 2013.
- [21] Kendig M. W. and Leidheiser, H., "Proceedings of the Symposium on Corrosion Protection by Organic Coatings, 1987, SL," *Proceedings; N87-2/Electrochem. soc.*, 1987.
- [22] Deflorian, F. Fedrizzi, L. Rossi, S. and Bonora, P. L., "Organic Coating Capacitance Measurement by EIS: Ideal and Actual Trends," *Electrochim. Acta*, Vol. 44, No. 24, pp. 4243–4249, 1999.

