

پوشش دهی فولاد با رزین آلکیدی بلند تقویت شده با نانوذرات سیلیکون کاربرد به منظور ارتقای مقاومت به خوردگی

حمیده اسماعیلی^۱، ساناز نقیبی^{۲*}، شیرین کردزنگنه^۱

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، اصفهان، ایران

۲- استادیار، دانشکده فنی و مهندسی، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، اصفهان، ایران

*naghibi@iaush.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۲/۱۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۱/۱۹)

چکیده

برای بهبود خواص پوشش‌های آلی می‌توان با اضافه کردن پرکننده‌هایی مانند نانو ذرات سرامیکی، پوشش را تقویت کرد. در تحقیق حاضر پوشش نانو کامپوزیتی آلی- معدنی شامل نانو ذرات سیلیکون کاربرد در زمینه آلکیدی بر روی زیرلایه فولاد زنگ نزن ۳۱۶L اعمال شده است. در این راستا از مقادیر ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی نانو ذرات سیلیکون کاربرد در زمینه رزین آلکیدی و به منظور تهیه نانو کامپوزیت استفاده گردید. به منظور پخش مناسب نانو ذرات در زمینه پلیمری از همزن مغناطیسی و دستگاه اولتراسونیک بهره گرفته شد. فرآیند غوطه وری نیز به عنوان روش پوشش دهی انتخاب گردید. برای بررسی مورفولوژی و توپوگرافی سطح پوشش از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) استفاده شد. مقاومت به خوردگی پوشش با آزمون پلاریزاسیون تافل، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و آزمون مه نمکی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آزمون‌های خوردگی نشان داد که افزودن نانو ذرات سیلیکون کاربرد در زمینه آلکیدی باعث افزایش مقاومت به خوردگی و کاهش جریان خوردگی شد و نمونه حاوی ۳ درصد وزنی نانو ذرات با کاهش دانسیته جریان از $9/20 \times 10^{-6}$ به $2/20 \times 10^{-9}$ نسبت به فولاد زنگ نزن به عنوان نمونه ی با بالاترین مقاومت به خوردگی انتخاب شد. نتایج آزمون چسبندگی پوشش با استفاده از روش کراس کات کاهش میزان جدا شدن پوشش از زیرلایه را از ۹٪ به ۴٪ نشان داد. همچنین ضخامت پوشش در حدود ۲۰ میکرومتر تعیین گردید.

کلمات کلیدی:

رزین آلکیدی بلند، سیلیکون کاربرد، فولاد، پوشش دهی، خوردگی.

۱- مقدمه

انحلال در حلال‌های آلیفاتیک که تقریباً ارزان هستند و قابلیت امتزاج خوب با اغلب رزین‌ها، یکی از رزین‌های عمده مصرف شده در پوشش‌های آلی هستند [۳]. پوشش‌های آلی به دلیل جلوگیری از نفوذ الکترولیت به سطح مشترک فلز و پوشش می‌توانند نقش ضد خوردگی ایفا کنند. البته مقاومت پوشش در معرض محیط خورنده در طول زمان کاهش می‌یابد که می‌توان

یکی از راه‌های جلوگیری از خوردگی استفاده از پوشش‌های آلی است [۱]. پوشش‌های آلی از یک فاز پیوسته تشکیل شده که سطح فلز را از محیط جدا می‌کنند. این مواد رزینی پس از پلیمریزاسیون تبدیل به پلیمر می‌شوند، از این رو می‌توان پوشش‌های آلی را پوشش‌های پلیمری نیز نامید [۲]. رزین‌های آلکیدی به دلیل قیمت پایین، فرآیند تهیه نسبتاً آسان، قابلیت

زنگ نزن ۳۱۶L به روش غوطه وری اعمال گردد و سپس میزان بهبود خواص حفاظتی آن بررسی شود.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

در این تحقیق از رزین آلکیدی بلند^۱ پایه حلال محصول شرکت مهیا فام^۲ اصفهان، به عنوان زمینه نانو کامپوزیت و زایلن ساخت شرکت Merck به عنوان حلال در رزین استفاده گردید. نانو ذرات سیلیکون کاربید با مورفولوژی مکعبی و اندازه ذرات ۶۵-۴۵ نانومتر به عنوان فاز تقویت کننده استفاده شدند. پودر نانو ابعاد سیلیکون کاربید مورد استفاده با درصد خلوص ۹۹٪، میزان چگالی 3 g/cm^3 و چگال واقعی 3 g/cm^3 از شرکت پیشگامان نانو مواد ایران تهیه شد. زیرلایه‌های مورد استفاده از نوع فولاد زنگ نزن ۳۱۶L ساخت شرکت فولاد مبارکه اصفهان و با ابعاد $2 \times 10 \times 10$ میلیمتر انتخاب شد.

نمونه‌های فولادی مرحله به مرحله با سنباده‌های ۴۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ سنباده زنی شدند تا صافی سطح یکسان و مناسب برای فرایند پوشش دهی حاصل شود. سپس به منظور رفع آلودگی‌های سطحی و چربی زدایی از سطح زیرلایه‌ها، نمونه‌ها در سه محیط استون، اتانول و آب مقطر هر کدام به مدت ۲۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک شستشو داده شدند و در نهایت در دمای محیط خشک و آماده‌ی عملیات پوشش دهی شدند.

آماده سازی ترکیب کامپوزیتی جهت پوشش دهی زیرلایه به شرح زیر انجام شد. رزین آلکیدی و حلال با نسبت ۵۶ به ۴۴ مخلوط و به مدت ۱۰ دقیقه تحت همزن مغناطیسی قرار گرفتند. سپس نانو ذرات سیلیکون کاربید به میزان ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی به آن اضافه شد. به منظور توزیع یکنواخت نانو ذرات و جلوگیری از تجمع آن‌ها در رزین، از دستگاه اولتراسونیک (مدل S60H ساخت شرکت الما آلمان)، تحت قدرت ۱۰۰ وات، فرکانس ۳۷ KHz و همزن مغناطیسی (ساخت شرکت هایدولف^۳) با سرعت ۱۲۰۰ rpm به صورت همزمان به مدت ۲ ساعت استفاده شد.

آن را با استفاده از پرکننده‌های ضد خوردگی تقویت کرد [۴-۵]. تحقیقات نشان می‌دهد که افزودن نانو ذرات به زمینه پوشش پلیمری باعث تغییرات چشمگیری در رفتار پوشش و ارتقاء خصوصیات مکانیکی و شیمیایی زمینه پلیمری می‌شود. ذرات مختلفی نظیر مواد معدنی، الیاف طبیعی، گرافیت و نانوذرات رس به عنوان افزودنی برای افزایش خواص مکانیکی، حفاظتی و سدکنندگی پلیمرها استفاده شده اند [۶]. شی و همکاران [۷]، وانگ و همکاران [۸] و باکرونی و همکاران [۹] به بررسی اثر ذرات و نانو ذرات بر خواص پوشش‌های پلیمری پرداختند و نشان داده اند استفاده از ذرات معدنی پرکننده باعث افزایش خواص مکانیکی و کاهش نرخ خوردگی پوشش می‌گردد.

سیلیکون کاربید (SiC) یک سرامیک غیر اکسیدی و از مواد پیشرفته است که به خاطر خواص قابل توجه آن از جمله مقاومت به خوردگی بالا به عنوان ماده اصلی یا تقویت کننده دارای کاربردهای صنعتی وسیع می باشد [۱۰]. با توجه به این موضوع افزودن نانوذرات سیلیکون کاربید در پوشش‌های پلیمری (در صورت پراکندگی مناسب و ایجاد برهم کنش با پلیمر) می‌تواند تاثیر مثبتی بر خواص مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی آن‌ها داشته باشد. جی و همکارانش نشان دادند حضور نانوذرات سیلیکون کاربید در پوشش‌های اپوکسی خواص سایشی این پوشش‌ها را بهبود می‌دهد [۱۱]. رئیس و همکارانش نشان دادند حضور نانو ذرات سیلیکون کاربید در پوشش‌های پلی‌یورتان خواص مکانیکی این پوشش‌ها را بهبود می‌دهد ولی تغییر چندانی در رفتار ضد خوردگی آن‌ها ایجاد نمی‌کند [۱۲]. ماویناکولی و همکارانش، نشان دادند افزودن نانوذرات سیلیکون کاربید در پوشش‌های پلی‌پیرول هدایت الکتریکی این پوشش‌ها را در دماهای متفاوت، به مقادیر مختلف افزایش می‌دهد [۱۳]. ولی تا کنون خواص حفاظتی پوشش‌های نانو کامپوزیت پایه آلکیدی تقویت شده با نانو ذرات سیلیکون کاربید مورد بررسی قرار نگرفته است لذا در این تحقیق سعی بر آن بوده است که پوشش نانو کامپوزیت آلکید-سیلیکون کاربید بر روی فولاد

آزمون بر اساس استاندارد ASTM B117 توسط دستگاه سالت اسپری و تحت پاشش محلول کلرید سدیم به مدت ۷۲ ساعت انجام شد. برای انجام این آزمون خراش‌هایی به صورت ضربدر روی سطح نمونه‌ها ایجاد و در محفظه دستگاه قرار داده شد. پس از اتمام زمان مورد نظر نمونه‌ها از محفظه دستگاه خارج و به مدت یک ساعت در هوای آزاد جهت خشک شدن قرار داده شدند و سپس جهت بررسی سطح نمونه‌ها به دقت با آب شستشو و بلافاصله توسط جریان هوا خشک شد. برای ارزیابی عملکرد پوشش‌های نانوکامپوزیتی در آزمون مه‌نمکی، وضع ظاهری پوشش، میزان زنگ زدگی خراش، تاول زدگی و آثار زنگ در سایر نقاط پوشش مورد بررسی قرار گرفت. از آنجا 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^۶ استفاده شد، به گونه‌ای که تعداد پیکسل‌های تصاویر مبنای محاسبه‌ی درصد کندگی پوشش قرار گرفت. نسبت تعداد پیکسل‌های نواحی جدا شده به تعداد کل پیکسل‌های پوشش، درصد خوردگی نمونه‌ها را می‌دهد و به این ترتیب درصد کندگی پوشش نمونه‌ها در اثر مه‌نمکی به صورت کمی محاسبه گردید [۱۵].

جهت بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها، آزمون‌های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون و امپدانس پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول ۳/۵ درصد وزنی نمک طعام در دمای ۲۵±۱°C انجام شدند. آزمون پلاریزاسیون با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات (IVIUM-IEC 61326) ساخت کشور هلند مجهز به نرم افزار خوردگی انجام شد. الکتروود مرجع Ag/AgCl، الکتروود کمکی پلاتین و قسمتی از نمونه در معرض قرار گرفته (یک سانتیمتر مربع) در نقش الکتروود کار، به عنوان سه الکتروود آزمون پلاریزاسیون استفاده گردید. آزمون پلاریزاسیون با سرعت اسکن ۱ mV/s و در محدوده ولتاژ ۲۵۰± mV نسبت به پتانسیل مدار باز (ocp) انجام و پتانسیل و جریان خوردگی نمونه‌ها با استفاده از روش برون‌یابی تافل محاسبه شد.

در مرحله بعد، پوشش دهی زیرلایه‌ها به روش غوطه‌وری با استفاده از دستگاه لایه نشان انجام شد. در این روش زیرلایه‌ها با سرعت ۱۰۰ میلی متر بر ثانیه درون ترکیب پوشش دهی فروبرده شد و پس از ۳ دقیقه توقف با همان سرعت از آن خارج شد. پوشش دهی بر روی زیرلایه‌ها طی یک مرحله انجام شد.

تعداد ۴ نمونه به منظور بررسی اثر وجود و یا عدم وجود نانوذرات سیلیکون کاربید آماده سازی شدند. برای هر نمونه ۱۵ گرم رزین و ۱۲ گرم حلال مخلوط شدند. در نمونه A پوشش فاقد نانوذرات اعمال شد. در نمونه های B، C و D به ترتیب ۰/۲۷، ۰/۵۴ و ۰/۸۱ گرم نانوذرات سیلیکون کاربید به مخلوط رزین و حلال اضافه شده و بر سطح زیرلایه‌ها اعمال گردید.

به منظور بررسی چسبندگی پوشش‌ها بر روی زیرلایه فولادی از آزمون چسبندگی به روش کراس-کات^۴ طبق استاندارد ASTM D3359 استفاده شد. برای انجام این آزمون ابتدا با استفاده خراش انداز، خراش‌های عمود بر هم و عمیق بر روی پوشش ایجاد گردید، سپس چسب نواری شفاف مخصوص (پرماسل ۵۹۹) و طبق استاندارد بر روی ناحیه خراش داده شده چسبانده شد و با استفاده از یک مداد پاک کن لاستیکی بر روی چسب فشار وارد شد تا به طور کامل و یکنواخت بر روی سطح پوشش بچسبید. پس از گذشت ۹۰ ثانیه چسب با سرعت زیاد برداشته شد [۱۴]. سپس ناحیه خراش داده شده پوشش و همچنین خود نوار چسب به دقت بررسی گردیدند.

جهت بررسی مورفولوژی سطح و میزان پراکندگی نانوذرات در زمینه پلیمر و همچنین تعیین ضخامت پوشش، از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی، با استفاده از دستگاه مدل Mira3-xum استفاده شد.

جهت بررسی توپوگرافی سطح از میکروسکوپ نیروی اتمی مدل SPM ساخت شرکت FemtoScan کشور روسیه استفاده شد. نرم افزار مورد استفاده جهت بررسی و تحلیل تصاویر ImagePlus بود.

آزمون مه‌نمکی یک روش آزمون استاندارد برای ارزیابی میزان خوردگی فلزات رنگ خورده یا پوشش داده شده است. این

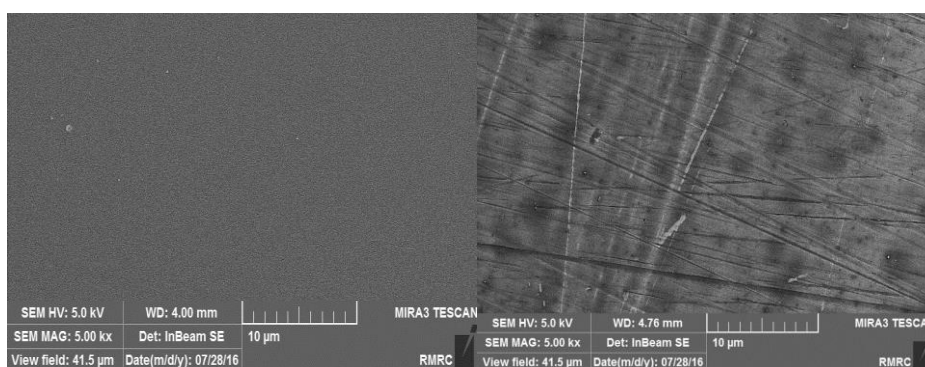
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی مورفولوژی سطح با استفاده از میکروسکوپ

الکترونی رویشی

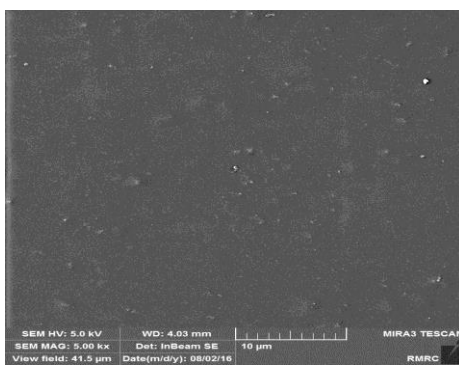
شکل (۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از سطح فولاد زنگ نزن ۳۱۶L و پوشش‌های نانوکامپوزیتی ایجاد شده بر روی آن را نشان می‌دهد.

طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، جهت به دست آوردن منحنی‌های نایکوئیست و باد توسط دستگاه پتانسیواستات مدل Parstat 2273A ساخت کشور آمریکا و یک سل تخت سه الکترودی که شامل الکتروود کمکی پلاتین الکتروود مرجع از جنس کالومل اشباع شده و الکتروود کاری می‌باشد در محدوده فرکانس ۱۰۰ KHz تا ۱۰ mHz در دمای 25 ± 1 °C انجام گرفت. داده‌ها در این آزمون توسط نرم افزار Zview تحلیل و بررسی شد.

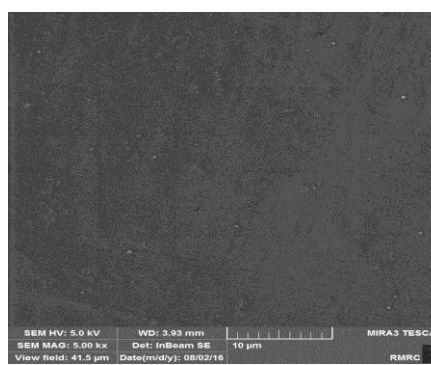


(ب)

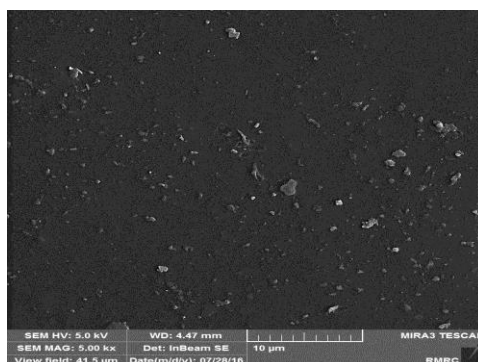
(الف)



(ت)

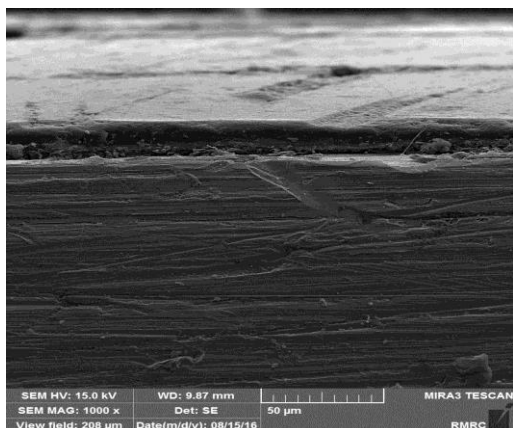


(پ)



(ث)

شکل (۱): تصاویر SEM از سطح نمونه‌های: (الف): فولاد بدون پوشش، (ب): نمونه A، (پ): نمونه B، (ت): نمونه C و (ث): نمونه D



(ب)

شکل (۲): تصاویر SEM از ضخامت پوشش با دو بزرگنمایی: (الف): ۵۰۰۰ برابر و (ب): ۱۰۰۰ برابر

۳-۲- بررسی نتایج آزمون چسبندگی

چسبندگی پوشش نقش بسیار مهمی در خواص حفاظتی آن دارد، به همین دلیل آزمون چسبندگی جهت بررسی میزان چسبندگی پوشش‌ها بر روی زیرلایه فولادی انجام شد. جدول (۱) نتایج آزمون چسبندگی بر روی نمونه‌های مورد نظر را نشان می‌دهد.

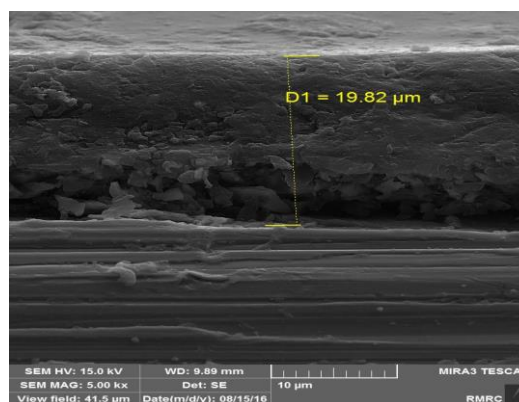
جدول (۱): نتایج حاصل از آزمون چسبندگی

درجه بندی	درصد جدا شدن پوشش از زیر لایه	کد نمونه
۳B	۹	A
۴B	۵	B
۴B	۵	C
۴B	۴	D

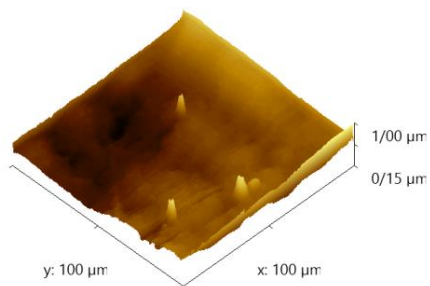
همانطور که نتایج نشان می‌دهد در کل پوشش‌ها از چسبندگی خوبی بر روی زیرلایه برخوردار هستند، اما میزان چسبندگی پوشش‌های آلکیدی حاوی درصد‌های مختلف نانو ذرات سیلیکون کاربرد نسبت به پوشش آلکید بدون نانو ذره بیشتر است و همچنین با افزایش درصد وزنی نانو ذرات در زمینه آلکید میزان چسبندگی تغییر چشمگیری نداشته است. از آنجایی

با توجه به تصاویر SEM از سطح فولاد و پوشش آلکیدی خالص (شکل ۱-الف و ۱-ب) مشاهده می‌شود پوشش پلیمری آلکیدی یکنواخت و عاری از میکرو ترک که مانند سدی از تماس محلول خورنده به سطح زیرلایه جلوگیری می‌کند و باعث افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود بر روی زیرلایه فولادی اعمال شده است. شکل (۱-پ و ۱-ت) تصاویر مربوط به سطح نانو کامپوزیت‌های حاوی ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی نانو ذرات سیلیکون کاربرد می‌باشد که بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L اعمال شده است و تایید کننده همگن و یکنواخت بودن پوشش ایجاد شده به روش غوطه وری می‌باشد. در این تصاویر نقاط روشن نانو ذرات سیلیکون کاربرد پراکنده شده در زمینه تیره رزین آلکید را نشان می‌دهد. همان طور که مشخص است نانو ذرات به شکل یکنواخت و مناسبی در بستر پلیمری توزیع شده‌اند که این موضوع حاکی از اختلاط خوب با ترکیب همزن مغناطیسی و امواج فراصوت می‌باشد. همچنین افزودن نانو ذرات سیلیکون کاربرد در زمینه آلکید باعث افزایش ناحیه‌ی بین سطحی و در نتیجه افزایش فشردگی و پیچیدگی زنجیره پلیمری شده است که این افزایش فشردگی پلیمر می‌تواند تأثیر مثبتی بر خواص خوردگی نیز داشته باشد [۱۲].

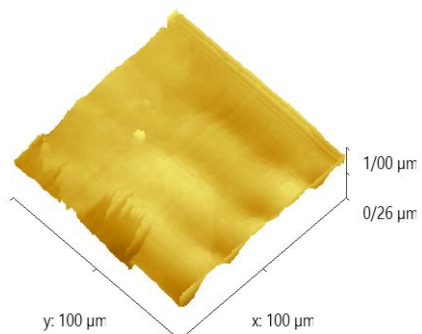
همچنین ضخامت این پوشش‌ها به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی روبشی اندازه گیری شد. همان طور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود این ضخامت در حدود ۲۰ میکرو متر تخمین زده می‌شود.



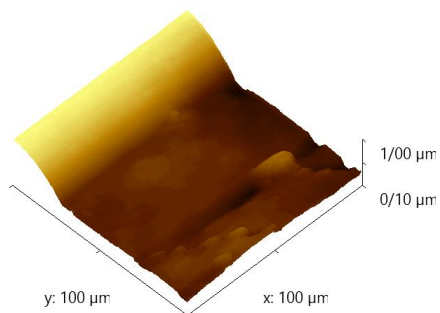
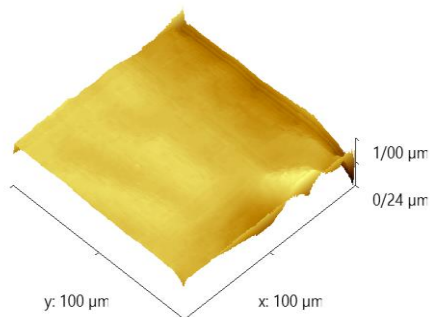
الف



ب



پ

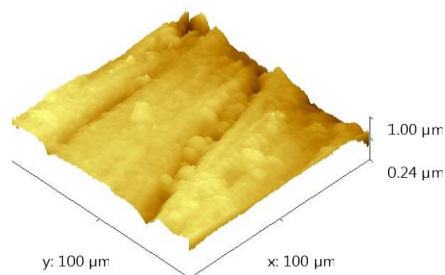


ث

که تجمع نانو ذرات در زمینه پلیمری می‌تواند باعث کاهش چسبندگی پوشش شود می‌توان نتیجه گرفت که نانو ذرات سیلیکون کاربرد توزیع یکنواخت و پراکنده‌ای در زمینه آلکاید داشته و حضور این نانو ذرات نه تنها کیفیت چسبندگی پوشش آلکیدی را حفظ کرده بلکه میزان چسبندگی را هم تا حدودی افزایش داده است [۱۶]. دلیل افزایش چسبندگی پوشش‌ها می‌تواند افزایش اتصالات عرضی پلیمر در حضور نانو ذرات باشد. یا به بیانی دیگر به دلیل پیچیدگی و گره خوردن زنجیره‌های پلیمری در میان سطح بالای نانو ذرات چسبندگی افزایش یافته است [۱۷].

۳-۳- بررسی توپوگرافی سطح توسط میکروسکوپ نیروی اتمی

تصاویر توپوگرافی سطح فولاد زنگ نزن ۳۱۶L، سطح پوشش‌های آلکیدی خالص و حاوی نانو ذرات سیلیکون کاربرد با درصد وزنی‌های مختلف در شکل (۳) مشاهده می‌شوند. با توجه به تصاویر AFM مشاهده می‌شود که پوشش آلکیدی باعث ایجاد یک سطح صاف و یکنواخت بر روی فولاد شده است و با افزودن نانو ذرات سیلیکون کاربرد در زمینه آلکاید تغییر چشمگیری در سطح پوشش‌ها ایجاد نشده است. نتایج استخراج شده از آنالیز AFM در جدول (۲) ارائه شده است.



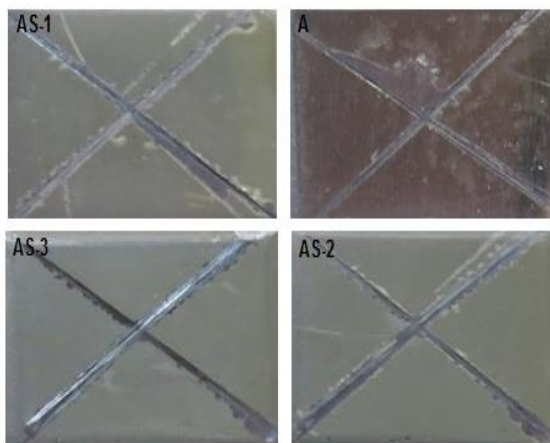
الف

شکل (۳): تصاویر AFM از سطح نمونه‌های: (الف): فولاد بدون پوشش،

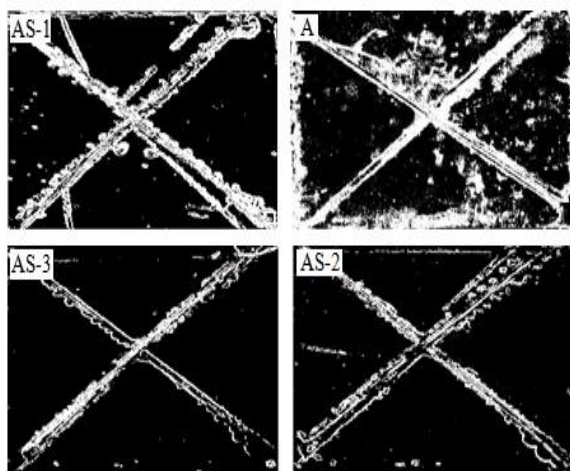
(ب): نمونه A، (پ): نمونه B، (ت): نمونه C و (ث): نمونه D

۳-۴- نتایج آزمون مه نمکی

پس از قرار گرفتن نمونه‌ها در دستگاه مه نمکی و خارج ساختن آن‌ها، با آب مقطر شستشو داده شدند. تصویر نمونه‌ها پس از آزمون مه نمکی در شکل (۴) نشان داده شده است.



الف



ب

شکل (۴): تصاویر نمونه‌ها پس از ۷۲ ساعت انجام آزمون مه نمکی (الف): تصاویر اصلی پس از آزمون و (ب): تصاویر فوتوشاپ شده از میزان تخریب و کندگی پوشش

همان طور که در تصاویر مشخص است هیچ گونه علامتی از زنگ نقطه‌ای یا عمومی و یا حتی رشد زنگ آهن بر روی نمونه‌ها دید نشد، اما بعضی از پوشش‌ها در برخی نواحی دچار

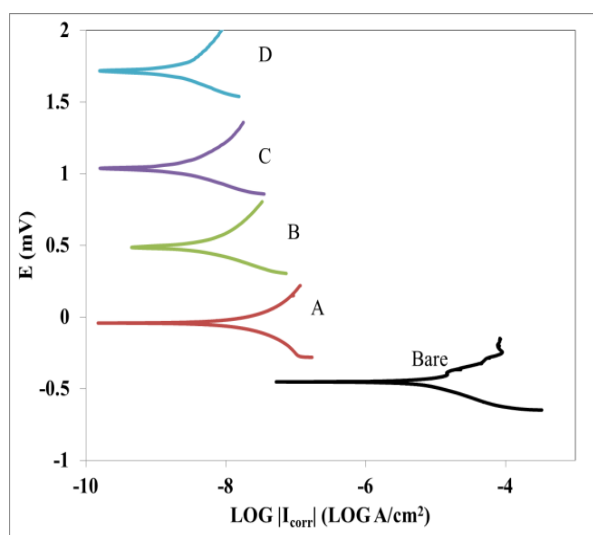
جدول (۲): نتایج حاصل از آنالیز AFM

کد نمونه	R_a (nm)	R_{tm} (nm)	R_z (nm)	R_q (nm)
Bare	۱۰/۱	۱۱۱/۹	۱۱۷/۹	۱۶/۶
A	۴/۳	۴۳/۰	۴۸/۳	۷/۰
B	۴/۱	۳۹/۲	۶۳/۹	۷/۵
C	۶/۰	۱۰۳/۷	۱۱۵/۵	۱۶/۶
D	۵/۷	۳۵/۸	۴۴/۳	۷/۵

در این جدول R_a زبری متوسط، R_{tm} میانگین ماکزیمم ارتفاع زبری، R_z ارتفاع پیک زبری ماکزیمم و R_q ریشه مربعات زبری است که معمولاً مقایسه زبری و ناهمواری‌های سطوح بر اساس زبری متوسط (R_a) انجام می‌گیرد. همچنین نتایج جدول (۲) نشان می‌دهد زبری فیلم نانو کامپوزیت بسیار کم (در حد نانومتر) است. با اعمال پوشش، زبری سطح از ۱۰/۱ نانومتر (در نمونه بدون پوشش) به ۴/۳ نانومتر (در نمونه A با پوشش آلکیدی فاقد نانوذرات) کاهش یافته است. اما با افزودن نانو ذرات سیلیکون کاربید در زمینه آلکیدی زبری سطح افزایش کمی داشته است و این نشان می‌دهد که نانو ذرات سیلیکون کاربید تاثیر کمی روی زبری سطح پوشش آلکیدی خالص دارد و این به دلیل نانو سائز بودن ذرات سیلیکون کاربید و توزیع همگن و یکنواخت آن‌ها در زمینه آلکیدی است [۱۴].

اگرچه نتایج مشاهده شده نشان داد میزان نانو ذرات اثر قابل توجهی بر تغییر زبری پوشش ایجاد شده روی فولاد ندارد، اما کاهش میزان زبری معیار بر یکنواختی پوشش اعمالی است. همواره پیشرفت پدیده خوردگی از ضعیف ترین نقطه نمونه است و یکنواختی سطح می‌تواند منجر به تاخیر در واکنشهای الکتروشیمیایی بین زیرلایه و محیط خورنده شود. این موضوع در خصوص پوششهای الکیدی تقویت شده با نانوذرات الومینا قبلاً بررسی و گزارش شده است [۱۸]. در ادامه به بررسی رفتار خوردگی نمونه‌ها پرداخته خواهد شد.

کاهش تماس الکترولیت با سطح فولاد در حضور پوشش باشد که این موضوع باعث کاهش جریان ورودی به واحد سطح فولاد می‌گردد. همچنین افزودن نانو ذرات سیلیکون کاربید با درصد وزنی‌های مختلف در زمینه آلکاید باعث افزایش پتانسیل خوردگی و کاهش چگالی جریانی خوردگی نسبت به آلکاید خالص شده است. این موضوع نشان می‌دهد که افزایش نانو ذرات سیلیکون کاربید در زمینه آلکاید سبب افزایش مکانیسم مانعی و طولانی‌تر شدن مسیرهای عبوری می‌شود که علت آن را می‌توان به اندازه کوچک ذرات سیلیکون کاربید و سطح ویژه زیاد آن‌ها نسبت داد که باعث متراکم شدن پوشش و پیچیده شدن مسیر نفوذ محیط خورنده می‌شود و از عبور مواد خورنده در پوشش جلوگیری به عمل آورده و در نهایت سبب افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود [۲۰]. بیشترین مقاومت به خوردگی در نمونه D با دانسته جریانی $10^{-9} \times 2/20$ آمپر بر سانتی‌متر مربع مشاهده می‌شود که به عنوان نمونه با بالاترین مقاومت به خوردگی انتخاب شد.



شکل (۵): منحنی پلاریزاسیون مربوط به فولاد بدون پوشش و نمونه‌های پوشش دهی شده. به منظور اجتناب از بی‌نظمی شکل، کلیه منحنی‌ها در راستای محور عمودی شیفت داده شده‌اند. مقادیر واقعی پتانسیل خوردگی در جدول (۴) ارائه شده است

کندگی شده بودند. همچنین درصد کندگی پوشش نمونه‌ها در اثر مه نمکی به صورت کمی محاسبه گردید که نتایج حاصل از این محاسبات در جدول (۳) ارائه شده است.

جدول (۳): نتایج حاصل از آزمون مه نمکی

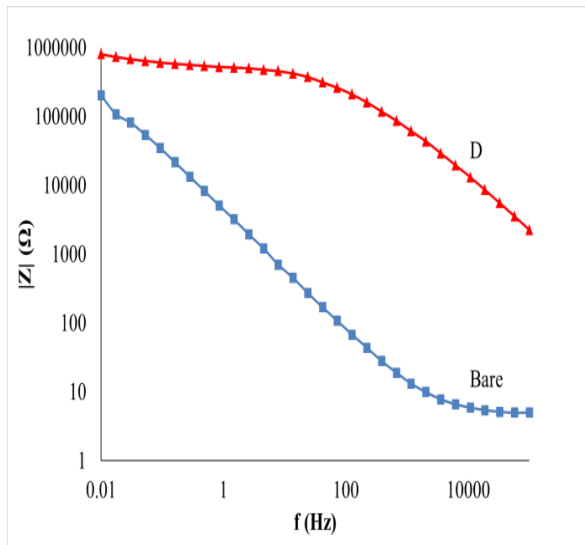
کد نمونه	میزان کندگی پوشش از سطح نمونه
A	٪ ۱۱
B	٪ ۲/۳
C	٪ ۲
D	٪ ۱/۹

با توجه به نتایج پوشش آلکیدی خالص دارای بیشترین کندگی در اثر آزمون مه نمکی نسبت به پوشش‌های نانو کامپوزیتی است. همچنین با افزودن نانو ذرات میزان کندگی پوشش کاهش یافته است و همانطور که مشاهده می‌شود این کندگی‌ها بیشتر در اطراف خراش‌هایی است که ایجاد شده بود. کاهش میزان کندگی و بهبود خواص حفاظتی در آزمون مه نمکی در حضور نانوذرات سیلیکون کاربید می‌تواند به دلیل خاصیت سدکنندگی این نانو ذرات باشد که مانع نفوذ عوامل خورنده و تخریب کمتر پوشش و اتصالات آن و در نتیجه کاهش خوردگی می‌شود [۱۹].

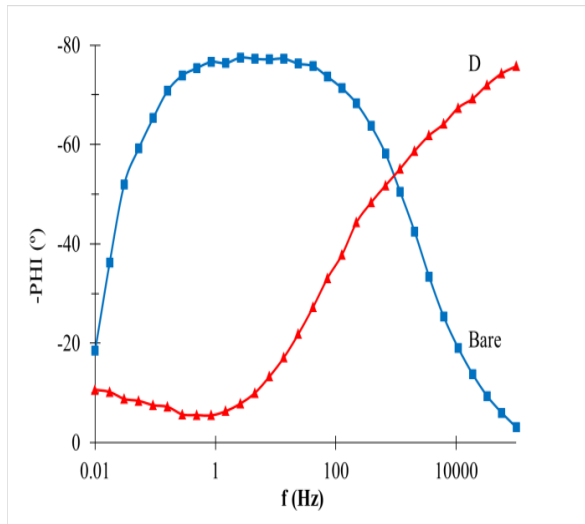
۳-۵- نتایج آزمون پلاریزاسیون تافل

منحنی‌های آزمون پلاریزاسیون مربوط به فولاد زنگ نزن ۳۱۶L، پوشش آلکاید خالص و پوشش‌های نانو کامپوزیتی آلکاید-سیلیکون کاربید با مقادیر مختلف از نانو ذرات کاربید سیلیسیم در محلول خورنده در شکل (۵) نشان داده شده است.

پارامترهای استخراج شده از این منحنی‌ها توسط نرم افزار Ivium در جدول (۴) ارائه شده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود پوشش آلکاید خالص بر روی سطح فولاد باعث افزایش پتانسیل خوردگی و کاهش چگالی جریانی خوردگی فولاد می‌شود. کاهش چگالی جریانی خوردگی نیز می‌تواند به دلیل



(ب)



(پ)

شکل (۶): (الف): نمودار نایکوئیست و (ب) و (پ): نمودارهای باد، مربوط به فولاد و آلکاید حاوی ۳ درصد وزنی نانوذرات کاربید سیلیسیم

همچنین نتایج استخراج شده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در جدول (۵) ارائه شده است.

جدول (۵): پارامترهای امپدانس محاسبه شده با نرم افزار Zview

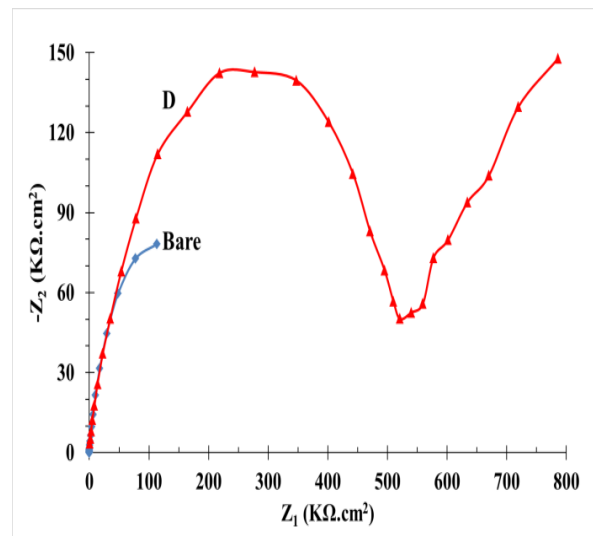
D	نمونه بدون پوشش	کد نمونه
$3/39 \times 10^{-8}$	$2/7 \times 10^{-5}$	$C_{coat} (F/cm^2)$
$4/64 \times 10^5$	۲۲/۳۳	$R_{coat} (\Omega.cm^2)$
9×10^7	$1/69 \times 10^5$	$R_{ct} (\Omega.cm^2)$

جدول (۴): نتایج استخراج شده از آزمون پلاریزاسیون

نمونه	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)
Bar e	۰/۲۳۷	۰/۱۶۱	-۰/۴۷۰	$9/20 \times 10^{-6}$
A	۰/۳۲۵	۰/۲۸۷	-۰/۰۴۴	$2/26 \times 10^{-8}$
B	۰/۳۹۲	۰/۱۵۳	۰/۰۶۵	$5/31 \times 10^{-9}$
C	۰/۳۴۲	۰/۱۵۵	۰/۰۱۷	$2/44 \times 10^{-9}$
D	۰/۵۰۸	۰/۱۸۶	۰/۰۸۳	$2/20 \times 10^{-9}$

۳-۶- نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بر روی نمونه های فولاد زنگ نزن ۳۱۶L و فولاد پوشش داده شده با آلکاید حاوی ۳ درصد وزنی نانو ذرات کاربید سیلیسیم که با توجه به آزمون پلاریزاسیون تافل به عنوان نمونه با بالاترین مقاومت به خوردگی انتخاب گردید، در محلول نمک طعام انجام شد که نتایج آن در نمودارهای نایکوئیست و باد آمده است (شکل ۶).



(الف)

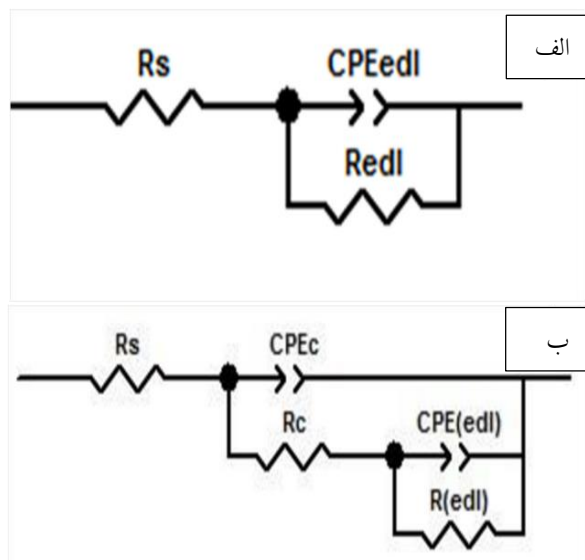
همان طور که در شکل (۶-الف) مشاهده می‌شود نمونه D قطر نیم دایره بزرگتری نسبت به نمونه فولاد بدون پوشش دارد. در حین انجام آزمایش مولکولهای آب با نفوذ در لایه پوشش مسیری برای خوردگی زیرلایه ایجاد می‌نمایند. به این ترتیب در مجاورت سطح زیرلایه، یونهای Fe^{2+} و OH^- تشکیل می‌شوند. حضور نانوذرات در لایه پوشش باعث کاهش نفوذ آب و در نتیجه تعویق در واکنش های خوردگی در سطح مشترک زیرلایه/پوشش می‌شود. این نانوذرات می‌توانند سرعت انتقال الکترون بین زیرلایه و محلول خورنده را کاهش دهند و بدین ترتیب سرعت واکنشهای کاتدی و بالطح سرعت تولید یون OH^- کاهش می‌یابد. این موضوع باعث تغییر در ظاهر منحنی در شکل (۶) شده است. این تغییر به وضوح بهبود رفتار خوردگی زیرلایه در صورت اعمال پوشش را نشان می‌دهد.

دو قله‌ای شدن نمودار مربوط به نمونه D گویای وجود دو ثابت زمانی در فرآیند خوردگی نمونه دارای پوشش است. امیدانس در فرکانس بالا مربوط به مقاومت محلول می‌باشد. امیدانس در فرکانس پایین شامل مقاومت محلول و همچنین مقاومت انتقال بار الکتریکی است. مقاومت محلول در مقایسه با مقاومت پوشش قابل چشم پوشی است و این مقدار را می‌توان بطور کامل به پوشش نسبت داد. در این فرکانس خازن در لحاظ ابتدایی شارژ می‌شود و اجازه انتقال بار در شاخه خازنی را نمی‌دهد و کل جریان بایستی از محلول عبور نماید و بالطبع مقاومت محلول و مقاومت در انتقال بار در برابر این جریان خواهد بود. بر اساس دیاگرام های الکتروشیمیایی هرچقدر اندازه سطح خازنی در نمودار بیشتر باشد نشان دهنده عملکرد بهتر لایه پوشش در برابر نفوذ الکترولیت است [۱۹].

از یک مدار الکتریکی همراه دو ثابت زمانی (شکل ۷) برای آنالیز نمودارهای EIS استفاده شد. عناصر معادل شده در این مدار عبارتند از: R_s مقاومت محلول، R_{coat} مقاومت پوشش، R_{ct} مقاومت انتقال بار، CPE_c عنصر فاز ثابت و CPE_{edl} عنصر فاز ثابت لایه دوگانه. پارامترهای امیدانس محاسبه شده در جدول نشان داده شده است. با توجه به نتایج جدول با اعمال پوشش

همان طور که در شکل (۶-الف) مشاهده می‌شود نمونه D قطر نیم دایره بزرگتری نسبت به نمونه فولاد بدون پوشش دارد. در حین انجام آزمایش مولکولهای آب با نفوذ در لایه پوشش مسیری برای خوردگی زیرلایه ایجاد می‌نمایند. به این ترتیب در مجاورت سطح زیرلایه، یونهای Fe^{2+} و OH^- تشکیل می‌شوند. حضور نانوذرات در لایه پوشش باعث کاهش نفوذ آب و در نتیجه تعویق در واکنش های خوردگی در سطح مشترک زیرلایه/پوشش می‌شود. این نانوذرات می‌توانند سرعت انتقال الکترون بین زیرلایه و محلول خورنده را کاهش دهند و بدین ترتیب سرعت واکنشهای کاتدی و بالطح سرعت تولید یون OH^- کاهش می‌یابد. این موضوع باعث تغییر در ظاهر منحنی در شکل (۶) شده است. این تغییر به وضوح بهبود رفتار خوردگی زیرلایه در صورت اعمال پوشش را نشان می‌دهد.

از یک مدار الکتریکی همراه دو ثابت زمانی (شکل ۷) برای آنالیز نمودارهای EIS استفاده شد. عناصر معادل شده در این مدار عبارتند از: R_s مقاومت محلول، R_{coat} مقاومت پوشش، R_{ct} مقاومت انتقال بار، CPE_c عنصر فاز ثابت و CPE_{edl} عنصر فاز ثابت لایه دوگانه. پارامترهای امیدانس محاسبه شده در جدول نشان داده شده است. با توجه به نتایج جدول با اعمال پوشش



شکل (۷): مدار معادل استفاده شده جهت پردازش داده های آزمون امیدانس. (الف): نمونه بدون پوشش با یک ثابت زمانی. (ب): نمونه های دارای پوشش با دو ثابت زمانی

- ۴- نتیجه گیری
- ۱- پوشش های نانو کامپوزیت پایه آلکیدی تقویت شده با ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی نانو ذرات سیلیکون کاربرد به روش غوطه وری بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L اعمال شد.
 - ۲- نتایج آزمون چسبندگی به روش کراس کات نشان داد که پوشش آلکیدی خالص چسبندگی بسیار خوبی به زیرلایه داشته و افزودن نانو ذرات باعث حفظ و تا حدودی بهبود چسبندگی پوشش آلکیدی شده است که این به دلیل افزایش اتصالات عرضی پلیمر در حضور نانو ذرات سیلیکون کاربرد می باشد.
 - ۳- با توجه به تصاویر SEM و AFM افزودن نانو ذرات سیلیکون کاربرد به زمینه آلکید باعث تشکیل یک پوشش متراکم و یکنواخت بر روی فولاد زنگ نزن شد.
 - ۴- نتیجه گیری کلی آزمون مه نمکی نشان داد که استفاده از نانو ذرات سیلیکون کاربرد در زمینه آلکید به دلیل خاصیت حفاظت سدی موجب کاهش نفوذ محلول خورنده به سطح زیرلایه و تاخیر در تخریب پوشش آلکیدی و در نتیجه بهبود مقاومت به خوردگی آن می شود.
 - ۵- نتایج آزمون الکتروشیمیایی خوردگی نشان داد، اعمال پوشش آلکیدی بدون نانو ذره و پوشش های آلکیدی حاوی نانو ذرات سیلیکون کاربرد، موجب بهبود چشمگیر خواص حفاظتی پوشش شده و نرخ تخریب زیرلایه را به طور چشمگیری کاهش داده است.
 - ۶- کمترین میزان خوردگی در نمونهی D اتفاق افتاد که به عنوان نمونه با بالاترین مقاومت به خوردگی انتخاب شد.
- ۵- مراجع
- [1] B. Nikraves, B. Ramezanzadeh, A. A. Sarabi & S. M. Kasiriha, "Evaluation of the corrosion resistance of an epoxy-polyamide coating containing different ratios of micaceous iron oxide/Al pigments", *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 1592-1603, 2011.
 - [2] M. Schumacher, "Seawater corrosion handbook", William Andrew Publishing/Noyes, 1979.
 - [3] N. Jiratumnukul, S. Pruthipaatoon & T. Pitsaroup, "Nanocomposite alkyd coatings", *Applied Polymer Science*, Vol. 102, pp. 2639-2641, 2006.
 - [4] B. Ramezanzadeh & M. Attar, "An evaluation of the corrosion resistance and adhesion properties of an epoxy-nanocomposite on a hot-dip galvanized steel (HDG) treated by different kinds of conversion coatings", *Surface and Coating Technology*, Vol. 205, pp. 4649-4657, 2011.
 - [5] D. Zaarei, A. Sarabi, F. Sharif, M. Moazzami Gudarzi & S. Kassiriha, "A New approach to using submicron emeraldine-based polyaniline in corrosion-resistant epoxy coatings", *Coatings Technology and Research*, Vol. 9, pp. 47-57, 2012.
 - [6] D. Zaarei, A. Sarabi, F. Sharif, M. Moazzami Gudarzi & S. Kassiriha, "Preparation and evaluation of epoxy-clay nanocomposite coatings for corrosion protection", Vol. 7, pp. 126-136, 2010.
 - [7] X. Shi, T. A. Nguyen, Z. Suo, Y. Liu & R. Avci, "Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, pp. 237-245, 2009.
 - [8] Y. Wang, S. Lim, J. Luo & Z. Xu, "Tribological and corrosion behaviors of Al₂O₃/polymer nanocomposite coatings", *Wear*, Vol. 260, pp. 976-983, 2006.
 - [9] Baczoni & F. Molnár, "Advanced Examination of Zinc Rich Primers with Thermodielectric Spectroscopy", *Acta Polytechnica Hungarica*, Vol. 8, 2011.
 - [10] H. O. Pierson, "Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, Properties, Characteristics, Processing and Application", Noyes publication, pp. 120-140, 1996.
 - [11] Q. L. Ji, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, B. Wetzel & K. Friedrich, "Friction and wear of epoxy composites containing surface modified SiC nanoparticles", *Tribology Letters*, Vol. 20, pp. 115-123, 2005.
 - [12] D. Reisi, R. Shoja razavi & M. Taheran, "Evaluation of the mechanical and anticorrosion properties of PU-SiC nanocomposite coatings", Vol. 9, pp. 239-250, 2015.

- [21] Golgoon, M. Aliofkhaezai, M. Toorani, M. H. Moradi & E. Golgoon, "The structure and corrosion properties of polyester-clay nanocomposite coatings and effect of curing on coatings properties", *Science and Technology of Composites*, Vol. 3, pp. 51-58, 2016.
- [22] M. J. Palimi, M. Peymannia & B. Ramezanzadeh "An evaluation of the anticorrosion properties of the spinel nanopigment-filled epoxy composite coatings applied on the steel surface", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 80, pp. 164-175, 2015.
- [۲۳] ی. ذاکری نیا و ر. بازرگان لاری، "اعمال پوشش نانوکامپوزیتی Ni-ZrO₂ به روش الکتروولت بر روی فولاد CK45 و بررسی خواص تریبولوژیکی آن"، فصلنامه علمی-پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۰، شماره ۴، ۹۹-۸۹، ۱۳۹۵.
- [۲۴] س. نقیعی، ا. جمشیدی، م. برزگر و س. رضائی، "بررسی ریزساختاری لایه نازک تیتانیا بر روی فولاد ۳۱۶ به روش سلژل (بهینه‌سازی متغیرهای فرآیند با روش آماری تاگوچی)"، فصلنامه علمی-پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۶، شماره ۴، ۸۹-۷۹، ۱۳۹۱.
- [13] P. Mavinakuli, S. Wei, Q. Wang, A. B. Karki, S. Dhage, Z. Wang, D. P. Young & Z. Guo, "Polypyrrole-Silicon Carbide Nanocomposites with Tunable Electrical Conductivity", *Physical Chemistry*, Vol. 114, pp. 3874-3882, 2010.
- [14] Dehghani, A. Zamani, S. H. mirhossieni & L. Sharifi, "Evaluation of mechanical properties of polyurethane nanocomposite coatings reinforced with silicon carbide and alumina particles", *Color Science Technology*, Vol. 9, pp. 169-176, 2016.
- [۱۵] م. کریمی، س. م. حجازی و ا. صائب نوری، "مقایسه رفتار خوردگی پوشش‌های اپوکسی با استایرن بوتادین رابر به همراه نانو ذرات اکسید مس در محیط غوطه وری آب دریا"، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، سال پنجم، شماره ۷، ۱۳۹۴.
- [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, pp. 913-917, 2011.
- [۱۷] ش. اشهری و ع. ا. سرابی، "خواص ضد خوردگی نانو کامپوزیت پلی یورتان-کلی"، انجمن خوردگی ایران، یازدهمین کنگره خوردگی ایران، دانشگاه شهید بهشتی کرمان، ۹۸۵-۹۷۷، ۱۳۸۸.
- [18] T. A. Vilgis, G. Heinrich & M. Kluppel, "Reinforcement of Polymer nano-composites", Cambridge, New York, 2009.
- [19] S. K. Dhoke & A. S. Khanna, "Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study of nano-alumina modified alkyd based waterborne coatings", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 74, pp. 92-99, 2012.
- [۲۰] ع. ر. قاضی زاده، م. مهدویان و ف. نصیرپوری، "اثر نانوذرات نقره بر پخت و خواص حفاظت خوردگی پوشش اپوکسی"، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۲، سال چهارم، ۱۳۹۳.

۶- پی نوشت

- [1] Long alkyd resin
 [2] Mahyafam
 [3] Heidolph
 [4] Cross cut
 [5] Permasel 99
 [6] Photoshop
 [7] Roughness average
 [8] Average maximum height of the roughness
 [9] Maximum roughness peak height
 [10] Root Mean Square Roughness