

## بررسی مکانیزم تاثیر نانوذرات رس بر خواص مقاومت به خوردگی و سایش پوشش نانوکامپوزیت پایه اپوکسی اعمال شده بر سطح زیر لایه فولاد کربنی

فاطمه محبی<sup>۱</sup> و منصور رهسپار<sup>۲\*</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۵/۰۷، ش.ص ۱۲۸-۱۱۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۷/۰۴)

### چکیده

در این تحقیق، پوشش‌های نانوکامپوزیت زمینه اپوکسی حاوی درصد‌های مختلف نانورس تهیه شدند. خواص خوردگی و سایشی به کمک آزمون‌های الکتروشیمیایی، مه نمکی و پین بر دیسک و همچنین آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. با مشاهده نتایج حاصل از آزمون‌های الکتروشیمیایی و مه نمکی مشخص شد، با افزایش درصد نانو رس تا ۲ درصد وزنی و طولانی شدن مسیر نفوذ عوامل خوردنده، مقاومت به خوردگی و توانایی حفاظت‌کنندگی پوشش بهبود پیدا می‌کند. از طرف دیگر، افزودن بیش از حد ذرات نانو رس به زمینه پلیمری، کلوخه‌ای شدن ذرات و لذا افت قابل ملاحظه مقاومت به خوردگی را به همراه خواهد داشت. همچنین مشاهده نتایج حاصل از آزمون پین بر دیسک نشان دهنده حد بهینه مشابهی جهت بهبود مقاومت به سایش پوشش زمینه پلیمری حاوی نانوذرات رس بود. با توجه به نتایج به دست آمده، در حالی که افزودن تا دو درصد نانو رس، سبب افزایش سختی نانوکامپوزیت و لذا بهبود مقاومت به سایش پوشش می‌شود، حضور بیش از حد این ذرات به علت تفاوت زیاد سختی با زمینه پلیمری و کلوخه‌ای شدن، باعث ایجاد تمرکز تنش در نقاط برخورد پین با توده کلوخه‌ای ذرات شده و سبب تسهیل در جدایش پوشش و لذا افت مقاومت به سایش پوشش می‌شود.

**واژه‌های کلیدی:** پوشش اپوکسی، نانورس، خوردگی، سایش، آزمون امپدانس الکتروشیمیایی.

<sup>۱</sup>- فارغ التحصیل مهندسی مواد-گرایش نانو از دانشگاه شیراز.

<sup>۲</sup>- استادیار بخش مهندسی مواد دانشگاه شیراز.

\*- نویسنده مسئول مقاله: mansour.rahsepar@gmail.com, rahsepar@shirazu.ac.ir

## پیشگفتار

هر ساله هزینه‌های بسیار زیادی در اثر خسارات خوردگی و تخریب مواد مهندسی به صنایع مختلف و از جمله صنایع نفت و گاز تحمیل می‌شود. بر اساس آمارهای ارائه شده سالانه بالغ بر ۵ درصد تولید ناخالص ملی کشورها بر اثر خوردگی از بین می‌رود [۱]. پدیده خوردگی علاوه بر تحمیل هزینه‌های مستقیم و غیرمستقیم اقتصادی، تأثیرات منفی دیگری نیز همانند از دست رفتن انرژی، ماده، ایمنی و آسیب‌های زیست محیطی را به همراه دارد. با توجه به هزینه‌های بسیار زیاد فرآیند خوردگی، کنترل و جلوگیری از آسیب‌های خوردگی از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد. امروزه از پوشش‌های مختلف به منظور حفاظت سطوح فلزی در برابر خوردگی استفاده می‌شود. گسترده‌ترین رویکرد به منظور حفاظت از خوردگی سطوح فلزی، استفاده از پوشش‌های پلیمری با خاصیت سدکنندگی در برابر نفوذ عوامل مهاجم محیطی می‌باشد. یکی از شناخته شده‌ترین پوشش‌های پلیمری، پوشش‌های اپوکسی با خاصیت چسبندگی، مقاومت الکتریکی و مقاومت به خوردگی بالا هستند [۱]. همچنین پوشش‌های اپوکسی تا حد زیادی در برابر جوانه‌زنی و پیشروی ترک از خود مقاومت نشان می‌دهند [۲]. در عین حال این پوشش‌ها پس از رخداد فرآیند پخت دچار انقباض حجم شده و به این ترتیب با ایجاد حفرات احتمال جذب آب و عوامل خورنده افزایش می‌یابد [۳، ۴]. تاکنون تلاش‌های بسیاری در جهت افزایش کارایی، طول عمر و نیز دوام پوشش‌های پلیمری توسط افزودنی‌هایی از جمله نانو ذرات مختلف صورت پذیرفته است که با حذف حفرات ایجاد شده، پوششی یکنواخت را ایجاد نموده و سبب جلوگیری از پیشروی ترک‌های ریز ایجاد شده نیز می‌شود [۵-۸]. همچنین از افزایش‌دهنده‌های مختلفی به منظور ایفای نقش ممانعت‌کنندگی در صنعت استفاده می‌شود؛ اما به دلیل معایب این پوشش‌ها خصوصاً آلودگی که برای محیط زیست به همراه دارند، تلاش گسترده‌ای به منظور فراهم آوردن جایگزینی مناسب برای

این مواد صورت گرفته است [۹]. امروزه استفاده از نانوکامپوزیت‌های پلیمری که جز افزودنی در آن‌ها مقدار جزئی سیلیکات‌های لایه‌ای است، مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. یکی از شناخته شده‌ترین افزودنی‌ها در پوشش‌های پلیمری، نانوذرات رس<sup>۱</sup> است. قیمت مناسب، فراوری آسان، در دسترس بودن، بهبود خواص مکانیکی پلیمر خصوصاً افزایش مقاومت به سایش و نیز مقاومت خوردگی، باعث به کارگیری روزافزون این ماده در صنعت شده است [۱۰].

در سال‌های اخیر تحقیقات گسترده‌ای در زمینه استفاده از تقویت‌کننده‌هایی در ابعاد نانو صورت گرفته که از آن جمله می‌توان به استفاده از این مواد به عنوان مواد پرکننده رنگ اشاره نمود. کیم و همکارانش در سال ۲۰۰۵ به بررسی اثرات ناشی از افزودن نانورس در پوشش اپوکسی پرداخته و رفتار خوردگی این پوشش‌ها را مورد مطالعه قرار دادند [۱۱]. در سال ۲۰۰۶، هونگ و همکارانش مقایسه‌ای بین پوشش اپوکسی خالص و پوشش اپوکسی حاوی نانوذرات رس اصلاح شده انجام دادند و مشاهده شد که میزان نفوذ آب، اکسیژن و نیتروژن در پوشش اپوکسی حاوی مقدار زیادی نانوذرات رس به دلیل طولانی‌تر شدن مسیر نفوذ این مواد کم‌تر از پوشش اپوکسی خالص می‌باشد [۱۲]. شی در سال ۲۰۰۹ به بررسی اثرات ناشی از افزودن ۱ درصد وزنی نانورس به عنوان پرکننده به رنگ پرداخت و مشاهده کرد، مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها به میزان قابل توجهی افزایش پیدا کرده است. وی دریافت نانورس‌ها میزان تخلخل پوشش را کاهش داده و با طولانی کردن مسیر نفوذ، خوردگی را به تاخیر می‌اندازند [۱]. در سال ۲۰۱۴ تحقیقی پیرامون استفاده از نانوذرات رس در پوشش‌های اپوکسی و بهبود خواص خوردگی این پوشش‌ها توسط تامیک صورت گرفت و مشاهده شد، با افزایش درصد نانورس میزان کلوخه‌ای شدن بیش‌تر شده و با افزودن

<sup>1</sup> - Clay

توسط آب مقطر و اتانول شستشو داده شدند. به منظور تهیه پوشش‌های حاوی ۱، ۲ و ۵ درصد نانورس، مقدار لازم نانورس در ظروف جداگانه به تینر اضافه و به مدت ۱۲ ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی با سرعت چرخش rpm700 به خوبی مخلوط شده و پس از آن به مدت ۲ ساعت درون حمام التراسونیک فرآیند اختلاط ادامه پیدا کرد. سپس مخلوط‌های حاصل با رزین اپوکسی ترکیب شده و مجدداً به مدت ۲ ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی و ۱ ساعت به کمک حمام التراسونیک با هم مخلوط شدند. در ادامه با افزودن میزان مشخصی هاردنر پلی آمید و تینر به ترکیب و چرخش رنگ به مدت ۱ ساعت فرآیند آماده‌سازی رنگ تکمیل گردید. به منظور اعمال رنگ بر روی نمونه‌های فولادی از پیستوله استفاده شد. که با قرارگیری در فاصله ۳۰ سانتیمتری از نمونه‌ها پاشش رنگ صورت گرفت. مطابق شکل ۱ و ۲ نمونه‌های مختلفی از نانوکامپوزیت با درصد‌های مختلف نانورس و همچنین تعدادی نمونه از پوشش اپوکسی بدون افزودنی نانورس جهت انجام آزمون‌های سایش با ۴ لایه، الکتروشیمیایی ۲ لایه و مه نمکی ۶ لایه رنگ آماده شدند. به منظور آماده‌سازی نمونه‌های مورد استفاده جهت آزمون‌های مه نمکی<sup>۲</sup> و پین بر دیسک<sup>۳</sup> از ورق‌های فولادی سند بلاست شده مطابق با استاندارد ASTM B117 استفاده شد.

### ارزیابی مقاومت به سایش و خوردگی پوشش

به منظور ارزیابی تاثیر افزودنی نانورس بر مقاومت به سایش پوشش‌های تهیه شده، نمونه‌های فولادی پوشش داده شده در ابعاد  $3 \times 15 \times 15$  (mm) توسط دستگاه پین بر دیسک با نیروی اعمالی ۲۱۰۰ نیوتون و پس از طی مسافت ۱۵۰ متر تحت آزمایش قرار گرفتند. جهت انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی از دستگاه پتانسیوستات Autolab مدل microAutolabtype III استفاده شد.

درصد وزنی بهینه‌ای از نانورس می‌توان به خواص مطلوب چسبندگی و خوردگی دست یافت [۱۳]. با توجه به اجتناب‌ناپذیر بودن آسیب مکانیکی در سطح پوشش، اتخاذ راهکار مناسب جهت کنترل و تقویت خواص سایشی سطح پوشش از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد. استفاده از مواد تقویت کننده مناسب یک راهکار مطلوب جهت بهبود خواص سایشی پوشش است. با توجه به اینکه مقاومت به سایش پوشش‌های پلیمری نقش مهمی در خواص حفاظتی و نیز مقاومت به خوردگی این نوع پوشش‌ها دارد، هدف از تحقیق حاضر انجام یک آنالیز جامع در خصوص بررسی تاثیر نانوذرات رس بر روی خواص خوردگی و نیز سایشی پوشش‌های اپوکسی حاوی مقادیر مختلف نانورس می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

### مواد مورد استفاده، مراحل آماده‌سازی و اعمال رنگ

در این تحقیق از رزین اپوکسی بیس فنل A، هاردنر پلی آمید و همچنین تینر جهت ساخت پوشش‌های زمینه پلیمری مورد نظر استفاده شد. ذرات نانورس از نوع کلوزیت A15 اصلاح شده توسط آلکیل آمونیوم با توزیع اندازه‌ای مطابق با جدول ۱ به عنوان افزودنی جهت بهبود خواص خوردگی و سایشی پوشش اپوکسی به کار برده شد. ذرات نانورس با وجودی که اندازه‌ای در محدوده میکرومتر دارند؛ اما چون فواصل بین صفحات در ابعاد نانو متر است در دسته مواد نانو متری قرار می‌گیرند [۱۴]. همچنین به منظور تهیه زیرلایه از فولاد کم کربن St37 استفاده شد. جهت آماده‌سازی نمونه برای آزمون‌های الکتروشیمیایی از میله فولادی به قطر ۶ میلیمتر استفاده شد. به منظور برقراری جریان الکتریکی، ابتدا یک سیم روکش‌دار مسی به نمونه متصل شد و سپس نمونه طوری توسط مانت سرد عایق شد که سطح مقطع میله به قطر ۶ میلیمتر در معرض محیط قرار گیرد. در ادامه، جهت رفع آلودگی‌های سطحی، نمونه‌ها توسط سمباده با شماره‌های ۶۰ تا ۱۰۰۰ پالیش شده و

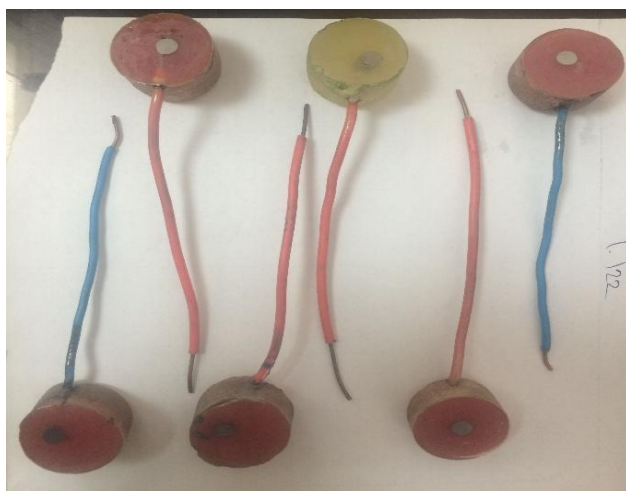
<sup>2</sup> -Salt Spray

<sup>3</sup> -Pin on disk

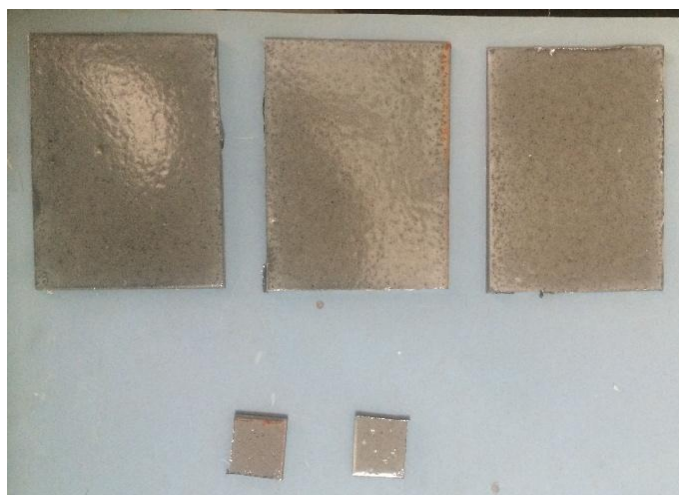
کلیه آزمون‌های الکتروشیمیایی با استفاده از یک سل ساده سه الکترودی حاوی محلول ۳/۵ درصد NaCl انجام شد.

جدول ۱- توزیع سایز ذرات closite 15A

اندازه	۲ $\mu\text{m}$	۶ $\mu\text{m}$	۱۳ $\mu\text{m}$
درصد پراکندگی	کمتر از ۱۰٪	کمتر از ۵۰٪	کمتر از ۹۰٪



شکل ۱- نمونه‌های فولادی مانیت شده و پوشش داده شده مورد استفاده در آزمون الکتروشیمیایی



شکل ۲- نمونه‌های پوشش داده شده مورد استفاده جهت آزمون مهنمکی و سایش

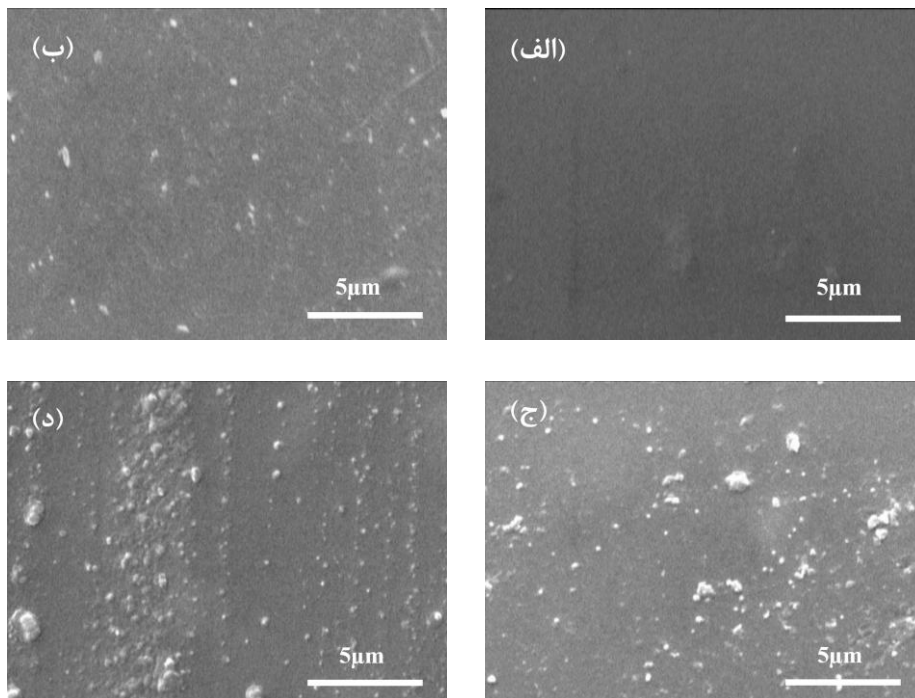
آزمون مه نمکی مطابق با استاندارد ASTM B117 انجام شد. مه غلیظی که توسط دستگاه ایجاد شد، دارای محلول سدیم کلرید ۵ درصد، دمای محفظه حدود ۳۵ درجه سانتی گراد و فشار هوای فشرده خروجی بین  $6/9 \times 10^4$  Pa تا  $17/2 \times 10^4$  Pa بود.

### نتایج و بحث

#### آنالیز SEM و ارزیابی مقاومت به سایش پوشش‌های تهیه شده

تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطح نمونه‌های پوشش داده شده توسط رنگ‌های حاوی ۱، ۲ و ۵ درصد نانورس و نیز پوشش فاقد ذرات نانورس در شکل ۳ نشان داده شده است. تصاویر SEM بیانگر مورفولوژی و پراکندگی ذرات رس در پوشش پلیمری زمینه هستند. همان گونه که در تصاویر مشاهده می‌شود، با افزایش درصد نانورس به ۵ درصد وزنی میزان کلوخه‌ای شدن این ذرات در پوشش زمینه افزایش یافته است.

بدین منظور از یک الکتروود نقره کلرید نقره 3M KCl به عنوان الکتروود مرجع، از میله پلاتینی به عنوان الکتروود کمکی و نیز از نمونه‌های پوشش داده شده به ضخامت ۵۰ میکرون بر سطح زیر لایه فولاد ساده کربنی به مساحت  $0/2826$  سانتی‌متر مربع به عنوان الکتروود کار استفاده شد. به منظور انجام آزمون امپدانس الکتروشیمیایی، نمونه‌ها با درصدهای مختلف افزودنی پس از غوطه‌ور شدن در محلول ۳/۵ درصد آب نمک طی ۴ روز مختلف مورد ارزیابی قرار گرفتند. در این آزمون از موج سینوسی با دامنه ولتاژ ۵ میلی ولت و دامنه فرکانس  $0/01$  تا  $1000000$  هرتز استفاده شد. همچنین جهت انجام آنالیز تافل، اندازه‌گیری پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش داده شده در بازه پتانسیل ۳۰۰ میلی ولت کم‌تر و بیش‌تر از پتانسیل مدار باز و با نرخ روبش  $1\text{mV/s}$  بر روی نمونه‌های دارای پوشش به مساحت  $0/2826$  سانتی‌متر مربع و ضخامت ۵۰ میکرون صورت گرفت.



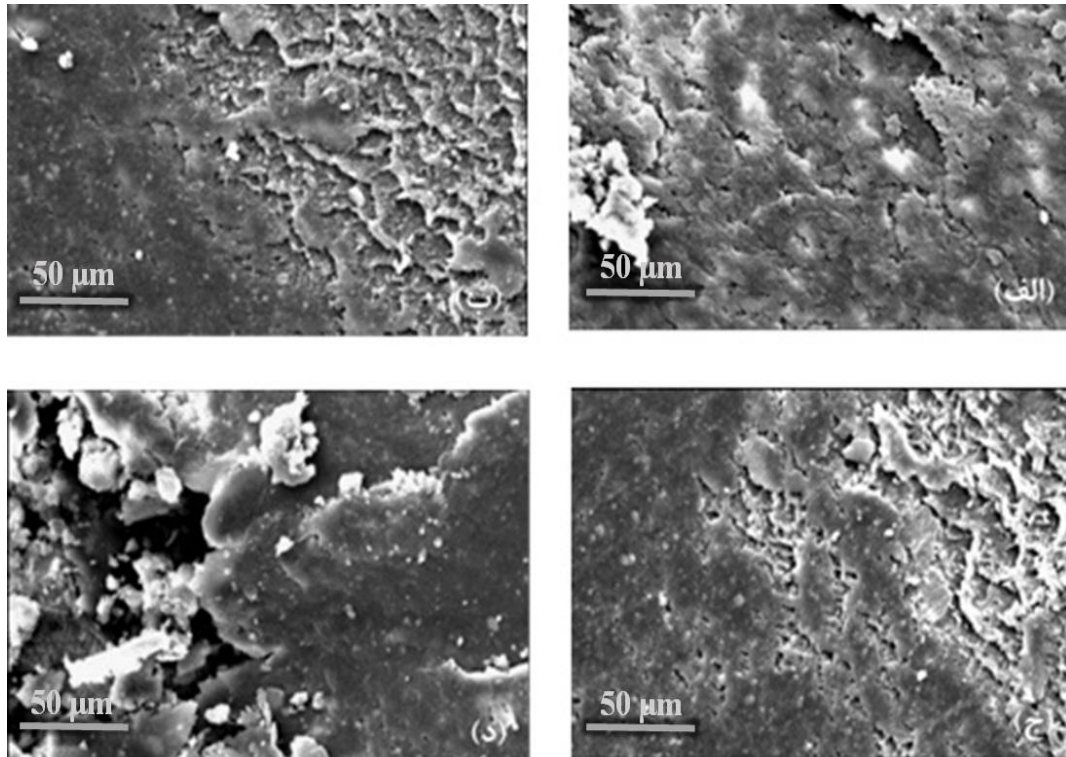
شکل ۳- تصویر SEM سطح نمونه‌های (الف) فاقد نانورس، (ب) حاوی ۱٪ نانورس، (ج) حاوی ۲٪ نانورس و (د) حاوی ۵٪ نانورس

کاهش می‌یابد. به منظور بررسی بیش‌تر مکانیزم سایش، تصاویر میکروسکوپی از ناحیه سایش نمونه‌های مورد بررسی تهیه شد. تصاویر SEM مربوط به ناحیه سایش سطح نمونه‌های مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. در تصویر "الف" که مربوط به پوشش اپوکسی خالص است، مکانیزم سایش از نوع تورقی است که در اثر سایش در زیر سطح تماسی بین و نمونه، میکروترک‌هایی ایجاد شده و در اثر نیروی برشی سایش این ترک‌ها رشد یافته‌اند و به دلیل بالاتر بودن انرژی سطحی سطح نمونه این ترک‌ها به سمت سطح سایش کشیده شده و منجر به کندگی سطح سایشی گردیده است. در تصاویر "ب و ج" که مربوط به پوشش اپوکسی حاوی ۱٪ و ۲٪ نانورس است، مکانیزم سایش از نوع خستگی است که ماده تحت فرآیند سایش به میزان حد خستگی خود رسیده و از آنجایی که تحت سیکل‌های مختلف فشاری و کششی در مسیر سایش قرار گرفته، سایش خستگی رخ داده است. در این مکانیزم ترک‌های سطحی در سطح سایش ایجاد شده و در طی اعمال سیکل سایش این ترک‌ها بهم رسیده و باعث کندگی ماده شده‌اند. در تصویر "د" که مربوط به اپوکسی حاوی ۵٪ نانورس است، مناطقی مشاهده می‌شود که در اثر چسبیدن سطح نمونه به بین و کنده شدن آن‌ها به وجود آمده‌اند. همچنین مناطقی در اثر اعمال نیروی سایشی دچار تغییر فرم پلاستیک شده‌اند یا به عبارت دیگر، در اثر تغییر فرم پلاستیک قسمت‌هایی از ماده جابجا شده است.

به منظور ارزیابی رفتار سایشی نمونه‌های پوشش داده شده، از آزمون پین بر دیسک استفاده می‌شود. نتایج حاصل از این آزمون بر روی نمونه‌های مختلف در جدول ۲ آورده شده است. همان‌گونه که در جدول مشاهده می‌شود، میزان کاهش وزن نمونه‌ها و میانگین ضریب اصطکاک با افزایش درصد نانورس روند یکنواختی ندارند. در ابتدا با افزایش درصد نانورس هم ضریب اصطکاک و هم میزان کاهش وزن نمونه‌ها کاهش یافته که این موضوع بیانگر بهبود مقاومت به سایش در حضور نانورس و افزایش درصد آن است؛ اما در ادامه مشاهده می‌شود با افزایش مقدار نانورس به بیش از ۲٪ این مقاومت کاهش یافته است و در نمونه با ۵٪ نانورس هم کاهش وزن و هم میانگین ضریب اصطکاک به صورت آشکاری افزایش یافته و به بیانی دیگر افت قابل توجهی در مقاومت به سایش حتی در مقایسه با نمونه بدون نانورس رخ داده است. با توجه به سختی زیاد ذرات نانورس نسبت به زمینه پلیمری، در ابتدا افزودن مقدار نانورس تا ۲ درصد وزنی، سبب تقویت زمینه پلیمری و افزایش سختی نانوکامپوزیت و جلوگیری از کنده شدن پوشش در برابر نوک پین دستگاه سایش می‌شود؛ اما در ادامه وقتی درصد وزنی این ذرات از حد بهینه‌ای تجاوز کند نه تنها ذرات نانورس پوشش زمینه را محافظت نمی‌کنند بلکه به دلیل تجمع ذرات و تفاوت زیاد سختی با زمینه اپوکسی، برخورد بین با نقاط تجمع ذرات نانورس، سبب ایجاد و تمرکز تنش در فصل مشترک ذرات و زمینه و در نتیجه کنده شدن بیش‌تر پوشش می‌گردد و لذا مقاومت پوشش به شدت

جدول ۲ - مقادیر کاهش وزن و میانگین ضریب اصطکاک نمونه‌های پوشش حاوی درصدهای مختلف نانورس

کاهش وزن (g)	میانگین ضریب اصطکاک	درصد وزنی نانورس
۰/۰۰۸۴۱	۰/۳۲۷۱	۰٪
۰/۰۰۶۳۶	۰/۳۰۷۶	۱٪
۰/۰۰۴۰۴	۰/۲۴۵۴	۲٪
۰/۰۱۳۳۶	۰/۳۷۷۵	۵٪



شکل ۴- تصویر SEM ناحیه سایش نمونه‌های (الف) فاقد نانورس، (ب) حاوی ۱٪ نانورس، (ج) حاوی ۲٪ نانورس و (د) حاوی ۵٪ نانورس

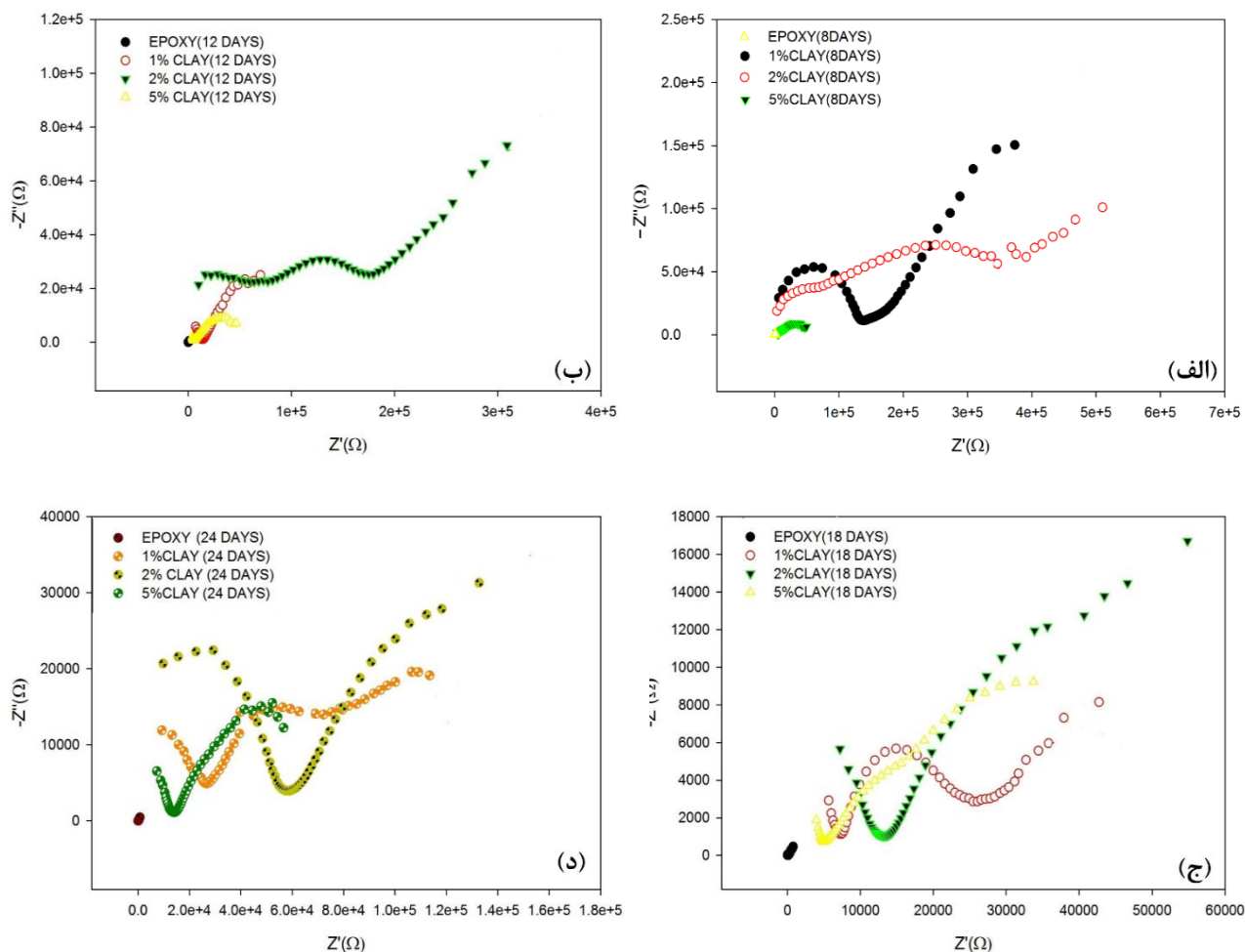
از آزمون EIS، از یک مدار معادل متناسب با ماهیت فیزیکی سطح نمونه‌های پوشش داده شده برای فیت کردن داده‌های امپدانس استفاده شد. تصویر مدار معادل مورد استفاده در شکل ۶ نشان داده شده است. در این مدار معادل،  $R_s$  مقاومت محلول،  $R_c$  مقاومت پوشش،  $R_{ct}$  مقاومت انتقال بار،  $Q_c$  ظرفیت خازنی لایه پوشش،  $Q_{dl}$  ظرفیت خازنی لایه دوگانه و همچنین  $Z_w$  امپدانس واربرگ می‌باشد. نتایج حاصل از شبیه‌سازی طیف امپدانس نمونه‌های مختلف توسط نرم افزار Nova در جداول شماره ۳ تا ۶ آورده شده است.

همان‌گونه که از نتایج آنالیز امپدانس مشخص است، افزایش ۱ و ۲ درصد وزنی نانورس به پوشش پلیمری، سبب افزایش قابل ملاحظه مقاومت پوشش پلیمری شده است. این در حالی است که افزودن مقدار بیش‌تر نانورس به پوشش منجر به کاهش مقاومت پوشش شده است.

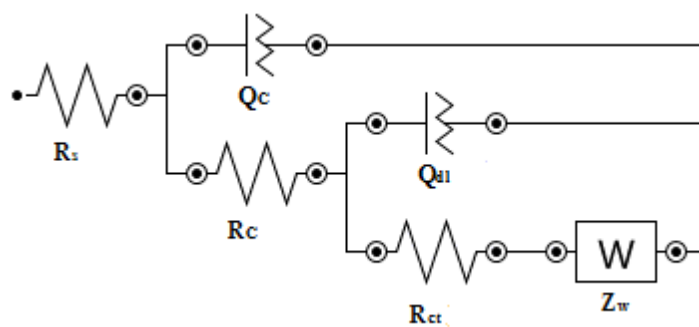
همان‌گونه که مشاهده می‌شود، تصویر میکروسکوپی سطح نمونه‌ها بیانگر کنده شدن پوشش از ناحیه تجمع ذرات نانو رس می‌باشد و نیز مشاهده می‌شود که تصویر میکروسکوپی سطح نمونه‌ها بیانگر کنده شدن پوشش از ناحیه تجمع ذرات نانو رس می‌باشد.

### نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

تاثیر مقادیر مختلف نانوذرات رس بر مکانیزم و عملکرد مقاومت به خوردگی پوشش‌های اپوکسی با استفاده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ نتایج حاصل از آزمون امپدانس نمونه‌ها با درصدهای مختلف نانورس را طی ۲۴ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ آب نمک نشان می‌دهد. طیف امپدانس هر یک از نمونه‌ها در محدوده‌ی فرکانس  $10^{-2}$  تا  $10^6$  هرتز به دست آمد. به منظور بررسی و تحلیل دقیق‌تر نتایج حاصل



شکل ۵- نمودار نایکوئیست نمونه‌های پوشش داده شده بعد از الف) ۸ روز، ب) ۱۲ روز، ج) ۱۸ روز و د) ۲۴ روز غوطه‌وری



شکل ۶- مدار معادل امپدانس نمونه‌های پوشش داده شده



مراتب بیش‌تر از مقاومت انتقال بار نمونه فاقد نانورس بوده و لذا مقایسه مقادیر مقاومت انتقال بار نمونه‌های مختلف بیانگر بهبود مقاومت به خوردگی نمونه‌های حاوی نانورس است. به نظر می‌رسد در نمونه‌های اپوکسی بدون افزودنی چون میزان حجم آزاد پلیمر بدون افزودنی زیاد است، مواد خورنده راحت‌تر امکان نفوذ دارند و به این ترتیب در زمان کوتاه‌تری خود را به سطح فلز رسانده و نمونه‌ها را تخریب می‌کنند، در صورتی که مطابق با شکل ۷ با افزایش درصد نانورس و به علت طولانی شدن مسیر نفوذ، مقاومت بهبود پیدا کرده است.

از طرف دیگر، مطابق نتایج آنالیز امپدانس، افزایش مقدار نانورس از ۲ درصد به ۵ درصد، افت مشهود مقاومت پوشش و همچنین مقاومت انتقال بار را به دنبال داشته است که مطابق نتایج حاصل از آنالیز SEM می‌توان این پدیده را به کلوخه‌ای شدن نانو ذرات در نمونه حاوی مقادیر زیاد نانورس نسبت داد. همچنین با مقایسه داده‌های مربوط به هر نمونه در روزهای مختلف مشاهده می‌شود با گذشت زمان افت مقاومت به خوردگی رخ می‌دهد که این موضوع ناشی از افزایش میزان نفوذ عوامل خورنده و در نتیجه افت مقاومت پوشش با گذشت زمان است.

همچنین مقاومت پوشش نمونه فاقد نانورس بسیار کم‌تر از نمونه‌های حاوی نانورس است. به عنوان مثال بعد از ۱۲ روز غوطه‌وری مقاومت پوشش نمونه اپوکسی خالص در محلول آب نمک ۹۴/۲ اهم بوده در حالی که مقاومت پوشش نمونه حاوی ۲٪ درصد نانورس ۱۱۵۰۰۰ اهم می‌باشد. تفاوت زیاد مقاومت پوشش نمونه فاقد نانورس با نمونه‌های حاوی نانو ذرات رس نشان دهنده نفوذ کندتر الکترولیت و لذا عوامل مهاجم به سطح قطعه می‌باشد. با بررسی جداول ۳ تا ۶ و مقایسه آدِمیتانس واربرگ نمونه‌های مختلف می‌توان به تفاوت قابل ملاحظه امپدانس واربرگ نمونه‌های مختلف دست یافت. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود نمونه‌های حاوی نانوذرات رس از آدِمیتانس واربرگ کم‌تر و لذا امپدانس واربرگ بیش‌تری نسبت به نمونه فاقد نانو رس برخوردار می‌باشند که این موضوع نفوذ کندتر الکترولیت و لذا ذرات مهاجم به درون پوشش را به دنبال خواهد داشت. با توجه به نتایج به دست آمده حضور نانو ذرات رس در پوشش، منجر به کاهش سرعت نفوذ عوامل مهاجم به سطح فلز شده و لذا افزایش مقاومت به خوردگی را به دنبال خواهد داشت. مطابق نتایج ارائه شده در جداول شماره ۳ تا ۶ مقاومت انتقال بار نمونه‌های حاوی ذرات نانو ذرات رس به

جدول ۳- داده‌های حاصل از تحلیل نمودارهای امپدانس نمونه اپوکسی طی ۲۴ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد آب نمک

$X^2$ (error)	$Z_w$ $Y_0$ ( $\mu\text{Mho}$ )	$Q_{dl}$ $Y_0$ (mMho)	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	$R_C$ ( $\Omega$ )	$Q_C$ $Y_0$ (nMho)	$R_s$ ( $\Omega$ )	Time (days)
۰/۲۴۶۹	۵۱/۹	۲/۱۶	۱۹۶	۱۲۷	۱/۲۰	۹۰۰	۸
۰/۱۲۶۴	۱۵۰	۳/۲۹	۱۸۳	۱۲۰	۲/۴۶	۹۰۰	۱۲
۰/۱۳۸۸	۵۶۲۰	۴۹/۱	۱۷۱	۹۴/۲	۴/۱۸	۹۰۰	۱۸
۰/۲۴۶۴	۲۳۵۰	۴۰/۸	۱۲۷	۷۲/۲	۱۱۰	۹۰۰	۲۴

جدول ۴- داده‌های حاصل از تحلیل نمودارهای امپدانس نمونه اپوکسی حاوی ۱٪ نانورس طی ۲۴ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد آب نمک

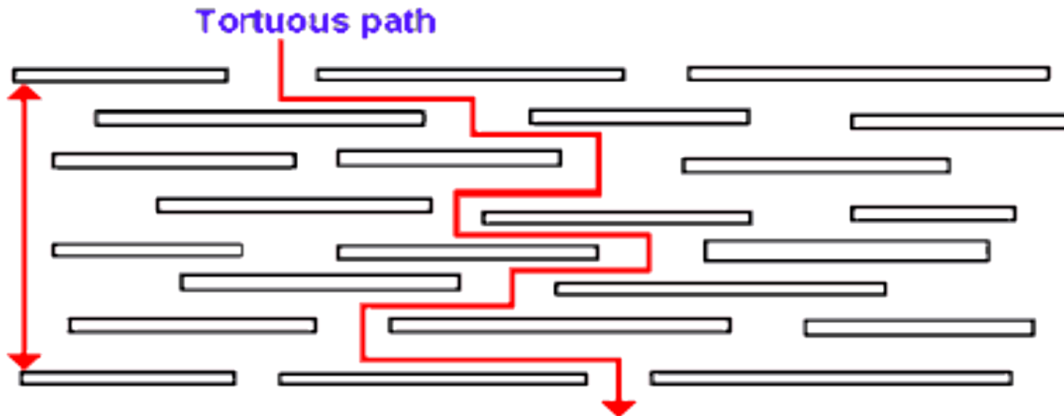
$X^2$ (error)	$Z_w$ $Y_0$ ( $\mu\text{Mho}$ )	$Q_{dl}$ $Y_0$ ( $\mu\text{Mho}$ )	$R_{ct}$ ( $k\Omega$ )	$R_C$ ( $k\Omega$ )	$Q_C$ $Y_0$ (nMho)	$R_s$ ( $\Omega$ )	Time (days)
۰/۱۳۳۹	۱۹/۹۰	۲/۲۴	۲۷۱	۱۴۶	۱۰/۵۰	۹۰۰	۸
۰/۱۷۳۱	۳۴/۷۰	۳/۵۸	۲۱۸	۷۶/۱	۲۹/۷۰	۹۰۰	۱۲
۰/۱۴۹۲	۶۸/۴۹	۲/۱۲	۸۸	۳۶	۱۷/۸۰	۹۰۰	۱۸
۰/۱۶۸۳	۱۹۳	۵/۴۶	۱۸	۷/۳۸	۷۱/۰۷	۹۰۰	۲۴

جدول ۵- داده‌های حاصل از تحلیل نمودارهای امپدانس نمونه اپوکسی حاوی ۲٪ نانورس طی ۲۴ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد آب نمک

$X^2$ (error)	$Z_w$ $Y_0$ ( $\mu\text{Mho}$ )	$Q_{dl}$ $Y_0$ ( $\mu\text{Mho}$ )	$R_{ct}$ ( $k\Omega$ )	$R_C$ ( $k\Omega$ )	$Q_C$ $Y_0$ (nMho)	$R_s$ (m $\Omega$ )	Time (days)
۰/۱۸۶۷	۱۲۴	۱/۰۴	۲۹۵	۱۶۶	۲/۷۸	۹۰۰	۸
۰/۲۰۸۶	۵۳/۳	۲/۱۰	۱۵۹	۱۱۵	۲/۹۸	۹۰۰	۱۲
۰/۰۳۱۶	۲۹۵	۳۶/۷	۹۹/۳	۱۵/۲	۱۷/۱	۹۰۰	۱۸
۰/۲۳۳۳	۳۰۱	۲۶/۶	۳۷/۸	۱۳/۳	۸۸/۵	۹۰۰	۲۴

جدول ۶- داده‌های حاصل از تحلیل نمودارهای امپدانس نمونه اپوکسی حاوی ۵٪ نانورس طی ۲۴ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد آب نمک

$X^2$ (error)	$Z_w$ $Y_0$ ( $\mu\text{Mho}$ )	$Q_{dl}$ $Y_0$ ( $\mu\text{Mho}$ )	$R_{ct}$ ( $k\Omega$ )	$R_C$ ( $k\Omega$ )	$Q_C$ $Y_0$ ( $\mu\text{Mho}$ )	$R_s$ (m $\Omega$ )	Time (days)
۰/۱۸۷۳	۱۹۳	۵/۸۱	۱۰۳	۱۴۰	۳/۹۴	۹۰۰	۸
۰/۱۵۵۵	۸۰/۲	۵/۵۵	۹۰/۸	۵۸/۸	۴	۹۰۰	۱۲
۰/۱۵۸۸	۲۳۸/۳	۱۶/۲	۸۱/۶	۱۴/۵	۴/۰۴	۹۰۰	۱۸
۰/۱۳۳۸	۴۶۰	۹/۵۹	۱۳	۶/۲۴	۵/۵۰	۹۰۰	۲۴

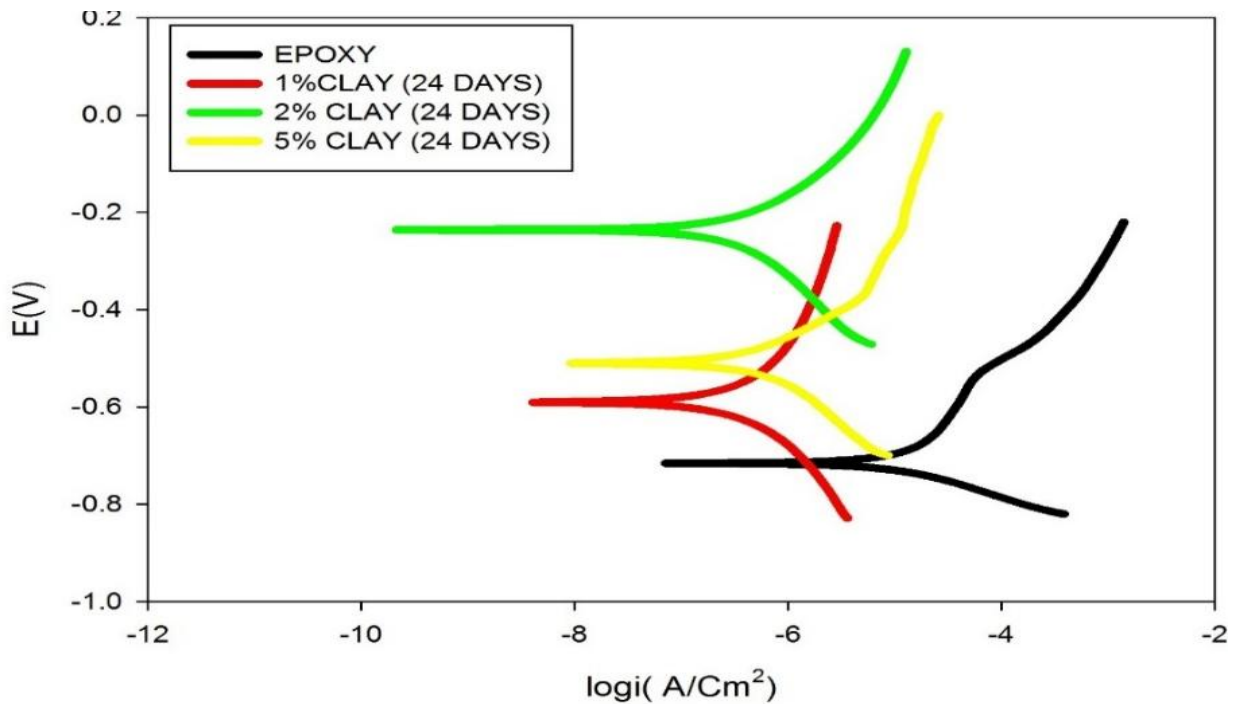


شکل ۷- طولانی شدن مسیر عبوری عوامل خورنده با حضور نانورس

### نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

آنالیز تافل نمودارهای پلاریزاسیون در جدول ۷ ارائه گردیده است.

شکل ۸ نشان‌دهنده منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌ها با درصد‌های مختلف نانورس بعد از ۲۴ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد آب نمک می‌باشد. نتایج حاصل از



شکل ۸- منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش مختلف داده شده

جدول ۷- داده‌های حاصل از تحلیل تافل نمودارهای پلاریزاسیون نمونه‌ها با درصد‌های مختلف نانورس بعد از ۲۴ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد آب نمک

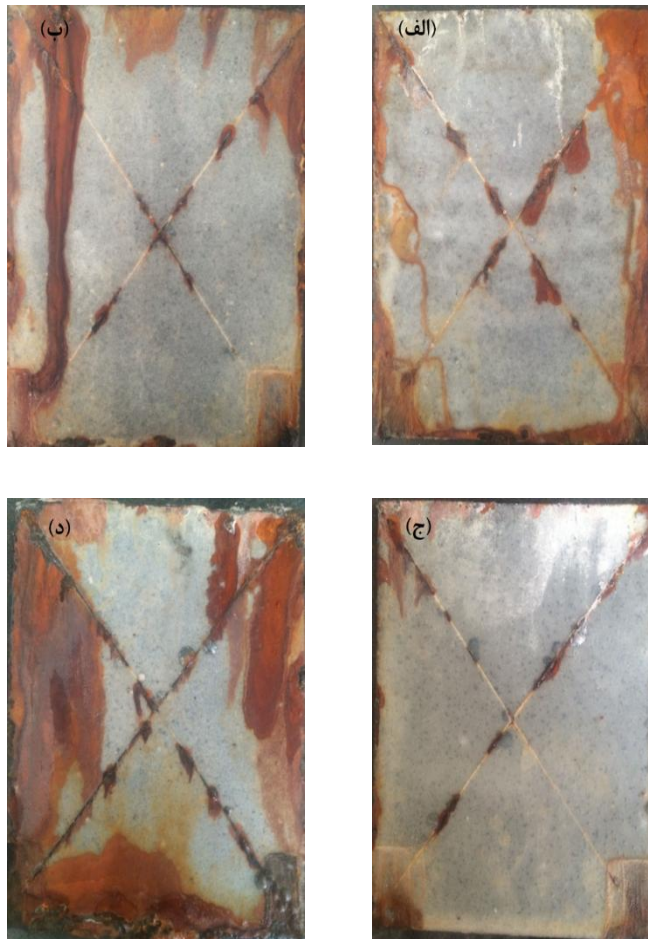
نمونه	E (mV)	$i_{corr}$ (nA/cm <sup>2</sup> )
اپوکسی	-۷۱۵/۵۹	۶۶۹۶
اپوکسی + ۱٪ نانورس	-۵۸۹/۹۵	۱۰۲
اپوکسی + ۲٪ نانورس	-۲۳۵/۸۸	۷۹/۲۴۶
اپوکسی + ۵٪ نانورس	-۵۰۹/۸۱	۱۰۰۳

### نتایج آزمون مه نمکی

به منظور مقایسه و ارزیابی توانایی حفاظت پوشش‌های مختلف از آنالیز مه نمکی استفاده شد. آزمون مه نمکی مطابق با استاندارد ASTM B117 انجام شد و سطوح خوردگی با درصد‌های مختلف رس در روزهای مختلف مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند. تصاویر نمونه‌ها بعد از ۷۰۰ ساعت قرارگیری در دستگاه مه نمکی در شکل ۹ نشان داده شده است.

همان‌گونه که از مقایسه تصاویر شکل ۹ مشاهده می‌شود، با افزایش درصد نانورس تا ۲٪ میزان خوردگی سطح نمونه‌ها کاهش پیدا کرده که این نتیجه بیانگر مقاومت بالای این پوشش در برابر نفوذ عوامل خورنده است. از طرف دیگر با مقایسه نمونه حاوی ۵ درصد نانورس با دیگر نمونه‌ها، مشاهده می‌شود که این نمونه حتی بیش‌تر از نمونه بدون افزودنی دچار خوردگی شده است. همان‌گونه که قبلاً ذکر شد، شدت زیاد آسیب در نمونه حاوی ۵ درصد نانورس، ناشی از شدت بالای خوردگی موضعی در این نمونه به دلیل تجمع و کلوخه‌ای شدن ذرات افزودنی است. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان دریافت که پوشش حاوی ۲ درصد نانورس به جهت پراکندگی و توزیع مناسب نانو ذرات رس از قابلیت سدکنندگی بالایی در برابر نفوذ عوامل مهاجم برخوردار بوده و لذا بهبود قابل ملاحظه مقاومت به خوردگی و توانایی حفاظت‌کنندگی پوشش زمینه پلیمری را به همراه خواهد داشت.

همان‌گونه که با بررسی و مقایسه نتایج حاصل از آنالیز نمودارهای پلاریزاسیون مشاهده می‌شود، نمونه‌های پوشش حاوی نانورس از پتانسیل خوردگی بیش‌تر و نیز سرعت خوردگی کم‌تری نسبت به نمونه فاقد نانورس برخوردار می‌باشند. از طرف دیگر، افزایش درصد نانورس از ۲ به ۵ درصد، سبب کاهش پتانسیل خوردگی نمونه حاوی ۵ درصد نانورس نسبت به نمونه حاوی ۲ درصد نانورس شده است. همچنین نمونه حاوی ۵ درصد نانو رس دارای بیش‌ترین سرعت خوردگی در بین نمونه‌های حاوی نانو ذرات رس است. بالاتر بودن پتانسیل خوردگی نمونه حاوی ۵ درصد نانورس نسبت به پتانسیل خوردگی نمونه حاوی ۱ درصد نانورس، بیانگر ماهیت کاتدی‌تر نمونه حاوی ۵ درصد نانورس است. در عین حال با وجود بالاتر بودن پتانسیل خوردگی نمونه حاوی ۵ درصد نانورس، این نمونه از سرعت خوردگی بالاتری نسبت به نمونه دارای ۱ درصد نانورس برخوردار است و لذا می‌توان نتیجه گرفت که تمرکز جریان خوردگی در نقاط فعال آندی نمونه حاوی ۵ درصد نانورس بیش‌تر بوده و لذا شدت خوردگی موضعی این نمونه نسبت به دیگر نمونه‌ها بالاتر است. با توجه به نتایج به دست آمده از بررسی SEM و نیز آنالیز EIS، عدم توزیع یکنواخت و کلوخه‌ای شدن ذرات نانورس، دلیل افت مقاومت به خوردگی و وقوع خوردگی موضعی در سطح پوشش حاوی ۵ درصد نانورس است.



شکل ۹- نتایج آزمون مه نمکی نمونه‌های (الف) فاقد نانورس، (ب) حاوی ۱٪ نانورس، (ج) حاوی ۲٪ نانورس و (د) حاوی ۵٪ نانورس

### نتیجه‌گیری

از طولانی شدن مسیر نفوذ عوامل خوردنده و افزایش خاصیت سدکنندگی پوشش حاوی نانو ذرات رس می‌باشد. همچنین حضور بیش از حد این ذرات به علت کلوخه‌ای شدن، باعث تمرکز واکنش آندی و تشدید سرعت خوردگی موضعی شده و لذا افت مقاومت به خوردگی را به همراه خواهد داشت. علاوه بر این حضور بیش از حد ذرات نانورس، سبب تمرکز تنش ناشی از برخورد پین در فصل مشترک نقاط کلوخه‌ای و پوشش شده و سبب تسهیل در جدایش پوشش و در نتیجه افت مقاومت به سایش پوشش می‌شود.

در تحقیق حاضر تاثیر افزودن نانو ذرات رس از نوع کلوزیت 15A با درصدهای وزنی مختلف ۱، ۲ و ۵ درصد بر روی مقاومت به سایش و خواص خوردگی پوشش زمینه پلیمری اپوکسی مورد بررسی قرار گرفت. بررسی نتایج حاصل از آزمون سایش و خوردگی نشان داد با افزایش درصد نانورس تا ۲ درصد وزنی مقاومت به سایش و توانایی حفاظت‌کنندگی پوشش بهبود می‌یابد. با توجه به نتایج به دست آمده، بهبود مقاومت به خوردگی پوشش ناشی

**References:**

- 1- X. Shi and T.A. Nguyen and Z. Suo and Y. Liu and R. Avci, "Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, pp. 237-245, 2009.
- 2- S. Yamini and R. Young, "Stability of crack propagation in epoxy resins", *Polymer*, Vol. 18, pp. 1075-1080, 1977.
- 3- D. Perreux and C. Suri, "A study of the coupling between the phenomena of water absorption and damage in glass/epoxy composite pipes", *Composites Science and Technology*, Vol. 57, pp. 1403-1413, 1997.
- 4- A.C. Loos and G.S. Springer, "Moisture absorption of graphite-epoxy composites immersed in liquids and in humid air", *Journal of Composite Materials*, Vol. 13, pp. 131-147, 1979.
- 5- C.K. Lam and K.T. Lau, "Localized elastic modulus distribution of nanoclay/epoxy composites by using nanoindentation", *Composite structures*, Vol. 75, pp. 553-558, 2006.
- 6- G. Shi and M.Q. Zhang and M.Z. Rong and B. Wetzell and K. Friedrich, "Friction and wear of low nanometer Si 3 N 4 filled epoxy composites", *Wear*, Vol. 254, pp. 784-796, 2003.
- 7- A. Hartwig and M. Sebald and D. Pütz and L. Aberle, "Preparation, characterisation and properties of nanocomposites based on epoxy resins—An overview", *Macromolecular symposia*, Vol. 22, pp. 127-136, 2005.
- 8- F. Dietsche and Y. Thomann and R. Thomann and R. Mülhaupt, "Translucent acrylic nanocomposites containing anisotropic laminated nanoparticles derived from intercalated layered silicates", *Journal of applied polymer science*, Vol. 75, pp. 396-405, 2000.
- 9- D.G. Shchukin and M. Zheludkevich and K. Yasakau and S. Lamaka and M.G. Ferreira and H. Möhwald, "Layer-by-Layer Assembled Nanocontainers for Self-Healing Corrosion Protection", *Advanced Materials*, Vol. 18, pp. 1672-1678, 2006.
- 10- S. Tambe and R. Naik and S. Singh and M. Patri and D. Kumar, "Studies on effect of nanoclay on the properties of thermally sprayable EVA and EVAI coatings", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 65, pp. 484-489, 2009.
- 11- M.S. Kim and G.H. Kim and S.R. Chowdhury, "Polybutadiene rubber/organoclay nanocomposites: Effect of organoclay with various modifier concentrations on the vulcanization behavior and mechanical properties", *Polymer Engineering & Science*, Vol. 47, pp. 308-313, 2007.
- 12- J.-M. Yeh and H.-Y. Huang and C.-L. Chen and W.-F. Su and Y.-H. Yu, "Siloxane-modified epoxy resin-clay nanocomposite coatings with advanced anticorrosive properties prepared by a solution dispersion approach", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, pp. 2753-2763, 2006.
- 13- M.D. Tomić and B. Dunjić and V. Likić and J. Bajat and J. Rogan and J. Djonlagic, "The use of nanoclay in preparation of epoxy anticorrosive coatings", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 77, pp. 518-527, 2014.

14- A. Malas and C.K. Das, "Compatibilized ethylene-propylene-diene terpolymer nanocomposites containing different type of organoclays", Polimery, Vol. 58, pp. 204-211, 2013.

