

# تأثیر افزودن نانوذرات آلومینا و شرایط پخت بر خواص ضد خوردگی پوشش پلی استر الکترواستاتیک

ابوذر گل‌گون، محمود علی‌اف خضرایبی<sup>۱</sup>، منصور طورانی<sup>۲</sup>، محمدحسین مرادی و علیرضا صبور روح‌اقدم  
دانشکده مهندسی مواد و معدن، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۰/۲۶

تاریخ دریافت: ۹۴/۵/۲۳

## چکیده

در این تحقیق خواص خوردگی پوشش‌های پلی‌استری ایجادشده به‌روش پاشش الکترواستاتیک بررسی شده‌اند. پاشش الکترواستاتیک روشی ایده‌آل و کاملاً صنعتی برای اعمال پوشش‌های پودری پلی‌استری روی انواع قطعات فولادی است. در این تحقیق پوشش نانوکامپوزیتی پلی‌استر-۱۰٪ وزنی نانوالومینا، نانوکامپوزیت پلی‌استر-۲۰٪ وزنی نانوالومینا و پوشش پلی‌استر خالص با این روش روی سطوح فولاد ساده کربنی اعمال شدند. برای اطمینان از پراکندگی مطلوب نانوذرات آلومینا در داخل زمینه پلیمری، از پودر نانوکامپوزیتی تهیه‌شده تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM) گرفته شدند. مورفولوژی و ساختار پوشش‌های اعمالی به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. با استفاده از آزمون‌های غوطه‌وری و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، خواص خوردگی پوشش‌ها بررسی شدند. نتایج آزمون‌های خوردگی نشان دادند که مقاومت خوردگی پوشش در اثر افزودن ۱۰٪ وزنی نانوالومینا حدود ۳۰ برابر شد. نمونه‌های نانوکامپوزیتی حاوی ۲۰٪ وزنی نانوذره رفتاری ضعیف‌تر از نمونه‌های حاوی ۱۰٪ وزنی نانوالومینا نشان دادند.

**کلمات کلیدی:** الکترواستاتیک، نانوکامپوزیت، پوشش پلی‌استر، خوردگی، امپدانس الکتروشیمیایی.

## مقدمه

پوشش‌های پلیمری به‌علت وزن پایین و مقاومت شیمیایی مناسب‌شان گسترش یافته است. یکی از پلیمرهای پرکاربرد در صنایع پوشش‌دهی پلی‌استر است که در گذر زمان کارایی خود را از دست می‌دهد که نشان‌دهنده مقاومت به خوردگی نسبتاً کم آنهاست؛ بنابراین افزایش کارایی پوشش‌های پلیمری، از جمله پلی‌استر، ضروری است. تحقیقات نشان می‌دهند که با افزودن نانوذرات به ماتریس پلیمری، خواص ممانعتی قابل‌توجه در برابر خوردگی

امروزه خوردگی در صنایع از جمله مخرب‌ترین پدیده‌هاست که هزینه‌هایی هنگفت در پی دارد، بنابراین جلوگیری از آن بسیار مهم و حیاتی است. از جمله روش‌های پرکاربرد برای جلوگیری از خوردگی اعمال پوشش مناسب است. امروزه استفاده از

الکتروشیمیایی و غوطه‌وری برای بررسی خواص خوردگی پوشش‌ها استفاده شد. نتایج نشان دادند که نمونه حاوی ۱۰٪ وزنی نانوذره آلومینا بیشترین مقاومت به خوردگی را دارد.

### مواد و روش آزمایش

#### آماده‌سازی زیرلایه

قطعات فولادی از جنس فولاد ساده کربنی با ترکیب ۰/۲٪ کربن، ۰/۳۷٪ آلومینیوم، ۱/۳۸٪ سیلسیم، ۰/۲٪ منگنز و بقیه آهن در ابعاد ۶×۵×۰/۰۵ سانتی‌متر با گیوتین بریده شدند. سپس قطعات به کمک سنباده‌های ۸۰۰ و ۱۲۰۰ پولیش و با متانول چربی‌گیری و پس از شست‌وشو با آب مقطر و خشک شدن، برای اعمال پوشش آماده شدند.

#### مواد

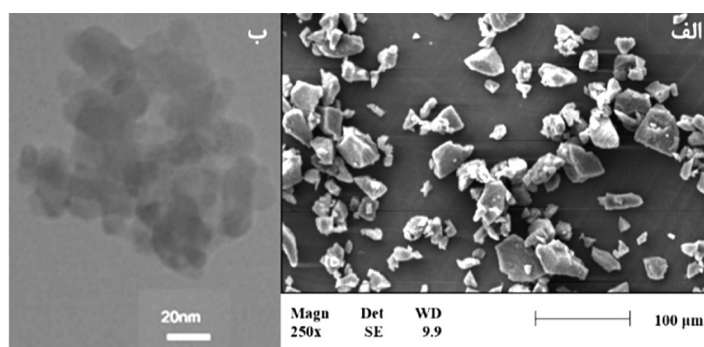
پودر پلی‌استری (۶۰-۱۰ μm) از شرکت نیک‌فام گستر ایران و نانوالومینا (۳۰-۱۰ nm) به صورت تجاری خریداری شدند. تصویر SEM مربوط به پودر اولیه پلی‌استر (شکل ۱ الف) با میکروسکوپ الکترونی عبوری ساخت شرکت فیلیپس، مدل XL30 SERIES، و تصویر TEM مربوط به نانوذرات آلومینا (شکل ۱ ب) با میکروسکوپ الکترونی عبوری Zeiss - EM10C - 80 kV گرفته شد.

#### آماده‌سازی پودر نانوکامپوزیت

پودر نانوکامپوزیتی پایه پلی‌استری به شکل زیر تولید می‌شود: مخلوط کردن نانوذرات آلومینا به مقدار ۱۰ و ۲۰٪ وزنی با پودر پلی‌استر در داخل یک لیتر آب مقطر، با دستگاه استیرر (مدل تاپسونیک ساخت ایران) تحت قدرت ۲۰۰ W و فرکانس ۲۰ kHz، برای مدت ۱۲ ساعت؛ پراکنده کردن مخلوط ایجادشده با استفاده از یک مخلوط‌کردن مکانیکی دو محرکه با دور ۲۰۰۰ rpm به مدت ۱۲ hr در دمای محیط؛ خشک کردن مخلوط ایجادشده و در نهایت بال‌میل کردن آن با استفاده از آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای با نسبت پودر به گلوله ۱ به ۴ به مدت ۱۲ hr برای به دست آوردن پراکندگی بهتر نانوذرات.

ایجاد می‌شوند و تشکیل تاول یا ورقه شدن کاهش می‌یابد [۱]. همچنین وجود نانوذرات باعث افزایش یک‌پارچگی و دوام پوشش می‌شود [۲]. امروزه نانوذرات مختلف مانند ZnO [۳] و Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [۴] در پوشش‌های پلیمری به کار می‌روند. به عنوان مثال تحقیق‌های ژانگ و همکارانش در زمینه تاثیر افزودن نانوذرات تیتانیوم به پوشش اپوکسی نشان می‌دهند که با این کار عمل‌کرد خوردگی پوشش اپوکسی بهبود یافته است [۵]. همچنین هوتون و همکارانش با بررسی خواص خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی اپوکسی-نانورس نشان دادند که پوشش نانوکامپوزیتی حاوی مونتموریلونیت مقاومت به خوردگی بیشتری از پوشش اپوکسی خالص دارد [۶]. نتایج تحقیقات پیاپی و همکارانش در زمینه پوشش پودری برپایه پلی‌استر حاوی نانوذرات مونتموریلونیت پوشش‌یافته روی فولاد کربنی نیز نشان می‌دهند که با افزودن نانوذرات معدنی به پلیمرها، خواص ممانعت‌کنندگی آنها افزایش می‌یابد [۷]. نانوذرات آلومینا به علت خواص فیزیکی و شیمیایی مهمی مانند سختی بالا، مقاومت بالای حرارتی شیمیایی، استحکام مکانیکی عالی، مقاومت به سایش و خوردگی بالا توجه بسیاری را جلب کرده‌اند [۸]. هدف اصلی از ساخت این پوشش بهبود خواص مقاومت خوردگی پوشش پلی‌استری اعمال شده به روش پاشش الکترواستاتیک است. مزیت این تحقیق به دیگر تحقیق‌های مشابه را می‌توان چنین برشمرد:

- ۱- برای پراکندگی مطلوب نانوذرات از فرآیند آسیاب‌کاری مکانیکی استفاده شده است؛
- ۲- تاثیر نوع پخت بر خواص حاصل بررسی شده
- ۳- نانوذرات در پودر جامد پلی‌استری پراکنده شده‌اند. پوشش مدنظر از ترکیب پودر پلیمری پلی‌استر و نانوذرات آلومینا به دست آمده و به کمک دستگاه پاشش الکترواستاتیک روی قطعاتی از جنس فولاد اعمال شده است. برای پخت پوشش‌ها از دو نوع رژیم پخت در کوره و پخت به کمک مایکروویو استفاده شد. از آزمایش‌های طیف‌سنجی امپدانس



شکل ۱ الف) تصویر SEM از پودر اولیه پلی استری و ب) تصویر TEM از نانوذرات آلومینا.

پودر پلی استر و هم‌چنین ساختار سطحی و سطح مقطع پوشش‌های به‌دست‌آمده با میکروسکوپ الکترون روبشی مدل XL30 فیلیپس بررسی شد. زبری پوشش‌ها با دستگاه تیلور-هابسن<sup>۴</sup> مدل Surtronic25 با رزولوشن  $0.1 \mu\text{m}$  بررسی شد.

#### بررسی خواص خوردگی پوشش

خواص حفاظت خوردگی نمونه‌های پوشش‌داده‌شده، برای بررسی تاثیر نانوالومینا بر مقدار مقاومت به خوردگی، با استفاده از آزمون‌های غوطه‌وری و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شدند. برای انجام آزمون غوطه‌وری، نمونه‌ها به مدت حدود ۱۰۰۰۰ دقیقه درون محلول ۳/۵٪ NaCl غوطه‌ور و در بازه‌های زمانی مختلف مقادیر پتانسیل برحسب زمان غوطه‌وری ثبت شدند. آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با دستگاه EG&G پتانسیو استات-گالوانواستات (مدل 273A) انجام شدند.

جدول ۱ مشخصات نمونه‌های پوششی همراه با نام اختصاری و ضخامت آن.

نام نمونه	نانوذره (%wt)	روش پخت	ضخامت ( $\mu\text{m}$ )
PM	---	مایکروویو	$10 \pm 10$
PC	---	کوره	$90 \pm 10$
PAM-10	۱۰٪ نانوالومینا	مایکروویو	$120 \pm 10$
PAC-10	۱۰٪ نانوالومینا	کوره	$100 \pm 10$
PAM-20	۲۰٪ نانوالومینا	مایکروویو	$100 \pm 10$
PAC-20	۲۰٪ نانوالومینا	کوره	$120 \pm 10$

در نهایت، برای اطمینان از پراکنده شدن مناسب نانوذرات در زمینه، از پودر نانوکامپوزیتی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۱</sup> مجهز به آشکارساز طیف‌سنج تفرق انرژی<sup>۲</sup> استفاده شد.

#### نحوه پوشش‌دهی

برای اعمال پوشش پودری از دستگاه الکترواستاتیک (مدل IRIS) همراه با گان مدل کرونا در ولتاژ  $100 \text{ kV DC}$  با آمپراژ  $0.1 \text{ mA}$  استفاده شد. برای دست یافتن به پوشش‌های با ضخامت تقریباً یکسان، فاصله سطح قطعه تا تفنگ پاشش برای همه نمونه‌ها ثابت بود و از تعداد پاس یکسان استفاده شد. پس از اعمال پوشش روی دو سطح قطعه، برای نمونه‌ها دو حالت عملیات پخت انجام شد. در حالت اول تعدادی از قطعات پوشش‌داده‌شده در داخل آون معمولی به مدت ۱۲ دقیقه با دمای  $200^\circ\text{C}$  درجه پخته شدند. در حالت دوم دیگر قطعات در داخل مایکروویو خانگی مدل LG به مدت ۱۲ دقیقه و با توان ۹۰۰ وات پخته شدند. جدول ۱ مشخصات نمونه‌های پوشش‌داده‌شده همراه با نام اختصاری هر پوشش و ضخامت آنها را نشان می‌دهد.

#### اندازه‌گیری‌ها و ویژگی‌ها

پس از پوشش‌دهی، ضخامت پوشش با استفاده از دستگاه ضخامت‌سنج پرتابل Qnix 8500p ساخت کشور آلمان اندازه‌گیری شد. البته داده‌های به‌دست‌آمده با تصاویر میکروسکوپی نیز مقایسه شدند. شکل و ساختار نانوذرات آلومینا با میکروسکوپ الکترون عبوری<sup>۳</sup> Zeiss (مدل EMIOE ساخت آلمان) بررسی شدند. ولتاژ فیلامنت  $80 \text{ kV}$  تنظیم شد. ساختار

1. FESEM

2. EDS

3. TEM

4. Taylor-Habsson

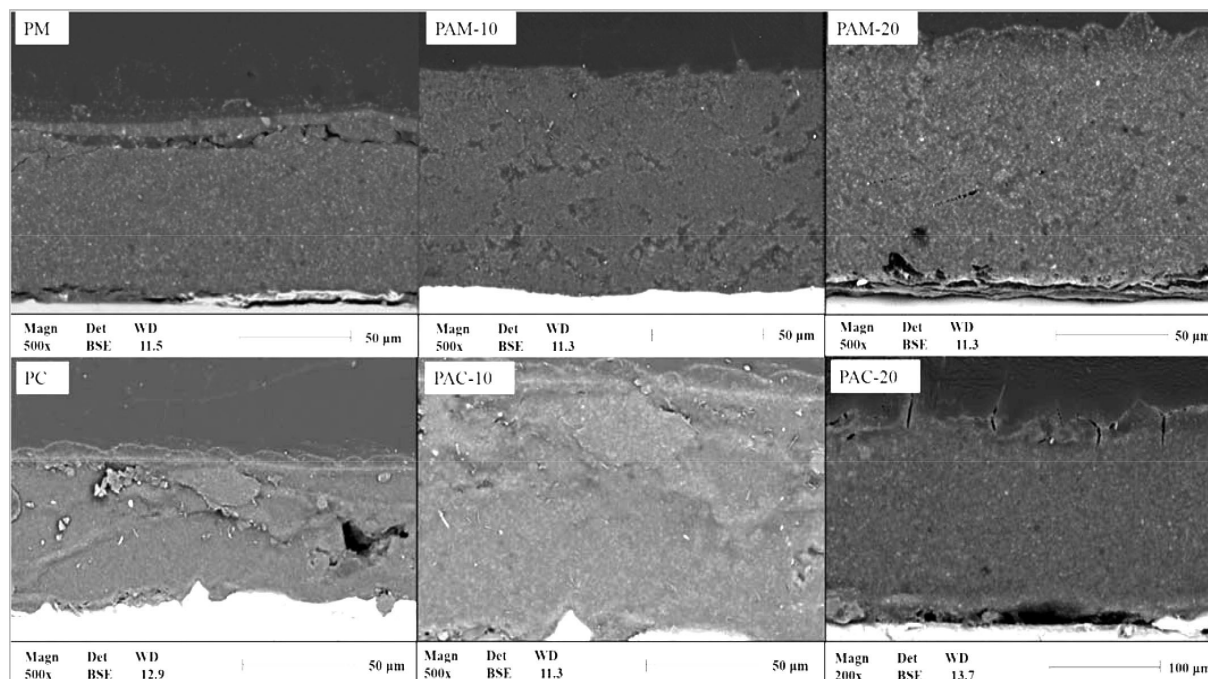
پلی استری و پوشش‌های نانوکامپوزیتی حاوی ۱۰ و ۲۰٪ نانوذرات آلومینا تشکیل شده روی زیرلایه فلزی در شکل ۲ نشان داده شده است. دیده می‌شود که پوشش‌های نانوکامپوزیتی عاری از ترک‌ها، عیوب و نقص‌های آشکاراند که این موضوع در عمل‌کرد خوردگی این پوشش‌ها نقشی بسزا خواهد داشت، در حالی که پوشش‌های پلی استری خالص تعدادی ترک و حفره در ساختار خود دارند که قطعاً بر خواص حفاظتی پوشش تأثیرگذار خواهند بود [۹]. پوشش پلی استری خالص پخته‌شده در مایکروویو (نمونه PM) بدترین کیفیت را در بین نمونه‌ها داشت و ترک‌هایی نسبتاً بزرگ در ساختار آن وجود داشتند. با افزایش ضخامت پوشش مقدار این ترک‌ها و خلل و فرج در پوشش افزایش می‌یابد. در میان پوشش‌های حاوی نانوذره، ضعیف‌ترین پوشش PAC-20 است. در چنین پوششی به‌علت درصد زیاد نانوذرات آلومینا و داشتن نسبت سطح به حجم بالا، نانوذرات بسیار فعال‌اند، بنابراین احتمال آگلومره شدن آنها و در نتیجه پراکندگی نامطلوب‌شان در زمینه افزایش می‌یابد؛ در نتیجه پوشش تراکمی مناسب نسبت به نمونه حاوی ۱۰٪ وزنی آلومینا ندارد.

تمام آزمایش‌ها در پتانسیل مدار باز و در شرایط اتمسفری در دمای ۲۵ درجه و با استفاده از سیستم سه الکترودی شامل یک الکتروود مرجع کالومل، ورق پلاتین به‌عنوان الکتروود کمکی و نمونه‌های پوشش‌داده‌شده به‌عنوان الکتروود کاری غوطه‌ور در محلول ۰.۳/۵٪ NaCl انجام شدند. قبل از اندازه‌گیری، برای پایداری نتایج به سیستم ۱۵ min فرصت داده شد. برای آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مساحت تحت‌تأثیر الکتروود کاری ۰/۲۷۸۵ cm<sup>۲</sup> است. برای اندازه‌گیری امپدانس، دستگاه EG&G مذکور با یک آنالیزور پاسخ فرکانسی (FRA) (مدل شلومبرژه Si1250) کوپل شد. در طول آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی محدوده فرکانس ۱۰ mHz تا ۶۵ kHz بود و ولتاژ اغتشاش روی ۱۰ mV تنظیم شد. از نرم‌افزار Zview2 برای آنالیز داده‌های امپدانس و معادل‌سازی با مدارهای الکتریکی معادل استفاده شد.

## بحث و نتایج

### بررسی میکروساختار پوشش‌ها

میکروگراف SEM از سطح مقطع پوشش‌های

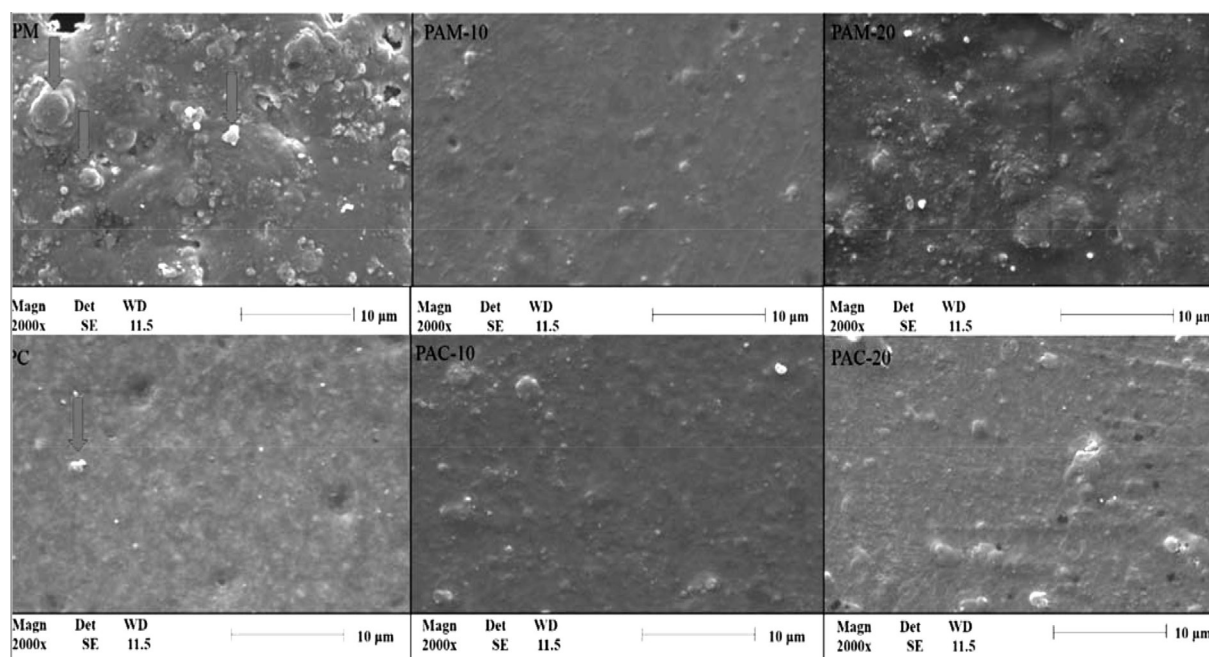


شکل ۲ میکروگراف SEM از سطح مقطع پوشش‌های پلی استری و نانوکامپوزیتی ایجادشده روی زیرلایه فلزی.

است که تعامل قوی نانوذرات و پوشش پلیمری در فصل مشترک به جلوگیری از شروع و اشاعه ترک منجر می‌شود [۱۲].

تصاویر SEM شکل ۳ مورفولوژی سطحی را نمایش می‌دهند. دیده می‌شود که سطح نمونه‌های خالص مقدار زیادی حفره شبیه به دهانه آتشفشان دارد که باعث کاهش عمل کرد حفاظتی این پوشش‌ها خواهد شد و در شکل با پیکان نشان داده شده است. بالاترین کیفیت سطحی مربوط به نمونه‌های حاوی ۱۰٪ وزنی نانوذرات آلومینا (نمونه‌های PAC-10 و PAM-10) است. این نمونه‌ها فاقد حفره‌ها و نقص‌های سطحی‌اند و کم‌ترین مقدار زبری را در بین نمونه‌های نانوکامپوزیتی دیگر دارند. افزایش مقدار نانوذرات از ۱۰ به ۲۰٪ وزنی باعث افزایش مقدار زبری پوشش شده که طبیعی به نظر می‌رسد، به طوری که مقدار زبری متوسط ( $R_a$ ) نمونه PAC-10،  $0.132 \mu\text{m}$  و نمونه PAC-20،  $4.36 \mu\text{m}$  است. دلیل افزایش زبری، حضور ذرات پراکنده در زمینه پلی‌استری است.

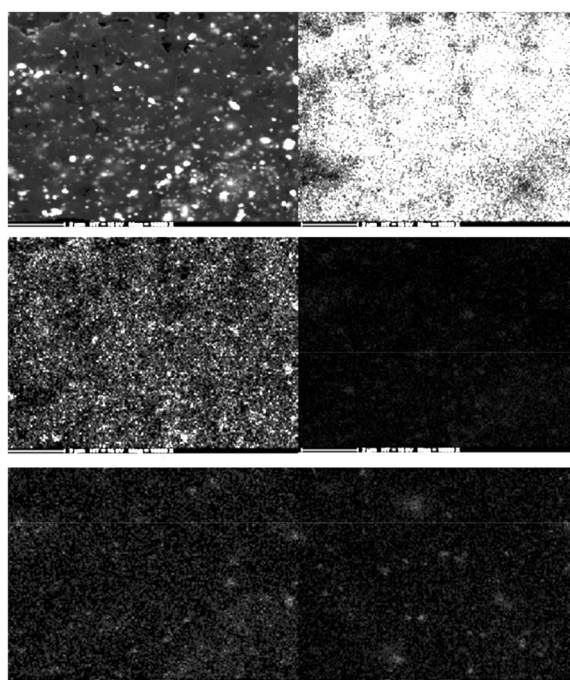
نمونه‌های پلی‌استری خالص نیز فصل مشترکی پیوسته با زیرلایه نداشتند و در بسیاری از نقاط، فصل مشترک پوشش و زیرلایه از هم جدا شدند، در حالی که با افزایش مقدار نانوذرات، کیفیت فصل مشترک پوشش به زیرلایه بهبود یافت. برای تفسیر این پدیده می‌توان به دو نکته توجه کرد: اول، اختلاط نانوذرات باعث افزایش پیوستگی فصل مشترک پوشش به زیرلایه می‌شود که دلیل آن کاهش حجم‌های آزاد پوشش با نانوذراتی است که در زمینه پلیمری جاسازی شده‌اند [۲]. حضور این نانوذرات باعث افزایش تراکم و در نتیجه افزایش فصل مشترک پوشش/زیرلایه می‌شود [۱۰]. نکته دوم حالت انرژی سطح است. چون سطح جامدات غیرآلی مانند فلزات انرژی سطحی بالا و سطح پلیمرها انرژی سطحی پایینی دارد، می‌توان به این نکته و قانون مهم و تجربی توجه کرد که هنگامی چسبندگی دو سطح بالاست که انرژی سطحی مشابه داشته باشند و اگر انرژی سطحی دو سطح تفاوت بزرگی داشته باشند، استحکام چسبندگی کاهش خواهد یافت [۱۱]. نکته قابل توجه دیگر این



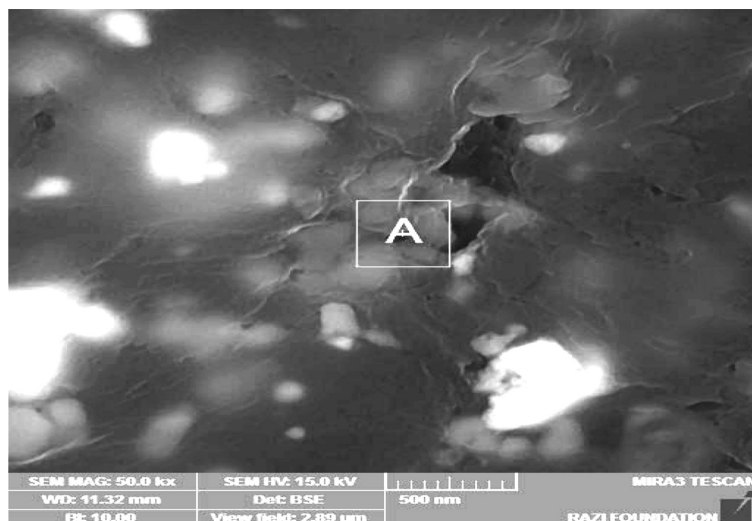
شکل ۳ میکروگراف SEM از سطح پوشش‌های پلی‌استری و نانوکامپوزیتی ایجاد شده روی زیرلایه فلزی.

زمینه پلی استر تقریباً مطلوب است و در نقاطی تجمع نانوذرات دیده می شود. در مرحله بعد با توجه به نقشه حاصل از نقطه A، که تمرکز بالاتر از ذرات آلومینا در بین دیگر نقاط دارد، آنالیز EDS گرفته شد. نتایج مربوط به آنالیز EDS ناحیه A مربوط به شکل ۵ در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به نتایج آنالیز عنصری در ناحیه A مشخص شد که ذرات مشخص شده در شکل ۷ مربوط به نانوذرات آلومینا با ابعاد تقریباً نانو هستند.

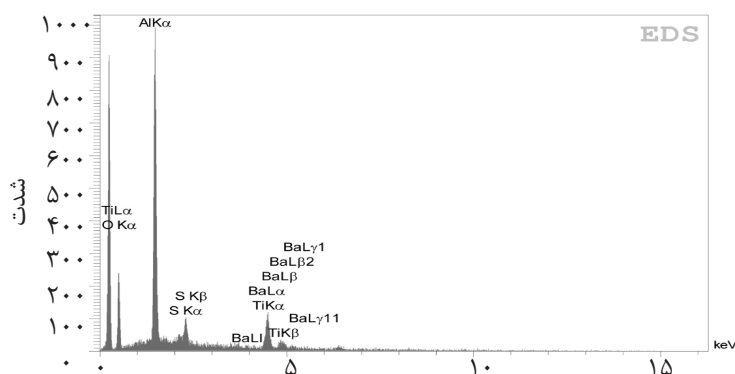
در تصاویر SEM گرفته شده با الکترون برگشتی، برخی نقاط سفیدرنگ دیده می شوند که نشان دهنده وجود نانوذرات آلومینا در پوشش اند، چون دانسیته پلی استر  $1/337 \text{ g/cm}^3$  و دانسیته آلومینای استفاده شده  $3/394 \text{ g/cm}^3$  است. برای تشخیص دقیق تر ذرات آلومینا ابتدا با استفاده از نقشه آنالیز عنصری (شکل ۴) مقدار پراکندگی نانوذرات آلومینا در زمینه پلی استری بررسی شد. مشخص است که پراکندگی نانوذرات آلومینا در



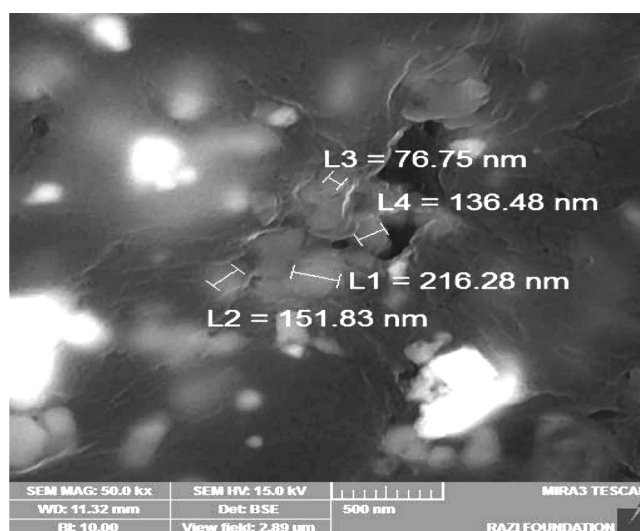
شکل ۴ نقشه آنالیز عنصری از پودر نانوکامپوزیتی.



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از پودر نانوکامپوزیتی پلی استر - نانوآلومینا.



شکل ۶ تصویر آنالیز عنصری از پودر نانوکامپوزیتی. انرژی (کیلو الکترون ولت)



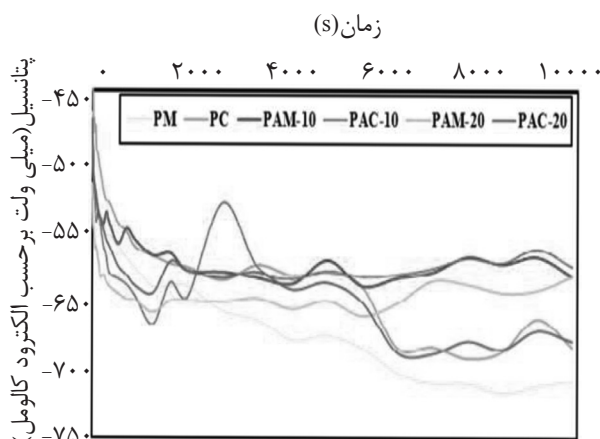
شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از پودر نانوکامپوزیتی و تعیین اندازه نانوذرات.

### بررسی رفتار مقاومت در برابر خوردگی

#### آزمون غوطه‌وری

استحکام چسبندگی و خواص ممانعت‌کنندگی و سدی سیستم فلز/ پوشش، متناسب با زمان تماس مستقیم سیستم مذکور با محیط خورنده، تغییر می‌کنند. پیر شدن و نفوذ عوامل خورنده مانند  $H_2O$  و  $O_2$  به فصل مشترک زیرلایه/ پوشش می‌تواند به تاول زدن، کاهش ثبات پیوند چسبندگی، افزایش سرعت واکنش‌های کاتدی و در نتیجه تخریب پوشش و زیرلایه منجر شود [۱۳]. با استفاده از آزمون غوطه‌وری می‌توان تاثیر حضور نانوذرات در کاهش نفوذپذیری اجزای مهاجم به فصل مشترک پوشش/ زیرلایه را بررسی کرد. بدین منظور ورق‌های پوشش‌داده‌شده برای حدود  $10000 \text{ min}$  در معرض محلول  $NaCl$  ۳/۵٪ قرار گرفتند و مقادیر

پتانسیل مدار باز صفحات فولادی پوشش داده‌شده برحسب زمان غوطه‌وری اندازه‌گیری شد. شکل ۸ تغییرات پتانسیل مدار باز را نسبت به زمان غوطه‌وری نشان می‌دهد. دیده می‌شود که برای تمام نمونه‌ها مقادیر OCP منفی هستند و همراه با افزایش زمان غوطه‌وری، پتانسیل به سمت مقادیر منفی‌تر (جهت کاتدی) میل کرده است. تغییرات رخ داده در پوشش‌های مذکور مشابه تغییرات نمونه‌های پوشش پلی‌استری در مطالعات قبلی بودند. هونتس و همکارانش نیز به این نتیجه رسیدند که با افزایش زمان غوطه‌وری مقادیر OCP به سمت مقادیر منفی‌تر میل می‌کنند [۱۴]. نمونه‌های PAC-10 و PAM-10 از همان ابتدا مقادیر OCP پایین‌تر از دیگر نمونه‌ها داشتند. واضح است که مقادیر پتانسیل مدار باز نمونه‌ها با گذشت زمان به سمت پتانسیل‌های فعال‌تر میل می‌کند.

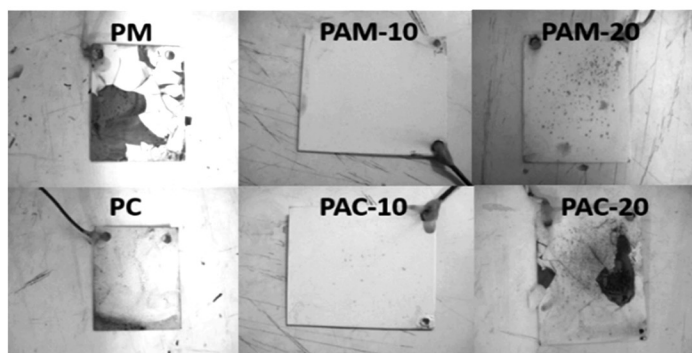


شکل ۸ مقادیر پتانسیل مدار باز صفحات فولادی پوشش‌یافته برحسب زمان غوطه‌وری در زمان‌های مختلف.

سمت مقادیر نجیب‌تر میل می‌کنند. دلیل کاهش مقدار OCP را می‌توان پیر شدن حفرات با محصولات خوردگی دانست [۱۶]. در گزارش‌های قبلی گفته شده که معمولاً ناحیه دوم تا زمانی طول می‌کشد که محلول خورنده بتواند محصولات خوردگی موجود در حفرات را در خود حل کند و یا باعث دفع آنها شود [۱۸]. در نمونه‌های مذکور برای وقوع ناحیه سوم به غوطه‌وری طولانی‌تری نیاز است. نمونه PM رفتاری متفاوت با دیگر نمونه‌ها دارد به‌طوری که ناحیه دوم در آن مدت کمی دارد و بعد از حدود ۲۰۰۰ min ناحیه سوم شروع می‌شود. بنابراین مقاومت به خوردگی نمونه مذکور کم‌ترین مقدار را در بین دیگر نمونه‌ها دارد. بررسی نمونه‌ها نشان می‌دهد که پوشش‌های نانوکامپوزیتی پخته‌شده به‌کمک مایکروویو خواص حفاظتی بالاتری دارند. از طرفی این موضوع مغایر با خواص پوشش‌های پلی‌استری خالص است. نتایج آزمون غوطه‌وری می‌توانند بیانگر تأثیر نانوذرات بر افزایش تراکم پوشش، با جاسازی در میکروحفرات، باشند. البته افزایش درصد نانوذرات از ۱۰ به ۲۰٪ وزنی اثر معکوس دارد و مقاومت در برابر خوردگی را کاهش داده است. به‌طور کلی حضور نانوذرات در پوشش‌های آلی می‌تواند باعث افزایش اثر ممانعت‌کنندگی در پوشش آلی و نیز کاهش مسیرهای نفوذ مولکول‌های خورنده شود [۱۹]. همان‌طور که در تصاویر زیر مشخص است (شکل ۹)، نفوذ محلول خورنده به داخل پوشش سبب تماس مستقیم سطح با محلول خورنده شده است.

همان‌طور که در نمودار مشخص است، نمونه‌های PAM-10 و PAC-10 بهترین عمل‌کرد حفاظت در برابر خوردگی را نشان داده‌اند. از طرفی نمونه‌های پلی‌استری خالص مقاومت به خوردگی ضعیفی در برابر محلول خورنده نشان دادند. افزایش مقادیر پتانسیل نشان‌دهنده نفوذ الکترولیت و یون‌های خورنده از راه نقص‌ها و حفرات موجود در پوشش است [۱۵]. در پوشش‌های حاوی نانوذرات به‌طور کلی مقادیر OCP با گذشت زمان مثبت‌تر از مقادیر پوشش‌های پلی‌استری خالص‌اند. می‌توان استدلال کرد که حضور نانوذرات باعث ایجاد خواص سدی در برابر نفوذ عوامل خورنده به پوشش و بهبود عمل‌کرد حفاظتی پوشش شده است [۱۶]. در زمینه تغییرات مقدار OCP برای نمونه‌های پوشش پلیمری معمولاً سه ناحیه مجزا در رفتار پوشش مشاهده می‌شوند که حضور آنها به مدت غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول خورنده وابسته است [۱۷]. بررسی نمودارهای این تحقیق وجود دو ناحیه در رفتار خوردگی را نشان می‌دهد. دلیل عدم مشاهده ناحیه سوم نیاز به زمان بالاتر غوطه‌وری است. ابتدا مقادیر OCP تمام پوشش‌ها به‌شکلی شاخص افزایش یافت که ورود الکترولیت به پوشش را نشان می‌دهد. می‌توان دید که مرحله اول برای تمام نمونه‌ها بعد از حدود ۱۵۰۰ دقیقه از غوطه‌وری به پایان می‌رسد. بعد از این مرحله، مقدار OCP کاهش نسبی را نشان می‌دهد؛ بنابراین بعد از گذشت حدود ۱۵۰۰ min از غوطه‌وری، مقادیر پتانسیل به





شکل ۹ تصاویر صفحات فولادی پوشش یافته پس از غوطه‌وری.

### آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

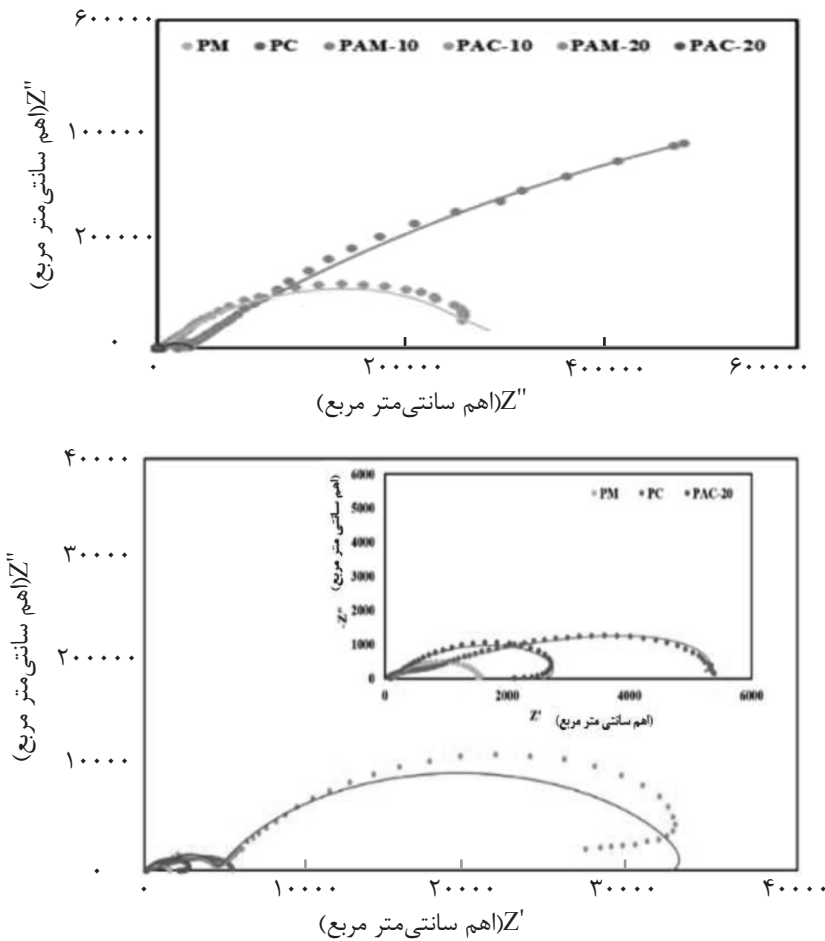
معمولاً از نمودارهای نایکویست و باد برای بررسی عمل کرد پوشش و تشریح بهتر رفتار امپدانس پوشش استفاده می‌شود [۹]. دیگرام‌های نایکویست نمونه‌های فولادی پوشش داده شده بعد از یک ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ NaCl در شکل ۱۰ ارائه شده‌اند. می‌توان دید که در نمودارهای نایکویست دو نیم‌دایره وجود دارند که حلقه اول مشخص کننده لایه پوشش و حلقه دوم نشان دهنده انتقال بار از طریق منافذ پوشش است [۲۰]. از یک مدار الکتریکی همراه با دو ثابت زمانی (شکل ۱۱) برای آنالیز نمودارهای EIS و از نرم‌افزار Zview2 برای محاسبه مشخصه‌های امپدانس کمک گرفته شد [۲۱]. در مدل ارائه شده برای بررسی رفتار لایه دوگانه الکتریکی، به دلیل وجود لهدگی در نیم‌دایره دوم، از عنصر فاز ثابت (CPE) به جای خازن خالص استفاده شد. در شکل ۱۱،  $R_s$  نشان دهنده مقاومت ایجاد شده با محلول،  $R_{corr}$  مقاومت انتقال بار،  $R_c$  مقاومت پوشش و  $CPE_p$  و  $CPE_c$  عناصر فازی ثابت مرتبط با ظرفیت خازنی پوشش و لایه دوگانه الکتریکی‌اند. مشخصه‌های امپدانس محاسبه شده در جدول ۲ نشان داده شده‌اند. مقاومت به خوردگی پوشش‌های ایجاد شده روی زیرلایه فولادی با مقاومت پوشش  $R_{coat}$  و امپدانس در فرکانس پایین (0.01Hz) بعد از یک ساعت غوطه‌وری بررسی شد [۲۲].  $R_{coat}$  می‌تواند به مقاومت الکتریکی مربوط به انتقال یونی از راه حفرات پوشش نسبت

داده شود که کاهش آن نشانه‌ای از نفوذ الکترولیت از راه نقص‌هاست [۲۲].

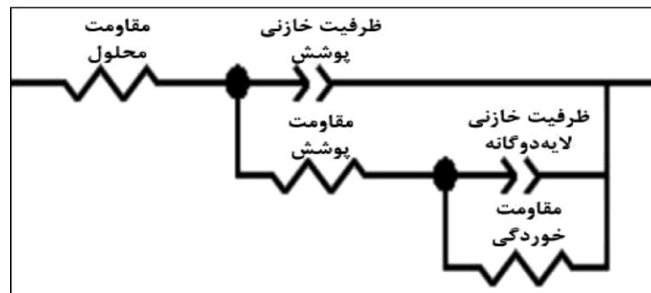
مقاومت پوشش در واحد سطح نیز چنین به دست می‌آید:

$$R_c = \frac{\rho d}{A} \quad (1)$$

$\rho$  نشان دهنده مقاومت الکتریکی؛  $d$  ضخامت پوشش بر حسب متر و  $A$  نیز مساحت تحت تاثیر است. بالا بودن  $R_{coat}$  و  $\rho$  می‌تواند بر تراکم بالای پوشش دلالت داشته باشد. چون در دو پوشش PAM-10 و PAC-10 و هم‌چنین دو پوشش PAM-20 و PAC-20 تنها نوع و شرایط پخت تغییر کرده‌اند، می‌توان استدلال کرد که برای پوشش‌های نانوکامپوزیتی پخته شده در مایکروویو تراکم پوشش مطلوب‌تر بوده است. نفوذ آب به درون فیلم پوشش را می‌توان با افزایش ظرفیت خازنی پوشش ( $C_{coat}$ ) بررسی کرد [۲۳]. ظرفیت خازنی پوشش ( $C_{coat}$ ) می‌تواند از مقادیر CPE تعریف شده مشتق شده باشد. ثابت دی‌الکتریک پوشش‌های آلی تقریباً 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 [۲۴]. جذب آب باعث افزایش ثابت دی‌الکتریک پوشش می‌شود که متناظر با آن ظرفیت خازنی پوشش نیز افزایش می‌یابد. در نتیجه ظرفیت خازنی به شکلی منطقی به مقدار آب موجود در پوشش حساس و افزایش آن بیانگر افزایش مقدار جذب آب در پوشش است. ۱



شکل ۱۰ نمودارهای نایکویست مربوط به نمونه‌های پوشش داده شده.



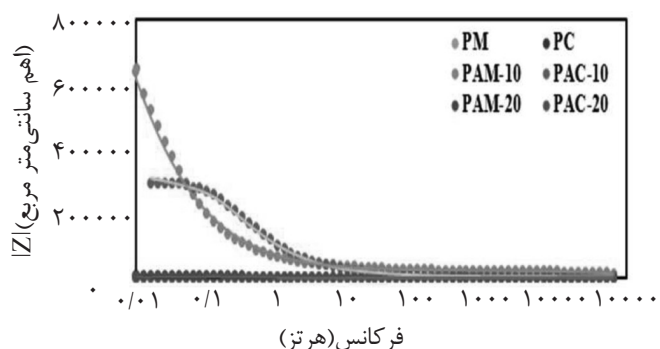
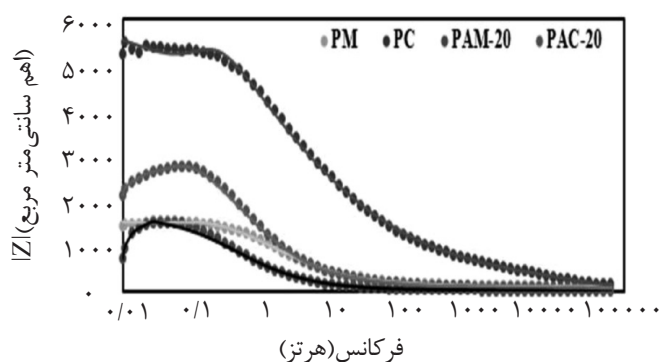
شکل ۱۱ مدار الکتریکی معادل برای فیت‌سازی داده‌های امپدانس.

جدول ۲ مشخصه‌های امپدانس محاسبه شده با نرم‌افزار Zview2.

نمونه	ظرفیت خازنی پوشش (فاراد بر سانتی‌متر مربع)	مقاومت پوشش (اهم سانتی‌متر مربع)	ظرفیت خازنی لایه دوگانه (فاراد بر سانتی‌متر مربع)	مقاومت لایه دوگانه (اهم سانتی‌متر مربع)	امپدانس در فرکانس	مقاومت الکتریکی (اهم سانتی‌متر مربع)
PM	$3/6 \times 10^{-7}$	۳۱	$4/07 \times 10^{-4}$	۱۵۹۲	$7/3 \times 10^6$	۱۲
PC	$1/8 \times 10^{-9}$	۱۷۷	$4/1 \times 10^{-5}$	۲۰۳۷۵	$1/7 \times 10^8$	۱۳۳
PAM-10	$2/42 \times 10^{-9}$	۲۲۵۸۶	$6/3 \times 10^{-6}$	$2/2 \times 10^6$	$6/5 \times 10^9$	۱۷۲۷۰
PAC-10	$1/56 \times 10^{-9}$	۱۱۸۹۱	$4/7 \times 10^{-6}$	۱۹۲۶۷۰	$3/5 \times 10^9$	۱۶۸۰
PAM-20	$5/26 \times 10^{-6}$	۹۲۱	$3/54 \times 10^{-5}$	۴۷۷۷	$2/3 \times 10^8$	۳۱
PAC-20	$6/96 \times 10^{-7}$	۱۱۴	$1/8 \times 10^{-7}$	۱۵۴۴	$2/2 \times 10^7$	۱۲

این حقیقت نشان می‌دهد که پوشش‌های PAM-10 و PAC-10، پس از غوطه‌وری در محلول الکترولیت، مقدار آبی بسیار کم‌تر از دیگر پوشش‌ها جذب می‌کنند و عمل‌کرد حفاظت در برابر خوردگی بسیار خوبی را به نمایش می‌گذارند. نفوذ آب و اجزای یونی از راه فیلم پوشش باعث افزایش رسانایی پوشش و در نتیجه، نفوذ الکترولیت به درون فیلم پوششی باعث افزایش مسیره‌های رسانا در عمق‌های مختلف پوشش می‌شود [۲۵]. می‌توان استدلال کرد که حضور نانوذرات در درون پوشش بر هر دو خاصیت مقاومت اهمی پوشش و ظرفیت خازنی اثر مثبت داشته است که دلیل آن می‌تواند تاخیر ایجادشده برای نفوذ آب، اکسیژن و اجزای یونی از لایه پوشش حاوی نانوذرات باشد. مقدار حجم آزاد زمینه پلیمری در پوشش‌های عاری از نانوذرات آلومینا بیش از پوشش‌های نانوکامپوزیتی است، بنابراین نفوذ ترکیبات تهاجمی از میکرو حفرات بیش‌تر خواهد بود که این موضوع با آزمون غوطه‌وری نیز به اثبات رسید. مقادیر داده می‌شود [۱۷].

CPEdl به مساحت زیرلایه در تماس با الکترولیت مربوط‌اند. همان‌طور که جدول ۲ نشان می‌دهد در نمونه‌های با مقاومت بالا در برابر خوردگی، ارزش عددی این داده از بقیه نمونه‌ها کم‌تر است؛ بنابراین با کوپل کردن نتایج مربوط به دو ظرفیت خازنی پوشش و لایه دوگانه الکترونیکی می‌توان استدلال کرد که مقدار نفوذ آب از پوشش برای نمونه‌های حاوی نانوذرات کم‌تر از نمونه‌های پلی‌استری خالص است و در نتیجه مساحت زیرلایه در تماس با محلول خورنده برای این نمونه‌ها از دیگر نمونه‌ها پایین‌تر است. نمودارهای باد (شکل ۱۲) نیز بیانگر مقاومت به خوردگی و امپدانس کل بالاتر برای پوشش‌های نانوکامپوزیتی، در مقایسه با پوشش‌های پلیمری خالص، هستند. در نمودار باد، مقادیر امپدانس در فرکانس‌های بالا بیانگر عمل‌کرد پوشش در محلول خورنده است در حالی که مقادیر امپدانس در فرکانس‌های پایین به رفتار خوردگی در فصل مشترک پوشش/زیرلایه ( $Z|0.01\text{Hz}$ ) نسبت داده می‌شود [۱۷].



شکل ۱۲ نمودار باد مربوط به پوشش‌های نانوکامپوزیتی پخته‌شده در کوره و مایکروویو.

### نتیجه‌گیری

۱- جاسازی نانوذرات در زمینه پلی‌استری باعث ایجاد پوشش‌های متراکم‌تر، یک‌نواخت‌تر و با حفره‌های کم‌تر از پوشش‌های خالص می‌شود. عدم وجود حفره‌ها و نقص‌ها در پوشش و همچنین ایجاد مانع در برابر نفوذ عوامل خوردنده الکترولیت به خواص مقاومت به خوردگی بالاتر پوشش‌های نانوکامپوزیتی نسبت به پوشش‌های خالص می‌انجامد؛

۲- نتایج آزمون‌های بررسی خوردگی نشان می‌دهند که نمونه‌های حاوی ۱۰٪ وزنی آلومینا بهترین رفتار مقاومت در برابر خوردگی را نشان می‌دهند. به احتمال زیاد آگلومره شدن نانوذرات آلومینا در نمونه‌های حاوی ۲۰٪ وزنی آلومینا باعث کاهش مقاومت به خوردگی این نمونه‌ها، در برابر نمونه‌های حاوی ۱۰٪ وزنی نانوالومینا، می‌شود؛

۳- وجود نانوذرات در داخل زمینه پلی‌استری، به‌خاطر اثر سدکنندگی در برابر نفوذ عوامل خوردنده، باعث بهبود مقاومت به خوردگی پوشش شده است؛

۴- پوشش‌های نانوکامپوزیتی پخته‌شده در مایکروویو مقاومت به خوردگی بهتر از نمونه‌های پخته‌شده در کوره نشان می‌دهند؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که شرایط پخت نمونه‌های نانوکامپوزیتی در مایکروویو مناسب‌تر از پخت نمونه‌های در کوره بوده و مقدار تراکم و شبکه‌ای شدن در پوشش‌های پخته‌شده در مایکروویو بالاتر از نمونه‌های پخته‌شده در کوره است.

در شکل ۱۲ می‌توان دید که برای پوشش‌های PAM-10 و PAC-10 مقدار امیدانس در فرکانس‌های بالا و پایین بسیار بیش از نمونه‌های دیگر است که خواص ضدخوردگی بهتر این پوشش‌ها از پوشش‌های خالص را نشان می‌دهد و بیانگر این مطلب است که پوشش‌های نانوکامپوزیتی  $|Z|$  بالاتر از پوشش‌های پلی‌استری خالص داشتند. این مقدار  $|Z|$  بالاتر نشان می‌دهد که پوشش‌های نانوکامپوزیتی خواص ضدخوردگی بهتری در محیط خوردنده دارند [۲۶].

نتایج به‌دست‌آمده از بررسی مقدار نفوذ آب در پوشش‌های اعمال‌شده در این تحقیق مشخص می‌کنند که اضافه کردن نانوذرات به زمینه پوشش پلیمری باعث کاهش نفوذ آب می‌شود و در پوشش‌های PAM-10 و PAC-10 بیش‌ترین تأثیر در کاهش جذب آب مشاهده شد. دلیل این مشاهدات ممکن است اشغال محتمل حجم‌های آزاد با نانوذرات باشد؛ مثل اشغال حفرات و نقص‌هایی که مسیرهای ترجیحی برای نفوذ آب، اکسیژن و یون‌ها هستند. نفوذ هر یک از این اجزا به پوشش یک پیش‌نیاز برای خوردگی زیرلایه است [۲۷]. نتایج تحقیقات نشان می‌دهند که اختلاط نانوذرات باعث افزایش چسبندگی پوشش به زیرلایه نیز می‌شود که یکی از دلایل آن کاهش حجم‌های آزاد پوشش با نانوذرات جاسازی‌شده در پوشش و تأثیر آنها در افزایش انرژی سطحی است. این موضوع در قسمت‌های قبلی کامل شرح داده شد.

### مراجع

- [1]. Mafi I. R. and Dehghanian C., "Comparison of the coating properties and corrosion rates in electroless Ni-P/PTFE composites prepared by different types of surfactants", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 257, no. 20, pp. 8653–8658, 2011.
- [2]. Saji V. S. and Thomas J., "Nanomaterials for corrosion control," *Curr. Sci.*, Vol. 92, No. 1, pp. 51–55, 2007.
- [3]. Nejati K., Rezvani Z. and Pakizevand R., "Synthesis of ZnO nanoparticles and investigation of the ionic template effect on their size and shape", *Int. Nano Lett.*, Vol. 1, No. 2, pp. 75–81, 2011.

- [4]. Dhoke S. K. and Khanna A. S., "Electrochemical behavior of nano-iron oxide modified alkyd based waterborne coatings," Mater. Chem. Phys., Vol. 117, No. 2–3, pp. 550–556, 2009.
- [5]. Zhang G., Liao H., Cherigui M., Davim J. P. and Coddet C., "Effect of crystalline structure on the hardness and interfacial adherence of flame sprayed poly (ether–ether–ketone) coatings," Eur. Polym. J., Vol. 43, No. 3, pp. 1077–1082, 2007.
- [6]. 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.
- [7]. Piazza D., Lorandi N. P., Pasqual C. I., Scienza L. C. and Zattera A. J., "Influence of a microcomposite and a nanocomposite on the properties of an epoxy-based powder coating," Mater. Sci. Eng. A, Vol. 528, No. 22, pp. 6769–6775, 2011.
- [8]. Kozhukharov S., Kozhukharov V., Wittmar M., Schem M., Aslan M., Caparrotti H. and Veith M., "Protective abilities of nanocomposite coatings containing  $Al_2O_3$  nano-particles loaded by  $CeCl_3$ ," Prog. Org. Coatings, Vol. 71, No. 2, pp. 198–205, 2011.
- [9]. 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.
- [10]. Li D., Wang F., Yu X., Wang J., Liu Q., Yang P., He Y., Wang Y. and Zhang M., "Anticorrosion organic coating with layered double hydroxide loaded with corrosion inhibitor of tungstate," Prog. Org. Coatings, Vol. 71, No. 3, pp. 302–309, 2011.
- [11]. Matin E., Attar M. M., and Ramezanzadeh B., "Progress in organic coatings investigation of corrosion protection properties of an epoxy nanocomposite loaded with polysiloxane surface modified nanosilica particles on the steel substrate," Prog. Org. Coatings, Vol. 78, pp. 395–403, 2015.
- [12]. Živković L. S., Jegdić B. V., Popić J. P., Bajat J. B. and Miskovic-Stankovic V. B., "The influence of Ce-based coatings as pretreatments on corrosion stability of top powder polyester coating on AA6060," Prog. Org. Coatings, Vol. 76, No. 10, pp. 1387–1395, 2013.
- [13]. Plawecka M., Snihirova D., Martins B., Warszynski P. and Montemor M. F., "Self healing ability of inhibitor-containing nanocapsules loaded in epoxy coatings applied on aluminium 5083 and galvaneal substrates," Electrochim. Acta, Vol. 140, pp. 282–293, 2014.
- [14]. 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.
- [15]. Lu W.-K., Eisenbaumer R. L. and Wessling B., "Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline," Synth. Met., Vol. 71, No. 1, pp. 2163–2166, 1995.
- [16]. M. Saremi and M. Yeganeh, "Application of mesoporous silica nanocontainers as smart host of corrosion inhibitor in polypyrrole coatings," Corros. Sci., Vol. 86, pp. 159–170, 2014.
- [17]. 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.

- [18]. Liu Z., Dong Y., Chu Z., Yang Y., Li Y. and Yan D., "Corrosion behavior of plasma sprayed ceramic and metallic coatings on carbon steel in simulated seawater," *Mater. Des.*, Vol. 52, No. 29, pp. 630–637, 2013.
- [19]. Palraj S., Selvaraj M., Maruthan K. and Rajagopal G., "Corrosion and wear resistance behavior of nano-silica epoxy composite coatings," *Prog. Org. Coatings*, Vol. 81, pp. 132–139, 2015.
- [20]. Bakhshandeh E., Jannesari A., Ranjbar Z., Sobhani S. and Saeb M. R., "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.
- [21]. Yuan X., Yue Z. F., Chen X., Wen S. F., Li L. and Feng T., "Progress in organic coatings EIS study of effective capacitance and water uptake behaviors of silicone-epoxy hybrid coatings on mild steel," Vol. 86, pp. 41–48, 2015.
- [22]. Erbil M. and Özcan M., "EIS study of the effect of high levels of SO<sub>2</sub> on the corrosion of polyester-coated galvanised steel at different relative humidities," Vol. 44, pp. 279–285, 2002.
- [23]. Hinderliter B. R., Croll S. G., Tallman D. E., Su Q. and Bierwagen G. P., "Interpretation of EIS data from accelerated exposure of coated metals based on modeling of coating physical properties," *Electrochim. Acta*, Vol. 51, No. 21, pp. 4505–4515, 2006.
- [24]. Attar M. M., Naderi R. and Moayed M. H., "Investigation on the effect of various surface preparations on corrosion performance of powder coated steel by EIS," *Mater. Corros.*, Vol. 56, No. 5, pp. 325–328, 2005.
- [25]. 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.
- [26]. Francisco J. S., Capelossi V. R. and Aoki I. V., "Evaluation of a sulfursilane anticorrosive pretreatment on galvanized steel compared to phosphate under a waterborne epoxy coating," *Electrochim. Acta*, Vol. 124, pp. 1–8, 2013.
- [27]. Kozhukharov S., Kozhukharov V., Schem M., Aslan M., Wittmar M., Wittmar A. and Veith M., "Protective ability of hybrid nano-composite coatings with cerium sulphate as inhibitor against corrosion of AA2024 aluminium alloy," *Prog. Org. Coatings*, Vol. 73, No. 1, pp. 95–103, 2012.