

مقایسه رفتار خوردگی پوشش اپوکسی با استایرن بوتادین رابر به همراه نانوذرات اکسید مس در محیط غوطه‌وری آب دریا

میثم کریمی^{۱*}، سید مهدی حجازی^۲، احسان صائب نوری^۱

^۱ دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد، گروه مواد، نجف آباد، ایران

^۲ دانشگاه صنعتی اصفهان، گروه نساجی، ایران

* نویسنده مسئول: m.karimi300064@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۶/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۰/۲۸

چکیده

سازه‌های دریایی که امروزه در صنعت استفاده می‌شود اغلب از جنس فولاد می‌باشند. استفاده از پوشش‌های آلی معمولی‌ترین راه برای مقابله با خوردگی این سازه‌هاست. در پژوهش حاضر پوشش‌های استایرن بوتادین رابر و اپوکسی که محتوی مقادیر ۰، ۲، ۴ و ۶٪ وزنی نانو ذرات پودر اکسید مس بودند بر روی سطح فولاد پوشش داده شدند. برای بررسی خواص مورفولوژی سطح از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. اثر حضور نانو ذرات در برابر خوردگی پوشش اپوکسی و SBR توسط آزمون امپدانس الکتروشیمیایی و پتانسیودینامیک مورد ارزیابی قرار گرفت. جهت بررسی استحکام پوشش‌ها از آزمون‌های خراش و چسبندگی استفاده شد. بررسی الکتروشیمیایی پوشش‌ها بعد از ۳۵ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ نمک طعام (NaCl) نشان داد حضور نانو ذرات با درصدهای مختلف در بهبود پوشش تأثیر داشته و نمونه حاوی ۴٪ نانو ذرات اکسید مس، مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به سایر نمونه‌ها از خود نشان داد. پوشش‌های حاوی ۶٪ وزنی نانو ذرات اکسید مس بدترین عملکرد را نسبت به سایر نمونه‌ها از خود نشان دادند.

کلمات کلیدی: خوردگی، رزین اپوکسی، رزین استایرن بوتادین رابر (SBR)، نانو ذرات اکسید مس؛

Comparison of corrosion behavior of epoxy and styrene butadiene rubber coatings with the copper oxide nanoparticles in immersed seawater

M. Karimi^{1*}, M. Hejazi², E. Saebnoori¹

¹ Department of Metallurgy, Najafabad Branch, Islamic Azad University Najafabad, Iran.

² Department of Textile, Isfahan University of Technology, Iran.

* Corresponding Author: m.karimi300064@yahoo.com

Submission: 2015, 09, 19 Acceptance: 2016, 01, 187

Abstract

These days, most of the marine structures which are used in industry, are made of steel. The most typical way to prevention of corrosion is use of organic coatings. In this research a epoxy coatings and styrene butadiene rubber(SBR) which contains 0, 2, 4 and 6 % of nanoparticles of Copper oxide (CuO) coated on surface steel plates. The surface morphology properties of these coatings were characterized by scanning electron microscopy. The effect of incorporating percent nanoparticles on the corrosion resistance of SBR and epoxy-coated steel was investigated by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. Abrasion and adhesion test was used to evaluate strength coatings. The electrochemical monitoring of the coated steel over 35 days of immersion in both 3.5 wt.% NaCl solutions suggested showed that the coating with 4% nanoparticles of Copper oxide have better corrosion resistance. It was obviously indicated that the existence of nanoparticles of Copper oxide can improve the resistance properties of the coatings at an optimize content of zinc which was 4% in this system. The coatings contains 6% of nanoparticles of Copper oxide had the worse result was worse than the other samples.

Keywords: Corrosion, epoxy resin, styrene butadiene rubber(SBR), nanoparticles of Copper oxide;

۱- مقدمه

پدیده خوردگی طبق تعریف، واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی بین یک ماده، معمولاً یک فلز، و محیط اطراف آن می‌باشد که به تغییر خواص ماده منجر خواهد شد. پدیده خوردگی در تمامی دسته‌های اصلی مواد، شامل فلزات، سرامیک‌ها، پلیمرها و کامپوزیت‌ها اتفاق می‌افتد، اما وقوع آن در فلزات آنقدر شایع و فراگیر بوده و اثرات مخربی به جای می‌گذارد که هرگاه صحبت از خوردگی به میان می‌آید، ناخودآگاه خوردگی یک فلز به ذهن متبادر می‌شود [۱]. اما برای حفظ و بهره‌گیری بیشتر راه کارهایی وجود دارد تا از اکسید شدن فلز تا حد ممکن جلوگیری کنیم. برای به حداقل رساندن اکسیداسیون راه کارهایی وجود دارد از جمله استفاده از انتخاب مواد، طراحی مناسب، حفاظت کاتدی و آندی و استفاده از پوشش‌ها که دقت و کنترل در هر یک از این موارد می‌تواند ما را یک قدم به داشتن سیستمی با مقاومت بیشتر در برابر خوردگی نزدیک کند که در این میان استفاده از پوشش‌ها بیشترین و ساده‌ترین کاربرد را دارد [۲].

پوشش عبارت است از یک لایه یا روکش که بر روی بستر سطح یک شی و به منظور ایجاد یا تقویت یک سری خواص ویژه و منحصر به فرد از جمله مقاومت به خوردگی، مقاومت به سایش و خراش، ایجاد قابلیت ترشوندگی و چسبندگی قرار می‌گیرد [۳]. پوشش‌های فلزی، معدنی، آلی و هیبریدی از انواع پوشش‌ها می‌باشد که از این میان پوشش‌های آلی به دلیل قابلیت کاربرد ساده آن بر روی سطوح و هزینه‌های نسبتاً پایین آن کار برد بیشتری را به خود اختصاص داده است [۳، ۴]. پوشش‌های آلی از یک فاز پیوسته تشکیل شده که سطح فلز را از محیط جدا می‌کند، این فاز از رزین تشکیل، که پس از پلیمریزاسیون آن تبدیل به پلیمر می‌شود از این رو می‌توان پوشش‌های آلی را پوشش‌های پلیمری نیز نامید [۲]. این پوشش‌ها به شکل لایه نازکی روی سطح فلز قرار می‌گیرند و از تماس عوامل خوردنده محیطی با فلز جلوگیری می‌کنند. این پوشش‌ها هیچ نقشی در افزایش استحکام سازه نداشته و تنها باعث حفظ استحکام آن طی مدت بهره‌برداری می‌شوند. چسبندگی، سختی، مقاومت در برابر مواد شیمیایی، آب، رطوبت، نفوذ یون‌ها و گازها از جمله خواصی هستند که باید این پوشش‌ها داشته باشند [۵-۸]. شناخت ساختار شیمیایی مواد به کار رفته در پوشش‌های محافظ خوردگی در انتخاب پوشش می‌تواند تأثیر به سزائی داشته باشد. هر ساختار شیمیایی می‌تواند با یک عامل متفاوت از ساختار دیگر سخت شود. یک ساختار شیمیایی مانند رزین اپوکسی مثال خوبی از این مورد است. دانشمندان با انجام تحقیقات گسترده بر روی این ساختار توانسته‌اند روز به روز قدرت مقاومت شیمیایی و خوردگی این رزین را افزایش دهند و دامنه کاربرد آن را

گسترده نمایند [۸]. رزین اپوکسی با ساختار آلیفاتیک یکی از پوشش‌هایی است که بر روی اکثر سازه‌های که در معرض محیط خوردنده دریایی قرار دارند رایج است. امروزه انواع رزین‌های پایه آبی متفاوت ساخته و طراحی شده‌اند. رزین‌های اپوکسی پایه آب، سلیکات پایه آب، اکریلیک‌استرها، اکریلیک وینیل‌ها و اکریلیک استات‌ها پلی سیلوکسان‌ها و غیره از این گروه هستند که در برخی از آن‌ها جهت انحلال در محیط آبی از یک امولسیفایر مناسب استفاده می‌کنند [۹]. این رزین‌ها مقاومت به شرایط محیطی بالایی دارند. کوپلیمر (هم بسپار) استایرن و بوتادینی که بیش از ۵۰٪ بوتادین داشته باشد SBR نامیده می‌شود. نسبت معمولی مونومرها (تکپارها) ۷۰٪ تا ۷۵٪ بوتادین به ۲۵٪ تا ۳۰٪ استایرن است، و در صورتی که استایرن بالای ۵۰٪ باشد، محصول به شدت پلاستیک می‌شود و در تهیه رنگ‌های شیرابه‌ای (لاتکس) استفاده می‌شود [۱۰]. این پلیمر به عنوان یک پلیمر متداول با کارایی‌های زیاد و بالا تعریف می‌شود و در دنیا پر مصرف‌ترین لاستیک به حساب می‌آید که به علت دارا بودن مواد اولیه تولید ارزان و فراوان دارای قیمت مناسبی است و به همین دلیل، بالاترین حجم تولید را نیز در صنعت لاستیک به خود اختصاص داده است [۱۱]. از جمله مزایای SBR می‌توان به ارزان بودن، مقاومت در برابر آب، مقاومت در برابر اسید و الکترولیت اشاره نمود. SBRها دارای خواصی همچون مقاومت فرسایشی عالی (با افزایش درصد وینیل بوتادین در آن مقاومت افزایشی نیز بیشتر افزایش می‌یابد)، مقاومت در برابر سایش، انعطاف‌پذیری در دماهای پایین، مقاومت در برابر ترک خوردگی، مقاومت در برابر حرارت و مقاومت به ضربه می‌باشند [۱۲]. با این حال این پوشش‌ها نسبت به سایش شروع و انتشار ترک مقاومت پایینی از خود نشان می‌دهند. استفاده از ذرات معدنی به عنوان تقویت کننده فاز دوم باعث بهبود چسبندگی سطح می‌گردد [۱۳]. پیوند سطحی قوی تر باعث بهبود خواص بهتر مانند مدول بالا، مقاومت در برابر ترک خوردگی و خوردگی می‌گردد [۱۳]. شی و همکاران [۱۴]، وانگ و همکاران [۱۵] و باکرونی و همکاران [۱۶] به بررسی اثر ذرات و نانو ذرات بر خواص پوشش‌های پلیمری پرداختند و ثابت شد استفاده از ذرات معدنی پرکننده باعث افزایش خواص مکانیکی و کاهش نرخ خوردگی پوشش می‌گردد. در این پژوهش سعی شد پوشش پلیمری تهیه شود، که سازگار با محیط زیست و دارای حداکثر مقاومت در برابر محیط خوردگی دریا باشد و همچنین بطور همزمان هزینه‌های پوشش‌دهی، تعمیر و نگهداری را کاهش دهد. برای این هدف رزین پایه را تغییر و از رزین‌های حلال پایه آب استفاده شد. همچنین از ذرات نانو اکسید مس به عنوان تقویت کننده استفاده گردید.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد

۲-۱-۱- رزین اپوکسی

رزین اپوکسی (Epoxy resin) دو جزئی آراکس اف کا ۲۰ (FK20) بر پایه رزین اپوکسی بیسفنول A (Epoxy Bisphenol) A و سخت کننده (هاردنر) پلی آمین (Polyamin hardner) بوده است. در ساختار این پوشش از هیچ گونه حلال رقیق کننده استفاده نگردیده است. این رزین از شرکت اصفهان سوپلای تهیه و بصورت واردت از کشور آلمان می‌باشد. ساختار شیمیایی این رزین حلقوی (آروماتیک) می‌باشد. خصوصیات شیمیایی این رزین ثابت و دراز مدت ساختار پلیمری آن دچار تغییر نمی‌گردد. از جمله خصوصیات که منجر به انتخاب این رزین جهت انجام آزمایشات شد چسبندگی عالی، مقاومت مکانیکی خوب، مقاومت در برابر فشار زیاد، دارا بودن خاصیت انعطاف پذیری، مقاومت در برابر دماهای بالای محیط و فرسایش بود. از این پوشش در کلیه سطوحی که در مجاورت آب، یون کلر و آب شور قرار داشته باشد استفاده می‌شود.

۲-۱-۲- استایرن بوتادین رابر (SBR)

رزین SBR بر پایه حلال آب و دی متیل فرامید است. این رزین از شرکت پایا رزین اصفهان به صورت آماده تهیه شد. ساختار شیمیایی این رزین حلقوی-خطی (آلیفاتیک-آروماتیک) است. از جمله مشخصه‌های فنی این رزین می‌توان به دمای $T_g=25$ آن اشاره کرد که بدلیل دمای T_g پایین حالت الاستیسیته این پوشش افزایش پیدا می‌کند. از جمله مشخصه‌های دیگر می‌توان به مقاومت سایشی و خستگی بالا اشاره نمود.

۲-۱-۳- نانو پودر اکسید مس (CuO) (Styrene butadiene rubber) نانو پودر اکسید مس مورد استفاده در این آزمون با مورفولوژی شبه کرووی مانند با اندازه ذرات ۴۰ نانو متر است. پودر نانو اکسید مس مورد استفاده با درصد خلوص ۹۹٪، میزان حجم چگالی 0.79 g/cm^3 و چگال واقعی 6.4 g/cm^3 از شرکت پیشگامان نانو مواد ایران تهیه شد.

۲-۲- روش تحقیق

۲-۲-۲- دستگاه‌ها

در این پژوهش از دستگاه تست چسبندگی و دستگاه تست خراش استفاده شد است که مشخصات این دستگاه‌ها در استاندارد آزمون‌های مربوطه آمده است [۱۷، ۱۸].

۲-۲-۳- روش تحقیق

در این پژوهش برای پوشش مدنظر ابتدا ورق‌های فولاد ساده کربنی (ST37) با ضخامت ۳ میلیمتر به ابعاد 20×20 ، 50×50 میلیمتر به روش برش سیمی برش داده شد و سپس با استفاده از سمباده‌های

۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۲۵۰ و ۱۰۰۰ سطح تمام نمونه‌ها را به طور کاملاً یکنواخت سمباده زده و با آب شستشو داده شد. همچنین جهت چربی زدایی قبل از پوشش دهی، سطح نمونه‌ها با استون چربی زدایی و تمیز شد [۱۴]. قابل ذکر است هیچ استاندارد مشخصی برای انتخاب ابعاد نمونه‌ها وجود ندارد و به همین دلیل ابعاد طوری انتخاب شدند که نمونه‌ها سطح کافی برای انجام آزمون داشته باشند.

به منظور تهیه رزین اپوکسی دو جزئی، جزء A (اپوکسی بیسفنول A) و جزء B (پلی آمین هاردنر) با نسبت ۱:۲ با یکدیگر ترکیب و به مدت ۳ دقیقه در دمای محیط و PH اسیدی ضعیف به صورت یکنواخت هم زده شد تا مواد یکنواخت گردد. جهت افزودن نانو ذرات به داخل رزین از دستگاه هم‌زن مکانیکی استفاده شد. به همین منظور یک بشر ۲۵۰ cc که قطر کف آن ۶۰ میلیمتر است را در نظر گرفته و هم‌زن را طوری تنظیم کرده که فاصله پروانه از کف ۵ میلیمتر باشد. جهت تهیه پوشش، رزین‌ها را به داخل ظرف ریخته و هم‌زن را روی دور ۲۵۰ rpm قرار داده و نانو ذرات را به داخل محلول اضافه کرده و به آرامی سرعت هم‌زن را تا دور ۶۰۰ rpm افزایش داده و به مدت ۱۵ دقیقه عمل هم‌زدن ادامه داده و پس از آن محلول امولسیون به مدت ۵ دقیقه درون دستگاه اولتراسونیک قرار داده می‌شود. پس از آماده شدن محلول و اعمال پوشش بر روی سطح جهت سرعت بخشیدن به عمل شبکه‌ای شدن (Cross-link) و ایجاد پیوندهای قوی‌تر میان زنجیره‌های پلیمری و سخت شدن آن روی سطح فلز، عملیات پخت را در دمای 75°C به مدت ۷۵ داخل آون خشک به مدت یک ساعت قرار داده شد. سپس جهت انجام تست‌های مدنظر نمونه‌ها به مدت ۷ روز در هوای آزاد قرار داده شد تا به پخت کامل و شکل‌گیری یک پوشش یکنواخت برسد.

۲-۲-۲- روش آزمون

به منظور بررسی خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی پوشش‌های تهیه شده، نمونه‌ها مورد آزمون‌های مکانیکی و شیمیایی قرار گرفتند.

الف) آزمون چسبندگی (Adhesion Testers) (pull-off)

بررسی خواص مکانیکی پوشش ایجاد شده روی سطح از جمله میزان چسبندگی پوشش به سطح، مقاومت پوشش در برابر ضربه و تنش‌های مکانیکی، انعطاف‌پذیری پوشش همواره از پارامترهایی بوده که کیفیت پوشش را تعیین می‌کند. ابزار تست چسبندگی رنگ یکی از تجهیزات مهم در اندازه‌گیری کیفیت رنگ و اتصال آن به فلز پایه‌ای است که بر روی آن رنگ کاری صورت گرفته است [۱۷]. این آزمون بر اساس استاندارد ASTM D4541 توسط دستگاه دستگاه تست چسبندگی دانشگاه مالک اشتر اصفهان مدل positest AT-A انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- چسبندگی (Pull-Off)

چسبندگی پوشش نقش بسیار مهمی را در جهت افزایش خاصیت محافظت از خوردگی ایفا می‌کند. یکی از انتظارات از پوشش‌های آلی افزایش چسبندگی پوشش بر روی سطح به عنوان یک لایه واسطه می‌باشد. جدول ۱ و ۲ نتایج آزمون چسبندگی Pull-Off با استاندارد ASTM D4541 و چسب Loctite Hysol 907 را برای پوشش‌های مورد آزمون نشان می‌دهد.

وجود پیوندهای شیمیایی و فیزیکی تأثیر بسزایی بر چسبندگی پوشش بر روی سطح زیرین دارد که بدون آماده سازی سطح در صورت وجود اکسید آهن از ایجاد پیوندهای لازم (واندروالسی، هیدروژنی و ...) جلوگیری خواهد کرد. از سوی دیگر در سطح پر خلل و فرج امکان نفوذ پوشش به داخل این نواحی بیشتر خواهد بود و در نهایت با ایجاد پیوند و قفل شدن پوشش در حفره‌ها سبب بهبود چسبندگی می‌شود. همچنین چسبندگی بیشتر به افزایش انسجام رنگ مرتبط است. لذا افزایش نانوذرات تا ۴٪ منجر به افزایش مدول الاستیک و در نتیجه افزایش چسبندگی می‌شود. همچنین ابعاد کوچک نانوذرات همراه با رزین باعث نفوذ این رزین‌ها به داخل سوراخ‌های کوچک شده و در نتیجه چسبندگی پوشش به سطح فلز افزایش می‌یابد. همچنین همانطور که در تصاویر شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است کاهش چسبندگی تحت تنش‌های مکانیکی بوسیله تغییر شکل و شکست در نزدیک فصل مشترک اتفاق افتاده است. روش شکست وابسته به خواص مواد و حضور موج‌هایی که مسیرهای شکست آسان را ایجاد کرده و همچنین به عنوان

(ب) آزمون سختی سنجی خراش (Wolff-Wilbron)

روش ساده برای تست سختی سنجی، روش خراشیدگی پوشش‌ها است. این آزمایش جهت بررسی سختی سطح رنگ و روکش از ارزش ویژه‌ای برخوردار می‌باشد و همچنین کمک مفیدی در تولید رزین‌ها مصنوعی (ترکیبی) یا دیگر مواد تشکیل دهنده پوشش می‌باشد. در این آزمون از استاندارد ASTM D3363 استفاده شده است [۱۸].

(ج) میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

بمنظور بررسی کیفیت و مورفولوژی سطح پوشش و همچنین چگونگی توزیع ذرات نانو اکسید مس در ماتریس رنگ پلیمری از دستگاه SEM استفاده شد. تصاویر توسط دستگاه مدل Tescan Vega//Xmu آزمایشگاه میکروسکوپ الکترونی رضایی تهیه شد.

(د) تست‌های الکتروشیمیایی

آزمون‌های الکتروشیمیایی شامل پلاریزاسیون تافل و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) یک روش سریع و دقیق برای اندازه‌گیر نرخ خوردگی در شرایط خاص و همچنین نرخ خوردگی موضعی می‌باشد. یکی از فواید مهم این روش امکان استفاده از سیگنال‌های با دامنه کم می‌باشد. این روش به‌طور موفقیت‌آمیزی در مطالعه خوردگی فولاد کربنی در آب خنثی به کار برده شده است. برای بررسی مقاومت محیطی پوشش‌ها از محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl استفاده شد. جهت انجام تست‌ها از دستگاه PARSTAT 2273A دانشگاه آزاد نجف‌آباد استفاده گردید.

جدول ۱- نتایج تست چسبندگی پوشش SBR

نوع پوشش	میزان درصد حضور نانو ذرات	استحکام باند پوشش و زمینه بر حسب MPa یا نرخ γ m/s
رزین SBR	۰	۳/۹۲
	۲	۴/۱۳
	۴	۷/۳۸
	۶	۶/۴۱

جدول ۲- نتایج تست چسبندگی پوشش اپوکسی

نوع پوشش	میزان درصد حضور نانو ذرات	استحکام باند پوشش و زمینه بر حسب MPa یا نرخ γ m/s
رزین اپوکسی	۰	۸/۸۷
	۲	۹/۸۴
	۴	۱۱/۷۲
	۶	۱۱/۱۲

عنصر مس سبب ایجاد مکانیسم‌های خود قفل شوندگی سطوح شده و با افزایش بالای میزان چسبندگی از جدایش پوشش آلی از زیر لایه فلزی جلوگیری به عمل می‌آورد [۱۹]. شکل ۳ و ۴ تصاویر از ناحیه تحت آزمون Pull-Off از سطح نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

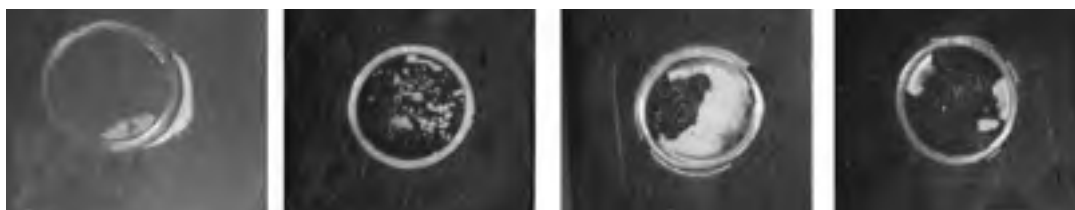
۳-۲ - سختی سنجی سطحی (Wolff-Wilbron)

برای تعیین میزان مقاومت به سایش پوشش‌های پلیمری مورد استفاده با توجه به تحقیقات انجام گرفته بر اساس استاندارد ASTM D3363 از مداد 4B تا 4H استفاده شد که نتایج آن در جدول ۳ و ۴ نشان داده شده است.

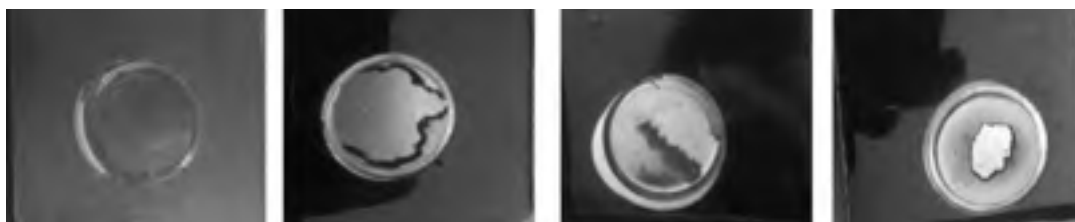
افزودن جزء دوم به زمینه رزین زمانی که اندازه ذرات پرکننده در

متمرکز کننده‌های تنش برای شروع و ترویج شکست بوجود آمده است (شکل ۳ و ۴). عامل مهم دیگر در ترویج شکست حضور تنش در مواد مورد آزمایش است. این تنش‌ها باعث افزایش ترویج یا به تاخیر افتادن ترویج شکست در بعضی از نمونه‌ها شده است.

اما همانطور که نتایج نشان می‌دهد (جدول ۱ و ۲) افزایش ذرات بیش از ۴٪ منجر به کاهش چسبندگی شده است. دلیل این اتفاق نیز می‌تواند مربوط به تجمع ذرات و مشکل عدم پراکندگی در سطح پوشش باشد. عامل دیگری که می‌توان به آن اشاره کرد حضور عنصر مس می‌باشد که احتمالاً در زمان اتصال شیمیایی سبب ایجاد پیوندهای شیمیایی بیشتر و در نهایت چسبندگی بالاتری شده است. در واقع حضور



شکل ۳- تصاویر گرفته شده از ناحیه تحت آزمون pull-off برای نمونه SBR به ترتیب از سمت چپ، عدم حضور نانو ذرات ۴/۲ و ۶/۲٪.



شکل ۴- تصاویر گرفته شده از ناحیه تحت آزمون pull-off برای نمونه اپوکسی به ترتیب از سمت چپ، عدم حضور نانو ذرات ۴/۲ و ۶/۲٪.

جدول ۳- نتایج تست سختی سنجی برای پوشش SBR

نوع پوشش	میزان درصد حضور نانو ذرات اکسید مس در پوشش	سختی 2B تا 6H	معادل سختی به بریتل
رزین SBR	۰	H	۲۲
	۲	3H	۲۹
	۴	5H	۳۳
	۶	2H	۲۶

جدول ۴- نتایج تست سختی سنجی برای پوشش اپوکسی

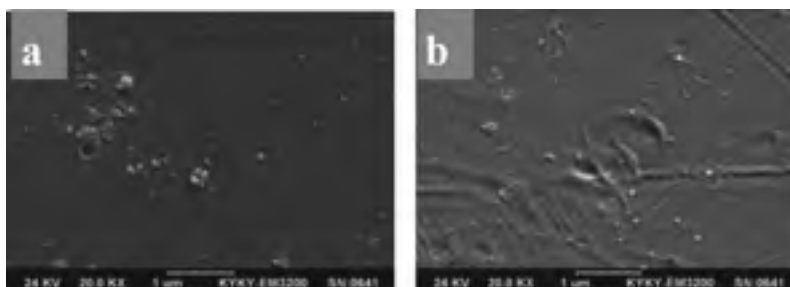
نوع پوشش	میزان درصد حضور نانو ذرات اکسید مس در پوشش	سختی 2B تا 6H	معادل سختی به بریتل
رزین اپوکسی	۰	4H	۳۲
	۲	5H	۳۳
	۴	6H	۳۶
	۶	5H	۳۳

پوششی یکنواخت و عاری از هرگونه میکروتُرک یا میکرو حفره که باعث کاهش مقاومت به پلاریزاسیون و خوردگی می‌باشد، است. بنابراین جهت مشاهده نتایج مورفولوژی از روش SEM استفاده شد. با توجه به تصویر SEM نشان داده شده در شکل ۵ ساختار پوشش‌های ساخته شده با حضور ۲٪ نانو ذرات اکسید مس مشاهده می‌شود. پوشش‌های a و b به دلیل یکنواختی، عدم وجود ترک و چسبندگی بالا به سطح فلزی، می‌توانند حفاظت موثر از سطح در مقابل محیط خوردنده ایجاد کنند. این فرض با استفاده از آزمون‌های خوردگی انجام شده بر روی نمونه‌ها اثبات شده است. رزین‌های اپوکسی و SBR به دلیل وجود حلقه‌های آروماتیک در زنجیره پلیمری خود از پیوندهای بسیار قوی برخوردار است. این رزین‌های گرماسخت در اثر اعمال حرارت در آنها پیوندهای عرضی با واکنش‌های شیمیایی ایجاد می‌شود و در نتیجه وزن مولکولی متوسط آنها بالا رفته و به حالت یکپارچه و صلب درمی‌آیند، در این صورت امکان نفوذ هرگونه مواد خارجی از قبیل رطوبت، هوا و گرد و غبار به داخل پوشش را نخواهد داد. بنابراین همانطور که در تصاویر SEM نشان داده شده است یک مورفولوژی یک دست را خواهیم داشت (شکل ۶).

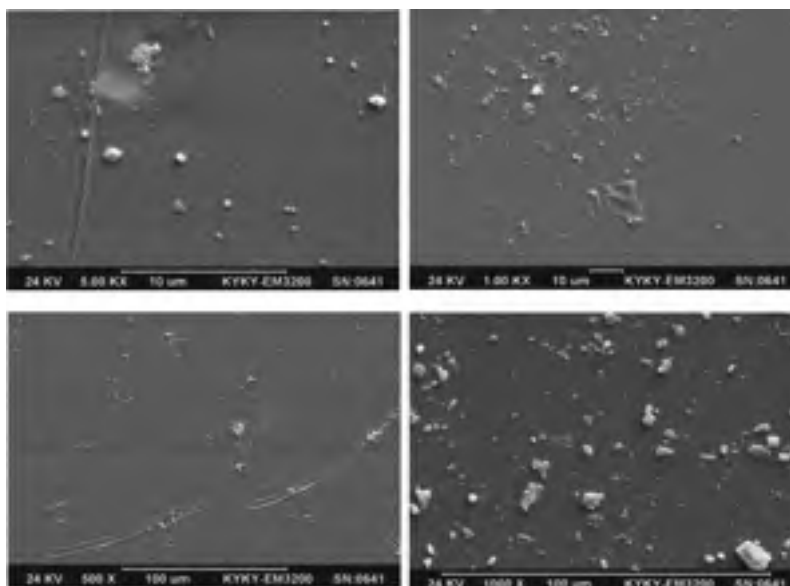
پوشش از اندازه ذرات ساینده بزرگ‌تر باشد، ذرات پرکننده با ایجاد اعوجاج در ساختار پوشش، پایدار باقی می‌ماند و باعث افزایش مقاومت به سایش و بهبود استحکام رزین می‌شود. با کاهش اندازه این ذرات مقاومت سایشی تسلیم شده و کاهش می‌یابد، با کاهش اندازه ذرات در ابعاد نانو و استفاده از آنها در ترکیبات علاوه بر جلوگیری از تمرکز تنش موجب کاهش ضریب اصطکاک و افزایش مقاومت سایشی پوشش می‌گردد. در جدول ۳ و ۴ تاثیر نانو ذرات اکسید مس در پوشش بررسی شد که نتایج مطابق پیش بینی انجام شده حاصل شد. نتایج نشان می‌دهد افزودن نانو ذرات تا میزان ۴٪ باعث افزایش مقاومت به سایش پوشش گردیده است اما درصدهای بیشتر از آن مقاومت به سایش را کاهش داده است. این امر می‌تواند به دلیل تجمع بالای نانو ذرات در پوشش و ایجاد اعوجاج در سطح گردیده که خود عامل کاهش مقاومت به سایش سطح در حال تماس است این مطلب را می‌توان در تصاویر SEM گرفته شده از سطح به وضوح مشاهده نمود.

۳-۳- SEM از مورفولوژی سطح پوشش‌ها

پس از آماده سازی پوشش‌ها و اعمال بر روی سطح زمینه، کنترل مورفولوژی آنها ضروری می‌باشد، چرا که هدف، دستیابی به



شکل ۵- تصاویر SEM با حضور ۲٪ نانوذرات اکسید مس (a) اپوکسی (b) SBR.

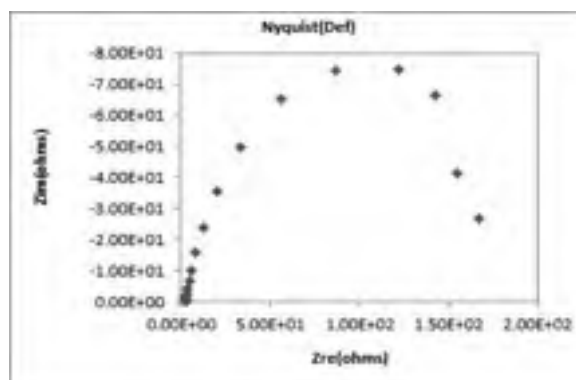


شکل ۶- تصاویر SEM پوشش اپوکسی و SBR با حضور نانوذرات اکسید مس.

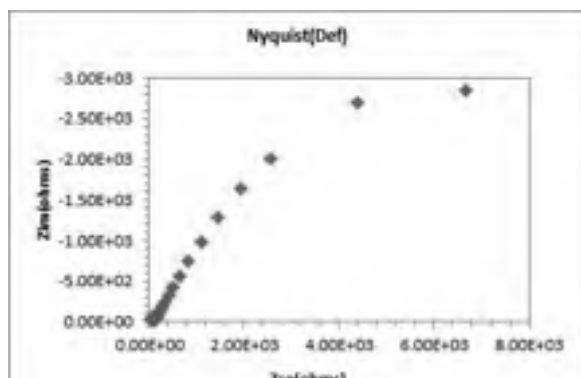
۳-۴- اسپکتروسکوپی میدان‌الکتروشیمیایی (EIS)

محیط انجام شد. منحنی‌های نایکوئیست از نمونه‌های پوشش داده شده به وسیله اپوکسی و SBR در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ به مدت ۳۵ روز، در شکل ۷ تا ۱۵ و نتایج استخراج شده از این منحنی‌ها با استفاده از نرم افزار Zview در جدول ۶ نشان داده شده است.

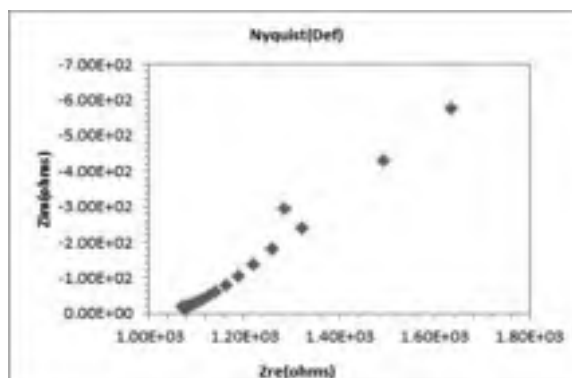
از نمونه‌ها تست‌های EIS گرفته شد. محدوده فرکانس اسکن شده از ۱۰ تا ۱۰۰ kHz و دامنه ولتاژ سینوسی اعمالی به نمونه ۵ mV می‌باشد. لازم به ذکر است که اندازه‌گیری‌ها در پتانسیل مدار باز نمونه‌ها انجام گرفت. تمامی تست‌های مذکور در دمای



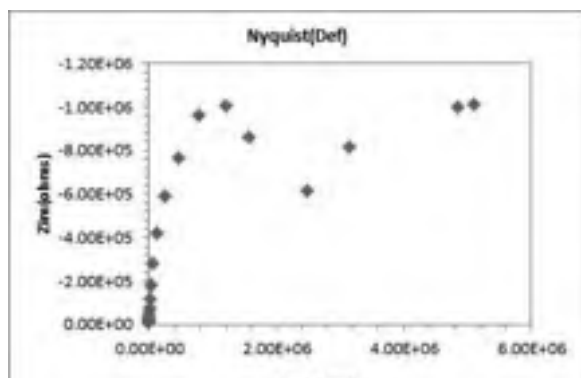
شکل ۷- منحنی نایکوئیست پس از ۳۵ روز قرار گیری نمونه بدون پوشش در معرض محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.



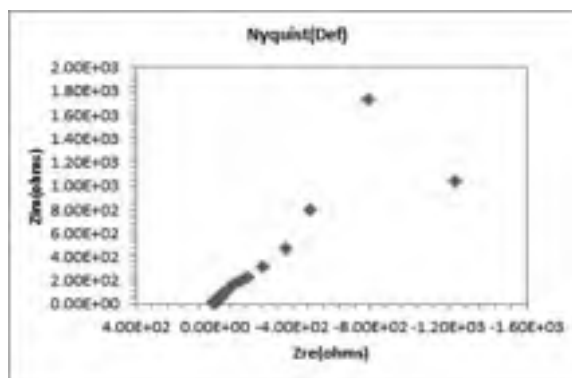
شکل ۹- منحنی نایکوئیست پس از ۳۵ روز قرار گیری نمونه پوشش SBR در حضور ۲٪ نانو ذرات اکسید مس در معرض محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.



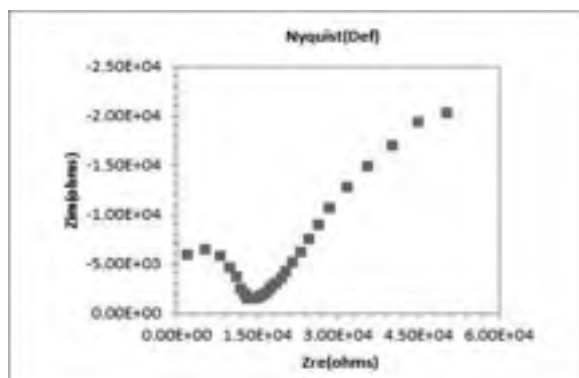
شکل ۸- منحنی نایکوئیست پس از ۳۵ روز قرار گیری نمونه پوشش SBR در عدم حضور نانو ذرات اکسید مس در معرض محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.



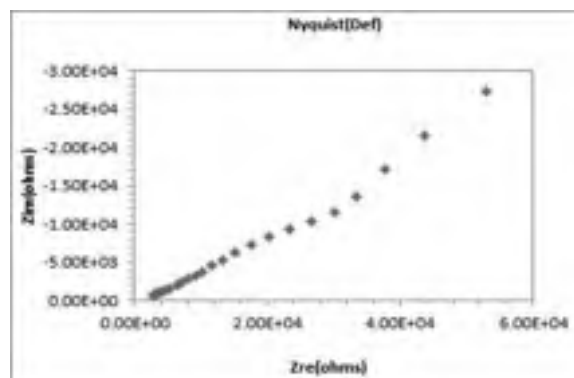
شکل ۱۱- منحنی نایکوئیست پس از ۳۵ روز قرار گیری نمونه پوشش SBR در حضور ۴٪ نانو ذرات اکسید مس در معرض محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.



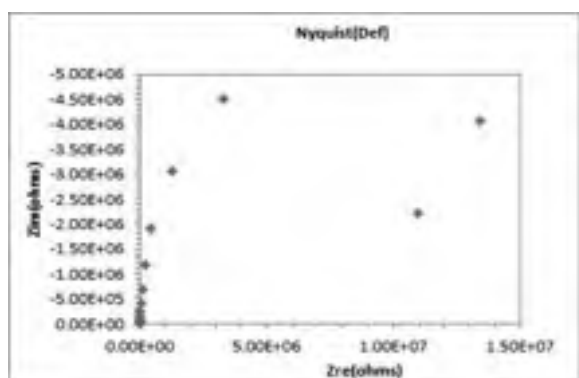
شکل ۱۰- منحنی نایکوئیست پس از ۳۵ روز قرار گیری نمونه پوشش SBR در حضور ۸٪ نانو ذرات اکسید مس در معرض محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.



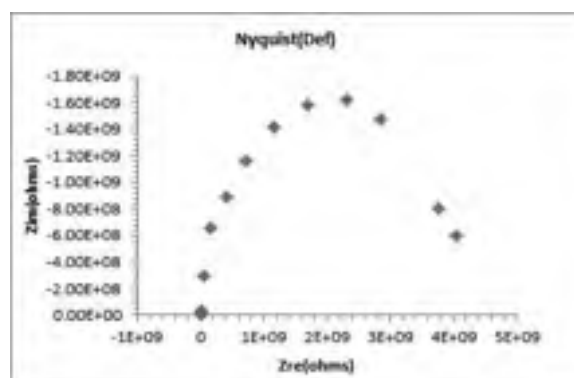
شکل ۱۳- منحنی نایکوئیست پس از ۳۵ روز قرار گیری نمونه اپوکسی با حضور ۲٪ نانوذرات در معرض محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.



شکل ۱۴- منحنی نایکوئیست پس از ۳۵ روز قرار گیری نمونه اپوکسی در عدم حضور نانوذرات در معرض محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.



شکل ۱۵- منحنی نایکوئیست پس از ۳۵ روز قرار گیری نمونه اپوکسی با حضور ۴٪ نانوذرات در معرض محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.



شکل ۱۶- منحنی نایکوئیست پس از ۳۵ روز قرار گیری نمونه اپوکسی در حضور ۴٪ نانوذرات در معرض محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.

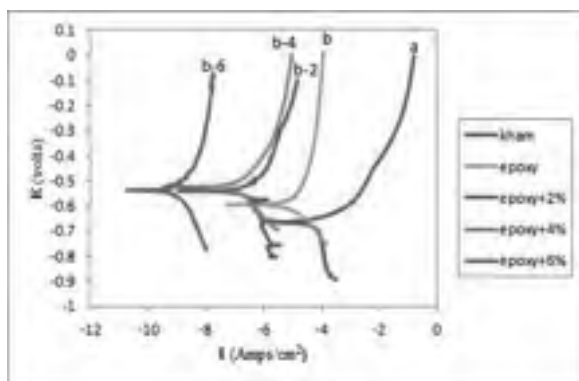
جدول ۶- نتایج حاصل شده از نمودارهای نایکوئیست شکل های ۷ تا ۱۵

Sample (بعد از ۳۵ روز قرار گیری در محلول 3.5% NaCl)	Electrochemical parameters	
	Rp کمان اول	Z'
نمونه	۱۲۲۹	۱۰۷۴/۵
اپوکسی	۱/۰۵۲ ^۸	۳/۶۳ ^۸
اپوکسی با ۲٪ نانوذره	۱۱۴۳۹۰	۹/۱۳ ^۸
اپوکسی با ۴٪ نانوذره	۲/۵۷ ^{۱۱}	۲/۷۳ ^{۱۱}
اپوکسی با ۶٪ نانوذره	۱/۰۳ ^۷	۲/۸۱ ^{۱۶}
SBR	۷۹۶۴	۷/۲۳ ^۳
SBR با ۲٪ نانوذره	۱/۱۴ ^{۱۱}	۲/۱۸ ^۸
SBR با ۴٪ نانوذره	۲/۰۷ ^۹	۶/۲۵ ^۳
SBR با ۶٪ نانوذره	۱/۷۰ ^۷	۵/۶۴ ^۳

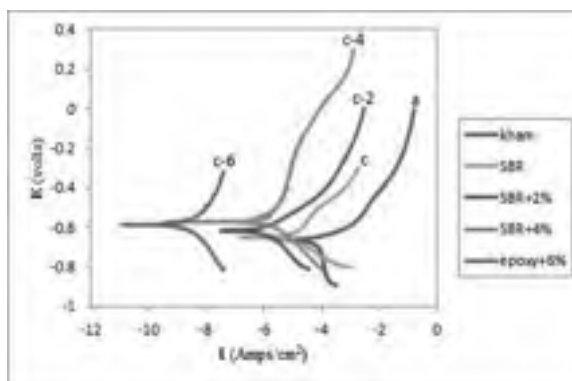
و SBR هیچ تاوولی مشاهده نشده که دلالت بر مقاومت خوب نسبت به تاوول این نمونه‌ها و حفاظت سدکنندگی بهتر این پوشش‌ها را دارد.

۳-۵- پلایزاسیون تافلی

پس از انجام تست EIS همان نمونه‌ها تحت آزمون پلایزاسیون تافلی قرار داده شد. منحنی‌های قطبش پتانسیودینامیک از نمونه‌های پوشش داده شده در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ بدست آمده، که در شکل ۱۶ و ۱۷ نمودار تافل نمونه‌ها نشان داده شده است. این داده‌ها پس از انجام تست بر روی نمونه‌ها در پتانسیل مدار باز در بازه‌ی -۲۵۰ تا ۱۰۰۰ Volts و به مدت ۲۰ دقیقه به دست آمده است. نتایج استخراج شده توسط نرم افزار CorrView از این منحنی‌ها در جدول ۷ آورده شده است.



شکل ۱۷- نمودار پلایزاسیون تافلی مربوط به نمونه‌های اپوکسی بعد از ۳۵ روز غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪.



شکل ۱۶- نمودار پلایزاسیون تافلی مربوط به نمونه‌های SBR بعد از ۳۵ روز غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪.

جدول ۷- نتایج حاصل شده از نمودارهای پلایزاسیون تافلی شکل ۱۶ و ۱۷

Sample (بعد از ۳۵ روز قرار گیری در محلول ۳.۵% NaCl)	Electrochemical parameters			
	I_{corr} (A/cm ²)	$-E_{corr}$ (V/Calomel)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)
نمونه	$1/55^{-9}$	۰/۶۸۳	۱۵۵	۶۷۲
اپوکسی	$1/95^{-9}$	۰/۵۹۳	۱۸۱	۳۲۷
اپوکسی با ۲٪ نانوذره	$2/66^{-8}$	۰/۵۶۹	۲۴۹	۱۲۸
اپوکسی با ۴٪ نانوذره	$2/12^{-8}$	۰/۵۵۲	۱۵۵	۱۳۷
اپوکسی با ۶٪ نانوذره	$2/37^{-7}$	۰/۵۷۶	۲۹۲	۲۵۶
SBR	$2/44^{-9}$	۰/۶۳۸	۴۸۱	۱۴۰
SBR با ۲٪ نانوذره	$2/۰۰^{-7}$	۰/۶۱۲	۹۱	۱۶۵
SBR با ۴٪ نانوذره	$1/68^{-9}$	۰/۵۷۶	۲۸۴	۱۴۰
SBR با ۶٪ نانوذره	$2/73^{-9}$	۰/۵۸۶	۲۱۷	۱۷۸

۲- نتایج حاصل از آزمون سختی سنجی سطح ثابت می‌کند، استفاده از رزین‌هایی با ساختار حلقه‌های آروماتیک بیشتر مانند اپوکسی مقاومت به سایش بیشتری نسبت به رزین‌هایی با ساختار آلیفاتیک - آروماتیک مانند SBR دارد.

۳- نتایج حاصل از آزمون چسبندگی سطح ثابت می‌کند، پیوندهای شیمیایی و فیزیکی تاثیر بسزایی بر چسبندگی پوشش بر روی سطح زیرین دارد. رزین‌های اپوکسی و SBR به دلیل داشتن گروه‌های حلقوی در ساختار خود دارای چسبندگی بیشتر به سطح فلز دارند.

۴- نتایج حاصل از تست‌های الکتروشیمیایی ثابت می‌کند، رزین‌های با ساختار شیمیایی حلقوی (آروماتیک) بیشتر مانند رزین اپوکسی از مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به رزین‌های با ساختار شیمیایی خطی - حلقوی (آلیفاتیک-آروماتیک) مانند SBR برخوردار می‌باشند.

۵- نتایج نشان می‌دهد استفاده از پوشش‌های پلیمری باعث بهبود راندمان خوردگی تا حدود ۳۰٪ می‌شود.

۶- بهترین راندمان استفاده نانو ذرات اکسید مس در داخل پوشش تا ۴٪ بوده که باعث بهبود چسبندگی پوشش به سطح و همچنین افزایش مقاومت به سایش سطح شده است.

۷- استفاده از درصد‌های بالای نانو ذرات درون پوشش به دلیل عدم توزیع مناسب در سطح منجر به تمرکز تنش در پوشش و کاهش مقاومت در برابر پلاریزاسیون شده است.

۸- استفاده از درصد‌های بالاتر نانو ذرات در پوشش باعث عدم توزیع مناسب و تجمع آن‌ها در یک نقطه می‌گردد. این امر با افزایش تنش در یک نقطه همراه بوده و خواص مکانیکی پوشش را کاهش داده است.

با مقایسه اطلاعات بدست آمده از جدول ۴ مشاهده می‌گردد که با پوشش‌دهی سطح، دانسیته جریان کاهش یافته و پتانسیل خوردگی به آرامی به سمت مقادیر مثبت میل کرده راندمان پوشاندگی سطح نیز تا حدود ۳۰٪ افزایش یافته است. راندمان پوشاندگی طبق معادله ۱ محاسبه شد.

معادله ۱

$$\text{Protection efficiency (\%)} = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}(c)}{I_{\text{corr}}} \times 100$$

I_{corr} : جریان خوردگی بدون پوشش

$I_{\text{corr}}(c)$: جریان خوردگی با پوشش [۲۰].

رزین‌های اپوکسی و SBR با ساختار حلقوی در اثر اعمال حرارت در آن‌ها پیوندهای عرضی با واکنش‌های شیمیایی ایجاد شده و در نتیجه وزن مولکولی آن‌ها بالا رفته و به حالت یکپارچه صلب در آمده است. در نتیجه این ساختار یکپارچه مقاومت بالاتری نسبت به نفوذ الکترولیت به داخل پوشش داشته در نتیجه مقاومت به پلاریزاسیون پوشش نیز افزایش یافته است. رزین اپوکسی به دلیل داشتن گروه‌های حلقوی بیشتر در ساختار شیمیایی خود و تشکیل پیوندهای عرضی قوی‌تر نسبت به رزین SBR، مقاومت بیشتری نسبت به نفوذ محلول الکترولیت نشان داده است.

نتیجه‌گیری

۱- نتایج تست‌های الکتروشیمیایی، آزمون سختی سنجی و خراش ثابت می‌کنند، استفاده از رزین‌هایی با ساختار شیمیایی و چگالی پیوندهای عرضی یکسان نیز دارای خواص نهایی متفاوت بوده و در مقابل محیط‌های خورنده مقاومت متفاوتی از خود نشان می‌دهند.

مراجع

- [1] F. L. LaQue, "Marine corrosion: causes and prevention," 1975.
- [2] M. Schumacher, "Seawater corrosion handbook," 1979.
- [3] P. A. Schweitzer, Corrosion Engineering Handbook, -3 Volume Set: CRC Press, 1996.
- [4] S. K. Ghosh, Self-healing materials: fundamentals, design strategies, and applications: John Wiley & Sons, 2009.
- [5] E. Escalante, W. Iverson, W. Gerhold, B. Sanderson, and R. Alumbaugh, "Corrosion and protection of steel piles in a natural seawater environment," National Bureau of Standards, Washington, DC (USA). Inst. for Materials Research 1977.
- [6] W. J. Graff, Introduction to offshore structures: design, fabrication, installation: Gulf Pub Co, 1981.
- [7] K. A. Chandler, Marine and Offshore Corrosion: Marine Engineering Series: Elsevier, 2014.
- [8] C. G. Munger and L. D. Vincent, "Corrosion prevention by protective coatings," 1999.

- [9] J. G. Tsavalas, J. W. Gooch, and F. J. Schork, "Water-based crosslinkable coatings via miniemulsion polymerization of acrylic monomers in the presence of unsaturated polyester resin," *Journal of applied polymer science*, Vol. 75, 2000, Pp. 916-927.
- [10] P. A. Schweitzer, *Corrosion of polymers and elastomers*: CRC Press, 2006.
- [11] R. Wang, R. Lackner, and P. M. Wang, "Effect of styrene-butadiene rubber latex on mechanical properties of cementitious materials highlighted by means of nanoindentation," *Strain*, Vol. 47, 2011, Pp. 117-126.
- [12] S. C. George, K. Ninan, G. Groeninckx, and S. Thomas, "Styrene-butadiene rubber/natural rubber blends: morphology, transport behavior, and dynamic mechanical and mechanical properties," *Journal of applied polymer science*, Vol. 78, 2000, Pp. 1280-1303.
- [13] A. Mirmohseni and S. Zavareh, "Preparation and characterization of an epoxy nanocomposite toughened by a combination of thermoplastic, layered and particulate nano-fillers," *Materials & Design*, Vol. 31, 2010, Pp. 2699-2706.
- [14] X. Shi, T. A. Nguyen, Z. Suo, Y. Liu, and R. Avci, "Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, 2009, Pp. 237-245.
- [15] Y. Wang, S. Lim, J. Luo, and Z. Xu, "Tribological and corrosion behaviors of Al₂O₃/polymer nanocomposite coatings," *Wear*, Vol. 260, 2006, Pp. 976-983.
- [16] A. Baczoni and F. Molnár, "Advanced Examination of Zinc Rich Primers with Thermodielectric Spectroscopy," *Acta Polytechnica Hungarica*, Vol. 8, 2011.
- [17] A. D, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," 2005.
- [18] H. Kuhn and D. Medlin, *ASM Handbook, Volume 08-Mechanical Testing and Evaluation*: ASM international Materials Park, OH, 2000.
- [19] J. Yuan, S. Zhou, G. Gu, and L. Wu, "Effect of the particle size of nanosilica on the performance of epoxy/silica composite coatings," *Journal of materials science*, Vol. 40, 2005, Pp. 3927-3932.
- [20] A. M. Mathew and P. Predeep, "Styrene butadiene co-polymer based conducting polymer composite as an effective corrosion protective coating," *Progress in Organic Coatings*, Vol. 74, 2012, Pp. 14-18.