

# مطالعه و بررسی مقاومت به خوردگی، چسبندگی و سختی پوشش‌های نانوکامپوزیتی پایه اپوکسی / رس آلی شده حاوی نانوذرات اکسید آهن و اکسید روی

سلیمان رحمانی

پژوهش و فناوری، شرکت گاز استان آذربایجان غربی، شرکت گاز ارومیه، ارومیه، ایران

مهدی محمودیان\*

گروه نانوفناوری، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

**چکیده:** در این تحقیق پوشش‌های نانوکامپوزیتی جدید بر پایه اپوکسی با درصد‌های مختلف تقویت کننده رس آلی شده حاوی نانوذرات اکسید آهن و اکسید روی تهیه شد و رفتار مقاومت به خوردگی و خواص مکانیکی پوشش‌ها به عنوان پوشش‌های ضد خوردگی مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفته است. برای تهیه تقویت کننده ابتدا مونتموریلونیت توسط دو عامل سازگار کننده CTAB و DTPMP آلی شد و سپس نانوذرات اکسید آهن و اکسید روی بصورت مجزا روی سطح و فواصل بین لایه‌ای رس قرار گرفت و در نهایت برای تهیه پوشش‌ها، درصد‌های مختلفی از تقویت کننده‌های تهیه شده در ماتریکس اپوکسی وارد شدند. مشاهده نتایج بیانگر توزیع بهتر نانوذرات رس آلی شده با عامل سازگار کننده CTAB نسبت به عامل DTPMP در ماتریکس پلیمری می‌باشد. همچنین براساس نتایج بدست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و افشانه نمکی (Salt Spray) مشخص شد بالاترین مقاومت به خوردگی مربوط به پوشش CTAB-Mt3-Ep می‌باشد و نتایج حاصل از آزمون سختی سنجی Shore D و آزمون پول آف (pull off) نشان داد که در میان پوشش‌های تهیه شده CTAB-Mt3-Ep بالاترین میزان مقاومت به سختی و چسبندگی را دارد. دلیل بهبود مقاومت به خوردگی و ارتقای خواص مکانیکی، ساختار ورقه‌ای مانند، توزیع و پراکندگی یکنواخت ذرات تقویت کننده رس در زمینه اپوکسی می‌باشد که با ایجاد خاصیت سدکنندگی، بطور موثری از خوردگی فلز زیرین جلوگیری می‌کند.

**واژگان کلیدی:** پوشش اپوکسی، خوردگی، نانوکامپوزیت، رس، سختی، امپدانس الکتروشیمیایی

**KEYWORDS:** Epoxy coating, Corrosion, Nanocomposite, Clay, Hardness, Electrochemical impedance

## مقدمه

خوردگی است و تحقیقات زیادی جهت کنترل و جلوگیری از آن صورت گرفته است. یکی از مرسوم‌ترین روش‌های محافظت از فلزات،

یکی از مشکلات اساسی در سطوح صنعتی از جمله صنایع نفت، گاز و پتروشیمی، تخریب و از بین رفتن وسایل و تجهیزات در اثر

\*E-mail: m.mahmoudianmhn@urmia.ac.ir

\*عهده‌دار مکاتبات

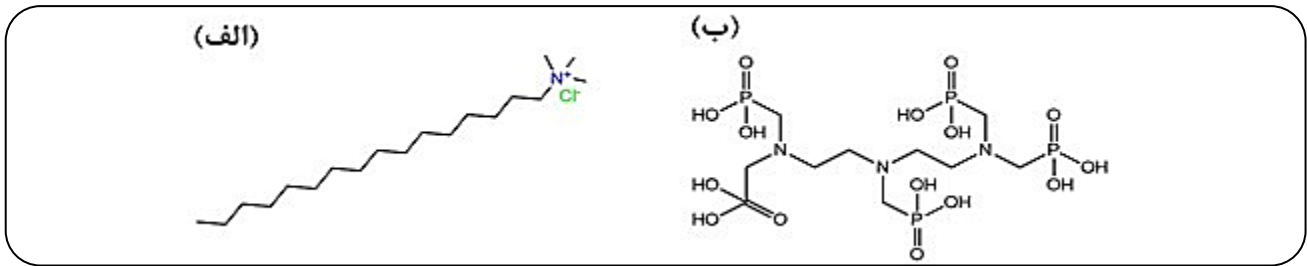
در بین انواع سیلیکات لایه‌ای، مونتوریلونیت (Mt) بیشترین کاربرد را دارد. فرمول عمومی مونتوریلونیت ها به صورت  $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$  می‌باشد و ذرات آن از لایه‌های آلومینوسیلیکات به ضخامت ۱ نانومتر با شکاف منظم در لایه میانی تشکیل می‌شوند. برای توزیع و پخش شونده‌ها در ماتریکس پلیمر نیاز هست که با استفاده از عوامل سازگار کننده ماهیت مونتوریلونیت از آبدوست به آبگریز تغییر داده شود که اصطلاحاً به این روش تبادل کاتیونی گفته می‌شود. در این پژوهش از دو سازگار کننده الکیل آمونیوم CTAB و الکیل فسفونیوم DTPMP استفاده شده است که این مواد سبب جدایش موثر صفحات و افزایش فاصله لایه‌ها می‌گردند (شکل ۱).

از طرف دیگر تحقیقات زیادی وجود دارد که نشان می‌دهد خواص ضد خوردگی و مکانیکی پوشش‌های پلیمری با افزودن نانوذرات اکسید آهن ( $Fe_3O_4$ ) و اکسید روی (ZnO) افزایش می‌یابد [۱۳ - ۱۵]. به عنوان مثال آسایش/اورخابی<sup>۱</sup> و همکاران [۱۶] گزارش کردند که مقاومت به خوردگی، سختی و سایش پوشش اپوکسی با اضافه کردن نانوذرات ZnO در ماتریس پلیمری بهینه شده است. در تحقیقی دیگر، بهزاد نصب [۱۷] یک سری نانوکامپوزیت پلیمری حاوی نانوذرات زر کونیوم و رس با درصدهای وزنی مختلف تهیه کرده و نتایج نشان می‌دهد که افزایش همزمان ذرات  $ZrO_2$  و مونتوریلونیت، پراکندگی و ورقه ورقه شدن رس در زمینه اپوکسی را بهبود بخشیده است و همچنین عملکرد محافظتی پوشش را از طریق افزایش خاصیت ممانعت کنندگی بهبود داده است. بنابراین انتظار می‌رود هم‌افزایی این مواد بصورت مجزا در ترکیب با ذرات مونتوریلونیت در زمینه اپوکسی بتواند در بهبود عملکرد خواص حفاظتی پوشش مذکور تاثیر بسزایی داشته باشد [۱۸]. به منظور پایدار سازی و توزیع یکنواخت و همگن نانوذرات اکسید آهن و اکسید روی، ابتدا آنها را روی سطوح و در فضاهای بین لایه‌ای مونتوریلونیت آلی شده بارگزاری کرده و سپس مونتوریلونیت آلی شده حاوی نانوذرات در ماتریس پلیمری وارد می‌شود.

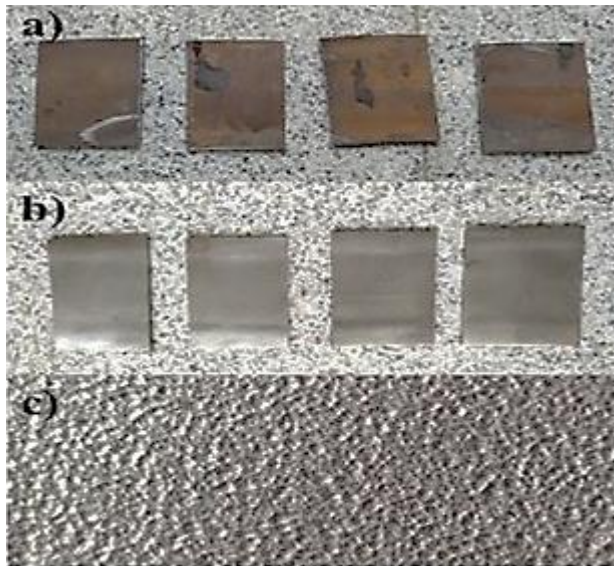
باتوجه به اینکه استحکام چسبندگی و مقاومت به سایش پوشش‌های پلیمری نقش مهمی در مقاومت به خوردگی و عملکرد حفاظتی این نوع پوشش‌ها دارد لذا هدف از این تحقیق انجام یک آنالیز جامع و مطالعه اثرات ناشی از اضافه کردن درصدهای وزنی مختلف از ذرات رس آلی شده و ذرات رس آلی شده حاوی نانوذرات اکسید روی و آهن روی خواص ضد خوردگی و مکانیکی پوشش‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده می‌باشد. با توجه به قیمت پایین رس و همچنین فراوانی این ذره، تولید این پوشش نانوکامپوزیت پلیمری، هزینه به مراتب پایین تری را نسبت به موارد مشابه بر صنایع تحمیل خواهد کرد.

استفاده از پوشش‌های پلیمری است که روشی بسیار موثر برای جلوگیری از خوردگی فلزات است. در میان پوشش‌های پلیمری، رزین اپوکسی به عنوان یکی از پرکاربردترین پوشش‌های پلیمری دارای مقاومت در برابر خوردگی مناسب بوده و از خواص مکانیکی و چسبندگی مناسبی به زیرلایه فلزی نیز برخوردار می‌باشد [۱، ۲]. اگرچه پوشش‌های پلیمری به طور گسترده برای محافظت از فلزات در برابر خوردگی استفاده می‌شود [۳] با این حال، یکی از مشکلات استفاده از پوشش‌های اپوکسی خالص وجود ریز حفره‌ها، و ترک‌هایی در سطح آنها به دلیل میزان تراکم پایین پوشش و همچنین استحکام و سختی نسبتاً پایین آنها در مقایسه با فلزات می‌باشد. وجود این نقص‌ها احتمال جذب آب و عوامل خوردنده مانند اکسیژن و یون‌های کلریدی را افزایش می‌دهد [۴، ۵]. در سال‌های اخیر استفاده از نانوکامپوزیت‌های پلیمر رس بسیار مورد توجه پژوهشگران در زمینه خوردگی و حفاظت مواد قرار گرفته و کاربردهای تجاری فراوان پیدا کرده است [۶]. نتایج یک تحقیق نشان می‌دهد که نسبت بالای ابعاد نانوذرات رس، باعث افزایش سطح تماس ماتریس پلیمری با سطح فلز می‌شود. همچنین تعدادی از ذرات نانورس موجود در ماتریس پلیمری به عنوان عوامل فعال انتقال تنش در نانوکامپوزیت عمل می‌کنند که در نهایت منجر به افزایش استحکام نانوکامپوزیت می‌شوند. از طرف دیگر گروه‌های آمین موجود در سطح خاک رس اصلاح شده با ایجاد اتصالات عرضی چقرمگی شکست را افزایش داده و از گسترده شدن و انتشار ترک جلوگیری می‌کنند [۷]. رمضان‌زاده و عطار [۸] در پژوهشی، مقاومت به خوردگی بالای پوشش‌های نانوکامپوزیتی را به ویژگی بازدارندگی و سدکنندگی نانوذرات رس نسبت دادند. رستمی و همکاران [۹] گزارش کردند که ذرات رس با کاهش فضای خالی در پوشش و طولانی کردن مسیر نفوذ محلول خوردنده، خاصیت بازدارندگی بهتری در پوشش‌های پلیمری ایجاد می‌کنند. باقرزاده و همکاران [۱۰] در مطالعه خود نشان دادند که جذب آب در پوشش اپوکسی خالص سه برابر بیشتر از پوشش‌های نانوکامپوزیتی حاوی ۱ درصد وزنی نانورس است، بنابراین نفوذ محلول خوردنده در پوشش نانوکامپوزیت کمتر و مقاومت به خوردگی بیشتر است [۱۱]. محمد حسین مرادی و همکاران [۱۲] گزارش کردند که نحوه اختلاط و جایگیری نانوذرات با فاز زمینه پوشش پلیمری، از مهمترین فاکتورها در تعیین خواص پوشش پودری نانوکامپوزیتی حاصله می‌باشد. زمانی که این اختلاط به درستی انجام بگیرد خواص مکانیکی، حرارتی و سایشی بهبود می‌یابد و باعث افزایش قابلیت پوشش در ممانعت از نفوذ عوامل خوردنده می‌شود.

(۱) Ashasisorkhabi, et al.



شکل ۱- الف) ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) و ب) دی اتیل تری آمینو پنتا متیل فسفونیک اسید (DTPMP)



شکل ۲- آماده سازی سطح (a) قبل از تمیز کاری، (b) بعد از تمیز کاری و (c) سطح ورقه

با طول موج  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  در ولتاژ 40 kV، جریان 30 mA و زاویه  $2\theta = 10^\circ - 180^\circ$  استفاده شد. مطالعات XRD عمومی در محدوده زاویه  $2\theta = 4^\circ - 80^\circ$  با سرعت زاویه ای  $1/2^\circ$  درجه بر دقیقه روی نمونه‌های پودری انجام شد. برای بررسی ساختار و گروه‌های عاملی در این مطالعه از آزمون اسپکتروسکوپی FTIR استفاده شد. این آزمون در گستره‌ی ۴۰۰ تا  $4000 \text{ cm}^{-1}$  توسط دستگاه PerkinElmer مدل Spectrum Two انجام شد. به منظور ارزیابی و مقایسه توانایی پوشش‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده در برابر خوردگی از آزمون افشانه نمکی (Salt spray) توسط دستگاه بی آزما SHT-214D با استاندارد ASTM B117 در محلول خورنده‌ی 3/5 % NaCl استفاده شد. برای بررسی سختی پوشش‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده از آزمون Shore D توسط دستگاه GOTECH GS-MB با استاندارد ASTM D2240 استفاده گردید. عدد سختی شور بدون واحد می‌باشد و بین ۰ تا ۱۰۰ می‌تواند متغیر باشد. هرچه این عدد اندازه‌گیری شده برای سختی بالاتر باشد، به معنای سخت تر بودن ماده می‌باشد. آزمون چسبندگی Pull-off طبق استاندارد ASTM D4541

همچنین به دلیل اینکه رس یک ماده زیست سازگار و زیست تخریب پذیر است، آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از فرایند تولید و استفاده از این نانوکامپوزیت به مراتب کمتر خواهد بود.

## فعالیت‌های تجربی

### مواد اولیه

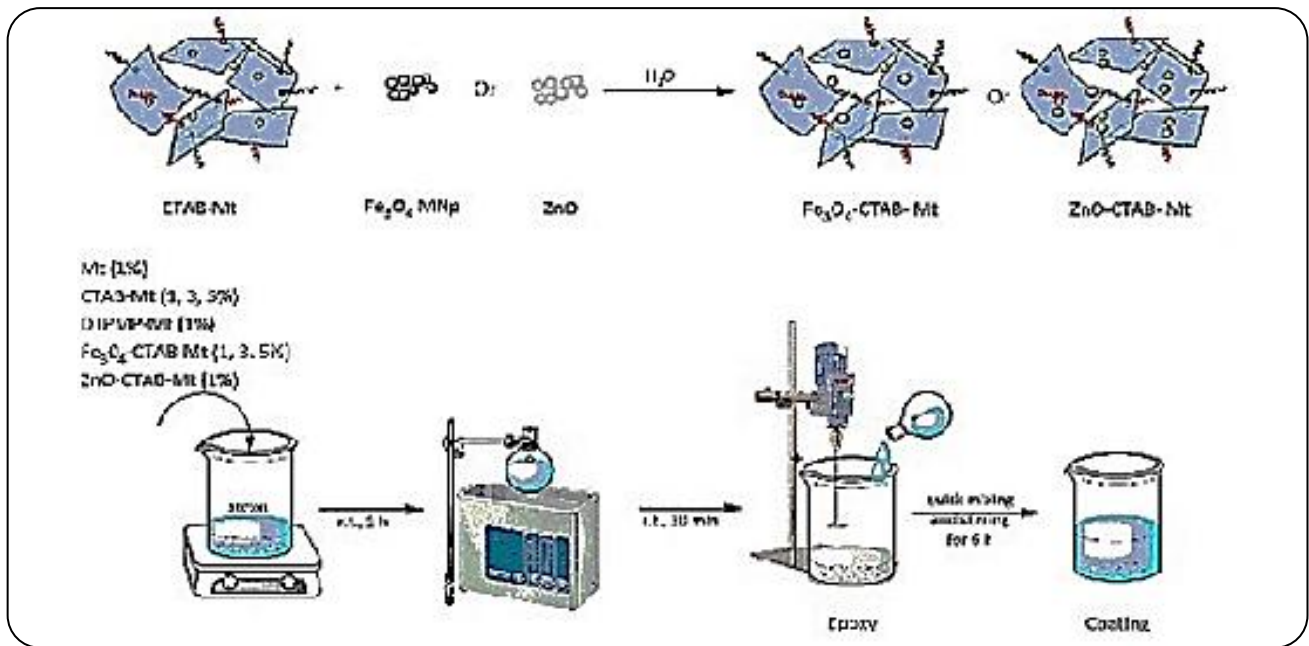
در این تحقیق از رزین اپوکسی (محصول شرکت توکا رنگ فولاد سپاهان)، هاردنر پلی آمید (محصول شرکت توکا رنگ فولاد سپاهان) و همچنین تینر جهت ساخت پوشش‌های زمینه پلیمری استفاده شده است ذرات نانورس از نوع موتتموریلونیت k10 (محصول شرکت Sigma Aldrich کشور آمریکا با کد محصول ۲۸۵۲۳۴ اصلاح شده توسط ستیل تری متیل آمونیوم برمید (محصول شرکت مرک کشور آلمان) که به عنوان افزودنی جهت بهبود خواص خوردگی و سایشی پوشش اپوکسی به کار برده شدند. در این پروژه از نانوذرات اکسید آهن و اکسید روی که در کارهای قبلی سنتز شدند [۱۹، ۲۰] استفاده گردید.

### آماده سازی زیر لایه

ورق‌هایی از جنس فولاد مطابق با استاندارد شرکت ملی گاز (API 5L GB.B) با ابعاد ۵ در ۱۰ سانتیمتر تهیه شد و در ادامه، جهت رفع آلودگی‌های سطحی مانند پرایمر و رسوبات حاصل از خوردگی، نمونه‌ها توسط سمباده ۴۰۰ و ۸۰۰ و همچنین برس فلزی یا سنگ فرز پولیش شدند. در ادامه با استفاده از تینر عملیات چربی زدایی از سطح نمونه‌ها انجام شد. به منظور تمیزکاری نهایی، سطح نمونه‌ها با آب مقطر و الکل شسته شده و در دمای اتاق خشک گردید. در شکل ۲ مراحل آماده سازی یک سری از ورقه‌های فولادی نشان داده شده است.

### شناسایی و ارزیابی عملکرد پوشش‌ها

برای بررسی ساختار کریستالی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده از پراش اشعه ایکس (XRD) با دستگاه XRD مدل X'PertPro



شکل ۳- پوشش‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده با درصد‌های وزنی متفاوت مواد افزودنی

که حرف M در ابتدا یا وسط نام نمونه‌ها معرف مونتموریلونیت و برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی، درصد وزنی مونتموریلونیت (۱ تا ۵ درصد وزنی) بعد از حرف M نشان داده شده است. در این مقاله منظور از نمونه خالص، نمونه‌ای است که دارای پوشش اپوکسی می‌باشد و در ترکیب پوشش آن، نانوذره رس وجود ندارد. شماتیکی از مراحل اصلاح نانوساختارها و نحوه تهیه فرمولاسیون پوشش در شکل ۳ نشان داده شده است.

در ادامه مقدار ۱۵ میلی لیتر محلول اشباعی از هاردنر تهیه شد و داخل محلول اضافه گردید و پس از ۱۰ دقیقه چرخش، فرآیند آماده‌سازی پوشش تکمیل شد. به منظور اعمال پوشش روی نمونه‌های فولادی از قلم استفاده شده است. مطابق شکل ۳ نمونه‌های مختلفی از نانوکامپوزیت با درصد‌های مختلف مواد افزودنی و همچنین یک نمونه از پوشش اپوکسی بدون افزودنی جهت انجام آزمون‌های افشانه نمکی، سختی سنج Shore D و چسبندگی آماده شدند. به منظور آماده‌سازی نمونه‌های مورد استفاده جهت آزمون امپدانس الکتروشیمیایی از ورقه‌هایی با ابعاد ۲/۵ در ۷ سانتیمتر استفاده شد. جدول ۱ پوشش‌های تهیه شده و اعمال شده روی ورقه فولادی جهت شناسایی و مطالعه اثرات ناشی از اضافه کردن افزودنی‌های متفاوت بر خواص ضد خوردگی و مکانیکی پوشش‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده را نشان می‌دهد. در یک سری از نمونه‌ها قبل از اعمال پوشش اپوکسی ابتدا یک لایه پرایمر به عنوان آستر اعمال شد و سپس پوشش اصلی اعمال گردید و هدف بررسی اثرات آستر پرایمر در بهینه کردن خواص پوشش نهایی و مقایسه آن با نمونه‌های بدون آستر می‌باشد.

برای تمامی پوشش‌ها و به وسیله دستگاه DeFelsko PosiTest AT انجام شد. آزمون‌های سختی و چسبندگی سه بار تکرار شده و نتایج میانگین گزارش شده است. جهت انجام آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) دستگاه Ivium Compactstat استفاده شد. جز مساحت  $1 \times 1$  سانتی متر مربع باقی نمونه با ترکیب بی‌زوکس و کولوفونی پوشانده شد. سپس نمونه در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم غوطه ور شد. آزمون با استفاده از سل سه الکترودی شامل: الکترود استاندارد کالومل به عنوان الکترود مرجع، الکترود پالتین به عنوان الکترود کمکی و نمونه به عنوان الکترود کار، انجام شد. آزمون با پتانسیل سینوسی ۱۰ mV در بازه‌ی فرکانسی ۱۰۰۰۰ Hz تا 0/01 Hz صورت گرفت.

#### تهیه نمونه‌های روکش نانوکامپوزیت پایه اپوکسی

به منظور تهیه پوشش‌های نانوکامپوزیتی، درصد وزنی تعیین شده از ماده افزودنی (۱، ۳ و ۵ درصد وزنی نانورس آلی شده، 0/5 درصد اکسید آهن و 0/5 درصد اکسید روی) تهیه شده به ۳۰ میلی لیتر تینر یا استون اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی با سرعت ۷۰۰ دور بر دقیقه به خوبی مخلوط شده و پس از آن به مدت ۲۰ دقیقه درون حمام التراسونیک فرآیند اختلاط ادامه پیدا کرد. سپس مخلوط حاصل با ۱۰۰ گرم رزین اپوکسی ترکیب شده و مجدداً به مدت ۶ ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی (هایدولف مدل Hei-Connect) با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه با هم مخلوط شدند تا پوشش نهایی تولید شود. فرآیند نامگذاری نمونه‌ها بدین شرح است

آلی تشکیل شده با استفاده از سانتیفریوژ جداسازی و سه بار با آب مقطر و اتانول شستشو داده شد، سپس در آون (۷۰ درجه سلسیوس) به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید.

### نتایج و بحث

مطابق گزارش سی ژوان<sup>۱</sup> و همکاران [۲۳] DTPMP نه تنها خاصیت آبگریز کنندگی به رس می‌دهد بلکه خواص حفاظتی و ممانعت کنندگی پوشش را نیز بهبود می‌بخشد. از طرفی دیگر هر دو تا الکیل آمونیوم در دسته مواد افزایش دهنده فضای بین لایه‌ای قرار می‌گیرند. گزارشات کیونوانگ<sup>۲</sup> و همکاران [۲۴] نشان داد که سرعت همزن مکانیکی در پراکنده کردن ذرات رس در ماتریکس پلیمری می‌تواند بسیار موثر باشد بطوریکه هر چه سرعت همزدن رس در پلیمر بیشتر باشد پراکنده‌گی و توزیع آن نیز می‌تواند بهتر انجام بگیرد. در این پروژه ابتدا رس مونتوریلونیت با استفاده از دو عامل فعال سطحی ستیل تری متیل فسفونیک اسید (DTPMP) بصورت مجزا اصلاح گردید. طبق گزارش‌های قبلی عامل فعال سطحی CTAB با زنجیره بلند آلیفاتیکی متجر به افزایش فاصله میان لایه‌ای و ورقه ورقه شدن رس می‌گردد و همچنین گزارش شده است [۲۵، ۲۶] که استفاده از عامل DTPMP، به عنوان فعال کننده سطح و ممانعت کننده از خوردگی در محلول سدیم کلراید، سبب کاهش خوردگی در سطح فولاد شده است. فعالیت ممانعت کنندگی DTPMP به دلیل اثرات آندی آن می‌باشد که می‌تواند یون‌های  $F^{3-}$  جدا شده از سطح فولاد را قبل از ترکیب شدن با یون‌های هیدروکسید شلاته کند و مانع اکسید شدن سطح فلز شود. در مرحله بعد پس از اصلاح سطح مونتوریلونیت نانوذرات اکسید روی و اکسید آهن روی آن قرار گرفت تا پوشش‌های نانوکامپوزیتی مطابق جدول ۱ تشکیل شود و در نهایت پوشش‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده روی ورقه‌های فولادی با استاندارد API 5L GB.B اعمال شد.

### شناسایی نانوکامپوزیت

باتوجه به نتایج بدست آمده در آنالیزهای بخش ارزیابی عملکرد پوشش‌ها، بهترین پوشش از لحاظ چسبندگی، سختی و خصوصیات ضد خوردگی پوشش اپوکسی حاوی سه درصد نانوذرات مونتوریلونیت اصلاح شده با CTAB (CTAB-Mt3-Epoxy) می‌باشد لذا در این بخش برای اطمینان از سنتز این پوشش نانوکامپوزیتی، شناسایی و بررسی خصوصیات آن توسط تکنیک‌های مختلف FE-SEM، XRD و FT-IR انجام شد.

جدول ۱- پوشش‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده

No	product	Additive*	Matrix
۱	epoxy	-	epoxy
۲	K10-Mt1-epoxy	1 % Mt	epoxy
۳	DTPMP-Mt1-epoxy	1 % DTPMP-Mt	epoxy
۴	Primer- CTAB-Mt1-epoxy	1% CTAB-Mt	epoxy
۵	ZnO- CTAB-Mt1-epoxy	0.5 ZnO, 1% CTAB-Mt	epoxy
۶	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CTAB-Mt1-epoxy	0.5 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 1% CTAB-Mt	epoxy
۷	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CTAB-Mt3-epoxy	0.5 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 3% CTAB-Mt	epoxy
۸	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CTAB-Mt5-epoxy	0.5 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 5% CTAB-Mt	epoxy
۹	CTAB-Mt1-epoxy	1% CTAB-Mt	epoxy
۱۰	CTAB-Mt3-epoxy	3% CTAB-Mt	epoxy
۱۱	CTAB-Mt5-epoxy	5% CTAB-Mt	epoxy

\*ستون additive مقدار اضافه شده از مواد افزودنی را نشان می‌دهد. بطور مثال Mt1 یک درصد وزنی رس نسبت به اپوکسی و Mt3 سه درصد وزنی رس نسبت به اپوکسی می‌باشد.

### مراحل تهیه پوشش‌های نانوکامپوزیت

سنتز ذرات همیونی سدیم مونتوریلونیت (Na<sup>+</sup>-Mt)

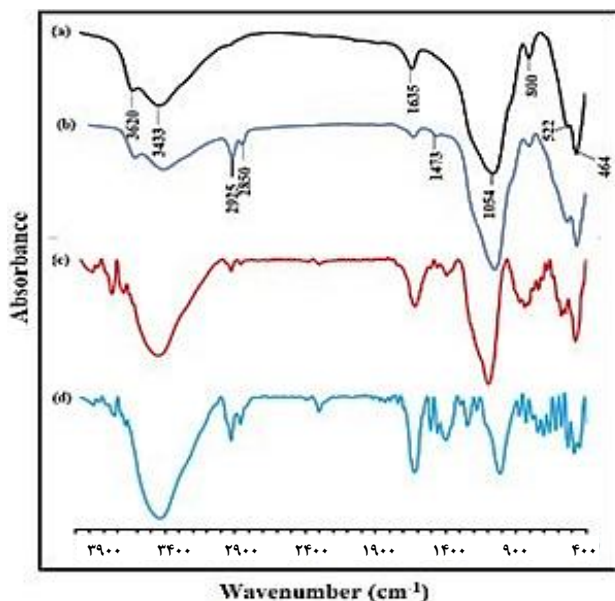
ابتدا در یک بشر مخلوطی از Mt-K10 در آب مقطر تهیه شد، سپس مخلوط تهیه شده به مدت ۲۰ ساعت دمای اتاق با همزن مغناطیسی به شدت هم‌زده شد. بعد از ۲۰ ساعت و ته‌نشین شدن مواد، فاز آبی دور ریخته شد. سپس به رسوب جامد باقی‌مانده محلول آبی NaCl اضافه شد و همزدن و واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق ادامه یافت. بعد از ته نشین شدن رسوب جامد، فاز آبی دور ریخته شده و دوباره به آن محلول آبی NaCl اضافه شد. مرحله ته‌نشین شدن اضافه کردن محلول سدیم کلراید ۲ بار دیگر تکرار گردید. مواد جامد بعد از جداسازی با یک کاغذ صافی و شستشو با آب مقطر در آون (۷۰ درجه سانتی‌گراد) خشک گردید و به صورت پودر سفید رنگ بدست آمد [۲۱].

### تهیه رس‌های آلی CTAB-Mt

مونتوریلونیت آلی شده با استفاده از روش مرسوم واکنش تبادل کاتیونی از واکنش بین کاتیون‌های سدیم مونتوریلونیت و یون‌های الکیل آمونیوم (ستیل تری متیل آمونیوم کلراید (CTAB)) به عنوان عامل فعال کننده سطحی تهیه شد [۲۲]. ابتدا در یک بشر (A) مخلوطی از سدیم مونتوریلونیت (۵ گرم) در آب مقطر (۵۰۰ میلی‌لیتر) تهیه شده و به مدت ۶ ساعت در فشار اتمسفر و دمای اتاق با همزن مغناطیسی به شدت هم‌زده شد. در بشر جداگانه (B) حاوی ۲/۵ گرم ستیل تری متیل آمونیوم کلراید (CTAB) و آب مقطر (۱۰۰ میلی‌لیتر) تحت همزن مغناطیسی محلول آبی ۱ مولار HCl اضافه شد تا pH آن به محدوده ۳ تا ۴ برسد. بعد از یک ساعت هم‌زدن، محلول A با سرعت تقریبی ۱۰ میلی‌لیتر در دقیقه به محلول B تحت همزدن شدید اضافه شد. پس از ۱۲ ساعت همزدن مخلوط، مونتوریلونیت

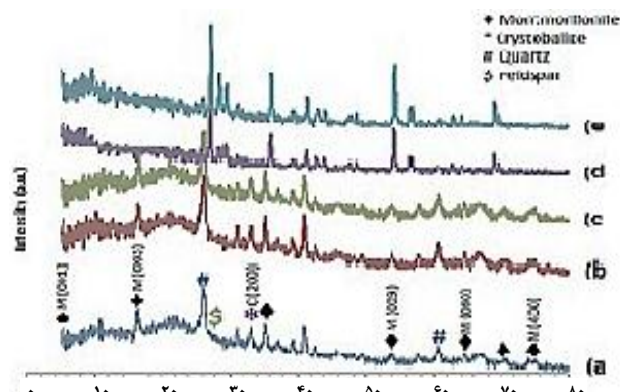
(۱) Thi Xuan Hang, et al

(۲) Keyoonwong, et al



شکل ۵- طیف FT-IR (a)  $\text{Na}^+\text{-Mt}$  (b)  $\text{CTAB-Mt}$  (c) Epoxy و (d)  $\text{CTAB-Mt3-Ep}$

ارتعاش خمشی Si-O-Si می باشند [۲۸]. از مقایسه باند جذبی K10-Mt با مونتموریلونیت اصلاح شده با مواد آلی (CTAB-Mt) طیف (b) می توان متوجه شد که پس از جایگزینی یون های سدیم هیدراته با یون های سورفاکتانت از طریق تبادل کاتیونی، شدت باندهای جذبی در  $3443\text{ cm}^{-1}$  و  $1635\text{ cm}^{-1}$ ، به طور قابل توجهی کاهش یافته است. این کاهش شدت نشان می دهد که محتوای آب کاهش یافته و ماهیت آبدوست سطح مونتموریلونیت به آبگریز تغییر پیدا کرده است. همچنین پیک های ظاهر شده در  $2925$ ،  $2850$  و  $1473\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه های  $\text{CH}_3$  و  $\text{CH}_2$  می باشند. این نتایج نفوذ میان لایه ای گروه CTAB را در فضای بین لایه ای مونتموریلونیت تایید می کند. همان طور که شکل نشان می دهد با اضافه کردن ۳ درصد وزنی نانوذرات رس اصلاح شده روی بستر پلیمر شدت باندهای جذبی در  $2925$ ،  $2850$  و  $1473\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه های  $\text{CH}_3$  و  $\text{CH}_2$  افزایش پیدا کرده است. این افزایش بیانگر تثبیت نانوذرات رس در ساختار نانوکامپوزیت نهایی (طیف d) است. طیف های ثبت شده مربوط به پوشش های اپوکسی خالص و اپوکسی دارای نانوذرات رس اصلاح شده است. حضور نانوذرات در پوشش به واسطه ظاهر شدن پیک های مشخصه رس اصلاح شده قابل اثبات است، اما با توجه به اینکه طیف ها از خود پوشش گرفته شده است، در مورد نحوه برهمکنش پوشش با سطح نمی توان نتیجه گیری انجام داد. باید ذکر گردد که رزین اپوکسی استفاده شده به عنوان ماتریس پوشش به دلیل دارا بودن گروه های اپوکسی و هیدروکسیل قابلیت



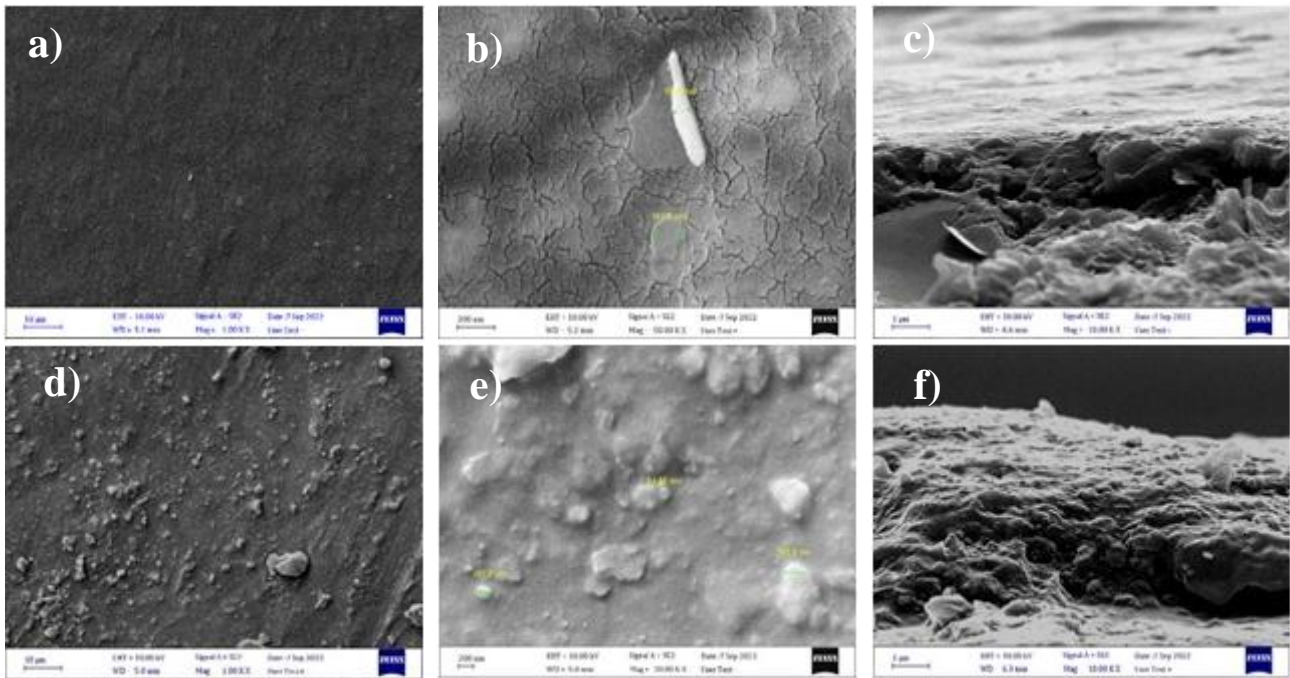
شکل ۴- الگوی XRD (a) مونتموریلونیت K10، (b) سدیم مونتموریلونیت و (c) مونتموریلونیت اصلاح شده با CTAB، (d) اپوکسی و (e) نانوکامپوزیت اپوکسی/رس ۳ درصد اصلاح شده با CTAB

#### طیف XRD

برای بررسی ساختار کریستالی نانوکامپوزیت های سنتز شده از پراش اشعه X استفاده شد. در شکل ۴ طیف های مونتموریلونیت K10، سدیم مونتموریلونیت و مونتموریلونیت اصلاح شده با CTAB، اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی/رس ۳ درصد اصلاح شده با CTAB آورده شده است. طیف a پیک های حاصل از پراش پرتو ایکس روی نمونه مونتموریلونیت K10 می باشد که نشان می دهد علاوه بر پیک های مشخصه مونتموریلونیت به عنوان فازهای تشکیل دهنده اصلی، این ترکیب حاوی تعدادی پیک تیز مربوط به کانی های کوارتز، کریستوبالیت و فلدسپار به عنوان فازهای تشکیل دهنده فرعی یا ناخالصی می باشد. شدت پیک های جذبی در الگوی XRD مربوط به نانوکامپوزیت اپوکسی/رس (طیف b) تا حدودی افزایش یافته است که نشان می دهد، زنجیره های پلیمری به صورت موفقیت آمیز به درون فواصل بین لایه ای رس نفوذ کرده و باعث افزایش فاصله بین لایه ای و از بین رفتن نظم موجود در بین لایه های رس گردیده است [۲۷].

#### بررسی طیف FT-IR

طیف های FT-IR نمونه های Epoxy، CTAB-Mt، Mt-K10 و CTAB-Mt3-Epoxy در شکل ۵ نشان داده شده است. در طیف FT-IR مونتموریلونیت K10 (طیف a) باندهای جذبی در اعداد موجی  $3443\text{ cm}^{-1}$  و  $1635\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی و خمشی مولکول های آب در فواصل بین لایه ای مونتموریلونیت می باشد و باند جذبی در عدد موجی  $3620\text{ cm}^{-1}$  ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل متصل به یون های Si، Al و همچنین پیک های ظاهر شده در  $1054$ ،  $795$ ،  $572$  و  $464\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی Si-O-Al، ارتعاش خمشی کوارتز، ارتعاش خمشی Si-O-Si و



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطح پوشش اپوکسی (a, b) و سطح پوشش اپوکسی نانوکامپوزیتی (c, d) و مقطع عرضی پوشش اپوکسی (c) و مقطع عرضی پوشش اپوکسی نانوکامپوزیتی (f)

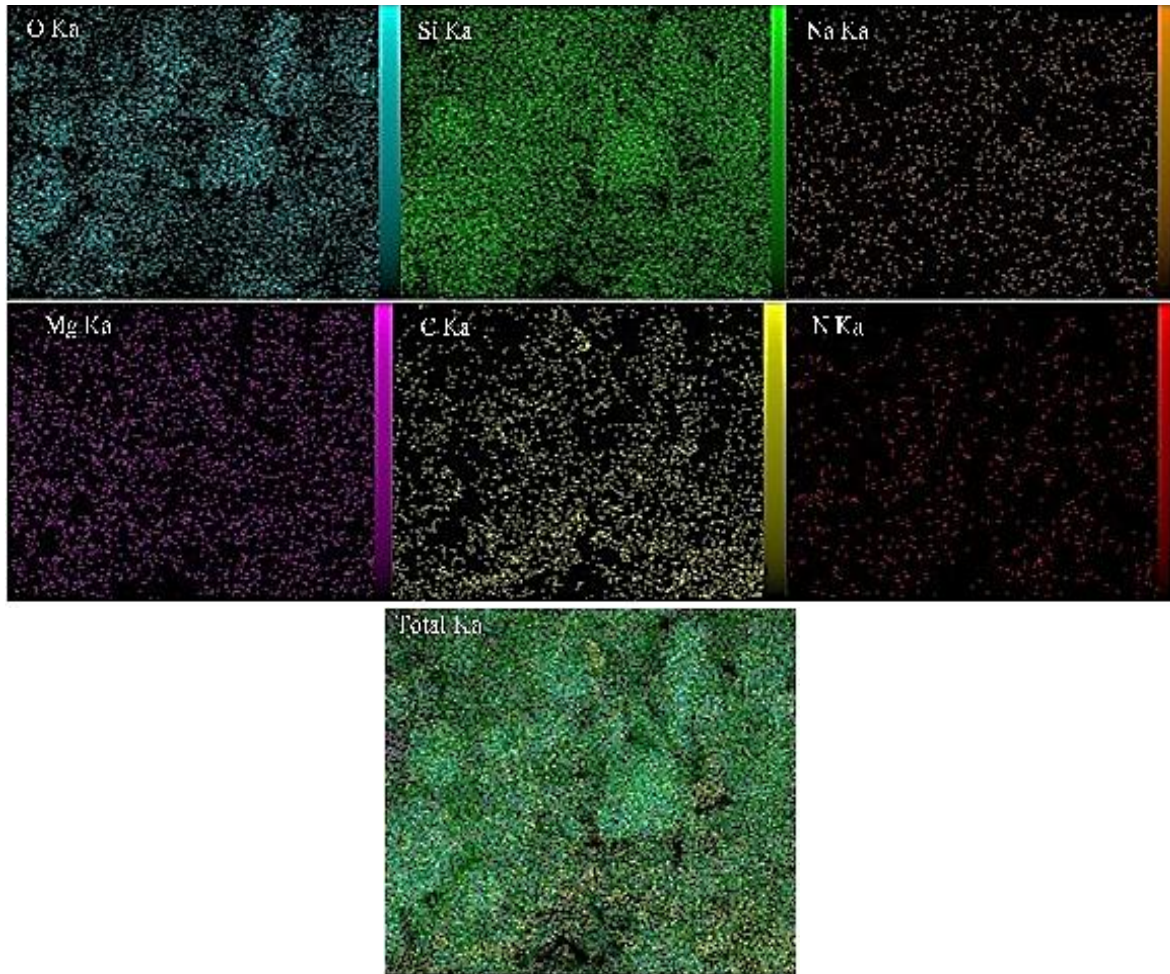
نشان می‌دهد که با اضافه کردن نانوذرات رس، ناهمواری و زبری در مقطع پوشش در مقایسه با پوشش اپوکسی خالص افزایش یافته است که نتیجه آن کاهش حجم‌های آزاد موجود در پوشش پلیمری اولیه می‌باشد. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که افزایش ناهمواری و زبری سطح پوشش مانع از رشد و انتشار ترک و همچنین افزایش میزان فصل مشترک پوشش به زیرلایه می‌شود.

**تصاویر Elemental-EDAX-mapping نمونه CTAB-Mt3-Epoxy سنتز شده**  
 آنالیز عنصری EDAX-mapping یک تکنیک آنالیزی جهت تصویربرداری و بررسی توزیع عناصر شیمیایی در نمونه است. برای بررسی نحوه پراکندگی نانوساختارهای اصلاح شده در ماتریس رزین اپوکسی، نمونه CTAB-Mt3-Epoxy با آنالیز عنصری EDAX-mapping مورد ارزیابی قرار گرفت. تصاویر حاصل در شکل ۷ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌گردد در نمونه، عناصر کربن، اکسیژن، نیتروژن، سیلیسیم، منیزیم و سدیم تشخیص داده شده است. عناصر کربن و اکسیژن بیشتر در ماتریس اپوکسی پوشش موجود است، در صورتی که عناصر معدنی دیگر به واسطه مونت موریلونیت استفاده شده به ساختار پوشش وارد شده است. نیتروژن تشخیص داده شده نیز وجود سورفکتانت را اثبات می‌کند. پراکندگی عناصر در تصویر حاصل، حاکی از عدم تجمع نانوساختارها در ماتریس پوشش می‌باشد.

پیوند با سطح فلز را داشته و به همین دلیل جزو پوشش‌های با چسبندگی بالا محسوب می‌شود. کامپوزیت کردن این رزین با نانوذرات رس اصلاح شده قابلیت پیوند رزین با سطح فلز را آنچنان تحت تاثیر قرار نمی‌دهد [۱۰، ۲۳].

#### تصاویر FE-SEM نمونه‌های Epoxy و CTAB-Mt3-Epoxy سنتز شده

ریخت شناسی، پراکندگی و اندازه ذرات در نمونه‌های Epoxy و CTAB-Mt3-Epoxy با استفاده از آزمون FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۶ موارد a, b, c, d و e تصاویر میکروسکوپ الکترونی در دو بزرگنمایی مختلف از سطح نمونه‌های پوشش داده شده با اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت CTAB-Mt3-Ep نشان داده شده است. موارد c و f نیز به ترتیب تصاویر مقطع عرضی (cross-section) این پوشش‌ها را نشان می‌دهد. تصاویر a و b مربوط به پوشش اپوکسی خالص نشان می‌دهد که این پوشش سطحی صاف، هموار و ترک دار دارد. منشا ایجاد این ترک‌ها احتمالاً خروج آب از ساختار پوشش پس از خشک شدن و ایجاد تنش در پوشش است [۲۹]. وجود ترک در سطح پوشش محل مناسبی برای ورود عوامل خوردنده و یون‌های الکترولیت می‌باشد. در تصاویر FE-SEM مربوط به سطح پوشش نانوکامپوزیت مورد بررسی (موارد d و e) پراکندگی نانوذرات رس آلی شده کاملاً مشهود است. تصاویر نشان می‌دهد نانوذرات رس جاسازی شده در زمینه پلیمری باعث افزایش تراکم و ناهمواری در سطح پوشش پلیمری شده است. تصاویر سطح مقطع (مورد f) نیز



شکل ۷- تصاویر EADX-mapping از نحوه پراکندگی نانوساختارهای اصلاح شده در ماتریس رزین اپوکسی

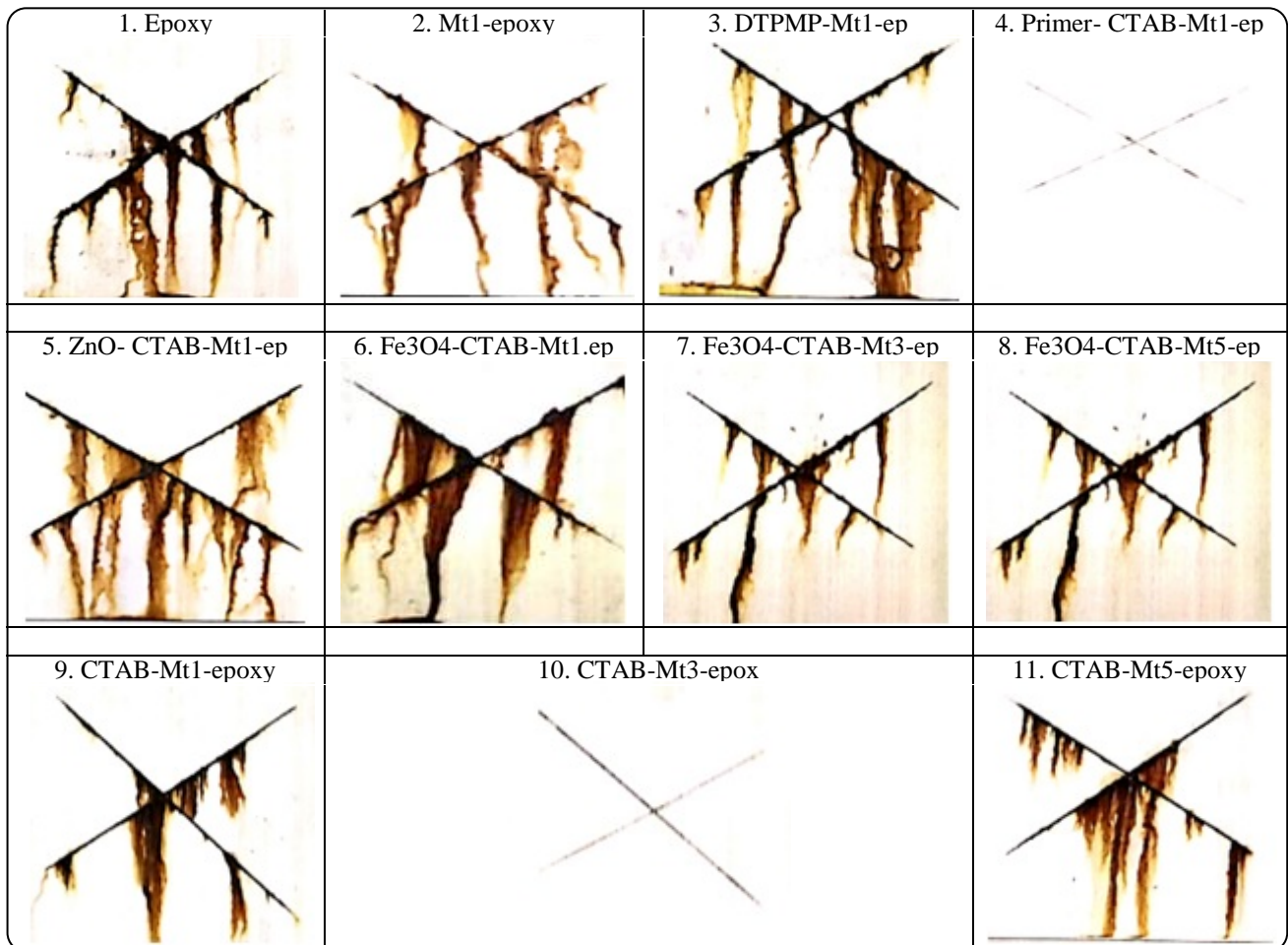
۵ درصد نانورس آلی شده (نمونه ۱۱) نشان می‌دهد که این نمونه به میزان زیادی دچار خوردگی شده است. شدت زیاد آسیب در نمونه حاوی ۵ درصد نانورس، احتمالاً ناشی از شدت بالای خوردگی موضعی در این نمونه به دلیل تجمع و کلوخه‌ای شدن ذرات افزودنی است که این مسئله در دیگر نمونه‌های حاوی نانوذرات اکسید آهن و اکسید روی نیز قابل مشاهده است بطوریکه این نمونه‌ها حتی بیشتر از نمونه‌ی بدون افزودنی دچار خوردگی شده‌اند. میزان خوردگی بسیار ناچیز در نمونه ۴ و مقایسه آن با نمونه‌ی ۹ نشان می‌دهد که افزودن یک لایه پرایمر قبل از اعمال پوشش نهایی تاثیر زیادی در کاهش میزان خوردگی دارد. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان دریافت که پوشش حاوی ۳ درصد نانورس آلی شده به جهت پراکندگی و توزیع مناسب نانوذرات رس از قابلیت سدکنندگی بالایی در برابر نفوذ عوامل مهاجم برخوردار بوده و لذا بهبود قابل ملاحظه‌ای در مقاومت به خوردگی و توانایی حفاظت‌کنندگی این پوشش ایجاد شده است.

#### ارزیابی عملکرد پوشش‌ها

##### آزمون افشانه نمکی یا اسپری نمک (Salt Spray)

به منظور ارزیابی و مقایسه توانایی پوشش‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده از آزمون افشانه نمکی (Salt spray) با استاندارد ASTM B117 در محلول خورنده‌ی ۳/۵ % NaCl استفاده شد. در این آزمون سطوح خوردگی در نمونه‌های پوشش داده شده با فرمولاسیون‌های ذکر شده در جدول ۱ مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند. تصاویر نمونه‌ها بعد از ۱۲۰ ساعت قرارگیری در دستگاه افشانه نمکی در شکل ۸ نشان داده شده است. تصاویر شکل ۸ نشان می‌دهد که پوشش اپوکسی خالص (نمونه ۱) و پوشش حاوی یک درصد مونت‌موریلونیت آلی نشده (نمونه ۲) به میزان زیادی دچار خوردگی شده‌اند. با افزایش درصد نانورس از ۱ به ۳ درصد (نمونه ۱۰) میزان خوردگی سطح نمونه به طور قابل توجهی کاهش پیدا کرده یافته و این نشان دهنده مقاومت بالایی این پوشش در برابر نفوذ عوامل خورنده است. از طرف دیگر تصویر نمونه حاوی





شکل ۸- نتایج آزمون افشانه نمکی پوشش‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده

جدول ۲- میزان سختی پوشش‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده با استفاده از سختی سنج Shore D

No.	Product	Shore
۱	epoxy	۸۴±۰/۸
۲	Mt1-epoxy	۸۴±۰/۲۳
۳	DTPMP-Mt1-epoxy	۸۲±۰/۱۵
۴	Primer- CTAB-Mt1-epoxy	۸۲±۰/۳۱
۵	ZnO- CTAB-Mt1-epoxy	۸۶±۰/۳۴
۶	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CTAB-Mt1-epoxy	۸۶±۰/۲۵
۷	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CTAB-Mt3-epoxy	۸۳±۰/۴۳
۸	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CTAB-Mt5-epoxy	۸۶±۰/۲۸
۹	CTAB-Mt1-epoxy	۸۶±۰/۲
۱۰	CTAB-Mt3-epoxy	۸۷±۰/۳۱
۱۱	CTAB-Mt5-epoxy	۸۴±۰/۶۱

## اندازه‌گیری‌های چسبندگی Pull-off

آزمون pull off به منظور بررسی اثر اصلاحات انجام شده، بر استحکام چسبندگی پوشش اپوکسی و مقایسه آن با نمونه بدون اصلاحات انجام شد که نتایج آن در جدول ۳ نشان داده شده است. اگر چسبندگی پوشش به سطح زیرین مناسب نباشد، احتمال بروز

## تست Shore D

به منظور بررسی و ارزیابی سختی پوشش‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده با پوشش اپوکسی خالص از آزمون Shore D استفاده شد. نتایج حاصل از این آزمون در جدول ۲ آورده شده است. همان گونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود میزان سختی نمونه‌های ۹، ۱۰ و ۱۱ با افزایش درصد نانورس روند یکنواختی ندارند. در ابتدا با افزایش درصد نانورس سختی نمونه‌های ۹ و ۱۰ افزایش یافته که این موضوع بیانگر بهبود سختی در حضور نانورس و افزایشی درصد آن است اما در ادامه مشاهده می‌شود با افزایش مقدار نانورس به ۵ درصد این مقاومت در برابر سختی کاهش یافته است. نکته جالب در مورد نمونه ۴ این است که ابتدا یک لایه پرایمر روی سطح فلز اعمال شده و سپس پوشش نانو کامپوزیتی روی آن قرار گرفته است که در این نمونه سختی پوشش به صورت آشکاری کاهش یافته و به بیانی دیگر افت قابل توجهی در مقاومت به سایش و سختی حتی در مقایسه با نمونه بدون افزودنی رخ داده است و این نشان می‌دهد که اعمال پوشش بدون لایه پرایمر می‌تواند عملکرد بهتری داشته باشد.

آلی شده با CTAB (۱٪، ۳٪ و ۵٪ وزنی) از نمودارهای نایکوئیست استفاده گردید [۳۱]. دیاگرام‌های نایکوئیست نمونه‌های فولادی پوشش داده شده پس از ۸ و ۲۴ روز غوطه ورسازی در محلول ۳٫۵٪ آب نمک (شکل ۹) دارای دو نیم دایره کوچک در فرکانس بالا و نیم دایره بزرگ در فرکانس پایین برای تمامی نمونه‌ها است. حلقه اول مربوط به پوشش و حلقه دوم نشان‌دهنده انتقال بار از طریق منافذ پوشش می‌باشد. طیف امپدانس هر یک از نمونه‌ها در محدوده‌ی فرکانس ۰٫۱ تا ۱۰۰۰۰ هرتز به دست آمد. نتایج نمودار نایکوئیست در روز هشتم از غوطه ورسازی نمونه‌ها نشان می‌دهد که مقاومت به خوردگی پوشش اپوکسی حاوی مونتموریلونیت آلی نشده دارای کمترین مقدار مقاومت می‌باشد و این نشان‌دهنده توزیع ضعیف ذرات رس در بستر رزین اپوکسی به دلیل ماهیت آبدوست سطح رس می‌باشد. همچنین نتایج نشان می‌دهد زمانیکه خواص سطحی مونتموریلونیت در اثر جایگزینی یون‌های سدیم هیدراته با CTAB از حالت آبدوست به آبگریز تغییر می‌یابد مقاومت به خوردگی پوشش اپوکسی حاوی ذرات رس افزایش می‌یابد. مطابق با نمودار نایکوئیست شکل ۹ افزایش ۱ و ۳ درصد نانورس آلی شده با CTAB به پوشش پلیمری، منجر به افزایش قابل ملاحظه مقاومت به خوردگی پوشش اپوکسی شده است و بهترین عملکرد خوردگی را پوشش حاوی سه درصد وزنی نانو رس دارد که ممکن است این امر ناشی از پراکنده شدن و توزیع مناسب نانولایه‌های سیلیکات رس آلی شده در ماتریس اپوکسی باشد که باعث افزایش خواص ممانعت‌کنندگی و کاهش نفوذپذیری اکسیژن و آب شده است [۳۲ - ۳۴]. تفاوت زیاد مقاومت نمونه‌هایی ۱ و ۳ درصد وزنی نانو رس اصلاح شده با پوشش اپوکسی خالص نشان‌دهنده نفوذ کندتر الکترولیت و ذرات مهاجم به درون پوشش‌ها می‌باشد و لذا افزایش مقاومت پوشش را به دنبال خواهد داشت. به نظر می‌رسد در نمونه‌ی اپوکسی خالص چون میزان حجم آزاد پلیمر بدون نانوذرات زیاد است، مواد خورنده راحت‌تر امکان نفوذ دارند و به این ترتیب در زمان کوتاه‌تری خود را به سطح فلز رسانده و باعث ایجاد خوردگی می‌شوند. مطالعه کارهای قبلی نشان می‌دهد که نانو رس‌ها میزان تخلخل پوشش را کاهش داده و با طولانی کردن مسیر نفوذ و افزایش تراکم اپوکسی، خوردگی را به تاخیر می‌اندازند. از طرف دیگر، مطابق نتایج آنالیز امپدانس، افزایش درصد نانورس از ۳ درصد به ۵ درصد کاهش شدید مقاومت پوشش را به دنبال داشته که احتمالاً به دلیل تجمع و کلوخه‌ای شدن ذرات افزودنی است بطوریکه مقاومت نمونه حاوی ۵ درصد از نمونه‌ی بدون افزودنی (اپوکسی خالص) کمتر می‌باشد. این نتایج همچنین منطبق با نتایج حاصل از افشانه نمکی می‌باشد.

جدول ۳- استحکام چسبندگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده با استفاده از آزمون Pull Off

No.	Product	Pull off (MPa)
۱	epoxy	۸/۸۶±۰/۲۱
۲	Mt1-epoxy	۹/۰۷±۰/۳۲
۳	DTPMP-Mt1-epoxy	۹/۵۵±۰/۴۱
۴	Primer- CTAB-Mt1-epoxy	۳/۲۵±۰/۱۱
۵	ZnO- CTAB-Mt1-epoxy	۱۲/۵۸±۰/۴
۶	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CTAB-Mt1-epoxy	۸/۸۶±۰/۴۴
۷	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CTAB-Mt3-epoxy	۹/۹۸±۰/۳۶
۸	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CTAB-Mt5-epoxy	۸/۲۱±۰/۲۴
۹	CTAB-Mt1-epoxy	۱۴/۱۷±۰/۴۵
۱۰	CTAB-Mt3-epoxy	۱۱/۴۳±۰/۱۹
۱۱	CTAB-Mt5-epoxy	۹/۰۷±۰/۴

مشکلاتی مثل ایجاد ناهمواری در سطح، پوسته پوسته شدن، جدایش از سطح و... وجود خواهد داشت.

طبق نتایج جدول ۳ وارد شدن افزودنی‌ها به ساختار پوشش اپوکسی سبب بهبودی قابل ملاحظه استحکام چسبندگی در تمامی نمونه‌ها نسبت به پوشش اپوکسی خالص شده است. ملاحظه می‌شود که افزایش همزمان نانوذرات رس و اکسید روی اثر هم‌افزایی خوبی داشته و استحکام چسبندگی پوشش را تقویت نموده است [۳۰]. همچنین نتایج نشان می‌دهد که استحکام چسبندگی در پوشش اپوکسی حاوی ۱ درصد نانورس اصلاح شده با CTAB از سایر نمونه‌ها به طور قابل توجهی بالاتر است. نتایج بدست آمده برای نمونه ۴ نشان می‌دهد که پرایمر اتصال ضعیفی با سطح فلز ایجاد کرده و چسبندگی خوبی نداشته است و همین مسئله باعث می‌شود که پوشش نانوکامپوزیت رویی راحت‌تر از سطح کنده شود. از مقایسه نمونه‌های ۲ و ۹ مشاهده می‌شود که آبگریز کردن مونتموریلونیت قبل از اضافه کردن به پلیمر بطور قابل توجهی استحکام چسبندگی پوشش اپوکسی فوقانی را افزایش می‌دهد بطوری که خاصیت چسبندگی در نمونه ۲ تنها ۲ درصد بهینه شده درحالی که نمونه ۹ پس از اصلاح کردن مونتموریلونیت و اضافه کردن آن به بستر پلیمر اپوکسی، خاصیت چسبندگی آن ۶۶ درصد بهبود یافته است. و همچنین نتایج جدول ۳ برای نمونه‌های ۹، ۱۰ و ۱۱ نشان می‌دهد بین افزایش رس و خاصیت چسبندگی نسبت عکسی وجود دارد و هر چه میزان رس افزایش پیدا کرده است خاصیت چسبندگی آن ضعیف‌تر شده است؛ بطوریکه بهترین خاصیت چسبندگی در نمونه رس اصلاح شده یک درصد مشاهده می‌شود.

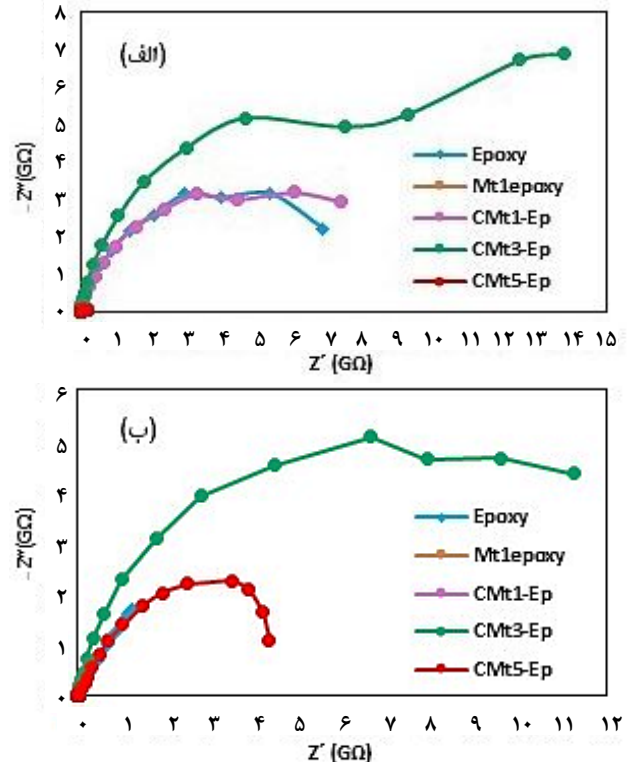
#### نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

جهت بررسی عملکرد مقاومت به خوردگی پوشش اپوکسی خالص (Epoxy)، اپوکسی حاوی رس آلی نشده (Mt1-Ep) و پوشش‌های نانوکامپوزیتی با درصدهای مختلف از نانوذرات رس

جدول ۴- مقادیر مختلف امپدانس برای نمونه‌های مختلف بعد از ۲۴ روز غوطه ورسازی

Time (days) →	۸	۱۲	۲۴
$R_{coat}$	$G\Omega cm^{-1}$	$G\Omega cm^{-2}$	$G\Omega cm^{-2}$
1-epoxy	۶/۹	۵	۱/۲
2-Mt1epoxy	۰/۱۳	۰/۱۱	۰/۰۴
3-CTAB-Mt1-epoxy	۷/۴	۴/۷	۳/۱
6-CTAB-Mt3-epoxy	۱۳/۸	۴/۵	۱۱/۲
8-CTAB-Mt5-epoxy	۰/۱۹	۵/۱	۴/۳

به عنوان ماده ضد خوردگی مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که آگریز کردن مونتموریلونیت با CTAB قبل از اضافه کردن به اپوکسی می‌تواند فعالیت ضد خوردگی و خواص مکانیکی بالایی را به بستر پلیمری انتقال دهد. طبق نتایج آزمون Pull Off استحکام چسبندگی در پوشش‌های حاوی نانورس اصلاح شده با CTAB از سایر نمونه‌ها به طور قابل توجهی بالاتر است. استحکام چسبندگی در پوشش CTAB-Mt1-Ep، ۶۶ درصد نسبت به اپوکسی خالص بهبود پیدا کرده است. همچنین نتایج بدست آمده نشان داد که افزودن یک لایه پرایمر قبل از اعمال پوشش نهایی با وجود بهبود خواص خوردگی، باعث افت قابل ملاحظه‌ای در چسبندگی و سختی شده که نشان می‌دهد که اعمال پوشش بدون لایه پرایمر می‌تواند عملکرد بهتری داشته باشد. نتایج بدست آمده از FE-SEM نشان داد که اضافه کردن نانو رس آلی شده به پلیمر اپوکسی پوششی متراکم‌تر و یکنواخت‌تر ایجاد کرده و سبب کاهش چشمگیر میکروتراک‌های ساختار شده است و همچنین نتایج بدست آمده از آزمون EADX-mapping نشان دهنده توزیع یکنواخت نانوذرات رس اصلاح شده در سطح نمونه‌های نانوکامپوزیت است. بر اساس نتایج بدست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و افشانه نمکی (Salt Spray) مشخص شد بالاترین مقاومت به خوردگی مربوط به پوشش CTAB-Mt3-Ep می‌باشد که نشان می‌دهد با افزایش ۳ صد وزنی نانورس اصلاح شده با CTAB به پلیمر، مقاومت به خوردگی و توانایی حفاظت‌کنندگی پوشش به میزان ده برابر بهبود پیدا کرده است. از مجموع نتایج بدست آمده برای این پوشش نانو کامپوزیتی و مقایسه آن با پوشش اپوکسی خالص و دیگر نمونه‌های تهیه شده می‌توان از آن به طور گسترده در پوشش دهی سطوح داخلی مخازن و سطوح خارجی خطوط لوله‌ها در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی استفاده کرد.



شکل ۹- نمودار نایکوئیست نمونه‌های پوشش داده شده بعد از (الف) ۸ روز و (ب) ۲۴ روز غوطه ورسازی

جدول ۴ پارامترهای امپدانس (مقادیر مربوط به مقاومت پوشش) نمونه‌ها را پس از ۲۴ روز غوطه ورسازی در محلول ۳٫۵ درصد نمک نشان می‌دهد. با افزایش زمان غوطه وری، مقاومت پوشش‌ها به دلیل نفوذ آب و حرکت گونه‌های یونی از طریق لایه پوشش به طور مداوم کاهش می‌یابد، که باعث افزایش رسانایی و افت مقاومت پوشش می‌شود [۳۵]. طبق جدول ۴ با مقایسه مقاومت نمونه‌ها در دو روز مختلف مشاهده می‌شود با سپری شدن زمان غوطه ورسازی تا ۲۴ روز، کاهش مقاومت به خوردگی برای تمامی نمونه‌ها اتفاق می‌افتد ولی میزان کاهش مقاومت برای نمونه ۶ نسبت به بقیه نمونه‌ها بسیار کمتر است بطوریکه بعد از ۲۴ روز، مقاومت آن ده برابر از پوشش اپوکسی خالص بیشتر است و این نشان دهنده خاصیت سدکنندگی بهینه شده رزین اپوکسی تقویت شده با مواد افزودنی است.

## نتیجه گیری

در این تحقیق پوشش‌های نانوکامپوزیت بر پایه اپوکسی حاوی درصد‌های مختلف رس آلی شده و نانوذرات اکسید آهن و اکسید روی تثبیت شده بر روی رس تهیه شدند و رفتار مقاومت به خوردگی و همچنین خواص مکانیکی مانند سختی و چسبندگی پوشش‌ها

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۰۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۸/۰۱

## مراجع

- [1] Di H., Zongxue y., Yu M., Chunli Z., [Corrosion-Resistant Hybrid Coatings Based on Graphene Oxide-Zirconia Dioxide/Epoxy System](#). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **67**: 511-520 (2016).
- [2] Sari M.G., Shamshiri M., Ramezanzadeh B., [Fabricating an Epoxy Composite Coating with Enhanced Corrosion Resistance Through Impregnation of Functionalized Graphene Oxide-Co-Montmorillonite Nanoplatelet](#). *Corrosion Science* **129**: 38-53 (2017).
- [3] Mayne J., [The Mechanism of the Protection of Iron and Steel by Paint](#). *Anti-Corrosion Methods and Materials*. **10(20)**: 3-8 (1973).
- [4] Ramezanzadeh B., Niroumandrad S., Ahmadi A., Mahdavian M., Moghadam M.M., [Enhancement of Barrier and Corrosion Protection Performance of an Epoxy Coating Through Wet Transfer of Amino Functionalized Graphene Oxide](#). *Corrosion Science*, **103**: 283-304 (2016).
- [5] Meng F., Liu L., Tian W., [The Influence of the Chemically Bonded Interface Between Fillers and Binder on the Failure Behaviour of an Epoxy Coating under Marine Alternating Hydrostatic Pressure](#). *Corrosion Science*, **101**: 139-15 (2015).
- [6] Jones F.N., Nichols, M. E., Pappas S.P., [Organic Coatings: Science and Technology](#), John Wiley & Sons, (2017).
- [7] hettar M., Kini U.A., Sharma S., Hiremath P., Gowrishankar M., [Study on the Mechanical Properties of Nanoclay-Epoxy Composites Under Different Hygrothermal Aging Conditions](#). *Materials Research Express*, **6**: 085333 (2019).
- [8] Ramezanzadeh B., Attar M., [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 Coatings Technology*, **205**: 4649-4657 (2011).
- [9] Rostami M., Rasouli S., Ramezanzadeh B., Askari A., [Electrochemical Investigation of the Properties of Co Doped ZnO Nanoparticle as a Corrosion Inhibitive Pigment for Modifying Corrosion Resistance of the Epoxy Coating](#). *Corrosion Science*, **88**: 387-399 (2014).
- [10] Bagherzadeh M., Mahdavi F., [Preparation of Epoxy-Clay Nanocomposite and Investigation on its Anti-Corrosive Behavior in Epoxy Coating](#). *Progress in Organic Coatings*, **60**: 117-120 (2007).
- [11] Piazza D., Silveira D.S., Lorandi N.P., Birriel E.J., Scienza L.C., Zattera A.J., [Polyester-Based Powder Coatings with Montmorillonite Nanoparticles Applied on Carbon Steel](#), *Progress in Organic Coatings* **73**: 42-46 (2012).
- [۱۲] مرادی محمدحسین، علی اف خضرائی محمود، فرانی منصور طورانی، گلگون ابودر، روح اقدم علیرضا صبور، بررسی خواص ضد خوردگی پوشش پودری نانوکامپوزیتی ساخته شده به روش اسپری الکترواستاتیک، نشریه علوم و مهندسی خوردگی، **۱۰(۶)**: ۳۵ تا ۴۷ (۱۳۹۵).

[۱۳] شفیع حسنی ساین، قاضی طباطبایی زهره، سنتز نانوکامپوزیت حاوی نانولوله های کربنی تک دیواره و نانوذرات ZnO در ماتریسی از متیل متاکریلات و مطالعه خواص نوری آن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۲: ۳۳ تا ۳۲ (۱۳۹۸).

- [14] Ahari S.M., Tabatabaei Z.G., Preparation of Chitosan-Carbon Nanotubes Decorated with ZnO@ Laccase: Application in the Removal of Bisphenol A from Aqueous Solution. 149(2): (2022).
- [15] Zahedniya M., Tabatabaei Z.G., Investigation of BTEX Removal from Aqueous Solution by Single Wall Carbon Nanotubes Coated with ZnO. *Journal of Water and Wastewater*, **29**: (2018).
- [16] Ashassi-Sorkhabi H., Seifzadeh D., Raghbi-Boroujeni M., Analysis of Electrochemical Noise Data in Both Time and Frequency Domains to Evaluate the Effect of ZnO Nanopowder Addition on the Corrosion Protection Performance of Epoxy Coatings. *Arabian journal of Chemistry*, **9**: S1320-S1327 (2016).
- [17] Behzadnasab M., Mirabedini S., Esfandeh M., Corrosion Protection of Steel by Epoxy Nanocomposite Coatings Containing Various Combinations of Clay and Nanoparticulate Zirconia. *Corrosion Science*, **75**: 134-141 (2013).
- [18] Tambe S., Naik R., Singh S., Patri M., Kumar D., Studies on Effect of Nanoclay on the Properties of Thermally Sprayable EVA and EVAI Coatings. *Progress in Organic Coatings*, **65**: 484-489 (2009).
- [19] Zeynizadeh B., Rahmani S., Tizhoush H., The Immobilized Cu Nanoparticles on Magnetic Montmorillonite (MMT@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ Cu): As an Efficient and Reusable Nanocatalyst for Reduction and Reductive-Acetylation of Nitroarenes with NaBH<sub>4</sub>. *Polyhedron*, **175**: 114201 (2020).
- [20] Eskandarabadi S.M., Mahmoudian M., Farah K.R., Abdali A., Nozad E., Enayati M., Active Intelligent Packaging film Based on Ethylene Vinyl Acetate Nanocomposite Containing Extracted Anthocyanin, Rosemary Extract and ZnO/Fe-MMT Nanoparticles. *Food Packaging and Shelf Life*, **22**: 100389 (2019).
- [21] Zeynizadeh B., Rahmani S., Ilkhanizadeh S., Strongly Proton Exchanged Montmorillonite K10 (H<sup>+</sup>-Mont) as a Solid Acid Catalyst for Highly Efficient and Environmental Benign Synthesis of Biscoumarins Via Tandem Knoevenagel–Michael Reaction. *Polyhedron*, **168**: 48-56 (2019).
- [22] Rahmani S., Zeynizadeh B., Karami S., Removal of Cationic Methylene Blue dye Using Magnetic and Anionic-Cationic Modified Montmorillonite: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies. *Applied Clay Science*, **184**: 105391. (2020).
- [23] Thi Xuan Hang T., Truc TT., Nam TH., Oanh VK, Corrosion Protection of Carbon Steel by an Epoxy Resin Containing Organically Modified Clay. *Surface and Coatings Technology*, **201**: 7408-7415 (2007).
- [24] Keyoonwong W., Guo Y., Kubouchi M., Aoki S., Sakai T., Corrosion Behavior of Three Nanoclay Dispersion Methods of Epoxy/Organoclay Nanocomposites. *International Journal of corrosion*, **2012**: (2012).

- [25] Gonzalez Y., Lafont MC., Pebere N., Chatainer G, [A Corrosion Inhibition Study of a Carbon Steel in Neutral Chloride Solutions by Zinc Salt/Phosphonic Acid Association](#). *Corrosion science*, **37**: 1823-1837 (1995).
- [26] Gonzalez Y., Lafont M., Pebere N., Moran F., [A synergistic effect between zinc salt and Phosphonic Acid for Corrosion Inhibition of a Carbon Steel](#). *Journal of applied electrochemistry*, **26**: 1259-1265 (1996).
- [27] Bhorodwaj S.K., Dutta D.K., [Heteropoly Acid Supported Modified Montmorillonite Clay: An Effective Catalyst for the Esterification of Acetic Acid with Sec-Butanol](#). *Applied Catalysis A: General*, **378**: 221-226 (2010).
- [28] Marras S., Tsimliaraki A., Zuburtikudis I., Panayiotou C., [Thermal and Colloidal Behavior of Amine-Treated Clays: The Role of Amphiphilic Organic Cation Concentration](#). *Journal of Colloid and Interface Science* **315**: 520-527 (2007).
- [29] Loperena A.P., Lehr I.L., Saidman S.B., [Formation of a Cerium Conversion Coating on Magnesium Alloy Using Ascorbic Acid as Additive. Characterisation and Anticorrosive Properties of the Formed Films](#). *Journal of Magnesium and Alloys* **4**: 278-285 (2016).
- [30] Moradi M., Aliofkhaezai M., Farani M.T., Aolgoon A., Rouhaghdam A.S., [Investigation of Anticorrosion Properties of Epoxy-SiAlON Nanocomposite Powder Coating Fabricated by Electrostatic Spraying Method](#) (2016).
- [31] Bakhshandeh E., Jannesari A., Ranjbar Z., Sobhani S., Saeb M.R., [Anti-Corrosion Hybrid Coatings Based on Epoxy-Silica Nano-Composites: Toward Relationship Between the Morphology and EIS Data](#). *Progress in Organic Coatings* **77**: 1169-1183 (2014).
- [32] Yeh J.-M., Chen YL., Chen YC., Ma CY, [Enhancement of Corrosion Protection Effect of Poly \(o-Ethoxyaniline\) Via the Formation of Poly \(o-Ethoxyaniline\)-Clay Nanocomposite Materials](#). *Polymer*, **43**: 2729-2736 (2002).
- [33] Yu Y.H., Jen C., Huang HY, [Preparation and Properties of Heterocyclically Conjugated Poly \(3-Hexylthiophene\)-Clay Nanocomposite Materials](#). *Journal of applied polymer science* **91**: 3438-3446 (2004).
- [34] Chang K.-C., Chen St., Lin HC., Lin CY, [Effect of Clay on the Corrosion Protection Efficiency of PMMA/Na+-MMT Clay Nanocomposite Coatings Evaluated by Electrochemical Measurements](#). *European Polymer Journal*, **44**: 13-23 (2008).
- [35] McCafferty E., [Introduction to Corrosion Science](#). Springer Science & Business Media (2010).