

بررسی خواص ضد خوردگی پوشش اپوکسی نوالاک حاوی نانو ذرات کلی با استفاده از آزمون‌های امپدانس الکتروشیمیایی و پروب روبشی کلوین

قاسم ابراهیمی، جابر نشاطی* و فرشته رضائی
گروه حفاظت صنعتی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۶/۳ تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۱/۳۰

چکیده

هدف از این پژوهش بررسی تاثیر نانو ذرات کلی بر افزایش خواص حفاظتی پوشش اپوکسی نوالاک بر روی فولاد کربنی ساده است. نتایج امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد افزودن این نانو ذره موجب افزایش مقاومت پوشش اپوکسی نوالاک اعمال شده بر زیرآیند فولادی گردید. مقاومت پوشش حاوی ۳٪ نانو کلی پس از ۱۰۰۰ h غوطه‌وری در آب نمک ۳/۵٪ حدود $1/3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ بود که نشان‌دهنده مقاومت خوب این پوشش در محیط خورنده است. همچنین نتایج امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد پوشش حاوی ۳٪ نانوکلی مقاومت بهتری نسبت به پوشش حاوی ۵٪ نانوکلی از خود نشان داد. نتایج آزمون پروب روبشی کلوین (SKP) نشان داد، در نمونه‌های حاوی نانوکلی در طول ۲۵۰۰ h میانگین ولتا پتانسیل سطح به تدریج از ۳۴۵ mV- به ۷۰۰ mV- افت کرد و افت پتانسیل سطح در حضور نانوکلی بسیار کمتر از حالتی بود که نانوکلی حضور ندارد که نشان‌دهنده تاثیر مثبت این نانو ذرات در کنترل خوردگی بود. ولتا پتانسیل لاک اپوکسی بدون نانو ذره در همین مدت زمان به مقادیر بسیار پایین‌تری نسبت به نمونه حاوی نانوکلی یعنی حدود ۱۵۰۰ mV- رسید. در حضور نانوکلی پوشش با استفاده از کاهش و طولانی‌تر کردن مسیر نفوذ الکترولیت حاوی اکسیژن، آب و یون‌های خورنده، سرعت خوردگی را کنترل کرده و زمان نفوذ الکترولیت به زیر پوشش و تخریب پوشش را به تعویق می‌اندازد.

کلمات کلیدی: نانو کلی، اپوکسی نوالاک، امپدانس الکتروشیمیایی، پروب روبشی کلوین، خوردگی

مقدمه

مختلف از جمله صنایع نفت، گاز و پتروشیمی با آن روبرو هستند و مقابله با آن هزینه‌های زیادی را به خود اختصاص می‌دهد. یکی از روش‌های مهم کنترل سرعت خوردگی، استفاده از پوشش‌های پلیمری و کامپوزیتی در سطوح داخلی تجهیزات جداسازی، پالایش و خطوط لوله است.

تاثیر نانوکلی در افزایش مقاومت به خوردگی
خوردگی از مهم‌ترین مشکلاتی است که صنایع

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی: neshatyj@ripi.ir
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2019.3437.2572)

تحقیقات مختلف نشان داده است که افزودن کلی به‌تنهایی و یا به‌همراه نانوذرات دیگر به ماتریس اپوکسی موجب بهبود خواص ضد خوردگی پوشش می‌گردد. در تحقیقی که انجام شد، اثر افزودن ذرات روی، دی اکسید سیلیسیم، کلی و اکسید آهن بر مقاومت پوشش اپوکسی و کاهش نرخ خوردگی در محلول آب نمک ۳٪ مقایسه شده است. براساس نتایج آزمون امپدانس همه این ذرات نرخ خوردگی را کاهش دادند و باعث افزایش مقاومت پوشش شدند اما ذرات کلی و اکسید آهن بیشترین تاثیر را داشتند [۲، ۹ و ۱۰].

آزمون پروب روبشی کلوین^۱ (SKP)

پروپ روبشی کلوین یکی از آزمون‌های نوین الکتروشیمیایی است که به کمک آن می‌توان امکان خوردگی زیر پوشش را بدون تخریب و بدون نیاز به حضور الکترولیت بررسی نمود. این روش یکی از روش‌های نوین بررسی‌های الکتروشیمیایی به‌صورت ترمودینامیکی و اندازه‌گیری پتانسیل سطحی پروب روبشی کلوین یا SKP است. مهم‌ترین ویژگی این روش اندازه‌گیری پتانسیل الکتروپروپ به‌روش غیر تماسی پروب و نمونه از میان محیط‌های تقریباً عایق مانند هوا یا فیلم‌های پلیمری است. استفاده از روش‌های معمول الکتروشیمیایی مانند پلاریزاسیون در الکترودهایی با هدایت کم امکان‌پذیر نیست. مبنای کار این دستگاه تعیین پتانسیل الکتروشیمیایی سطح براساس اندازه‌گیری اختلاف تابع کار سطح نمونه و سوزن پروب است. در این روش پتانسیل سطح در نقاط مختلف در دو بعد اندازه‌گیری می‌شود و نقشه پتانسیل سطح نمونه به‌دست می‌آید. روی این نقشه می‌توان نقاط با پتانسیل منفی‌تر یا مثبت‌تر نسبت به نقاط اطراف خود را مشاهده نمود و امکان یا عدم امکان خوردگی را در نقاط مختلف تعیین کرد [۱۵-۱۰].

پوشش‌های پایه اپوکسی حاوی رنگ‌دانه‌های ضد خوردگی از جمله پوشش‌های مناسب برای این منظور هستند [۱]. رنگ‌دانه‌های استفاده شده در این پوشش‌ها می‌توانند با مکانیزم‌های مختلف مانند سدکنندگی یا بازدارندگی مانع از برهم‌کنش سطح فولاد و محیط‌های خورنده شوند. رنگ‌دانه‌های سدکننده به‌دلیل کاهش نفوذپذیری مایعات و گازها فولاد را در برابر خوردگی محافظت می‌کنند. این رنگ‌دانه باید از لحاظ شیمیایی خنثی و همچنین در آب نامحلول باشند. این رنگ‌دانه‌ها به‌واسطه افزایش مسیر نفوذ است که مقاومت پوشش در برابر عوامل خورنده را بالا می‌برند. در برخی از موارد از ذرات صفحه‌ای شکل سیلیکات و سیلان‌ها استفاده می‌شوند تا نفوذپذیری آب کاهش یابد و چسبندگی پوشش افزایش یابد [۲ و ۳]. مهم‌ترین این رنگ‌دانه‌ها عبارتند از میکا، کلی، پرک شیشه و اکسید آهن میکائی [۲، ۴ و ۵]. کلی‌ها بیشترین مواد معدنی موجود در سطح زمین هستند و می‌توانند در کاربردهای گوناگونی مورد استفاده واقع شوند. ترکیباتی مانند میکا، مونت موریلونیت (MMT)، هکتوریت، لاپونیت، متعلق به خانواده فیلوسیلیکات‌ها هستند و توسط بار سطحی منفی متوسط که به‌عنوان ظرفیت تبادل کاتیون است شناسایی می‌شوند. کلی‌ها جز سیلیکات‌های لایه‌ای هستند. از میان انواع کلی‌های معدنی مونت موریلونیت معمول‌ترین کلی مورد استفاده در تهیه نانوکامپوزیت‌ها است زیرا این نوع کلی قادر به انبساط یا تورم است [۲ و ۶]. نانوذرات کلی به‌روش‌های حلالی، پلیمریزاسیون درجا و اختلاط مستقیم وارد ساختار پلیمری می‌شوند. این نانوذرات می‌توانند با تشکیل لایه سدکننده و طولانی کردن مسیر نفوذ الکترولیت حاوی اکسیژن، آب و یون‌های خورنده، خوردگی را کنترل کنند [۷ و ۸]. درجه پخش شدن نانوذرات کلی در ماتریس پلیمری تاثیر زیادی در افزایش خواص سدکنندگی و حفاظتی آن دارد.

1. Scanning Kelvin Probe

و در صورتی که میزان خوردگی در جاهای مختلف سطح روبش شده، متفاوت باشد میزان پتانسیل تغییر کرده و نتایج تغییرات خوردگی و حتی نوع خوردگی را مشخص نمود. یکی از کارهایی که در مورد خوردگی و در مورد پوشش‌ها انجام می‌گیرد بررسی نقشه‌های پتانسیل در زمان‌های متفاوت از زمان غوطه‌وری بر روی پوشش است [۱۰ و ۱۱].

در این تحقیق آزمون امپدانس الکتروشیمیایی و پروب روبشی کلوین بر روی نمونه‌های دارای پوشش اپوکسی نوالاک حاوی ۳ و ۵٪ نانو کلی در محلول آب نمک ۳/۵٪ تا ۲۵۰۰ hr انجام شد و اطلاعات پوشش‌های مختلف از روی منحنی‌های به دست آمده استخراج گردید. نتایج نشان داد که ۳٪ نانو کلی می‌تواند بهترین مقاومت را در پوشش ایجاد کند.

روش کار

مواد استفاده شده عبارتند از: رزین اپوکسی نوالاک 431 D.E.N با $EEW = 175$ ، هاردنر پلی آمین با $HW = 24$ ، نانوکلی (مونت مورینولیت) Closite30b شرکت سیگما آلدریج. نانوذرات کلی در دو مقدار ۳ و ۵٪ وزنی به رزین اضافه شدند. برای پخش نانوذرات در پوشش از روش‌های مکانیکی مانند همزن و استفاده از گلوله‌های شیشه‌ای^۳ استفاده شد. برای این منظور رزین را با نانوذره مورد نظر مخلوط کرده تا اینکه ذرات به‌طور کامل در رزین به‌طور یکنواخت پخش شوند. این فرآیند به مدت ۶ hr و با سرعت ۲۰۰۰ rpm انجام شد. بعد از اطمینان از عدم وجود ذرات آگلومره و پخش یکنواخت با استفاده از ایجاد فیلم نازک بر روی شیشه، هاردنر پلی آمین به مخلوط حاصله اضافه شده و به مدت ۱۵ min مخلوط شدند. نسبت اختلاط وزنی رزین به هاردنر ۱۳ به ۱ بود. رنگ حاصله بر روی صفحات فولادی شن پاشی و چربی‌زدایی شده اعمال شد.

از مهم‌ترین کاربردهای SKP می‌توان به بررسی خوردگی اتمسفری، بررسی الکتروشیمیایی سطوح پوشیده شده با فیلم نازک، بررسی امکان وجود خوردگی و مکانیزم آن زیر فیلم‌های عایق و پوشش‌های پلیمری و کامپوزیتی بدون تخریب پوشش، بررسی ورقه‌ای شدن کاتدی زیر فیلم‌های پلیمری، شناسایی نقایص سطحی فلزات مانند ناخالصی‌ها و حفرات به دلیل اختلاف پتانسیل سطحی آنها با نقاط بدون نقص اطراف آن و بررسی اثر بازدارنده در تغییرات پتانسیل سطح فلز اشاره کرد [۱۰]. تابع کار، میزان کار مورد نیاز جهت انتقال الکترون‌های لایه ظرفیت یک اتم است یا اختلاف بین انرژی سطح فرمی و بالاترین سطح ممکن در سیستم است. در صورتی که یک تماس خارجی بین دو فلز برقرار شود جریانی از الکترون‌ها از تراز فرمی مشابه به وجود می‌آید که این جریان الکترونی، اختلاف پتانسیل تماسی^۱ (CPD) بین این دو سطح (وقتی که این دو سطح به یک میزان و در جهت خلاف یکدیگر باردار شوند) را ایجاد می‌نماید. در صورت اعمال ولتاژ بایاس به این صفحات، این جریان الکترونی متوقف شده و اختلاف پتانسیل تماسی حذف می‌شود. این ولتاژ اضافی معادل میزان تابع کار (در فلزات) و یا پتانسیل نمونه (در نیمه هادیها) است. بر این اساس اختلاف پتانسیل تماسی (V_{CPD}) بین سوزن هادی که ولتاژ پتانسیل نیز نامیده می‌شود به صورت زیر تعریف خواهد شد:

$$V_{CPD} = \text{Volta potential} = \frac{\varphi_{tip} - \varphi_{sample}}{-e} \quad (1)$$

که در آن φ_{tip} و φ_{sample} به ترتیب توابع کار نمونه و سوزن بوده و e بار الکتریکی است. هنگامی که سوزن به نزدیکی سطح نمونه آورده می‌شود، همان‌طور که گفته شد، به دلیل اختلاف بین سطوح انرژی فرمی این دو، بین سوزن و سطح نمونه نیروی الکتریکی به وجود می‌آید. از آنجایی که پتانسیل ارتباط مستقیمی با خوردگی دارد می‌توان نقشه پتانسیل حاصل را به پتانسیل خوردگی نسبت داده

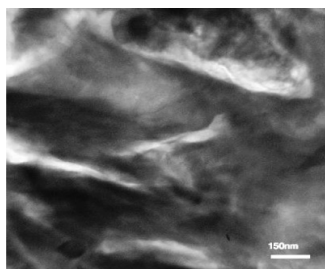
1. Contact Potential Difference
2. Epoxide Equivalent Weight
3. Pearl Milling

محفظه با رطوبت ۹۹٪ قرار گرفتند. سطح روبش $10 \times 10 \text{ mm}^2$ بود.

نتایج و بحث

بررسی میزان پخش و باز شدگی صفحات نانوکلی

برای بررسی نحوه توزیع، اندازه و همچنین میزان باز شدگی و پخش صفحات نانوکلی، تصاویر میکروسوپ الکترونی عبوری (TEM) از نانوکامپوزیت کلی اپوکسی تهیه گردید. تصاویر TEM شکل ۱ نشان می‌دهد که باز شدن صفحات نانوکلی و توزیع و اندازه ذرات آن مناسب است. باز شدن و پراکنش کامل صفحات نانوکلی موجب افزایش سطح نانوذرات و بهبود خواص سدکنندگی آن‌ها درون ماتریس پلیمری می‌شود. این امر به بهبود خواص حفاظتی پوشش نانوکامپوزیتی کمک می‌کند.



شکل ۱ تصویر میکروسوپ الکترونی عبوری (TEM) صفحات نانوکلی پراکنده شده در ماتریس اپوکسی

بررسی چسبندگی نانوپوشش‌ها

نتایج چسبندگی پوشش‌ها با ضخامت حدود $50 \mu\text{m}$ در جدول ۱ ارائه شده است. نتایج چسبندگی بعد از اعمال و پخت پوشش در تمام نمونه‌ها بالاتر از حد استاندارد که حداقل 5 MPa است، بوده است [۱۲-۱۷].

نتایج آزمون امپدانس الکترو شیمیایی پوشش‌های حاوی نانو ذرات کلی

در این آزمون مقاومت کل پوشش‌ها را در فرکانس 0.1 Hz با یکدیگر مقایسه شده است.

اعمال رنگ‌ها با استفاده از فرآیند اسپری هوا و به‌صورت تک‌لایه انجام شد. ضخامت در تمام پوشش‌ها در محدوده $50 - 35 \mu\text{m}$ بود. به منظور اطمینان از پخت کامل پوشش‌ها آن‌ها به‌مدت ۱۵ روز در آون با دمای 35°C نگه‌داری شدند چگونگی پخش شدن نانوذرات در رزین اپوکسی با استفاده میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل CM 30 Philips Co^۱ مورد بررسی قرار گرفت.

آزمون چسبندگی^۲ برای بررسی چسبندگی پوشش به سطح مورد استفاده قرار می‌گیرد. این آزمون طبق استاندارد ASTM D4541 انجام شد [۱۱]. آزمون چسبندگی با استفاده از دستگاه دیجیتالی Pull Off مدل PosiTest AT-M انجام شد.

اسپکتروسکوپی الکتروشیمیایی امپدانس (EIS) برای بررسی کارایی حفاظت از خوردگی نانو پوشش‌ها توسط دستگاه پتانسیواستات- گالوانواستات EG&G Autolab PGSTAT 302N و 273A انجام شد. آزمون EIS در دمای 25°C در محلول آب نمک $3/5\%$ وزنی انجام شد. گستره فرکانس مورد استفاده از 100 kHz تا 10 mHz با دامنه نوسان 10 mV در پتانسیل مدار باز با استفاده از سه الکتروود نمونه مورد بررسی به‌عنوان الکتروود کار، الکتروود کمکی گرافیتی و الکتروود مرجع کالومل^۳ انجام شد. تحلیل نتایج حاصل از امپدانس با استفاده از نرم‌افزار ZsimpWin 3.22 انجام شد.

برای اندازه‌گیری ولتاژپتانسیل و بررسی ترمودینامیکی خوردگی سطح فولاد زیر پوشش از دستگاه SKP5050 ساخت شرکت KP Technology استفاده شد. قطر پروب مورد استفاده 2 mm بوده و جنس آن از فولاد زنگ نزن 316 است. فاصله بین پروب و نمونه $250 \mu\text{m}$ تنظیم شد. فاصله بین نمونه و پروب توسط دوربین متصل به یک نمایشگر قابل کنترل بود. قبل از انجام آزمون‌ها دستگاه مورد نظر کالیبره شده و تکرارپذیری نتایج مورد بررسی قرار گرفت. قبل از انجام آزمون نمونه‌ها در زمان‌های مختلف در

1. Transmission Electron Microscope (TEM)

2. Adhesion

3. Saturated Calomel Electrode (SCE)

جدول ۱ مقادیر چسبندگی خشک پوشش‌ها

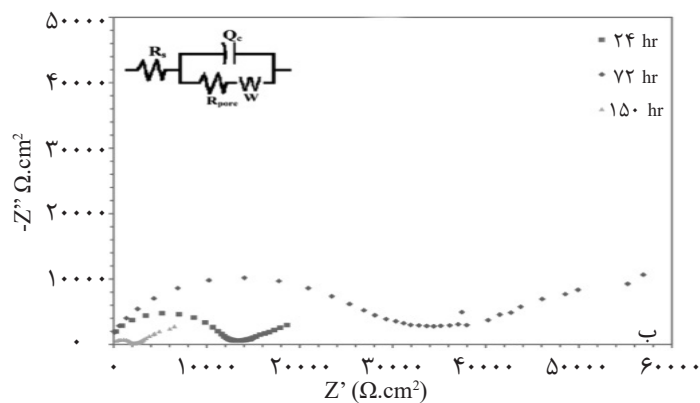
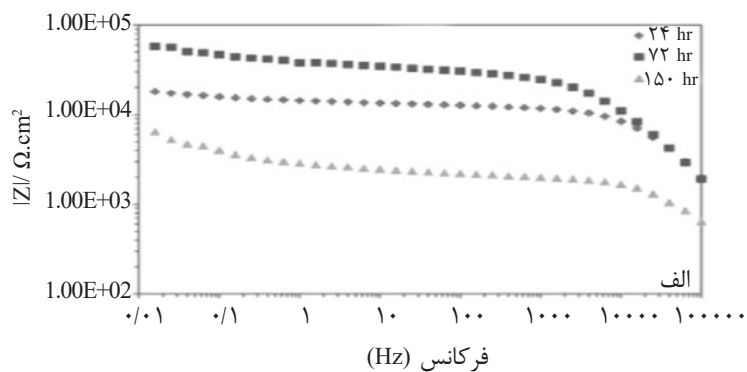
شماره نمونه	ماتریس	نانوکلی (درصد وزنی)	عدد چسبندگی (MPa)
۱	اپوکسی نوالاک	-	۸/۹
۲	اپوکسی نوالاک	۳	۱۱/۱
۳	اپوکسی نوالاک	۵	۱۱/۳

است. منحنی نایکوییست هر دو نمونه شامل دو نیم‌دایره بود. نیم‌دایره اول نشان‌دهنده مقاومت لایه دوگانه و نیم‌دایره دوم مربوط به ویژگی‌های پوشش بود که شعاع آن پس از ۱۵۰ hr غوطه‌وری رفته رفته کوچک‌تر شده و نیم‌دایره مربوط به لایه دوگانه افزایش یافته که این موضوع بر نفوذ تدریجی عامل خوردنده و تخریب تدریجی پوشش دلالت دارد. در هر دو نمونه کاهش مقاومت نسبت به اپوکسی بدون نانوذره بسیار کمتر بوده که نشان‌دهنده تاثیر این نانوذره سدکننده در بهبود خواص حفاظتی پوشش است. نانوذرات کلی می‌توانند با تشکیل لایه سدکننده و طولانی کردن مسیر نفوذ الکترولیت حاوی اکسیژن، آب و یون‌های خوردنده، خوردگی را کنترل کنند [۲] و [۲۰]. با توجه به نتایج مقاومت پوشش در جدول‌ها با افزایش زمان غوطه‌وری در هر دو نمونه میزان مقاومت پوشش‌ها کاهش می‌یابد که این روند کاهش نشان‌دهنده مکانیزم فیزیکی سدکنندگی نانوکلی است که به مرور و با افزایش میزان نفوذ الکترولیت از مقاومت پوشش کاسته می‌شود و مکانیزم جایگزینی برای بهبود و افزایش مقاومت پوشش وجود ندارد، به همین دلیل معمولاً از نانوذرات کلی به همراه ذرات دیگر فدا شونده و یا باز دارنده شیمیایی و الکتروشیمیایی در پوشش‌های ضد خوردگی استفاده می‌شود [۲۱].

نتایج آزمون SKP پوشش‌ها

آزمون SKP روی نمونه‌هایی با پوشش بدون نانوذره و پوشش حاوی ۳٪ نانوکلی صورت گرفت. تغییرات ولتا پتانسیل سطوح در شکل‌های ۵ و ۶ آورده شده است.

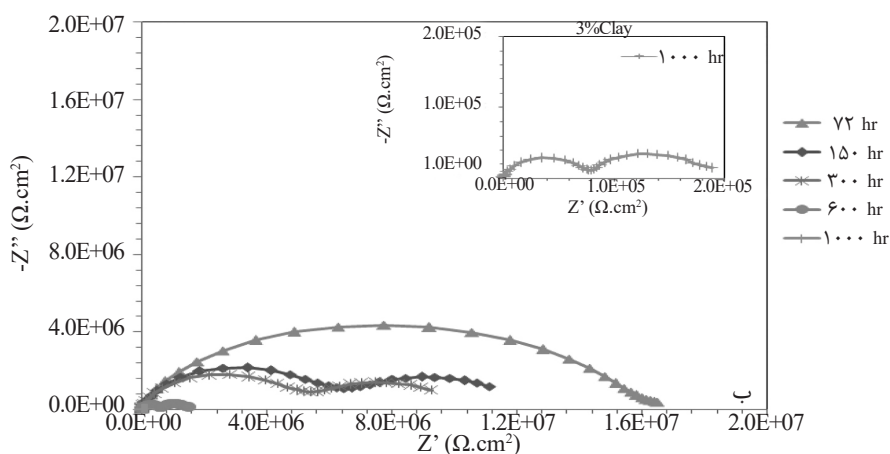
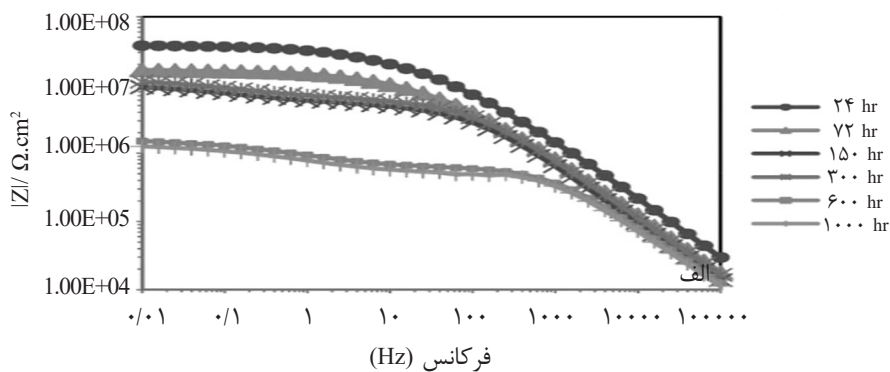
با توجه به منحنی‌های شکل ۲ (a) مقاومت لاک اپوکسی بدون نانوذره (EP) در همان ۱۵۰ hr اول به شدت افت کرد. نفوذ الکترولیت به سطح فلز در همان ۲۴ hr اولیه اتفاق افتاد و بعد از آن پدیده واربورگ در نمودارهای نایکوییست مشاهده گردید که بیانگر غالب بودن نفوذ یون‌ها است. کاهش سریع مقاومت این پوشش‌ها به زیر $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ نشان‌دهنده خواص ضعیف حفاظتی این پوشش‌ها بود. این میزان مقاومت نزدیک مقاومت 0.1 Hz فولاد بدون پوشش در محلول آب نمک است و با توجه به اکثر منابع مطالعاتی برای پوشش پذیرفته نیست [۱۸ و ۱۹]. بنابر این آزمون الکتروشیمیایی در ۱۵۰ hr متوقف گردید. جدول ۲ نتایج کمی شبیه‌سازی منحنی‌های امپدانس نمونه EP را نشان می‌دهد. به منظور بررسی مقاومت به خوردگی زیرآیند فولادی زیر پوشش‌های حاوی نانوذرات کلی آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در زمان‌های مختلف بر روی نمونه‌هایی با پوشش اپوکسی حاوی ۳ و ۵٪ وزنی نانوکلی صورت گرفت. آزمون درون الکترولیت آب نمک ۳/۵٪ و در دمای 25°C انجام شد. نتایج به صورت منحنی‌های شکل‌های ۳ و ۴ و جداول ۳ و ۴ آورده شده است. همان‌طور که از منحنی‌های بُد مشخص است مقاومت در فرکانس 0.1 Hz پوشش حاوی ۳٪ کلی پس از ۱۰۰۰ hr غوطه‌وری حدوداً ۱۰ برابر مقاومت پوشش حاوی ۵٪ کلی است. با توجه به نمودارهای نایکوییست در هر دو پوشش نفوذ پس از ۱۰۰۰ hr کامل شده و در زیر پوشش لایه دوگانه تشکیل شده است. با توجه به نتایج فوق ۳٪ کلی از لحاظ الکتروشیمیایی بهبود خواص حفاظتی پوشش مناسب‌تر از ۵٪ کلی



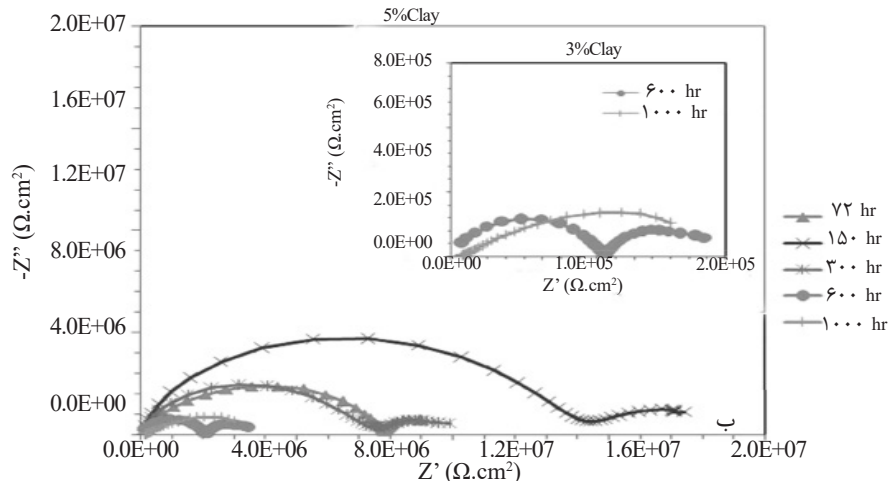
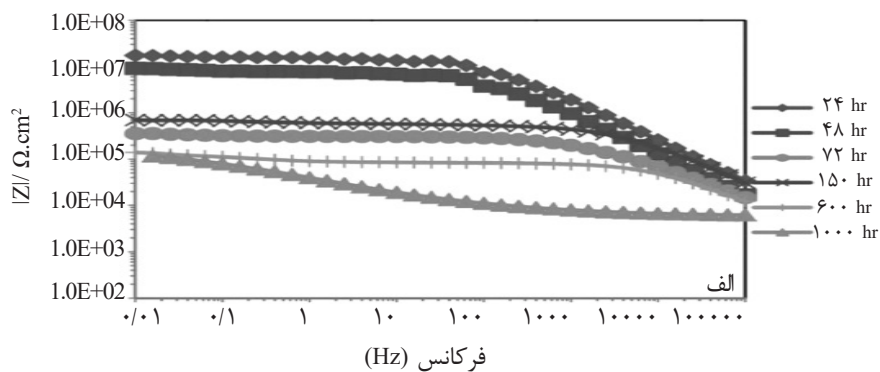
شکل ۲ نمودارهای بُد (الف) و نایکویبیست و (ب) آزمون امپدانس فولاد با لاک اپوکسی غوطه‌ور شده در مجلول آب نمک ۳/۵٪ وزنی در دمای ۲۵ °C در زمان‌های مختل

جدول ۲ نتایج آزمون امپدانس پوشش با لاک اپوکسی بدون نانوذره

زمان (h)	C_{coat} (nF cm ⁻²)	n	R_{pore} (Ω. Cm ²) × ۱۰ ^{-۴}	Z_w (Ω.cm ²) × ۱۰ ^{-۴}
۲۴	۰/۸۸	۰/۴۸	۱/۲۷	۴/۹
۷۲	۰/۹۹	۰/۵۲	۳/۱۶	۹/۶
۱۵۰	۳/۲	۰/۴۴	۰/۸۲	۶/۵



شکل ۳ نمودارهای الف) بُد و ب) نایکویست آزمون امپدانس فولاد با پوشش اپوکسی حاوی ۳٪ وزنی کلی غوطه‌ور شده در محلول آب نمک ۳/۵٪ وزنی در دمای ۲۵ °C



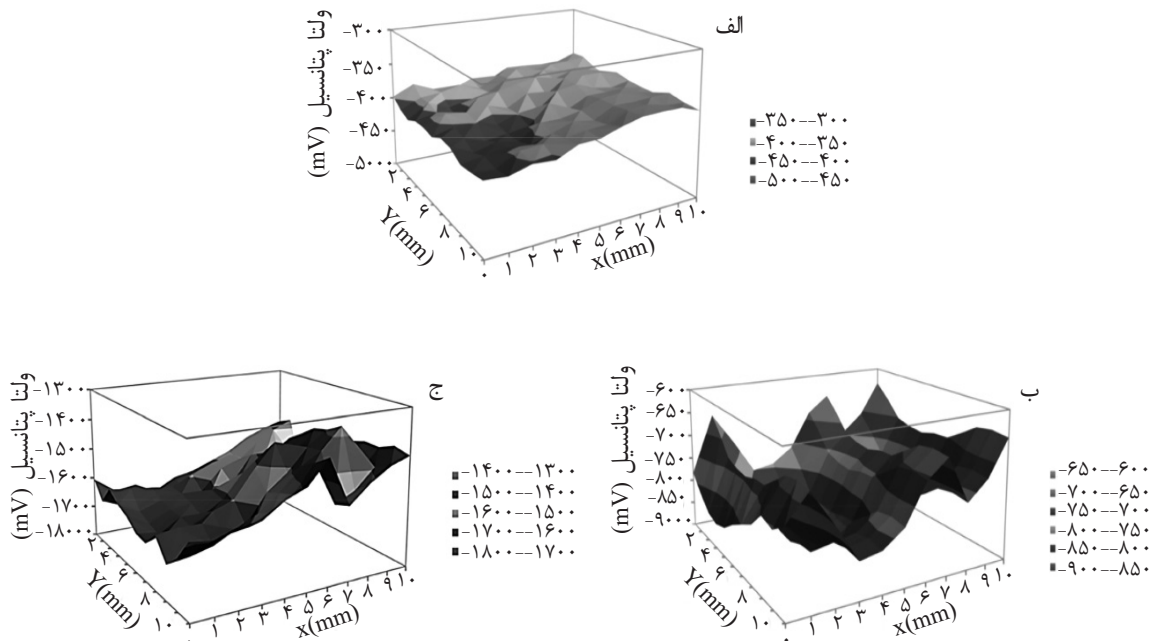
شکل ۴ نمودارهای الف) بُد و ب) نایکویست آزمون امپدانس فولاد با پوشش اپوکسی حاوی ۵٪ وزنی کلی غوطه‌ور شده در محلول آب نمک ۳/۵٪ وزنی در دمای ۲۵ °C

جدول ۳ نتایج آزمون امپدانس پوشش حاوی ۳٪ کلی

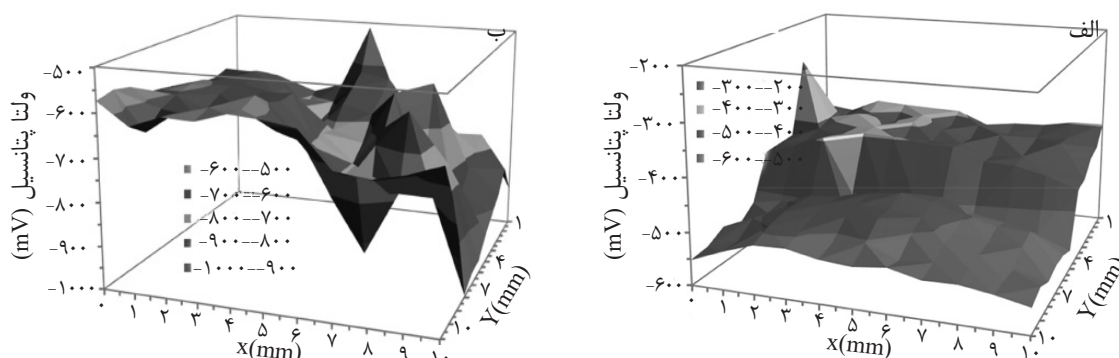
زمان (h)	C_{coat} (nF cm ⁻²)	n	$R_{pore} (\Omega \cdot cm^2) \times 10^6$	C_{dl} (μF. cm ⁻²)	$10^4 \times R_{ct} (\Omega \cdot cm^2)$
۲۴	۰/۲۱	۰/۹۳	۳۰	-	-
۷۲	۰/۴۳	۰/۹۹	۱۸	-	-
۱۵۰	۰/۵۱	۰/۹۴	۱۲	۰/۳	۲۳
۳۰۰	۰/۷۴	۰/۸۷	۱۱	۰/۳	۱۵
۶۰۰	۳/۱	۰/۸۲	۱/۵	۱/۸	۳
۱۰۰۰	۶/۵	۰/۹۱	۱/۳	۱/۴	۰/۴

جدول ۴ نتایج آزمون امپدانس پوشش حاوی ۵٪ کلی

زمان (hr)	C_{coat} (nF cm ⁻²)	n	$R_{pore} (\Omega \cdot cm^2) \times 10^6$	C_{dl} (μF. cm ⁻²)	$10^4 \times R_{ct} (\Omega \cdot cm^2)$
۲۴	۰/۵۵	۰/۹۹	۲۱	۰/۵	۱۱
۷۲	۰/۷۱	۰/۹۸	۱۱	۰/۶	۹
۱۵۰	۹/۱	۰/۸۴	۰/۹	۰/۹	۰/۹
۳۰۰	۸/۳	۰/۸۱	۰/۵	۱/۳	۰/۸
۶۰۰	۱۱	۰/۸۳	۰/۲	۱/۸	۰/۶
۱۰۰۰	۹/۹	۰/۷۵	۰/۱	۱/۹	۰/۴



شکل ۵ توزیع ولتا پتانسیل سطح فولاد با لاک اپوکسی قرار داده شده در محفظه رطوبت در زمان‌های مختلف



شکل ۶ تغییرات ولتا پتانسیل سطح فولاد با پوشش اپوکسی حاوی ۳٪ نانوکلی (Clay) قرار داده شده در محفظه رطوبت

واقع حضور این دو نانوذره توانسته به خوبی از افت پتانسیل زیرآیند فولادی جلوگیری نماید.

نتیجه گیری

در پروژه تاثیر نانوذرات کلی بر افزایش خواص حفاظتی پوشش اپوکسی نوالاک بر روی فولاد کربنی ساده بررسی شد. نتایج امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که افزودن این نانوذره موجب افزایش مقاومت پوشش اپوکسی نوالاک اعمال شده بر زیرآیند فولادی گردید. مقاومت پوشش حاوی ۳٪ نانو کلی پس از ۱۰۰۰ سادر پروژه تاثیر نانوذرات کلی بر افزایش خواص حفاظتی پوشش اپوکسی نوالاک بر روی فولاد کربنی ساده بررسی شد. نتایج امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که افزودن این نانوذره موجب افزایش مقاومت پوشش اپوکسی نوالاک اعمال شده بر زیرآیند فولادی گردید. مقاومت پوشش حاوی ۳٪ نانو کلی پس از ۱۰۰۰ h غوطه‌وری در آب نمک ۳/۵٪ حدود $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ بود که نشان‌دهنده مقاومت خوب این پوشش در محیط خورنده است. نتایج امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که پوشش حاوی ۳٪ نانوکلی مقاومت بهتری نسبت به پوشش حاوی ۵٪ نانوکلی از خود نشان داد. نتایج آزمون SKP نشان داد، در نمونه‌های حاوی نانوکلی در طول ۲۵۰۰ h میانگین ولتا پتانسیل سطح به تدریج از حدود 345 mV به 700 mV افت کرد و افت پتانسیل سطح در حضور نانوکلی بسیار کمتر از حالتی بود که نانوکلی حضور

پس از ۲۴ h ولتا پتانسیل نمونه بدون نانوذره مرتباً کاهش یافته تا در ۲۵۰۰ h به حدود 1500 mV رسیده است. با ادامه نفوذ آب و عدم وجود یک مکانیزم بازدارنده و کنترل کننده خوردگی در اثر انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی الکترون‌های تولید شده توسط اکسیداسیون آهن صرف احیای اکسیژن می‌گردد. با مصرف الکترون و پیشرفت خوردگی در زیر پوشش به مرور پتانسیل سطح کاهش می‌یابد. در نمونه‌های حاوی نانوکلی در طول ۲۵۰۰ h میانگین ولتا پتانسیل سطح به تدریج از حدود 345 mV به 700 mV افت کرده و افت پتانسیل سطح در حضور نانوکلی بسیار کمتر از حالتی است که نانوکلی حضور ندارد که نشان‌دهنده تاثیر مثبت این نانوذرات در کنترل خوردگی است. اگرچه نانوکلی نتوانست در مراحل اولیه مانع افت پتانسیل شود اما با مکانیزم فیزیکی کنترل خوردگی و طولانی کردن مسیر نفوذ مانع پیشرفت خوردگی و افت بیشتر و شدیدتر پتانسیل سطح شد. همان‌طور که در بخش قبل نشان داده شد ولتا پتانسیل لاک اپوکسی بدون نانوذره در همین مدت زمان به مقادیر بسیار پایین‌تری نسبت به نمونه حاوی نانوکلی یعنی حدود 1500 mV رسید. در حضور نانوکلی پوشش با استفاده از کاهش و طولانی‌تر کردن مسیر نفوذ الکتروولیت حاوی اکسیژن، آب و یون‌های خورنده، سرعت خوردگی را کنترل می‌کند و زمان نفوذ الکتروولیت به زیر پوشش و تخریب پوشش را به تعویق می‌اندازد. در

حدود ۱۵۰۰ mV- رسید. در حضور نانوکلی پوشش با استفاده از کاهش و طولانی‌تر کردن مسیر نفوذ الکترولیت حاوی اکسیژن، آب و یون‌های خورنده، سرعت خوردگی را کنترل می‌کند و زمان نفوذ الکترولیت به زیر پوشش و تخریب پوشش را به تعویق می‌اندازد. در واقع حضور این نانوذره توانسته به‌خوبی از افت پتانسیل زیرآیند فولادی جلوگیری نماید.

ندارد که نشان‌دهنده تاثیر مثبت این نانوذرات در کنترل خوردگی بود. اگرچه نانوکلی نتوانست در مراحل اولیه مانع افت پتانسیل شود اما با مکانیزم فیزیکی کنترل خوردگی و طولانی کردن مسیر نفوذ مانع پیشرفت خوردگی و افت بیشتر و شدیدتر پتانسیل سطح شد. ولتا پتانسیل لاک اپوکسی بدون نانوذره در همین مدت زمان به مقادیر بسیار پایین‌تری نسبت به نمونه حاوی نانوکلی یعنی

مراجع

- [1]. Schweitzer P. A., Corrosion of Linings & Coatings, "Cathodic and inhibitor protection and corrosion monitoring," CRC, Press, 2006.
- [2]. Mittal V., "Barrier properties of polymer clay nanocomposites," Nova Science Publishers, 2010.
- [3]. Akbarinezhad E., Bahremandi M. and Faridi H. R., "Another approach for ranking and evaluation organic paint coatings via electrochemical impedance spectroscopy," Corrosion Science, Vol. 51, pp. 356-363, 2009.
- [4]. Hou X., Wang Y., Sun G., Huang R. and Zhang Ch., "Effect of polyaniline-modified glass flakes on the corrosion protection properties of epoxy coatings. High Performance Polymers," Vol. 29, No. 3, pp. 314-305, 2017.
- [5]. Jadhav N., T. Matsuda and V. Gelling, "Mica/polypyrrole (doped) composite containing coatings for the corrosion protection of cold rolled steel," Journal of Coatings Technology and Research, Vol. 15, Issue 2, pp. 12-1, 2017.
- [6]. Hári J., Horváth F., Móczó J., Renner K., and Pukánszky B., "Competitive interactions, structure and properties in polymer/layered silicate nanocomposites," Express Polymer Letters, Vol. 11, No. 6, pp. 479-470, 2017.
- [7]. Yeh J. M., Liou S. J., Lai C. Y., Wu P. C. and Tsai T. Y., "Enhancement of corrosion protection effect in polyaniline via the formation of polyaniline-clay nanocomposite materials," Chemistry of Materials, Vol. 13, No. 3, pp. 1131-1136, 2001.
- [8]. Knudsen and A. Forsgren, "Corrosion control through organic coating," CRC Press, 2017.
- [9]. Ray S. S. and M. Okamoto, "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing," Progress in Polymer Science, Vol. 28, No.11, pp. 1549-1539, 2003.
- [10]. Akbarinezhad E., Ebrahimi M., Sharif F., Attar M. M. and Faridi H. R., "Synthesis and evaluating corrosion protection effects of emeraldine base PANi/clay nanocomposite as a barrier pigment in zinc-rich ethyl silicate primer," Progress in Organic Coatings, Vol. 70, pp. 44-39, 2011.
- [11]. ASTM, "Standard test method for pull-off strength of coatings using portable adhesion testers," West Conshohocken, ASTM International, D4541-09e1, pp. 16-10, 2009.
- [12]. Wisian-Neilson P., "Polymer films with embedded metal nanoparticles," Springer Series in Materials Science, Vol. 52, By Andreas Heilmann (Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik). Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York. pp. 79-75, 2003.

- [13]. Klimow G., Fink N. and Grundmeier G., "Electrochemical studies of the inhibition of the cathodic delamination of organically coated galvanised steel by thin conversion films," *Electrochimica Acta*, Vol. 53, No. 3, pp. 1299-1290, 2007.
- [14]. Chalker P., Bull S. and Rickerby D., "A review of the methods for the evaluation of coating-substrate adhesion," *Materials Science and Engineering, A*, Vol. 140, pp. -592 583, 1991.
- [15]. Zhai L., Ling G., Li J. and Wang Y., "The effect of nanoparticles on the adhesion of epoxy adhesive," *Materials Letters*, Vol. 60, Issue 25-26, pp. 3031-3033, 2006.
- [16]. De Morais A., Pereira A. B., Teixeira J. P. and Cavaleiro N. C., "Strength of epoxy adhesive-bonded stainless-steel joints," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 27, Issue 8, pp. -679 686, 2007.
- [17]. Vaca-Cortés E., Lorenzo M. A., Jirsa J. O., Wheat H. G. and Carrasquillo R. L. , "Adhesion testing of epoxy coating," *Center for transportation Research, Research Report*, No. 1265-6, pp.1-129, 1998.
- [18]. Mennucci M., Banczek E. P., Rodrigues P. R. P. and Costa I., "Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution," *Cement and Concrete Composites*, Vol. 31, No. 6, pp. 418 -424, 2009.
- [19]. Amirudin A. and D. Thieny, "Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals," *Progress in Organic Coatings*, Vol. 26, No. 1, pp. 1-28, 1995.
- [20]. Hussain F., Hojjati M., Okamoto M. and Gorga R. E., "Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application," *An Overview. Journal of Composite Materials*, 40, Vol. 17, pp. 1575-1511, 2006.
- [21]. Kalaivasan, N. and S.S. Shafi, "Enhancement of corrosion protection effect in mechanochemically synthesized Polyaniline/MMT clay nanocomposites," *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 10, pp. 127-133, 2017.



Petroleum Research

Petroleum Research, 2019(August-September), Vol. 29, No. 106, 11-13

DOI: 10.22078/pr.2019.3437.2572

Investigation of Anti-corrosion Properties of Epoxy Coating Containing Clay Nanoparticles Using EIS and Scanning Kelvin Probe

Ghasem Ebrahimi, Jaber Neshati* and Fereshteh Rezaei

Corrosion Department, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

neshatij@ripi.ir

DOI: 10.22078/pr.2019.3437.2572

Received: August/25/2018

Accepted: February/19/2019

INTRODUCTION

One of the most important methods of controlling the corrosion rate is the use of polymer and composite coatings on the internal surfaces of refinement and pipelines. Epoxy base coatings containing anti-corrosion pigments are suitable coatings for this purpose [1]. The pigments used in these coatings can interfere with the surface of the steel and corrosive environments with different mechanisms such as damping or barrierity. The barrier pigments protect steel from corrosion by reducing the permeability of liquids and gases. The clay nanoparticles are introduced into the polymeric structure by solvent, in situ polymerization and direct mixing. Oxygen, water, and corrosive ions can control corrosion [2, 3]. Various studies have shown that the addition of the clay alone or with other nanoparticles to the epoxy matrix improves the anti-corrosion

properties of the coating. In a study conducted in 2007, the effect of adding zinc, silicon dioxide, clay oxide and iron oxide on the resistance of epoxy coatings and reducing the rate of corrosion in a 3% solution of brine has been compared. According to the results of the impedance test, all of these particles reduced the corrosion rate and increased the coating strength, but the clay particles and iron oxide had the highest impact [4, 5].

These nanoparticles can form a barrier layer and slow down the electrolyte penetration pathway.

METHODOLOGY

The materials used are: D.E.N 431 Epoxy Resin with EEW = 175, Polyamino Hardener with 24 HW =, Nanoclay (Monte Myrnlite) Closite30b Sigma Aldrich. Clay nanoparticles were added to the resin in two volumes of 3 and 5 wt.%. Mechanical

coatings such as stirrer and glass balls were used to coat nanoparticles.

Finally, the resin is mixed with the desired nanoparticle so that the particles are completely dispersed in the resin evenly. This process was performed for 6 hours at 2000 rpm. After ensuring that no particles were agglomerated and uniformly distributed, using a thin film on the glass, the polypropylene hardener was added to the resulting mixture and mixed for 15 minutes. The weight/weight ratio of the resin to Hardener was 13 to 1. The resulting paint was applied to the scalded and depleted steel plates.

Applying the paint was performed using the air spray process and single-layer. The thickness of all coatings was in the range of 35-50 μm . In addition, to ensure complete cooking, they were kept in oven at 35 ° C for 15 days. How to disperse nanoparticles in epoxy resin using a CM 30 Philips Co. (TEM) transmitted electron microscope (TEM) was investigated.

RESULTS AND DISCUSSION

In the project, the effect of the clay nanoparticles on the increase of protective properties of the epoxy coating on carbon steel was studied. The results of the electrochemical impedance showed that the addition of this nanoparticle increased the resistance of the epoxy coating applied to the steel substrate. The coating resistance of 3% clay after a 1000-hour immersion in salt water was at about 107 $\Omega\cdot\text{cm}$, indicating good resistance to the coating in the corrosive environment. The purpose of this study was to investigate the effect of the Clay nanoparticles on the protective properties of the epoxy coating on carbon steel. The results of the electrochemical impedance spectroscopy showed that the addition of this

nanoparticle increased the corrosion resistance of the epoxy coating. The resistance of the coating containing 3% nanoclay after 1000 hours immersion in NaCl 3.5 wt.% was about $3.1 \times 10^6 \Omega\cdot\text{cm}$, indicating good resistance to the coating in the corrosive environment. Also, the results of electrochemical impedance showed that coating containing 3% nanoclay showed better resistance than coating containing 5% nanoclay. The results of the Scanning Kelvin Probe (SKP) showed that in nanoclay-containing samples after 2500 hours, the average potential of the surface gradually dropped from -345 mV to -700 mV, and the drop in surface potential in the presence of nanoclay was much less than in presence of nanoclay which indicates the positive effect of these nanoparticles on corrosion control. Volta potential of varnish without a nanoparticle reached a much lower level over the same period than a nanoclay sample of about 1500 mV. Exfoliated nanoclays by reducing and prolonging the penetration path of electrolyte containing oxygen, water and corrosive ions controlled the corrosion rate and postponed the time of penetration of the electrolyte.

REFERENCES

- [1]. Schweitzer P. A., Corrosion of Linings & Coatings, "Cathodic and inhibitor protection and corrosion monitoring," CRC, press, 2006.
- [7]. Yeh J. M., Liou S. J., Lai C. Y., Wu P. C. and Tsai T. Y., "Enhancement of corrosion protection effect in polyaniline via the formation of polyaniline-clay nanocomposite materials," Chemistry of Materials, Vol. 13, No. 3, pp. 1136-1131, 2001.
- [8]. Knudsen and A. Forsgren, "Corrosion con-

trol through organic coating,” CRC Press, 2017.

[10]. Akbarinezhad E., Ebrahimi M., Sharif F., Attar M. M. and Faridi H. R., “*Synthesis and evaluating corrosion protection effects of emeraldine base PAni/clay nanocomposite as a barrier pigment in zinc-rich ethyl silicate primer. Progress in Organic Coatings,*” Vol. 70, pp. 44-39, 2011.