

مطالعه اثر نسبت اختلاط رزین اپوکسی سیلیکون و آمینوسیلان بر خواص حفاظتی پوشش توسط طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

محمد مهدویان^{۱*}، بهرام رمضان‌زاده^۲، مریم اکبریان^۳

۱- استادیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- دانشیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- کارشناس ارشد مهندسی رنگ، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۹/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۷ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۸/۹/۱۶

چکیده

در این تحقیق اثر نسبت اختلاط رزین اپوکسی سیلیکون با عامل پخت آمینوسیلان بر روی خواص حفاظتی پوشش مورد بررسی قرار گرفت. عامل پخت به میزان ۵۰-۱۵ درصد وزنی به رزین اضافه شد و پوشش‌ها به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد پخت شدند. جهت بررسی خواص حفاظتی از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بر روی نمونه‌های در معرض پاشش مه نمکی به مدت ۲۴۰ ساعت کمک گرفته شد. همچنین آزمون استحکام چسبندگی کششی نمونه‌ها پس از آزمون پاشش مه نمکی به مدت ۲۴۰ ساعت حفاظتی و چسبندگی پوشش‌ها در درصدهای پایین تر و بالاتر از ۲۰ بوده است. بهترین نسبت اختلاط با توجه به نتایج آزمون‌ها نسبت ۲۰٪ اپوکسی سیلیکون به آمینوسیلان بود.

واژه‌های کلیدی: پوشش اپوکسی سیلیکون، نسبت اختلاط، پاشش مه نمک، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.

Evaluation of the Effect of Mixing Ratio of Epoxy Silicon Resin and Aminosilane on the Coating Protective Properties by Electrochemical Impedance Spectroscopy

M. Mahdavian*, B. Ramezanzadeh*, M. Akbarian

Surface Coatings and Corrosion Department, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 11-12-2018

Accepted: 26-02-2019

Available online: 07-12-2019

Abstract

This work intends to study the effect of epoxy silicon resin mixture ratio with aminosilane hardener on corrosion protection properties of the coating. Coatings with different mixture ratio ranging 15-50% resin: hardener were prepared and cured for 1 h at 120 °C. To evaluate corrosion protection properties, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was employed after 240 h exposure of samples to salt spray. In addition, pull-off adhesion strength was measured after salt spray exposure. Results showed deterioration of protection properties and adhesion strength of the coatings below and above 20% mixture ratio. According to the tests results, the optimal mixture ratio of epoxy silicon to aminosilane was 20%. J. Color Sci. Tech. 13(2019), 191-200©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Epoxy silicon coatings, Mixture ratio, Salt spray, Electrochemical impedance spectroscopy.

۱- مقدمه

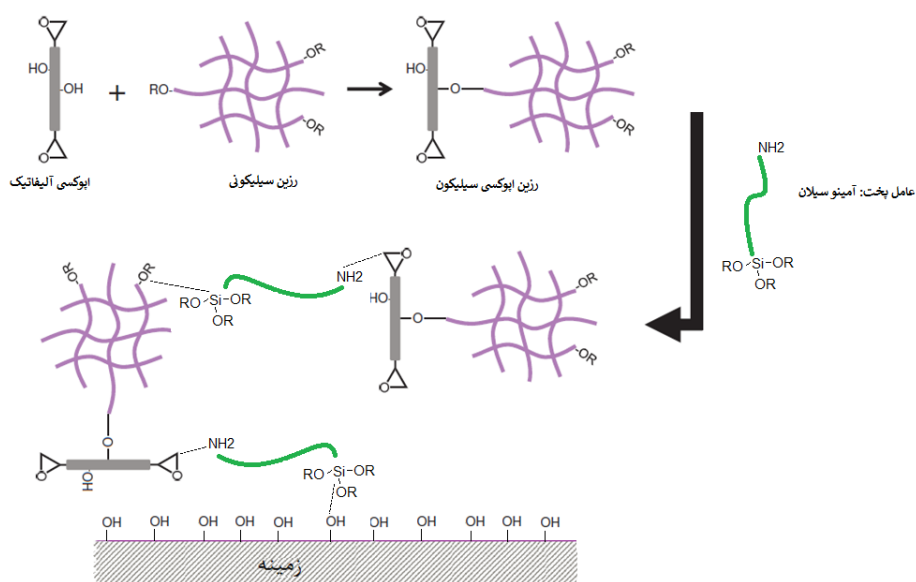
نسبت بهینه اختلاط دو جزء مورد استفاده قرار گیرد. در تحقیقی دیگر لی^۴ و همکارانش به وسیله آزمون کشش^۵ اثر نسبت اختلاط رزین اپوکسی با عامل پخت دی اتانل آمین را بر ازدیاد طول در نقطه شکست مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد با افزایش میزان عامل پخت تا ۱۴ درصد وزنی ازدیاد طول در نقطه شکست به دلیل افزایش میزان اتصالات عرضی افزایش می یابد. با افزایش بیشتر میزان عامل پخت به دلیل کاهش اتصالات عرضی، ازدیاد طول در نقطه شکست کاهش نشان داد. از این رو بهینه نسبت اختلاط ۱۴ درصد وزنی معرفی شد [۳].

بررسی ساختار شیمیایی و پایداری حرارتی پوشش نیز می تواند در تعیین نسبت بهینه اختلاط رزین و سفت کننده مورد استفاده قرار گیرند. کاگ جو^۱ و همکارانش از آزمون های FT-IR و TG-DTA برای تعیین میزان بهینه عامل پخت کامپوزیت سیمانی اصلاح شده با اپوکسی استفاده کردند. سرعت واکنش گروه عاملی توسط شدت پیک جذبی و تغییرات نسبت شدت پیک جذبی گروه فنیلن توسط آزمون FT-IR بدست آمد. میزان تخریب و کاهش وزن کامپوزیت با درصد های مختلف از عامل پخت با تغییرات دمایی توسط آزمون TG-DTA بدست آمد. با توجه به نتایج آزمون های فوق بهترین نتیجه در درصد های ۲۰-۱۰٪ عامل پخت به دست آمد [۴].

پوشش اپوکسی سیلیکون امروزه یک فناوری جدید در ساخت پوشش های مقاوم در برابر خوردگی می باشد. این نوع پوشش ها به دلیل داشتن دانسیته شبکه بالا از خواص ضد خوردگی بالایی برخوردار می باشند. به واسطه طبیعت آب گریز رزین، پوشش های اپوکسی سیلیکون خواص ضد یخ و ضد خزه از خود بروز می دهند [۱]. پوشش های اپوکسی سیلیکون مناسب اعمال در محیط های بسیار خورنده، پوشش های دریایی (خصوصا بالای خط آب) و پوشش های بتن می باشند. ساختار شیمیایی متداول رزین اپوکسی سیلیکون و نحوه تشکیل فیلم بر روی سطح، در شکل ۱ نشان داده شده است [۱].

پوشش اپوکسی سیلیکون به دلیل داشتن اپوکسی دارای خواص مکانیکی خوب، دمای پخت پایین، مقاومت حلالی بالا، ظرفیت بارگذاری بالای رنگدانه و به دلیل داشتن رزین سیلیکون دارای خواص مقاومت دمایی، مقاومت گچی شدن، پایداری جوی و مقاومت شیمیایی^۱ بالا می باشد [۱].

خواص مکانیکی، حرارتی و حفاظتی پوشش های دوجزیی به شدت به نسبت اختلاط جزء اصلی و عامل پخت وابسته است. جهت به دست آوردن نسبت بهینه اختلاط رزین و سخت کننده، روش های مختلفی در مقالات گزارش شده است. از جمله این روش ها، استفاده از نمودارهای گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC^۲) می باشد. نونز^۳ و همکارانش [۲] نشان دادند نسبت اختلاط رزین اپوکسی و ایزوفورن دی آمین اثر قابل توجه بر میزان آنتالپی پخت و دمای انتقال شیشه ای به دست آمده از نمودارهای DSC دارد. نشان داده شد که بیشینه دمای انتقال شیشه ای و بیشینه آنتالپی می تواند برای تعیین



شکل ۱: ساختار رزین اپوکسی سیلیکون و نحوه تشکیل پوشش اپوکسی سیلیکون بر روی سطح.

- 1- Stain
- 2- Differential Scanning Calorimetry
- 3- Nunez
- 4- Li
- 5- Tensile
- 6- Young Kug Jo

نسبتی متفاوت از نسبت استوکیومتری استفاده شود؛ در این تحقیق برای اولین بار از آزمون EIS برای بررسی اثر نسبت اختلاط رزین اپوکسی سیلیکون و عامل پخت بر خواص حفاظتی و چسبندگی پوشش استفاده شده است. از آنجا که آزمون EIS مستقیماً نسبت اختلاط بهینه با رفتار حفاظتی خوردگی پیشینه را مشخص می‌کند، نسبت به سایر روش‌های تعیین نسبت اختلاط رزین و عامل پخت برای فرمول‌بندی پوشش‌های ضد خوردگی برتری دارد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

جهت انجام این پروژه از رزین اپوکسی سیلیکونی با نام تجاری سیلیکوپن^۷ EF ۱۰۰ درصد جامد ساخت شرکت EVONIC با اکی والان وزنی اپوکسی^۸ برابر ۴۵۰ گرم بر مول [۱۲] و عامل پخت آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان^۹ (APTES) شرکت مرک با جرم مولکولی ۲۲۱٫۴ گرم بر مول استفاده شد. صفحات فولاد کربنی با ابعاد ۱۰ × ۵ سانتی‌متر به عنوان زیرآیند مورد استفاده قرار گرفت. اسید سولفوریک ۹۵٪ از شرکت مجللی برای تهیه محلول‌های شستشوی سطح و بنزوتتری‌آزول از شرکت مرک به عنوان بازدارنده خوردگی در محلول‌های شستشوی سطح استفاده شد.

۲-۲- تهیه نمونه‌ها

صفحات فولاد کربنی با محلول اسید سولفوریک با pH برابر ۳ حاوی بنزوتتری‌آزول (۱ میلی‌مولار) به مدت ۶۰ ثانیه شستشو داده شده و سپس آبکشی شدند. پوشش اپوکسی سیلیکون به همراه درصدهای مختلف آمینوسیلان بر روی صفحات فولادی اعمال شد و پس از ۳۰ دقیقه قرارگیری در دمای محیط در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت قرار داده شدند. مواد پوششی توسط فیلم‌کش ۹۰ میکرونی بر روی سطوح فولادی اعمال شدند. پوشش با ضخامت خشک برابر ۵±۷۰ میکرون مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۳- روش آزمون

جهت به دست آوردن بهترین نسبت اختلاط از آزمون‌های چسبندگی، زاویه تماس، پاشش مه نمکی و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی کمک گرفته شد. بررسی چسبندگی پوشش‌ها توسط دستگاه اندازه‌گیری استحکام کششی^{۱۰} ساخت شرکت دفلسکو^{۱۱} تحت استاندارد ASTM D4541 انجام گرفت. در این پژوهش، برای هر نمونه

بررسی اثر نسبت عامل پخت/رزین بر روی خواص الکتریکی پوشش‌ها نیز موثر است. در یک مطالعه اثر نسبت عامل پخت جف‌آمین دی ۲۳۰^۱ و رزین اپوکسی خواص هدایت الکتریکی پوشش اپوکسی در برابر جریان DC مورد مطالعه قرار گرفت [۵]. نتایج نشان داد افزایش درصد عامل پخت تا ۸۰ درصد وزنی کاهش هدایت الکتریکی را به دلیل افزایش دانسیته اتصالات عرضی به همراه دارد. با افزایش عامل پخت بیش از ۸۰ درصد هدایت الکتریکی به سبب افزایش فضای آزاد و کاهش اتصالات عرضی کاهش می‌یابد. از اینرو بهترین نسبت اختلاط رزین اپوکسی و عامل پخت در تحقیق مذکور ۸۰ درصد وزنی معرفی شد.

کارامانولوسکی^۲ و همکارانش در نسبت استوکیومتری و بالاتر از استوکیومتری از اختلاط رزین اپوکسی سیلیکون و دو نوع عامل پخت اتوکسی سیلان (آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان) و متوکسی سیلان (آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان)، خواص حرارتی پوشش شامل DSC و TG-DTG و خواص مکانیکی شامل چسبندگی به زیرآیند فولادی و سختی را مورد مطالعه قرار دادند [۶]. نتایج نشان داد استفاده از عامل‌های پخت سیلانی در نسبت بالاتر از استوکیومتری منجر به افت خواص مکانیکی می‌شود، هر چند تاثیر چندانی بر دمای انتقال شیشه‌ای مشاهده نشد. همچنین پایداری حرارتی پوشش اپوکسی سیلیکون پخت شده در نسبت بالاتر از نسبت استوکیومتری به صورت جزئی کاهش نشان داد.

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS^۳) به عنوان روشی موثر در استخراج مشخصه‌های الکتروشیمیایی فلز پوشش داده شده محسوب می‌گردد. تاکنون این آزمون برای بررسی اثر نانو مواد و افزودنی‌ها و همچنین میزان بارگذاری رنگدانه‌ها در پوشش بر خواص حفاظت خوردگی و مشخصه‌های الکتروشیمیایی پوشش مورد استفاده قرار گرفته است [۱۰-۷]. یوان^۴ و همکارانش جذب آب پوشش اپوکسی سیلیکون پخت شده با عامل پخت اپوکسی سیلان در نسبت اختلاط ۴:۱ را مورد مطالعه قرار دادند. جذب آب پوشش را با روش‌های مختلف از جمله روش معادل‌سازی CPE^۵ با مجموعه‌های موازی و سری از ثوابت زمانی و روش براشر-کیگزبری^۶ بررسی نمودند [۱۱]. نتایج محاسبات نشان داد، روش معادل‌سازی CPE با مجموعه سری از ثابت‌های زمانی بهترین تخمین را در جذب آب ارائه می‌کند. از آنجا که نسبت استوکیومتری (محاسباتی) همواره نسبت اختلاط بهینه نیست و در عمل به دلیل واکنش‌پذیری کم، یا واکنش‌های جانبی با واکنش‌های خودتراکمی عامل پخت، یا تبخیر عامل پخت لازم است

- 1- Jeffamine D-230
- 2- Karamanolevski
- 3- Electrochemical Impedance Spectroscopy
- 4- Yuan
- 5- Constant Phase Element
- 6- Brasher-Kingsbury

- 7- SILIKOPON EF
- 8- Epoxy Equivalent Weight
- 9- Aminopropyltriethoxysilane
- 10- Posi Test – Pull Off Adhesion Tester
- 11- Defelsko

محلول ۳٫۵٪ کلرید سدیم در محدوده فرکانسی ۱۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز و با دامنه اغتشاش ۱۰ میلی‌ولت و به کمک یک سامانه سه الکترودی شامل الکتروود کار (نمونه‌ها)، الکتروود مرجع نقره - کلرید نقره (Ag/AgCl) برای کنترل پتانسیل اعمالی و الکتروود کمکی پلاتینی برای برقراری جریان انجام گرفت. جهت اطمینان از تکرارپذیری نتایج به‌دست‌آمده، آزمون‌ها سه بار تکرار شده‌اند.

۳- نتایج و بحث

نتایج آزمون چسبندگی پوشش‌های اپوکسی سیلیکون براساس درصد‌های مختلف عامل پخت آمینوسیلانی در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۲، استحکام چسبندگی در نسبت اختلاط ۲۰ درصد بیشینه است و در سایر نسبت‌ها عملاً استحکام چسبندگی پوشش‌ها تفاوت چندانی ندارند. افزایش درصد آمینوسیلان تا ۲۰ درصد استحکام چسبندگی افزایش می‌یابد و با افزایش بیشتر درصد وزنی، افت چسبندگی مشاهده می‌شود. افزایش چسبندگی با افزایش درصد آمینوسیلان تا ۲۰٪ احتمالاً می‌تواند به بهبود پخت پوشش مربوط باشد. وجود گروه‌های اپوکسی واکنش نکرده و پایین بودن دانسیته پیوندهای عرضی، احتمالاً می‌تواند دلیل پایین بودن استحکام چسبندگی در درصد‌های پایین‌تر از ۲۰ درصد باشد. با افزایش میزان آمینوسیلان به بالای ۲۰ درصد، افت چسبندگی مجدد اتفاق می‌افتد که ممکن است مربوط به وجود آمینوسیلان واکنش نکرده داخل پوشش یا سطح مشترک پوشش-فلز باشد.

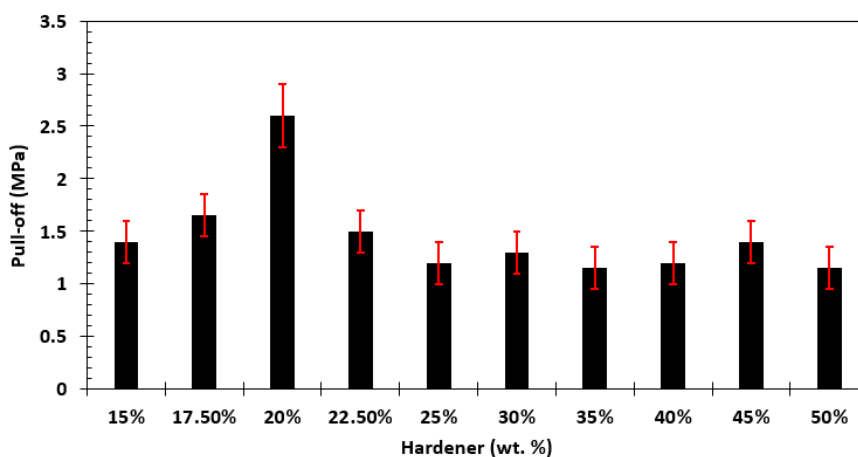
1- Dolly

در سه جای مختلف (با ضخامت‌های یکسان برای همه نمونه‌ها)، دالی‌ها^۱ به کمک چسب مخصوص آزمون چسباندن شده و پس از ۳ روز، آزمون انجام گرفت و میانگین اعداد استحکام چسبندگی اندازه‌گیری شده بر حسب مگاپاسکال گزارش شد.

اندازه‌گیری زاویه تماس قطره بر روی پوشش‌ها توسط دستگاه زاویه تماس شرکت اطلس پوشش محافظ انجام شد. قطره‌های با حجم ۴ میکرولیتر بر روی سطح پوشش قرار گرفت و پس از پایدار شدن قطره بر روی سطح تصویر قطرات برای اندازه‌گیری زاویه تماس تهیه شد. هر اندازه‌گیری با سه بار تکرار انجام شده است.

نمونه‌ها به مدت ۲۴۰ ساعت در معرض محیط خورنده تسریع شده در دستگاه مه‌نمکی مطابق استاندارد ASTM B117 قرار گرفتند. طبق استاندارد، نمونه‌ها به صورت موازی و بدون تماس باهم در دمای 35 ± 1 °C اتاقک افشانش نمک، با زاویه ۳۰ درجه نسبت به خط قائم و به موازات جهت اصلی جریان افشانش محلول نمک در دستگاه قرار گرفت. محلول ۵٪ وزنی کلرید سدیم در آب مقطر با pH بین ۶٫۵ تا ۷٫۲ به طور غیرمستقیم بر روی نمونه‌ها افشانش شد. قبل از قراردادن نمونه‌ها خراشی به طول ۵ سانتی‌متر در وسط صفحه نمونه و در راستای طول در پوشش توسط خراشنده تیز ایجاد شد، به نحوی که فلز پایه در محل خراش قابل رویت گردید. پیش از قرارگیری در برابر پاشش مه‌نمکی، لبه‌ها و پشت نمونه توسط مخلوط بیژوکس-کلوفونی پوشانده شد.

برای انجام آزمون EIS، ناحیه‌ای به ابعاد 1×1 سانتی‌متر بر روی نمونه‌ها انتخاب شد و مابقی سطح توسط مخلوط بیژوکس-کلوفونی پوشانده شد. پس از در قرارگیری در برابر پاشش مه نمک به مدت ۲۴۰ ساعت، آزمون EIS پس از ۷۲ ساعت غوطه‌وری نمونه‌ها در



شکل ۲: استحکام چسبندگی پوشش اپوکسی سیلیکون پخت شده با میزان درصد‌های مختلف از آمینوسیلان.

نسبت‌های اختلاط بیشتر ممکن است به میزان آمینوسیلان واکنش نکرده در پوشش اپوکسی سیلیکون مربوط باشد. از آنجا که آمینوسیلان ذاتاً آب دوست است اگر واکنش نکرده در پوشش باقی بماند می‌تواند موجب آب دوستی پوشش شود. افزایش زاویه تماس با افزایش میزان پخت، پیش از این در برخی مراجع مورد اشاره قرار گرفته است [۱۶، ۱۵].

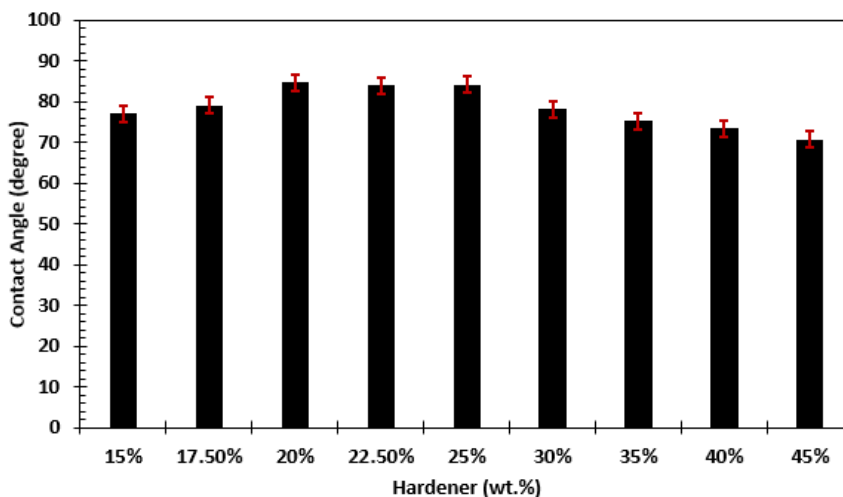
تصاویر نمونه‌های پوششی پس از ۲۴۰ ساعت قرارگیری در معرض پاشش مه نمکی در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۴ با افزایش درصد آمینوسیلان تا ۲۰ درصد میزان خوردگی و پیشرفت محصولات زنگ بر روی سطح کاهش می‌یابد. درجه‌بندی نمونه‌های آزمون طبق استاندارد ASTM D610 در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: درجه‌بندی نمونه‌های پوشش اپوکسی سیلیکون پس از ۲۴۰ ساعت در معرض پاشش مه نمکی.

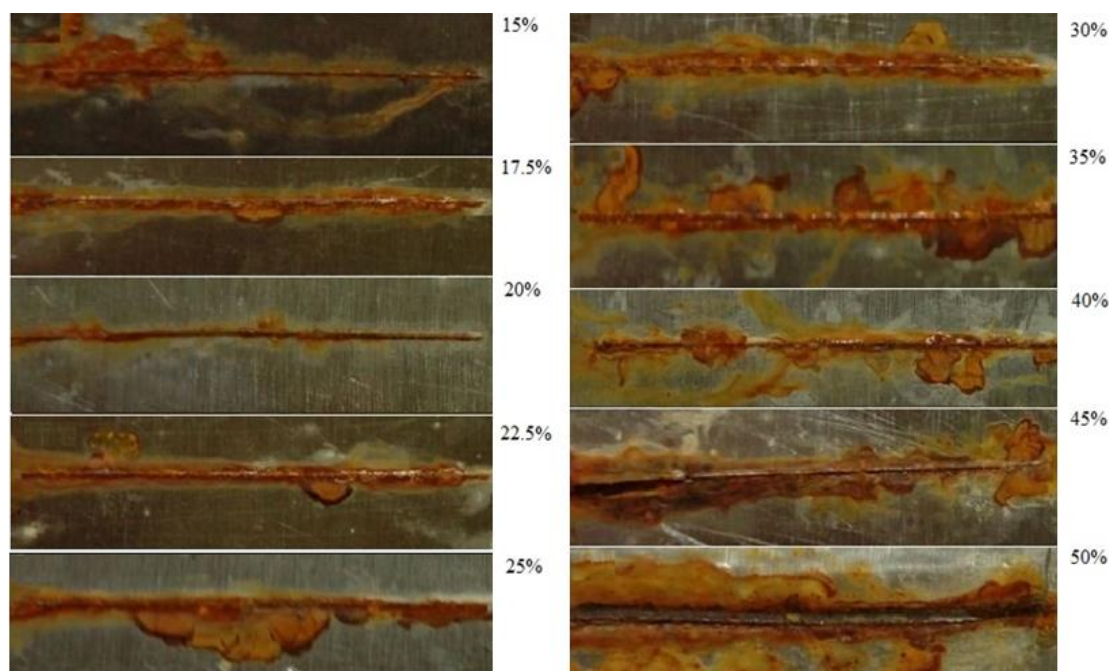
درجه زنگ (ASTM D610)	نسبت اختلاط (%)
۲	۱۵
۳	۱۷.۵
۵	۲۰
۳	۲۲.۵
۲	۲۵
۳	۳۰
۲	۳۵
۲	۴۰
۱	۴۵
۰	۵۰

لازم به ذکر است میزان چسبندگی نه تنها تابع چگالی پیوندهای عرضی در پوشش است، بلکه به دانسیته پیوندهای پوشش با زیرآیند نیز مربوط می‌شود. پیوند پوشش اپوکسی سیلان با زیرآیند فولادی از طریق پیوندهای فیزیکی و شیمیایی است. پیوند فیزیکی از نوع هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسید سطح و گروه‌های OH (پس از الکولیز گروه‌های اتوکسی) و NH آمینوسیلان و از نوع نیروی‌های واندروالس می‌باشد. پیوند شیمیایی کووالانسی از طریق تراکم گروه‌های اتوکسی با گروه‌های هیدروکسی سطح ممکن است. به نظر می‌رسد در درصد‌های پایین آمینوسیلان، پیوندها عمدتاً از نوع پیوند فیزیکی است و با توجه به حضور ناکافی آمینوسیلان، پیوند شیمیایی کافی با سطح فلز برقرار نمی‌شود. به نظر می‌رسد بیشترین چگالی پیوندهای شیمیایی در اختلاط ۲۰ درصد اتفاق می‌افتد. در درصد‌های بالاتر از این درصد آمینوسیلان واکنش نکرده در واکنش پخت ممکن است به صورت واکنش نکرده یا خود تراکم یافته در سطح مشترک پوشش-فلز حضور داشته باشد که مانند نقص عمل کرده و باعث افت چسبندگی می‌شود. افزایش استحکام چسبندگی با میزان پخت برای سایر پوشش‌ها پیش از این نشان داده شده است [۱۳، ۱۴].

نتایج آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب بر روی سطح پوشش‌ها در شکل ۳ ارائه شده است. با توجه به شکل ۳، با افزایش نسبت اختلاط تا ۲۰٪ افزایش زاویه تماس که نشان‌دهنده کاهش ترشوندگی پوشش است، مشاهده شد. کاهش ترشوندگی می‌تواند به سبب پیوندهای عرضی بیشتر پوشش (هم در عمق و هم در سطح پوشش) باشد که به موجب آن حلقه اپوکسی باز شده و گروه‌های آلکوکسی قابل الکولیز اپوکسی سیلیکون به پیوندهای سیلوکسانی عمدتاً آبگریز تبدیل می‌شود که موثر در آبگریزتر شدن پوشش می‌باشند. با افزایش بیشتر نسبت اختلاط تا ۲۵٪ تغییر محسوسی در میزان زاویه تماس مشاهده نشد و پس از آن افزایش نسبت اختلاط تا ۴۵٪ افت زاویه تماس قطره آب را نشان داد. افت زاویه تماس در



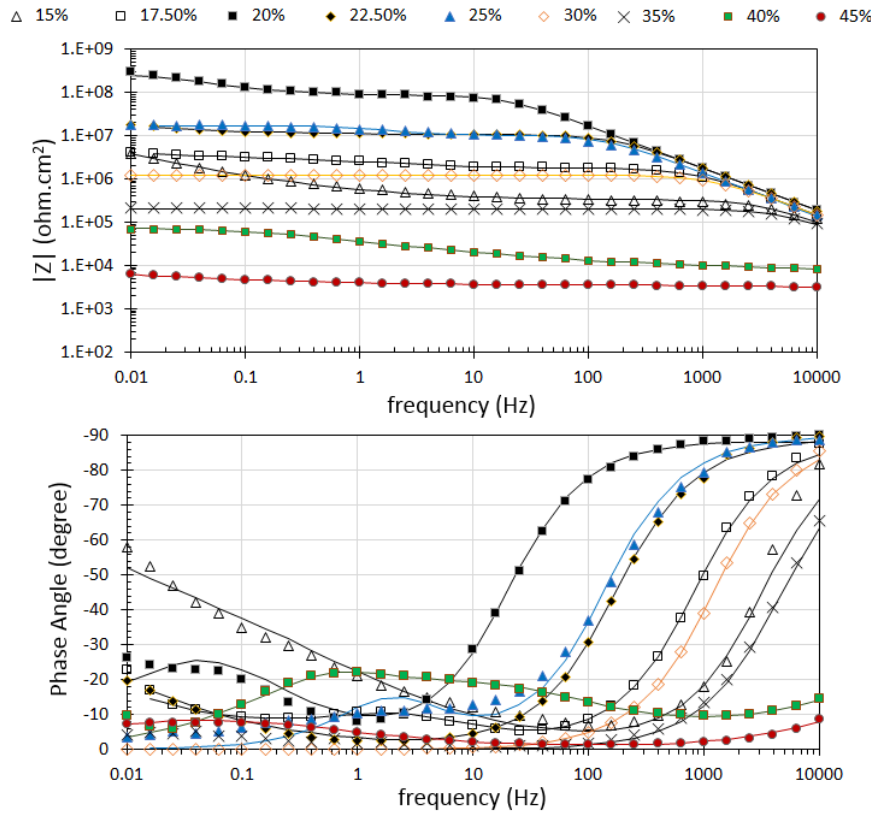
شکل ۳: زاویه تماس قطره آب بر روی پوشش اپوکسی سیلیکون پخت شده با میزان درصد‌های مختلف از آمینوسیلان.



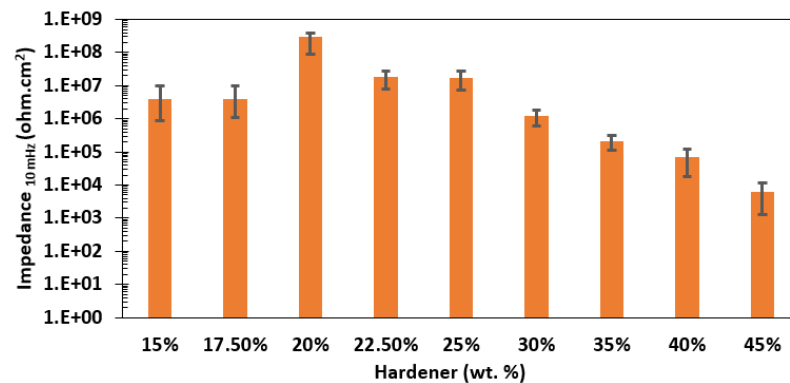
شکل ۴: تصاویر نمونه‌های پوشش اپوکسی سیلیکون پخت شده با درصد‌های مختلف از آمینوسیلان پس از ۲۴۰ ساعت در معرض گذاری پاشش مه نمک.

محلول محلول آب نمک ۳٫۵٪ غوطه‌ور شدند و پس از ۷۲ ساعت آزمون EIS از نمونه‌ها انجام گرفت. نمودارهای به دست آمده از آزمون EIS در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۵، نمودار باد امپدانس تغییرات قابل توجه در میزان امپدانس در فرکانس پایین را نشان می‌دهد. امپدانس در فرکانس پایین نشان‌دهنده امپدانس کلی سامانه الکترودی پوشش-فلز است که شامل مقاومت پوشش و مقاومت انتقال بار می‌شود [۱۷، ۱۸]. امپدانس در فرکانس پایین رفتار حفاظتی در جریان شبیه به DC را به دست می‌دهد و از مقدار آن می‌توان به صورت تقریبی حفاظت خوردگی سامانه‌های پوششی را مقایسه کرد. مقادیر امپدانس در فرکانس پایین استخراج شده از داده‌های EIS در شکل ۶ ارائه شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش میزان آمینوسیلان از ۱۵ تا ۲۰ درصد، امپدانس کلی الکتروود کار در فرکانس ۱۰ میلی‌هرتز، از ۳۰ مگا اهم تا حدود ۲۰۰ مگا اهم افزایش می‌یابد. افزایش بیشتر عامل پخت آمینوسیلانی تا ۴۵ درصد وزنی منجر به افت امپدانس کلی تا حدود ۸ کیلو اهم می‌شود.

طبق نتایج مندرج در جدول ۱، بالاترین درجه زنگ (کمترین میزان زنگ‌زدگی) مربوط به نمونه با نسبت اختلاط ۲۰٪ است که میزان زنگ بر روی آن بین ۱-۳٪ کل سطح است. با افزایش بیشتر میزان آمینوسیلان گسترش زنگ زیرلایه پوشش از محل خراش بیشتر می‌شود. نرخ خوردگی در این آزمون در غیاب حفاظت فعال، تابع چگالی پیوندهای عرضی پوشش و چگالی پیوندهای شیمیایی پوشش و زیرآیند است. عدم وجود پیوندهای شیمیایی کافی بر روی سطح مشترک، نفوذ عوامل خوردنده (آب، اکسیژن و یون‌ها) از محل خراش را به دنبال دارد و عدم پخت مناسب پوشش نفوذ عوامل خوردنده (عمدتاً آب و اکسیژن) از داخل پوشش را در پی دارد که تامین‌کننده واکنش کاتدی در محل جدایش پوشش از فلز زیرآیند است. به نظر می‌رسد در میزان ۲۰ درصد وزنی آمینوسیلان بالاترین حفاظت ایجاد شده به دلیل وجود پیوندهای شیمیایی کافی در سطح مشترک است که نفوذ عوامل خوردنده از محل خراش را کند می‌کنند و وجود پیوندهای عرضی کافی در پوشش است که نفوذ عوامل خوردنده در پوشش را کند می‌کند. نمونه‌های در معرض پاشش مه نمکی به مدت ۲۴۰ ساعت در



شکل ۵: نتایج آزمون EIS نمونه‌های اپوکسی سیلیکون پخت شده با درصد‌های مختلف عامل پخت آمینوسیلانی بعد از ۷۲ ساعت غوطه‌وری در محلول ۰.۵٪ نمک. داده‌های اندازه‌گیری شده با نشانگرها و داده‌های برازش شده با خطوط ممتد نشان داده شده‌اند. نمونه‌ها برای تسریع خوردگی به مدت ۲۴۰ ساعت در معرض پاشش مه نمکی قرار گرفته‌اند.



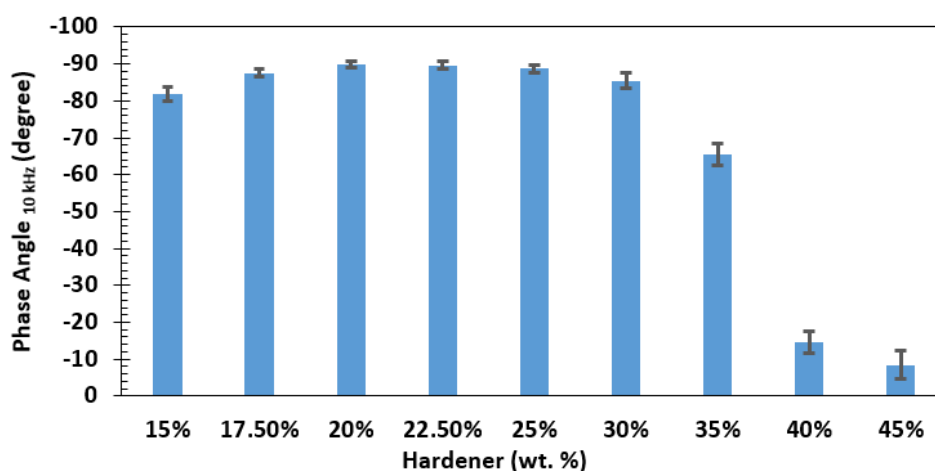
شکل ۶: امپدانس در فرکانس پایین مربوط به نمونه‌های اپوکسی سیلیکون پخت شده با درصد‌های مختلف عامل پخت آمینوسیلانی در معرض پاشش مه نمکی به مدت ۲۴۰ ساعت و غوطه‌ور در آب نمک ۰.۵٪ به مدت ۷۲ ساعت.

تمایل جریان به عبور از دی الکتریک پوشش می‌شود. هرچه زاویه فاز در فرکانس بالا به صفر نزدیک‌تر باشد رفتار پوشش به مقاومت شباهت بیشتری دارد (پوشش مقاومی است) که نشان از تمایل جریان به عبور از مقاومت پوشش است تا دی الکتریک پوشش. این عوامل پیشتر برای ارزیابی خواص حفاظتی پوشش‌ها مورد ارزیابی قرار گرفته است [۱۹، ۲۰]. مقادیر زاویه فاز در فرکانس بالا استخراج

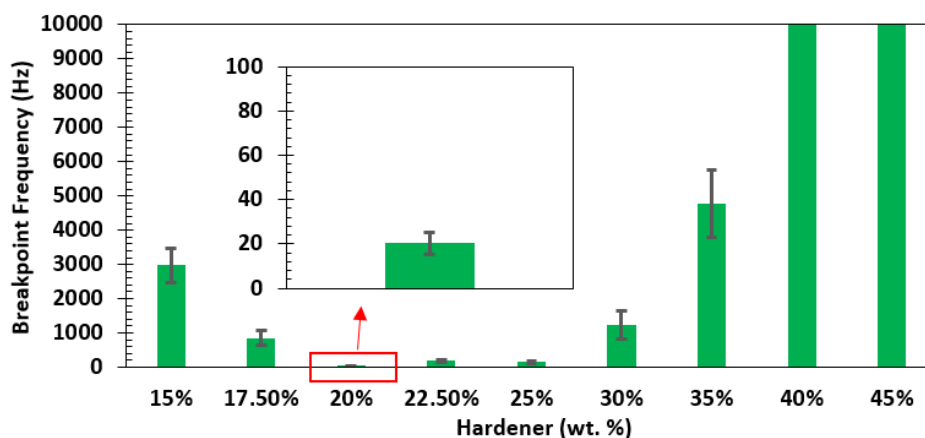
تغییرات نمودار باد زاویه فاز نیز قابل توجه است. زاویه فاز در فرکانس بالا نشان دهنده رفتار مقاومی-ظرفیتی سامانه الکترودی پوشش-فلز است. هرچه زاویه فاز در فرکانس بالا به ۹۰- نزدیک‌تر باشد رفتار پوشش به خازن شباهت بیشتری دارد که نشان از تمایل جریان به عبور از دی الکتریک پوشش است تا مقاومت پوشش. به بیان دیگر رفتار ظرفیتی نشانگر مقاومت بالاتر پوشش است که باعث

خصوص جدایش پوشش/زیرآیند حاصل نماید. هرچه مقدار فرکانس نقطه شکست به فرکانس بالاتر شیفت کند، تخریب پوشش و میزان جدایش پوشش از زیرآیند بیشتر است [۲۱، ۲۲]. مقادیر فرکانس نقطه شکست استخراج شده از داده‌های EIS در شکل ۸ ارایه شده است. با توجه به نتایج شکل ۷، با افزایش میزان عامل پخت از ۱۵ درصد تا ۲۰ درصد، فرکانس نقطه شکست کاهش می‌یابد که نشان دهنده کاهش میزان تخریب پیوندهای پوشش-زیرآیند است. با افزایش بیشتر میزان عامل پخت از ۲۰ درصد تا ۴۵ درصد میزان فرکانس نقطه شکست افزایش می‌یابد که مویید افزایش جدایش پوشش-زیرآیند است. از آنجا که مقادیر فرکانس نقطه شکست برای ۴۰ و ۴۵ درصد بیشتر از حد بالای فرکانس اندازه‌گیری (۱۰۰۰۰ هرتز) می‌باشد، مقدار گزارش شده در شکل ۷، همان حد بالای فرکانس اندازه‌گیری است.

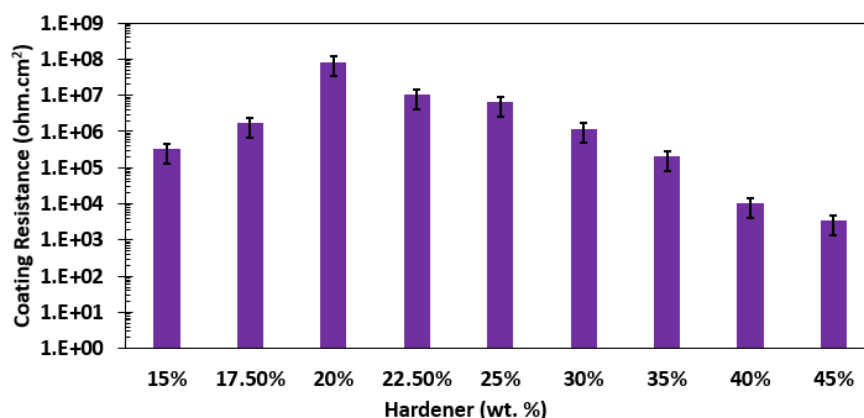
شده از داده‌های EIS در شکل ۷ ارایه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش میزان آمینوسیلان از ۱۵ تا ۲۰ درصد، زاویه فاز در فرکانس بالا، ۱۰ کیلوهرتز، از حدود ۸۲- تا ۹۰- کاهش می‌یابد. منفی تر شدن زاویه فاز فرکانس بالا چنانچه در بالا اشاره شد، ظرفیتی شدن رفتار پوشش و عملکرد حفاظتی بهتر آن را نشان می‌دهد. افزایش بیشتر عامل پخت آمینوسیلانی تا ۲۵ درصد وزنی تاثیر چندانی بر زاویه فاز ندارد، هر چند کمینه زاویه فاز در ۲۰ درصد مشاهده می‌شود. افزایش بیشتر عامل پخت تا ۴۵ درصد وزنی افزایش زاویه فاز را تا حدود ۱۰- درجه در پی دارد که نشان دهنده مقاومتی شدن رفتار پوشش و افت عملکرد حفاظتی است. نتایج زاویه فاز در فرکانس بالا در تطابق کامل با نتایج امیدانس در فرکانس پایین است. فرکانس نقطه شکست در زاویه ۴۵- درجه می‌تواند اطلاعاتی در



شکل ۷: اختلاف فاز فرکانس بالای مربوط به نمونه‌های اپوکسی سیلیکون پخت شده با درصد‌های مختلف عامل پخت آمینوسیلانی در معرض پاشش مه نمکی به مدت ۲۴۰ ساعت و غوطه‌ور در آب نمک ۰.۳٪ به مدت ۷۲ ساعت.



شکل ۸: فرکانس نقطه شکست مربوط به نمونه‌های اپوکسی سیلیکون پخت شده با درصد‌های مختلف عامل پخت آمینوسیلانی در معرض پاشش مه نمکی به مدت ۲۴۰ ساعت و غوطه‌ور در آب نمک ۰.۳٪ به مدت ۷۲ ساعت.



شکل ۹: مقاومت پوشش مربوط به نمونه‌های اپوکسی سیلیکون پخت شده با درصد‌های مختلف عامل پخت آمینوسیلانی در معرض پاشش مه نمکی به مدت ۲۴۰ ساعت و غوطه‌ور در آب نمک ۰.۳،۵٪ به مدت ۷۲ ساعت.

شده است. احتمالاً حضور عامل آمینو سیلان واکنش نداده در پوشش منجر به افت مقاومت پوشش در درصد‌های بالای اختلاط عامل پخت سیلانی و رزین اپوکسی سیلیکون است.

۴- نتیجه‌گیری

پوشش اپوکسی سیلیکون در نسبت‌های مختلف اختلاط جز رزین اپوکسی سیلیکون و عامل پخت آمینوسیلانی تهیه شد. با توجه به نتایج آزمون EIS و مقایسه آن با نتایج آزمون‌های چسبندگی و پاشش مه نمکی می‌توان نتیجه گرفت:

- آزمون EIS می‌تواند درصد بهینه اختلاط عامل پخت و رزین اپوکسی سیلیکونی را مشخص کند. با افزایش درصد عامل پخت در درصد‌های کمتر از نسبت بهینه (۲۰٪)، به افزایش چگالی پیوندهای عرضی و کاهش عوامل واکنش نداده، خواص حفاظتی سدگری پوشش افزایش می‌یابد. اما افزایش بیشتر عامل پخت منجر به افت خواص حفاظتی به سبب افزایش عوامل واکنش نداده می‌شود.
- نتایج آزمون پاشش مه نمکی بر روی نمونه خراش‌دار و آزمون چسبندگی بر روی نمونه‌ها قبل از قرار گیری در برابر خوردگی تطابق خوبی با نتایج آزمون EIS نشان داد و نسبت بهینه توسط این دو آزمون، ۲۰ درصد آمینوسیلان به دست آمد.
- از آنجا که آزمون EIS مستقیماً نسبت اختلاط بهینه با رفتار حفاظتی خوردگی پیشنه را مشخص می‌کند، نسبت به سایر روش‌های تعیین نسبت بهینه اختلاط رزین و عامل پخت برای فرمول‌بندی پوشش‌های ضدخوردگی برتری دارد.

از مدارهای معادل الکتریکی زیر (۱ تا ۵) برای ارزیابی کمی پوشش‌ها استفاده شد.

$$R_s(Q_f(R_f(Q_{ox}(R_{ox}(Q_{dl}R_{dl})))))) \quad (1)$$

$$R_s(Q_f(R_f(Q_{dl}(R_{dl}W)))) \quad (2)$$

$$R_s(Q_f(R_f(Q_{dl}R_{dl}))) \quad (3)$$

$$R_s(Q_f(R_fW)) \quad (4)$$

$$R_s(R_fQ_f) \quad (5)$$

از مدار ۱ برای پوشش با درصد عامل پخت ۴۰٪، مدار ۲ برای پوشش با درصد عامل پخت ۱۵٪ و ۱۷،۵٪، مدار ۳ برای پوشش با درصد عامل پخت ۲۰٪ و ۲۵٪، مدار ۴ برای پوشش با درصد عامل پخت ۲۲،۵٪ و مدار ۵ برای پوشش با درصد عامل پخت ۳۰٪ و ۳۵٪ استفاده شد. در این مدارها Rها و Qها به ترتیب نمایانگر مقاومت‌ها و المان فازی ثابت^۱ مدار می‌باشند. المان W در مدار ۲ و ۴ نشانگر المان واربرگ (نفوذ) می‌باشد. زیرنویس‌های s، f، ox، dl به ترتیب مربوط به محلول، پوشش، لایه اکسیدی و لایه دوگانه الکتریکی می‌باشند. مقاومت پوشش (R_f) به عنوان مهم‌ترین مشخصه این مدارها از داده‌های برازش استخراج شد که نتایج آن در نمودار شکل ۹ نشان داده شده است.

با توجه به نمودار شکل ۹، افزایش درصد وزنی عامل پخت از ۱۵ تا ۲۰ درصد منجر به افزایش مقاومت پوشش شده است، این موضوع می‌تواند به افزایش چگالی پیوندهای عرضی با افزایش درصد عامل پخت مربوط باشد. به نظر می‌رسد در درصد‌های کمتر از ۲۰٪ اپوکسی آزاد واکنش نداده در پوشش وجود داشته باشد. افزایش بیشتر درصد وزنی عامل پخت موجب کاهش مقاومت یونی پوشش‌ها

1- Constant Phase Element

۵- مراجع

- H. Wernfried, Silicone resins and their combinations, Vincentz Network GmbH & Co KG, 2005.
- L. Nuiiez, F. Fraga, L. Fraga, T. Salgado, J. Rodriguez Aion, Determination of the optimum epoxy/curing agent ratio: A study of different kinetic parameters. *Pure Appl. Chem.* 67(1091), 1091-1094.
- Y. F. Li, M. Z. Xiao, Z. Wu, K. Peng, C. M. Han, W. Xiang and J. Y. Dai, Effects of epoxy/hardener stoichiometry on structures and properties of a diethanolamine-cured epoxy encapsulant, 2016 Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM 2016).
- Y. Kug Jo, J. Do, Hardening properties of epoxy-modified cement composites without hardener. *Polym. Polym. Compos.* 24(2016).
- F. N. Alhabill, T. Andritsch, A. S. Vaughan, The effect of resin/hardener stoichiometry on the electrical properties of silicon nitride/epoxy nanocomposites. *IEEE*, 978-1-5090-2804-7/16, 2016.
- Predrag Karamanolevski, Aleksandra Buzarovska, Gordana Bogoeva-Gaceva, the effect of curing agents on basic properties of silicone-epoxy hybrid resin. *Silicon* 10(2018), 2915-2925.
- د. رئیسی، ر. شجاع رضوی، م. طاهران، ارزیابی خواص مکانیکی و ضد خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی PU-SiC. نشریه علمی علوم و فناوری رنگ. ۱۳۹۴(۹)، ۲۵۰-۲۳۹.
- م. یگانه، س. م. مرعشی، ن. محمدی، پوشش‌های هوشمند ضد خوردگی: ساز و کارهای حفاظت از خوردگی. نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ. ۱۳۹۶(۷)، ۴۶-۲۹.
- E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh, Corrosion inhibitor release from zn-al-[po₄³⁻]-[co₃²⁻] layered double hydroxide nanoparticles. *Prog. Color Colorants Coat.* 9 (2016), 233-248.
- A. Golgoon, M. Aliofkhaezai, M. Toorani, A. R. Sabour Rouhaghdam, Corrosion protection performance of nanoclay-polyester nanocomposite coatings. *Prog. Color Colorants Coat.* 9 (2016), 223-232.
- X. Yuan, Z.F. Yue, X. Chen, S.F. Wen, L. Li, T. Feng, EIS study of effective capacitance and water uptake behaviors of silicone-epoxy hybrid coatings on mild steel. *Prog. Org. Coat.* 86(2015), 41-48.
- T. Sadeddin, V. Azizi, Characterization and corrosion performance of epoxy siloxane/organoclay coatings, 32nd International Power System Conference, 2017.
- F. Wang, J. Xu, H. Luo, J. Wang, Q. Wang, A new organofunctional ethoxysilane self-assembly monolayer for promoting adhesion of rubber to aluminum. *Molecules.* 14 (2009), 4087-4097.
- B. Seymour, L. Martin, C. Clark, M. Stepan, R. Jacksha, R. Pakalnis, M. Roworth, C. Caceres. A practical method of measuring shotcrete adhesion strength. In SME-annual meeting and exhibit, 2010.
- V. Kumar Rastogi, D. Stanssens, P. Samyn, Mechanism for tuning the hydrophobicity of microfibrillated cellulose films by controlled thermal release of encapsulated wax. *Mater.* 7 (2014) 7196-7216.
- Y. Lee, H. Kim, MiriamRafailovich, Jonathan Sokolov, Curing monitoring of phenolic resol resins via atomic force microscope and contact angle. *Int. J. Adhes. Adhes.* 22(2002) 375-384.
- Yongxing Zhang, Min Zhao, Jiaoxia Zhang, Qian Shao, Jianfeng Li, Hang Li, Bo Lin, Meiyan Yu, Shougang Chen, Zhanhu Guo, Excellent corrosion protection performance of epoxy composite coatings filled with silane functionalized silicon nitride. *J. Polym. Res.* 25, 130 (2018), 1-13.
- L. M. Calado, M. G. Taryba, M. J. Carmezim, M. Fatima Montemor, Self-healing ceria-modified coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy. *Corros. Sci.* 142 (2018) 12-21.
- M. Gobara, Sherif Elbasuney, Ahmed Baraka, Hesham Kamal, Mohamed Elsayed, E. A. McNally, Novel Smart Hydroxyapatite/Silica Sol-Gel Nanocomposite Hybrid Coating for Corrosion Protection of AA2024. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 28 (2018), 1598-1608.
- Ch. Zhu, H. Xue Yang, Y. Zhen Wang, D. Quan Zhang, Y. Chen, L. Xin Gao, Synergistic effect between glutamic acid and rare earth cerium (III) as corrosion inhibitors on AA5052. *Ionics.* 25 (2019), 1395-1406.
- T. Baskaran, Shashi Bhushan Arya, Influence of ceramic top coat and thermally grown oxide microstructures of air plasma sprayed Sm₂SrAl₂O₇ thermal barrier coatings on the electrochemical impedance behavior. *Surf. Coat. Technol.* 344 (2018), 601-613.
- M. Yeganeh, M. Omid, T. Rabizadeh, Anti-corrosion behavior of epoxy composite coatings containing molybdate-loaded mesoporous silica. *Prog. Org. Coat.* 126 (2019), 18-27.