

## Effect of Sonification Time on Synthesis and Corrosion Resistance of Epoxy-Clay Nanocomposite

Niloufar Bahrami Panah<sup>1\*</sup>, Iman Danaee<sup>2</sup>, and Behrouz Moghadasibagha<sup>1</sup>

1. Department of Chemistry, Payame Noor University, P.O. Box: 19395-3697, Tehran, Iran
2. Abadan Faculty of Petroleum Engineering, Petroleum University of Technology, P.O. Box: 619-63187-14331, Abadan, Iran

Received: 29 November 2015, accepted: 14 June 2016

### ABSTRACT

In recent years many research works have been carried out on anti-corrosive nanocomposites coatings containing mineral reinforcements. The most important criteria in these attempts are polymerization method and the type of matrix and reinforcement of nanocomposites. In this regard, the physical and mechanical properties of the polymers in which a small amount of filler is used can be improved. In this research, an epoxy-clay nanocomposite was synthesized by in-situ polymerization method using a resin matrix based on bisphenol-A type epoxy and montmorillonite clay (Cloisite<sup>®</sup> 15A). The treatment was used at different ultrasonic stirring times to disperse 1-4 weight percentages of clay particles into the matrix. The structure of synthesized epoxy-clay nanocomposite was studied by scanning electron microscopy and X-ray diffraction techniques. The average size of clay particles was determined by X-ray diffraction measurement. Then, anti-corrosion properties of epoxy-clay coatings, prepared under different ultrasonic durations and applied on carbon steel panels, were investigated by Tafel and electrochemical impedance spectroscopy techniques. For this purpose, the carbon steel panels coated with these coatings were immersed in 3.5% sodium chloride solution and tested at different immersion times. The results indicated that a nanocomposite containing 1% clay, synthesized, stirred 60 min ultrasonically, produced smaller particle size, lower corrosion current density and higher coating corrosion resistance than the other composite formulations. This nanocomposite provided superior protection against corrosion in sodium chloride solution.

#### Keywords:

nanocomposite,  
epoxy,  
clay,  
anti-corrosive coating,  
impedance

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: bahramipanah@pnu.ac.ir

#### Please cite this article using:

Bahrami Panah N., Danaee I., and Moghadasibagha B., Effect of Sonification Time on Synthesis and Corrosion Resistance of Epoxy-Clay Nanocomposite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 335-346, 2016.

# اثر زمان فراصوت‌دهی بر سنتز و مقاومت به خوردگی پوشش نانوکامپوزیت اپوکسی-خاکرس

نیلوفر بهرامی پناه<sup>۱\*</sup>، ایمان دانایی<sup>۲</sup>، بهروز مقدسی بقا<sup>۱</sup>

۱- گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، صندوق پستی ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵

۲- دانشکده نفت آبادان، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران، صندوق پستی ۶۳۱۸۷-۱۴۳۳۱-۶۱۹

دریافت: ۱۳۹۴/۹/۸، پذیرش: ۱۳۹۵/۳/۲۵

## چکیده

به تازگی پژوهش‌های بسیاری در زمینه پوشش‌های ضد خوردگی نانوکامپوزیتی حاوی پرکننده‌های معدنی انجام شده است. از جمله مهم‌ترین عوامل بررسی شده می‌توان به نوع روش پلیمرشدن، ماتریس و پرکننده به کار رفته در نانوکامپوزیت اشاره کرد. از این میان، نانوکامپوزیت‌های پلیمر-خاک رس بهبود خوبی در بسیاری از خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمرهایی ایجاد می‌کنند که در آن‌ها از مقدار کمی پرکننده استفاده می‌شود. در این پژوهش، نانوکامپوزیت اپوکسی-خاکرس از پلیمرشدن درجای ماتریس اپوکسی برپایه بیس فنول A و پرکننده خاکرس مونت‌موریلونیت (کلویزیت 15A) سنتز شد. از روش فراصوت‌دهی (طی زمان‌های مختلف همزدن فراصوتی) برای پراکندن ذرات خاکرس با مقادیر مختلف (۱-۴٪) در ماتریس استفاده شد. ساختار نانوکامپوزیت اپوکسی-خاکرس سنتز شده با روش‌های میکروسکوپی الکترونی پویشی و عبوری و پراش پرتو X مطالعه شد. اندازه متوسط ذرات با استفاده از اندازه‌گیری پراش پرتو X به دست آمد. سپس خواص ضد خوردگی پوشش اپوکسی-خاکرس ساخته شده طی زمان‌های مختلف فراصوت‌دهی روی صفحه‌های فولاد کربن به کمک روش‌های تافل و طیف‌سنجی الکتروشیمیایی امیدانس بررسی شد. بدین منظور، صفحه‌های فولاد کربن پوشانده شده با این پوشش طی زمان‌های مختلف، در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید غوطه‌ور شد. نتایج بیانگر این است که نانوکامپوزیت حاوی ۱٪ خاکرس سنتز شده در زمان فراصوت‌دهی ۶۰ min نسبت به سایر کامپوزیت‌های تهیه شده دارای اندازه ذرات کوچکتر، چگالی جریان خوردگی کمتر و مقاومت بیشتر پوشش در برابر خوردگی است. این نانوکامپوزیت قابلیت ایجاد حفاظت خوبی در برابر خوردگی در محلول سدیم کلرید دارد.

## واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت،  
اپوکسی،  
خاکرس،  
پوشش ضد خوردگی،  
امپدانس

## مقدمه

با توجه به اهمیت خوردگی در صنایع و تحمیل هزینه‌های سنگین، روش‌های مختلف از جمله استفاده از بازدارنده‌ها، حفاظت کاتدی و آندی و اعمال پوشش‌های فلزی و پلیمری در کاهش خوردگی در صنایع به‌کار گرفته شده است. پوشش‌های پلیمری در شکل‌های مختلف ترکیبی، ساده و کامپوزیتی قابل اجرا هستند [۴-۱]. در سال‌های اخیر استفاده از نانوکامپوزیت‌های با پایه پلیمر حاوی ماده معدنی خاک‌رس از جنس مونت‌موریلونیت با کاربردهای مختلف به‌ویژه به‌عنوان پوشش‌های ضدخوردگی، متداول شده است [۸-۵]. در تهیه این دسته از نانوکامپوزیت‌ها، رزین اپوکسی نسبت به سایر پلیمرهای گرماسخت به دلیل داشتن استحکام کششی و پایداری ابعادی زیاد، خواص چسبندگی خوب، مقاومت شیمیایی و مقاومت در برابر خوردگی زیاد بسیار مطالعه شده است [۱۲-۹]. خاک‌رس مونت‌موریلونیت با ساختاری لایه‌لایه باعث تقویت خواص فیزیکی، مکانیکی، دمایی و افزایش کارایی این کامپوزیت‌ها در برابر خوردگی می‌شود [۱۱،۱۲]. از مزایای این نوع پرکننده‌ها می‌توان قیمت بسیار ارزان و امکان به‌کارگیری آن‌ها در صنایع مختلف را نام برد [۱۵-۱۳]. از مهم‌ترین عوامل اثرگذار بر ساختار نانوکامپوزیت‌ها نوع و مقدار پرکننده به‌کار رفته در ساختار آن‌هاست [۱۷،۱۶]. اثر خاک‌رس بر خواص فیزیکی ضدخوردگی پوشش اپوکسی در پژوهش‌های گذشته بررسی شده و بر افزایش مقاومت به خوردگی در مجاورت خاک‌رس تأکید شده است [۲۰-۱۸]. همچنین، در حالت بازشدن صفحه‌های خاک‌رس درون رزین، افزایش مقاومت به خوردگی بیشتری به‌دست می‌آید. برای بازکردن صفحه‌ها و افزایش کارایی از روش‌های مختلف استفاده شده است. از بهترین روش‌ها برای بازکردن صفحه‌های خاک‌رس، استفاده از روش فراصوت‌دهی است.

در این پژوهش، نانوکامپوزیتی از رزین اپوکسی برپایه بیس‌فنول A با درصدهای مختلف از خاک‌رس مونت‌موریلونیت (از نوع کلوزیت ۱۵A) به‌عنوان پرکننده به روش پلیمرشدن درجا سنتز شد. درصدهای مختلف پرکننده و رزین با هم ترکیب و ذرات به روش فراصوت‌دهی در زمان‌های مختلف پراکنده شدند. در تهیه این دسته از نانوکامپوزیت‌ها، زمان همزدن فراصوتی نقش زیادی بر خواص فیزیکی و مقاومت در برابر خوردگی پوشش دارد که در این پژوهش بررسی شد [۲۱]. مشخصات ساختاری نانوکامپوزیت ساخته شده در شرایط مختلف با روش‌های تصویربرداری میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، پراش پرتو X (XRD) و میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) بررسی شد. سپس، اثر زمان فراصوت‌دهی بر خواص ضدخوردگی پوشش نانوکامپوزیت اپوکسی-خاک رس نشانده شده

روی صفحه‌های فولاد کربن به‌کمک روش‌های الکتروشیمیایی تافل و امپدانس ارزیابی شد.

## تجربی

### مواد

از رزین اپوکسی برپایه بیس‌فنول A (Araldite GY 250) و سخت‌کننده پلی‌آمین (AradurMT 43) ساخت شرکت Huntsman Corp.-Vantico Ltd، رقیق‌کننده فعال (Cardura E10P) ساخت شرکت Hexion و خاک‌رس کلوزیت 15A اصلاح شده با دی‌متیل دی‌هیدروژن تالو آمونیوم کلرید دارای ظرفیت تبادل کاتیونی ۱۲۵ میلی‌اکی والان بر ۱۰۰ گرم خاک‌رس ساخت شرکت Southern Clay استفاده شد.

### دستگاه‌ها و روش‌ها

برای سنتز کامپوزیت، به ۱۰ g رزین اپوکسی، ۱۰ mL رقیق‌کننده فعال اضافه شد. سپس، مجموع وزن رقیق‌کننده و رزین به‌دست آمد و به ازای ۱٪ پرکننده، ۱٪ وزن کل محاسبه شد تا مقدار وزن خاک‌رس به‌دست آید. پس از افزودن خاک‌رس به مخلوط مزبور، به‌کمک همزن مکانیکی در دمای ۷۰°C کل ترکیب به‌مدت ۲ h همزده شد. ترکیب حاصل به‌مدت ۳۰ min فراصوت‌دهی شد تا ذراتی در مقیاس نانو تشکیل شود. برای انجام فراصوت‌دهی از دستگاه فراصوت مدل UIP1000hd Hielscher با دامنه ۶۰ و چرخه ۰/۶ استفاده شد. طی فراصوت‌دهی و به‌ویژه در زمان‌های طولانی، مخلوط پلیمر افزایش دمای شدیدی را نشان داد. در نتیجه در مرحله فراصوت‌دهی، مخلوط در سلول دوجداره قرار گرفت که جداره بیرونی آن از یخ پر شده بود. این مسئله دمای پلیمر را در مقادیر کم نگاه می‌دارد. پس از این مرحله، به ترکیب مزبور سخت‌کننده اضافه شد. پس از افزودن سخت‌کننده، برای پخت کامل پلیمر، نمونه‌ها به‌مدت یک هفته در محیط آزمایشگاه نگهداری شدند. تمام مراحل گفته شده برای سایر نمونه‌ها با درصدهای مختلف خاک‌رس (۲، ۳ و ۴٪) و زمان‌های مختلف همزدن در فراصوت‌دهی (۶۰، ۱۲۰ و ۲۴۰ min) نیز تکرار شدند.

### مشخصات ساختاری

ساختار کامپوزیت‌های حاصل به‌کمک دستگاه SEM ساخت شرکت Cambridge مدل LEO1455 و دستگاه XRD ساخت شرکت

پرشده با محلول پتاسیم کلرید اشباع، به ترتیب به‌عنوان الکتروُد کمکی و مرجع استفاده شد. برای ثبت منحنی‌های تافل و امپدانس از دستگاه پتانسیوستات-گالوانوستات Autolab مدل 302N مجهز به پردازنده رایانه‌ای و سلول متداول سه‌الکتروودی به شرح پیش‌گفته استفاده شد. تمام منحنی‌های تافل، پس از فرورودن صفحه‌های آماده شده به مدت ۲ h در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ با سرعت روبش ۱ mV/s ثبت شدند. برای ثبت منحنی‌های امپدانس، صفحه‌های پوشانده شده با کامپوزیت طی زمان‌های مختلف از ۱ h تا ۲۸ روز در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ قرار داده شدند. منحنی‌های امپدانس در محدوده بسامد ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz و دامنه موج ۲۰ mV نسبت به پتانسیل مدار باز ثبت شدند. برازش داده‌های تجربی امپدانس، با مدار معادل Randles و با استفاده از نرم‌افزار 8/INova انجام شد.

## نتایج و بحث

اثر تغییر درصد خاک‌رس آلی اصلاح شده و زمان فراصوت‌دهی بر

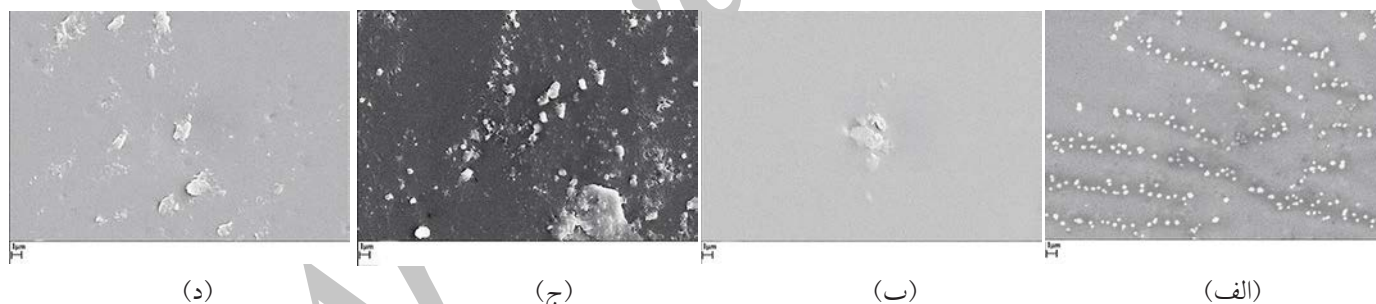
### ریزنکارهای SEM

ریزنکارهای الکترونی پوششی کامپوزیت‌های سنتز شده با درصد

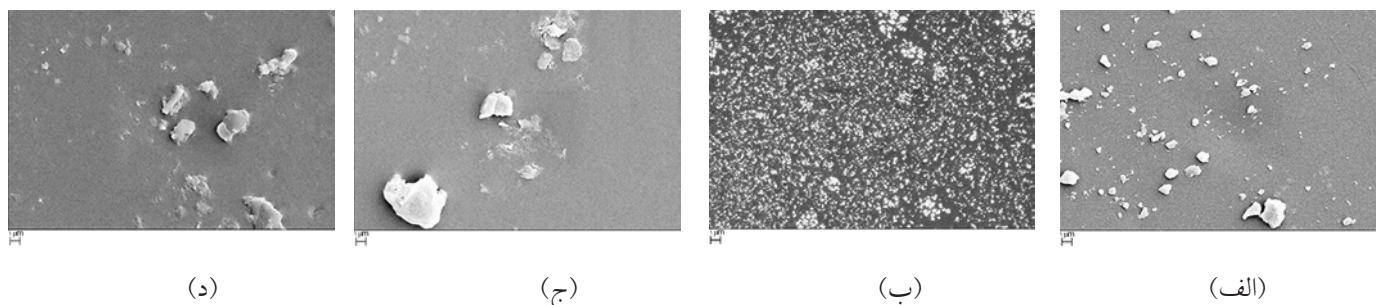
Philips مدل X'PERT بررسی شدند. الگوهای پراش در زاویه‌های ۲θ برابر ۰ تا ۱۰° با استفاده از پرتو  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda$  برابر  $1/54 \text{ \AA}$ ) با طول گام ۰/۰۱ و زمان شمارش ۰/۵ s ثبت شدند. میانگین اندازه ذرات در بهترین نمونه به کمک الگوی XRD و معادله دبی-شرر به دست آمد [۲۲]. برای بررسی جداسدن صفحه‌های خاک‌رس از میکروسکوپی الکترونی عبوری TEM مدل Philips-EM 208 در ولتاژ ۱۰۰ kV استفاده شد.

### مطالعات خوردگی

برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی تافل و امپدانس، پوشش کامپوزیتی به کمک فیلم‌کش Baker مدل ۳۵۲۰ روی صفحه‌های فولاد کربن نشانده شد که قبلاً با سنباده نرم صیقل یافته و با استون چربی‌زدایی شده بودند. پس از خشک‌شدن پوشش به مدت دو هفته در دمای محیط، کل پوشش به غیر از سطح مقطع  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  که برای انجام آزمون تافل و امپدانس مورد نیاز است، با مخلوط آب شده موم و رزین کلوفان با نسبت ۴۰:۶۰ پوشانیده شد. ضخامت تمام پوشش‌ها با استفاده از دستگاه ضخامت‌سنج الکومتر مدل Phynix Surfix Version FN 2/2 برابر با  $100 \pm 5 \mu\text{m}$  ثبت شد. از صفحه‌های تهیه شده به‌عنوان الکتروُد کار و از میله پلاتینی و الکتروُد  $\text{Ag}/\text{AgCl}$

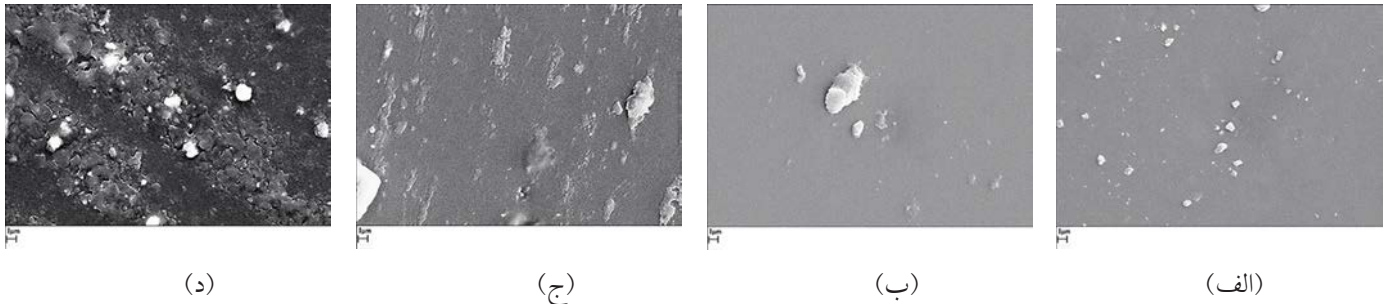


شکل ۱- تصاویر SEM کامپوزیت‌های سنتز شده طی ۳۰ min فراصوت‌دهی با مقادیر وزنی مختلف خاک‌رس: (الف) ۱٪، (ب) ۲٪، (ج) ۳٪ و (د) ۴٪.

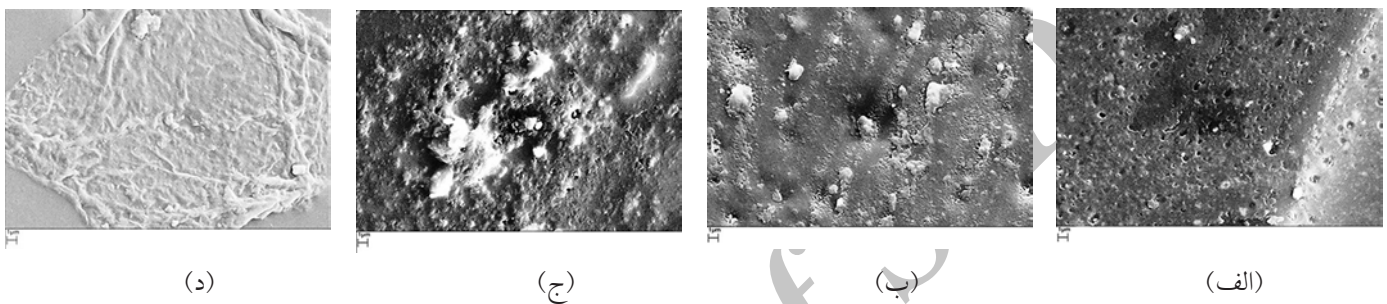


شکل ۲- تصاویر SEM کامپوزیت‌های سنتز شده طی ۶۰ min فراصوت‌دهی با مقادیر وزنی مختلف خاک‌رس: (الف) ۱٪، (ب) ۲٪، (ج) ۳٪ و (د) ۴٪.





شکل ۳- تصاویر SEM کامپوزیت‌های سنتز شده طی ۱۲۰ min فراصوت‌دهی با مقادیر وزنی مختلف خاکرس: (الف) ۱٪، (ب) ۲٪، (ج) ۳٪ و (د) ۴٪.



شکل ۴- تصاویر SEM کامپوزیت‌های سنتز شده طی ۲۴۰ min فراصوت‌دهی با مقادیر وزنی مختلف خاکرس: (الف) ۱٪، (ب) ۲٪، (ج) ۳٪ و (د) ۴٪.

پراش است. شکل ۵ الگوهای پراش پرتو X خاکرس به تنهایی و کامپوزیت اپوکسی-خاکرس (نمونه  $S_{1\%, 60 \text{ min}}$ ) را نشان می‌دهد. مطابق این شکل، خاکرس پیکری در  $2\theta$  برابر  $3/2^\circ$  دارد. این پیک مربوط به فاصله بین‌لایه‌ای خاکرس بوده [۲۳] که دارای فواصل صفحه بلوری  $57/03 \text{ \AA}$  است. نمودار پراش پرتو X نانوکامپوزیت

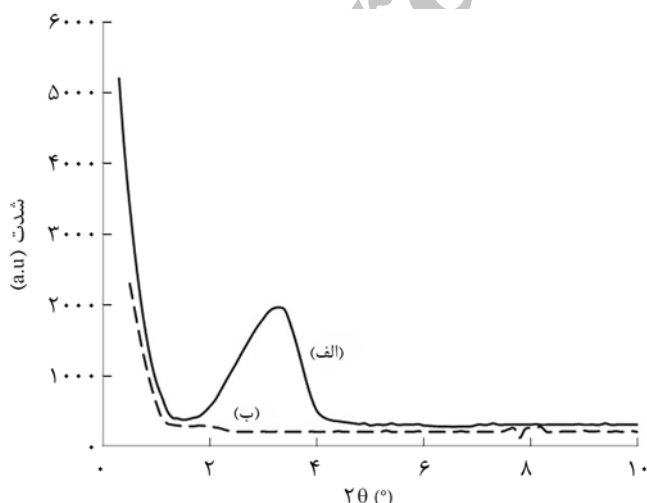
مختلف خاکرس و زمان‌های مختلف فراصوت‌دهی در شکل‌های ۱ تا ۴ نشان داده شده است. با توجه به این شکل‌ها با افزایش درصد خاکرس، تجمع ذرات و کلوخه‌ای شدن آن‌ها بیشتر می‌شود و ذرات نیز به شکل ورقه‌ای بوده که روی سطح پراکنده شده‌اند. به طوری که ملاحظه می‌شود، کامپوزیت سنتز شده با ۱٪ خاکرس و ۶۰ min زمان فراصوت‌دهی ( $S_{1\%, 60 \text{ min}}$ ) نسبت به سایر نمونه‌ها دارای اندازه ذرات ریزتر و پراکندگی بیشتر در سطح است (شکل ۲-الف).

#### الگوی پراش پرتو X

برای بررسی مشخصات ساختاری کامپوزیت  $S_{1\%, 60 \text{ min}}$  که براساس تصاویر SEM (شکل ۲-الف) دارای کوچک‌ترین اندازه ذرات است، از ثبت الگوی پراش پرتو X استفاده شد. موقعیت پیک‌ها روی الگوی XRD کامپوزیت بین  $2\theta$  برابر  $0$  تا  $10^\circ$  اطلاعاتی درباره فاصله لایه داخلی (d-Spacing) لایه‌های سیلیکات خاکرس با استفاده از معادله Bragg (معادله ۱) به دست می‌دهد [۲۲]:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

به طوری که  $2\theta$  زاویه پراش و  $\lambda$  برابر  $1/54 \text{ \AA}$  طول موج پرتو



شکل ۵- الگوی پراش پرتو X: (الف) خاکرس کلویزیت 15A و (ب) کامپوزیت اپوکسی-خاکرس (نمونه  $S_{1\%, 60 \text{ min}}$ ).

جدول ۱- نتایج حاصل از پراش پرتو X کلویزیت 15A و کامپوزیت اپوکسی-خاک‌رس (نمونه  $S_{1\% . 60 \text{ min}}$ ).

نمونه	زاویه ( $\text{\AA}$ )	$l$ ( $\text{\AA}$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$D$ (nm)
کلویزیت 15A	۳/۲	۱/۵۴	۵۷/۰۳	۶/۶۶
$S_{1\% . 60 \text{ min}}$	۱/۸	۱/۵۴	۱۰۲/۶۶	-

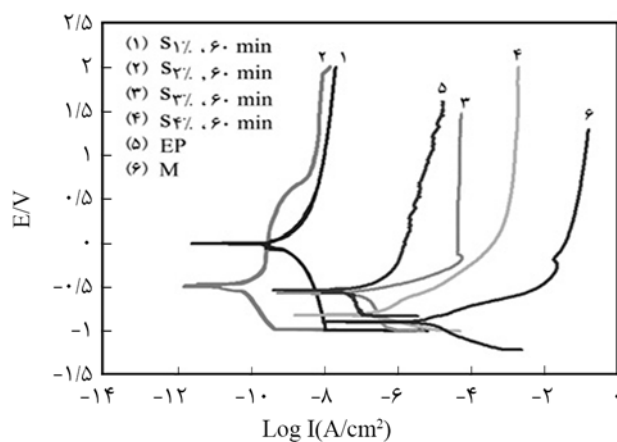
پراش را به شکل معادله (۲) نشان می‌دهد [۲۲]:

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \quad (2)$$

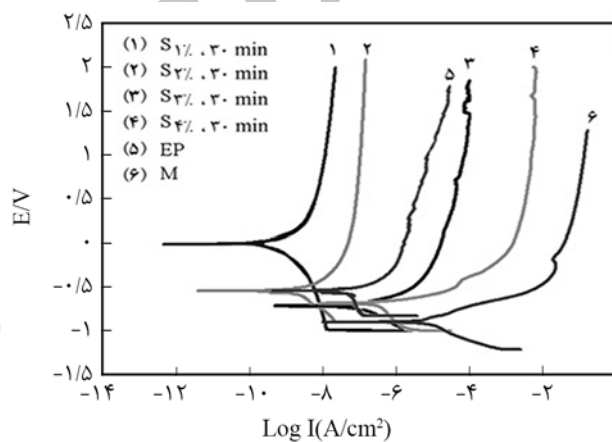
به طوری که  $D$  میانگین اندازه ذرات و  $\beta$  پهنای پیک در نصف شدت

اپوکسی-خاک‌رس نشان‌دهنده جابه‌جایی  $2\theta$  به سمت مقادیر کمتر و کاهش شدید شدت پیک است که نشان‌دهنده افزایش فواصل بین صفحه‌های خاک‌رس پس از قرارگرفتن در ساختار اپوکسی است [۱۵]. به علت اینکه خاک‌رس، مولکول‌های قطبی رزین اپوکسی را به واسطه انرژی سطحی زیاد خود جذب و مواد نیز به داخل فضای زمینه آن نفوذ می‌کنند، فضای بین صفحه‌های خاک‌رس افزایش می‌یابد و در نهایت ساختار ورقه‌ای شده کامپوزیت حاصل می‌شود [۲۴-۲۷].

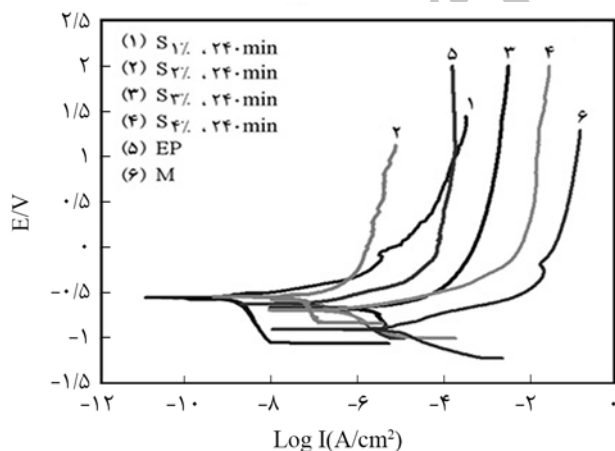
اندازه ذرات را می‌توان از پیک موجود در الگوی پراش پرتو X و با استفاده از رابطه دبای-شرر (معادله ۲) محاسبه کرد. براساس این اندازه‌گیری‌ها، اندازه متوسط ذرات خاک‌رس در نمونه  $S_{1\% . 60 \text{ min}}$  برابر با ۶/۶۶ nm محاسبه شد که در **جدول ۱** ملاحظه می‌شود. معادله دبای-شرر وابستگی اندازه ذرات به گسترده‌گی و پهن شدن خطوط



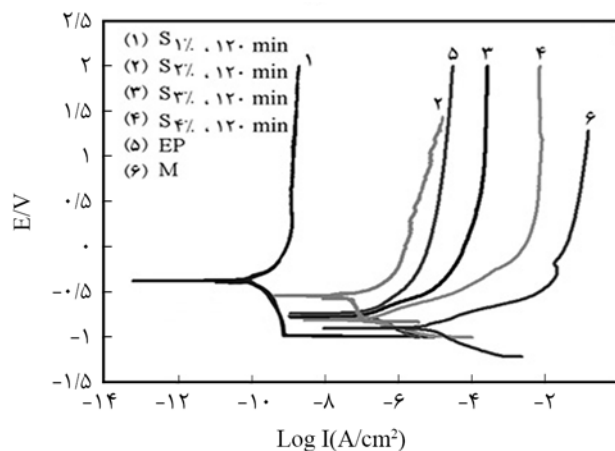
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۶- اثر زمان فراصوت‌دهی بر نمودارهای تافل پوشش‌های کامپوزیتی تهیه شده با درصدهای مختلف خاک‌رس روی صفحه‌های فولاد کربن در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪: (الف) ۳۰ min، (ب) ۶۰ min، (ج) ۱۲۰ min و (د) ۲۴۰ min (نمادهای EP و M به ترتیب مربوط به اپوکسی فاقد خاک‌رس و فلز فولاد کربن بدون پوشش است).

جدول ۲- مقادیر پارامترهای تافل کامپوزیت‌های سنتز شده طی زمان ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۲۴۰ min با درصد‌های مختلف خاک‌رس در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪.

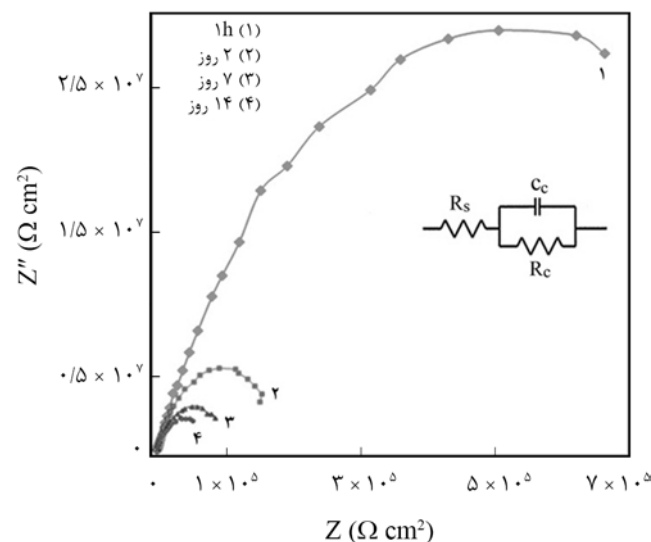
$C_R$ (mm/y)	$i_{corr} \pm 10^{-11}$ (A/cm <sup>2</sup> )	نمونه	$C_R$ (mm/y)	$i_{corr} \pm 10^{-11}$ (A/cm <sup>2</sup> )	نمونه
$3/0.89 \times 10^{-6}$	$9/440 \times 10^{-10}$	$S_{1\%, 120 \text{ min}}$	$5/988 \times 10^{-7}$	$1/830 \times 10^{-10}$	$S_{1\%, 30 \text{ min}}$
$0/0.12$	$0/649 \times 10^{-6}$	$S_{2\%, 120 \text{ min}}$	$0/0001213$	$3/709 \times 10^{-8}$	$S_{2\%, 30 \text{ min}}$
$0/128$	$3/917 \times 10^{-5}$	$S_{3\%, 120 \text{ min}}$	$0/015$	$4/650 \times 10^{-6}$	$S_{3\%, 30 \text{ min}}$
$7/748$	$2/368 \times 10^{-3}$	$S_{4\%, 120 \text{ min}}$	$1/559$	$4/765 \times 10^{-4}$	$S_{4\%, 30 \text{ min}}$
$C_R$ (mm/y)	$i_{corr} \pm 10^{-11}$ (A/cm <sup>2</sup> )	نمونه	$C_R$ (mm/y)	$i_{corr} \pm 10^{-11}$ (A/cm <sup>2</sup> )	نمونه
$2/752 \times 10^{-4}$	$8/410 \times 10^{-8}$	$S_{1\%, 240 \text{ min}}$	$3/431 \times 10^{-8}$	$1/049 \times 10^{-11}$	$S_{1\%, 60 \text{ min}}$
$0/109$	$0/354 \times 10^{-6}$	$S_{2\%, 240 \text{ min}}$	$4/462 \times 10^{-7}$	$1/364 \times 10^{-10}$	$S_{2\%, 60 \text{ min}}$
$0/531$	$1/625 \times 10^{-4}$	$S_{3\%, 240 \text{ min}}$	$0/007$	$2/147 \times 10^{-6}$	$S_{3\%, 60 \text{ min}}$
$14/410$	$4/404 \times 10^{-3}$	$S_{4\%, 240 \text{ min}}$	$0/978$	$2/988 \times 10^{-4}$	$S_{4\%, 60 \text{ min}}$

کلوخه‌ای شدن مجدد صفحه‌های خاک‌رس و نیز ایجاد حفره در پوشش شوند.

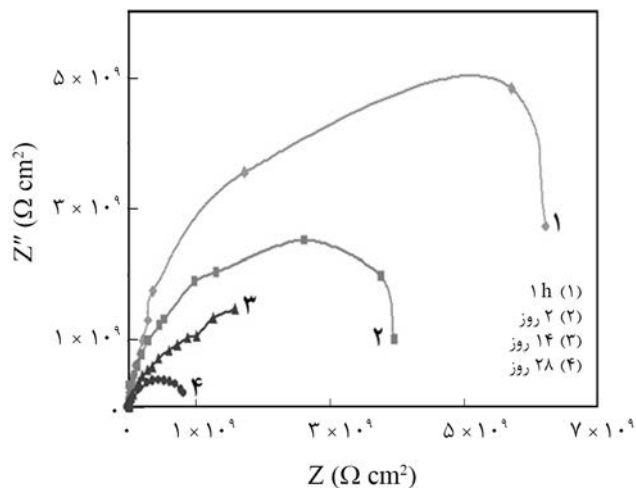
پرتودهی بیشینه (full width at half maximum, FWHM) برحسب رادیان است.

اثر تغییر درصد خاک‌رس و زمان فراصوت‌دهی بر منحنی امپدانس صفحه‌های فولاد کربن پوشش‌یافته با اپوکسی فاقد خاک‌رس و کامپوزیت اپوکسی-خاک‌رس حاوی ۱٪ خاک‌رس (سنتز شده در زمان‌های مختلف فراصوت‌دهی ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۲۴۰ min) طی زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول خورنده ۳/۵٪ سدیم کلرید (از

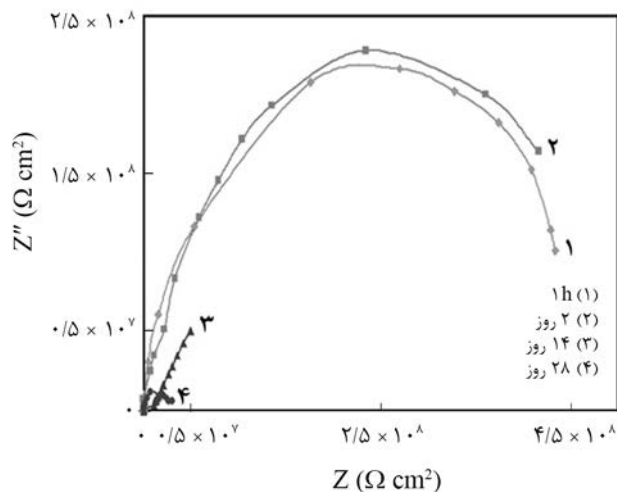
اثر تغییر درصد خاک‌رس و زمان فراصوت‌دهی بر منحنی تافل مقدار چگالی جریان،  $i_{corr}$  و سرعت خوردگی،  $C_R$ ، پوشش‌هایی که با درصد‌های وزنی مختلف از خاک‌رس (۱-۴٪) در زمان‌های هم‌زدن ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۲۴۰ min با فراصوت دهی تهیه شدند، به کمک آزمون تافل به دست آمد (شکل ۶). نتایج آزمون تافل در جدول ۲ آمده است. مقدار چگالی جریان فولاد کربن بدون پوشش کامپوزیت و اپوکسی فاقد خاک‌رس در محلول حاوی ۳/۵٪ سدیم کلرید به ترتیب برابر با  $0/03545$  و  $1/29 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> است. چگالی جریان خوردگی به ترتیب از پوشش دارای ۴٪ خاک‌رس تا نمونه دارای ۳٪ پرکننده کاهش می‌یابد. روند کاهش چگالی جریان خوردگی از پوشش اپوکسی فاقد خاک‌رس و سپس نمونه دارای ۲٪ و در نهایت نمونه با ۱٪ خاک‌رس ادامه می‌یابد. به عبارت دیگر، کمترین مقدار چگالی جریان خوردگی به کامپوزیت دارای ۱٪ خاک‌رس اختصاص یافته است. با بررسی اثر زمان هم‌زدن با فراصوت‌دهی روی مقدار چگالی جریان خوردگی پوشش‌ها، مشخص شد، بهترین زمان هم‌زدن ۶۰ min بود و با افزایش زمان هم‌زدن چگالی جریان خوردگی بیشتری می‌شود. همین روند برای مقدار سرعت خوردگی پوشش‌ها نیز صادق است. به نظر می‌رسد، در زمان‌های کمتر فراصوت‌دهی، پخش شدن ذرات و جدا شدن صفحه‌های خاک‌رس از هم کمتر باشد. در صورت باز نشدن صفحه‌های خاک‌رس اثر محافظتی پوشش کمتر است. زمان‌های طولانی‌تر فراصوت‌دهی می‌تواند باعث تجمع و



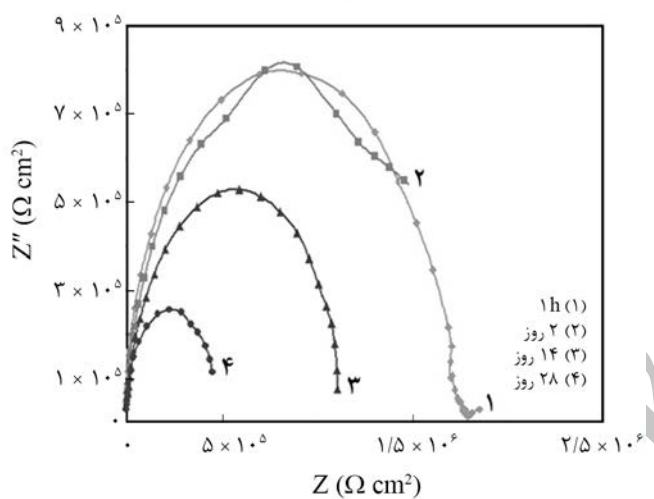
شکل ۷- نمودار نایکوئیست صفحه فولاد کربن پوشش‌یافته با اپوکسی فاقد خاک‌رس در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید.



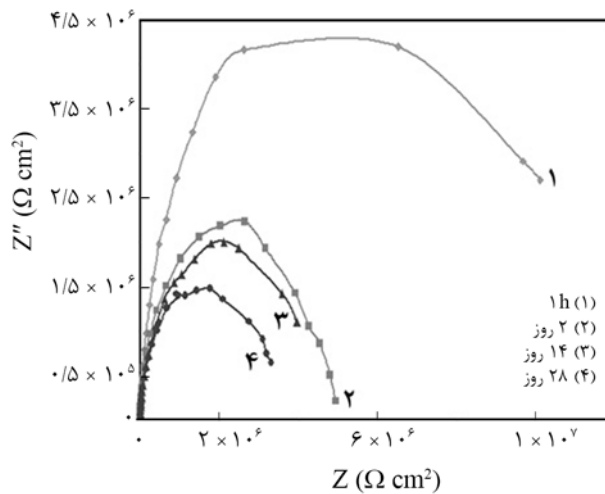
(ب)



(الف)



(د)



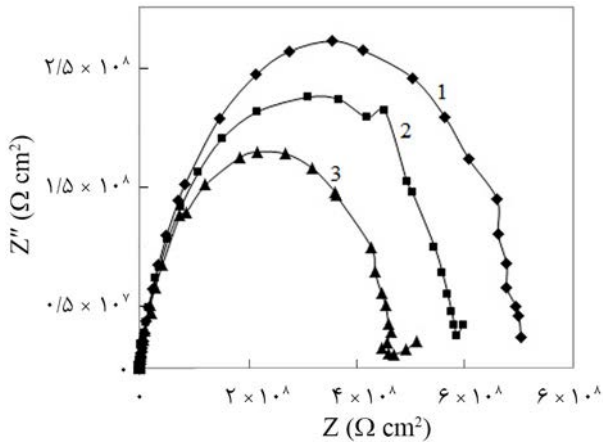
(ج)

شکل ۸- منحنی‌های نایکوئیست کامپوزیت اپوکسی-خاک‌رس حاوی ۱٪ خاک‌رس، سنتز شده در زمان‌های مختلف فراصوت‌دهی: (الف) ۳۰ min، (ب) ۶۰ min، (ج) ۱۲۰ min و (د) ۲۴۰ min در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید.

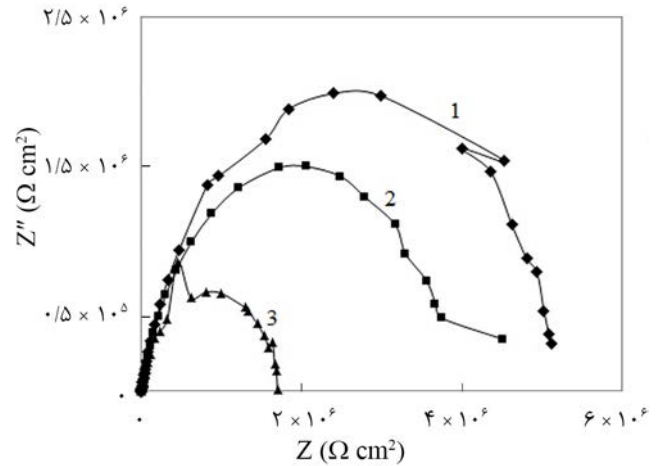
غوطه‌وری به  $8/22 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$  کاهش می‌یابد. طبق جدول ۳ ملاحظه می‌شود، با افزایش زمان غوطه‌وری پوشش‌های کامپوزیت-خاک‌رس در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید، مقدار مقاومت پوشش‌های سنتز شده در زمان‌های هم‌زدن نانوکامپوزیت حاوی ۱٪ خاک‌رس و زمان فراصوت‌دهی ۶۰ min ۲۴۰-۳۰ با فراصوت‌دهی روال نزولی داشته و مقاومت پوشش (نمونه  $S_{1\% \text{ ع. min}}$ ) نسبت به سایر پوشش‌های حاوی خاک‌رس و همچنین پوشش اپوکسی فاقد خاک‌رس به مراتب بیشتر است. مقدار مقاومت پوشش  $S_{1\% \text{ ع. min}}$  پس از ۱ h غوطه‌وری آن در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید برابر با  $6/71 \times 10^9 \Omega \text{cm}^2$  است که پس از ۲۸

۱ h تا ۲۸ روز قرار گرفته و پس از سپری شدن زمان‌های غوطه‌وری، منحنی نایکوئیست آن‌ها ثابت شد (شکل‌های ۷ تا ۹). تمام منحنی‌های نایکوئیست پوشش‌ها بیانگر وجود یک نیم‌دایره هستند. این مدار، شامل یک مقاومت پوشش ( $R_p$ ) به موازات یک خازن پوشش ( $C_p$ ) است. داده‌های به‌دست آمده از شبیه‌سازی منحنی‌های نایکوئیست مربوط به اپوکسی فاقد خاک‌رس و نمونه‌های دارای مقادیر مختلف خاک‌رس در جدول ۳ خلاصه شده است. با توجه به مقادیر به‌دست آمده برای پوشش اپوکسی فاقد خاک‌رس ملاحظه می‌شود، مقدار مقاومت پوشش پس از ۱ h غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید برابر با  $1/03 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$  است. مقدار مقاومت پوشش پس از ۱۴ روز

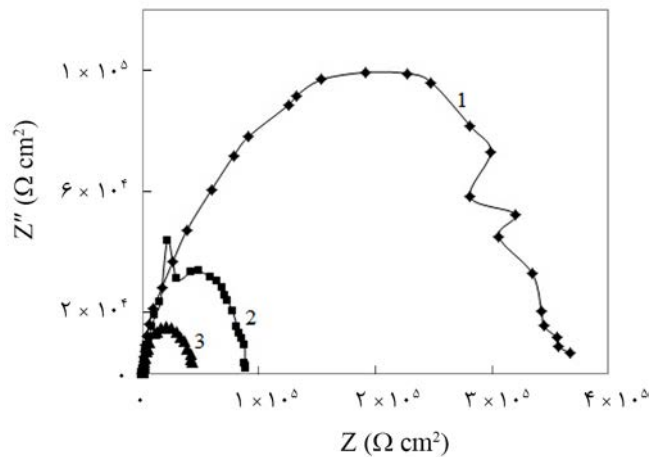




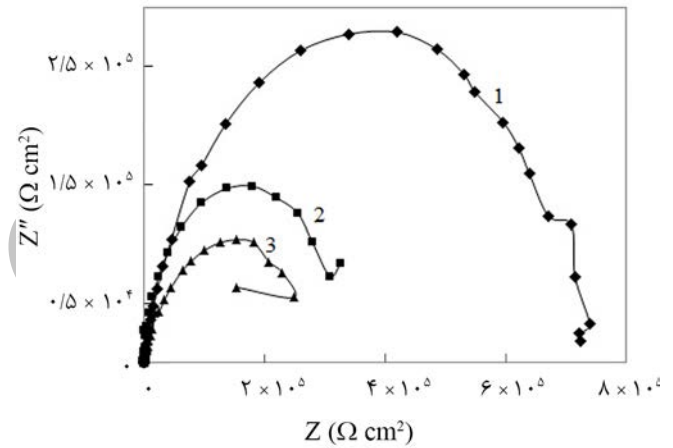
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۹- منحنی‌های نایکوئیست کامپوزیت اپوکسی-خاک‌رس حاوی ۱٪ خاک‌رس، سنتز شده در زمان‌های مختلف فراصوت‌دهی: (الف) ۳۰ min، (ب) ۶۰ min، (ج) ۱۲۰ min و (د) ۲۴۰ min و در زمان‌های مختلف غوطه‌وری (۱) ۴۲، (۲) ۵۶ و (۳) ۷۰ روز در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید.

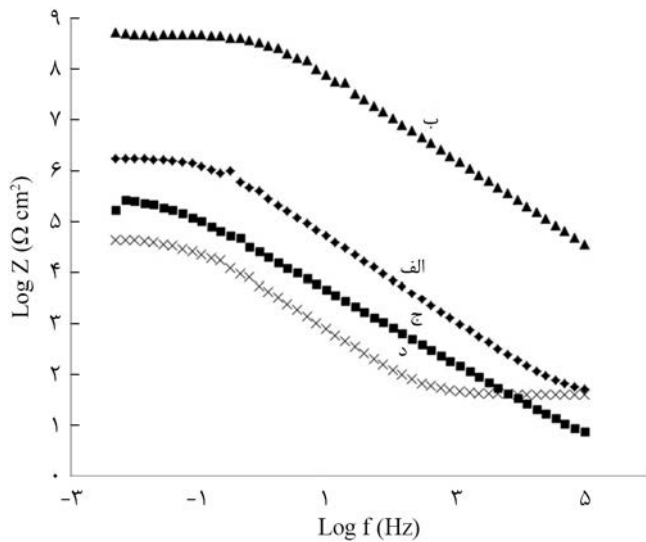
محیط سدیم کلرید نشان می‌دهد. همان‌طور که نشان داده شده است، نمونه تهیه شده با ۶۰ min فراصوت‌دهی، مقاومت خود را در برابر خوردگی پس از ۷۰ روز حفظ کرده است، اما کاهش شدید مقاومت به خوردگی در سایر نمونه‌ها مشاهده می‌شود.

در شکل ۱۱ تصویر TEM نمونه نانوکامپوزیت-خاک‌رس پس از زمان فراصوت‌دهی ۶۰ min نشان داده شده است. سطح روشن تصویر نشان‌دهنده زمینه رزین اپوکسی و خطوط تیره‌تر مربوط به صفحه‌های خاک‌رس است. همان‌طور که مشخص است، صفحه‌های خاک‌رس در اثر فراصوت‌دهی از هم باز شده‌اند و رزین اپوکسی در بین صفحه‌های نفوذ کرده است. برتری این پوشش حاوی خاک‌رس در افزایش مقاومت به خوردگی، به دلیل جداشدن مناسب

روز غوطه‌وری به مقدار  $9/37 \times 10^{-8} \Omega \text{cm}^2$  می‌رسد. پس از ۱۴ روز غوطه‌وری مقدار بازدارندگی ۹۹/۹۹٪ در شرایط بهینه پوشش  $S_{\%} 1.6 \text{ min}$  به دست می‌آید و این مقدار بازدارندگی با افزایش زمان ثابت می‌ماند. ظرفیت خازن پوشش طی گذشت زمان‌های مختلف غوطه‌وری دارای مقادیر بسیار کوچک از درجه  $10^{-11} \text{ F/cm}^2$  است که این مسئله بیانگر نفوذ کم آب در پوشش است [۲۸]. در زمان‌های طولانی‌تر، کاهش بیشتر مقاومت خوردگی در نمودارهای امپدانس مشاهده می‌شود (شکل ۹)، اما باز هم نمونه ایجاد شده با ۶۰ min فراصوت‌دهی کاهش مقاومت کمتری را نشان می‌دهد. شکل ۱۰ نمودار بُد نمونه‌های نانوکامپوزیت اپوکسی-خاک‌رس تهیه شده را در زمان‌های فراصوت‌دهی متفاوت و پس از ۷۰ روز غوطه‌وری در

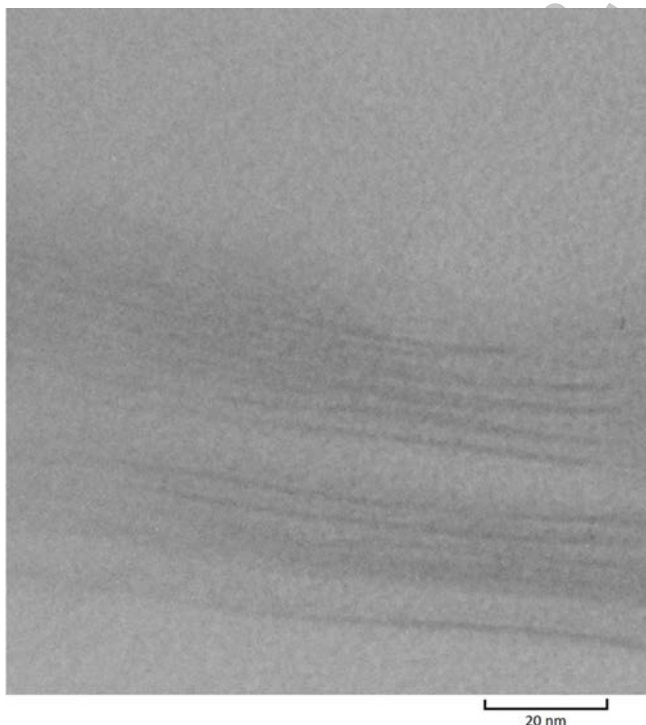
جدول ۳- مقادیر اجزای مدار معادل حاصل از برازش داده‌های امپدانس پوشش اپوکسی فاقد خاک رس و پوشش‌های دارای مقادیر مختلف خاک رس.

نمونه	زمان غوطه‌وری (day)	$R_c (\Omega \text{ cm}^2) \pm 10^2$	$C_c (\text{F/cm}^2)$
EP	۱ h	$1/03 \times 10^6$	$2/04 \times 10^{-5}$
	۲	$1/92 \times 10^5$	$5/03 \times 10^{-5}$
	۷	$1/09 \times 10^5$	$1/01 \times 10^{-4}$
	۱۴	$8/22 \times 10^4$	$2/02 \times 10^{-4}$
$S_{1\%, 30 \text{ min}}$	۱ h	$4/67 \times 10^8$	$3/44 \times 10^{-10}$
	۲	$4/00 \times 10^8$	$1/43 \times 10^{-10}$
	۱۴	$2/91 \times 10^7$	$5/26 \times 10^{-10}$
	۲۸	$1/67 \times 10^7$	$3/72 \times 10^{-10}$
	۴۲	$5/21 \times 10^6$	$5/88 \times 10^{-10}$
	۵۶	$3/26 \times 10^6$	$9/71 \times 10^{-10}$
	۷۲	$1/71 \times 10^6$	$4/34 \times 10^{-9}$
	$S_{1\%, 60 \text{ min}}$	۱ h	$6/71 \times 10^9$
۲		$4/10 \times 10^9$	$5/26 \times 10^{-10}$
۱۴		$2/03 \times 10^9$	$8/33 \times 10^{-10}$
۲۸		$9/37 \times 10^8$	$9/24 \times 10^{-10}$
۴۲		$7/14 \times 10^8$	$8/31 \times 10^{-10}$
۵۶		$5/92 \times 10^8$	$2/41 \times 10^{-9}$
۷۲		$4/76 \times 10^8$	$4/89 \times 10^{-9}$
$S_{1\%, 120 \text{ min}}$		۱ h	$1/05 \times 10^7$
	۲	$5/18 \times 10^6$	$7/26 \times 10^{-10}$
	۱۴	$4/64 \times 10^6$	$4/02 \times 10^{-10}$
	۲۸	$3/24 \times 10^6$	$4/69 \times 10^{-10}$
	۴۲	$7/35 \times 10^5$	$6/98 \times 10^{-10}$
	۵۶	$3/66 \times 10^5$	$1/76 \times 10^{-9}$
	۷۲	$3/12 \times 10^5$	$7/55 \times 10^{-9}$
$S_{1\%, 240 \text{ min}}$	۱ h	$1/77 \times 10^6$	$4/23 \times 10^{-10}$
	۲	$1/76 \times 10^6$	$6/68 \times 10^{-9}$
	۱۴	$1/14 \times 10^6$	$4/42 \times 10^{-9}$
	۲۸	$5/04 \times 10^5$	$6/41 \times 10^{-9}$
	۴۲	$3/15 \times 10^5$	$9/63 \times 10^{-9}$
	۵۶	$8/85 \times 10^4$	$3/54 \times 10^{-8}$
	۷۲	$4/19 \times 10^4$	$4/75 \times 10^{-8}$



شکل ۱۰- منحنی‌های بُد کامپوزیت اپوکسی-خاک رس حاوی ۱٪ خاک رس سنتز شده در زمان‌های مختلف فراصوت دهی پس از ۷۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید: (الف) ۳۰ min، (ب) ۶۰ min، (ج) ۱۲۰ min و (د) ۲۴۰ min.

صفحه‌های خاک رس در آن است. صفحه‌های باز شده خاک رس به‌طور موازی درون پوشش قرار می‌گیرند و باعث مسدود شدن یا طولانی تر شدن مسیر نفوذ آب و مواد خورنده می‌شوند. در زمان‌های



شکل ۱۱- تصویر TEM کامپوزیت اپوکسی-خاک رس حاوی ۱٪ خاک رس سنتز شده طی ۶۰ min فراصوت دهی.

نمونه)، دارای کمترین مقدار کلوخه‌ای شدن و کوچک‌ترین اندازه ذرات نسبت به سایر نمونه‌هاست. میانگین اندازه ذرات خاک‌رس در بهترین نمونه به کمک پراش پرتو X برابر  $6/66 \text{ nm}$  معین شد. چگالی جریان خوردگی پوشش‌های کامپوزیت اپوکسی-خاک‌رس سنتز شده در زمان‌های مختلف فراصوت‌دهی و حاوی درصد‌های مختلف از خاک‌رس در محلول  $3/5\%$  سدیم کلرید به کمک روش الکتروشیمیایی تافل اندازه‌گیری شد. براساس نتایج حاصل، چگالی جریان خوردگی در بهترین نمونه نسبت به سایر پوشش‌ها مقدار کمتری دارد. به کمک روش طیف‌سنجی الکتروشیمیایی امپدانس، مقدار مقاومت و ظرفیت خازن پوشش در تمام پوشش‌های حاوی  $1\%$  خاک‌رس که طی زمان‌های مختلف همزدن در فراصوت‌دهی تهیه شده بودند، در محلول سدیم کلرید  $3/5\%$  اندازه‌گیری شد. مقاومت پوشش نانوکامپوزیت حاوی  $1\%$  خاک‌رس سنتز شده در زمان فراصوت دهی  $60 \text{ min}$  نسبت به سایر پوشش‌ها دارای مقدار بیشتری بود. مقدار کم ظرفیت خازن پوشش طی گذشت زمان‌های مختلف غوطه‌وری بیانگر نفوذ کم آب در پوشش است.

کم فراصوت‌دهی صفحه‌ها به‌طور کامل از هم جدا نمی‌شوند و با افزایش زمان فراصوت‌دهی صفحه‌ها به‌طور مناسب از هم جدا می‌شوند. اما در زمان‌های بسیار طولانی فراصوت‌دهی، رزین اپوکسی تغییر رنگ داده و آسیب می‌بیند. این مسئله باعث کاهش مقاومت به خوردگی رزین در زمان‌های طولانی فراصوت‌دهی می‌شود که در تأیید رفتار امپدانس الکتروشیمیایی است. همزن مکانیکی حتی در زمان‌های طولانی قابلیت جداکردن صفحه‌های خاک‌رس و نفوذ رزین بین صفحه‌های آن را ندارد.

## نتیجه‌گیری

مدت زمان همزدن مخلوط اپوکسی و خاک‌رس در فراصوت‌دهی، در تجمع و کلوخه‌ای شدن و پراکندگی ذرات در ماتریس رزین پایه مؤثر است. نتایج حاصل از تصاویر SEM نشان داد، نانوکامپوزیت حاوی  $1\%$  خاک‌رس سنتز شده در زمان فراصوت‌دهی  $60 \text{ min}$  بهترین

## مراجع

1. Khademian M., Eisazadeh H., Ghorbani M., and Shakeri A., Colloidal Preparation of Polyaniline-Poly(vinyl alcohol)-SiO<sub>2</sub> Nanocomposite and Study of Its Anti-corrosive Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 39-46, 2015.
2. Jafari M., Rahimi A., and Shokrolahi P., Surface Modification of Indium Tin Oxide Nanoparticles to Improve Its Distribution in Epoxy-Silica Polymer Matrix, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 281-289, 2015.
3. Massoumi B. and Badalkhani O., Preparation and Characterization of Conducting Polymer Latices by Chemical Polymerization of Aniline or Anisidine in Presence of Latex: Study of Their Electroactivity and Anti-corrosion Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 317-325, 2012.
4. Li J., Ecco L., Fedel M., Ermini V., Delmas G., and Pan J., In Situ AFM and EIS Study of a Solvent Borne Alkyd Coating with Nanoclay for Corrosion Protection of Carbon Steel, *Prog. Org. Coat.*, **87**, 179-188, 2015.
5. Ghaempour A., Tavakoli A., Razavi Aghjeh M., and Mohammadi Roodbari M., Morphology, Microstructure and Physico-Mechanical Properties of Pasargad Bitumen, Modified by Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer (EVA) and Nanoclay, *Iran J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 289-299, 2015.
6. Bagherian Mahmoodabadi A., Nodehi A., and Atai M., Properties of Nitrile Rubber/Clay Nanocomposites Prepared by In-Situ Emulsifier-free Emulsion Polymerization, *Iran J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 233-242, 2015.
7. Abdul Azeez A., Rhee K.Y., Park S.J., and Hui D., Epoxy Clay Nanocomposites – Processing, Properties and Applications: A Review, *Compos. Part A: Eng.*, **45**, 308-320, 2013.
8. Tomić M.D., Dunjić B., Likić V., Bajat J., Rogan J., and Djonlagic J., The Use of Nanoclay in Preparation of Epoxy Anticorrosive Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **77**, 518-527, 2014.
9. Salehi H.R. and Salehi M., Synthesis and Mechanical Properties Investigation of Nano TiO<sub>2</sub>/Glass/Epoxy Hybrid Nanocomposite, *Iran J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 263-276, 2015.
10. Khalafi H.R., Mortezaei M., and Amiri Amraei I., Relationship Between the Process Parameters and Resin Content of a Glass/Epoxy Prepreg Produced by Dipping Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 391-402, 2014.
11. Mansourian-Tabaei M., Jafari S.H., and Khonakdar H.A.,

- A Comparative Study on the Influence of Nanoalumina and Carbon Nanotubes on Thermal Stability, Adhesion Strength and Morphology of Epoxy Adhesives, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 361-369, 2014.
12. Bagherzadeh M.R. and Mousavinejad T., Preparation and Investigation of Anticorrosion Properties of the Water-Based Epoxy-clay Nano Coating Modified by Na<sup>+</sup>MMT and Cloisite 30B, *Prog. Org. Coat.*, **74**, 589-595, 2012.
  13. Poorqasemi E., Abootalebi O., Peikari M., and Haqdar F., Investigating Accuracy of the Tafel Extrapolation Method in HCl Solutions, *Corros. Sci.*, **51**, 1043-1054, 2009.
  14. Bai Y.J., Wang Y.B., Cheng Y., Deng F., and Zheng Y.F., Comparative Study on the Corrosion Behavior of Ti-Nb and TMA Alloys for Dental Application in Various Artificial Solutions, *Mater. Sci. Eng. C*, **31**, 702-711, 2011.
  15. Shabani-Nooshabadi M., Ghoreishi S.M., and Behpour M., Direct Electrosynthesis of Polyaniline-Montmorillonite Nanocomposite Coatings on Aluminum Alloy 3004 and Their Corrosion Protection Performance, *Corros. Sci.*, **53**, 3035-3042, 2011.
  16. Lan T. and Pinnavaia T.J., Clay-reinforced Epoxy Nanocomposites, *Chem. Mater.*, **6**, 2216-2219, 1994.
  17. Bagherzadeh M.R. and Mahdavi F., Preparation of Epoxy-Clay Nanocomposite and Investigation on Its Anti-corrosive Behavior in Epoxy Coating, *Prog. Org. Coat.*, **60**, 117-120, 2007.
  18. Kowalczyk K. and Spychaj T., Epoxy Coatings with Modified Montmorillonites, *Prog. Org. Coat.*, **62**, 425-429, 2008.
  19. Tekye Maarof B. and Bagheri R., Studies on the Mechanical Behavior of Epoxy-clay Nanocomposite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **20**, 59-64, 2007.
  20. Zoghi S., Naderi G., Bakhshandeh G.R., Ehsani M., and Shokoohi S., Elastomer Nanocomposites Based on Butadiene Rubber, Nanoclay and Epoxy-Polyester Hybrid: Microstructure and Mechanical Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 233-242, 2013.
  21. Wang J. and Qin Sh., Study on the Thermal and Mechanical Properties of Epoxy-Nanoclay Composites: The Effect of Ultrasonic Stirring Time, *Mater. Lett.*, **61**, 4222-4224, 2007.
  22. Ahmadi B., Kassiriha M., Khodabakhshi K., and Mafi E.R., Effect of Nano Layered Silicates on Automotive Polyurethane Refinish Clear Coat, *Prog. Org. Coat.*, **60**, 99-104, 2007.
  23. Pavlidou S. and Papaspyrides C.D., A Review on Polymer-layered Silicate Nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 1119-1198, 2008.
  24. Dai C.F., Li P.R., and Yeh J.M., Comparative Studies for the Effect of Intercalating Agent on the Physical Properties of Epoxy Resin-clay Based Nanocomposite Materials, *Eur. Polym. J.*, **44**, 2439-2447, 2008.
  25. Santos K.S., Bischoff E., Liberman S.A., Oviedo M.A.S., and Mauler R.S., The Effects of Ultrasound on Organoclay Dispersion in the PP Matrix, *Ultrason. Sonochem.*, **18**, 997-1001, 2011.
  26. Lipinska M. and Hutchinson J.M., Elastomeric Epoxy Nanocomposites: Nanostructure and Properties, *Compos. Sci. Technol.*, **72**, 640-646, 2012.
  27. Ngo T., Ton M., Hoa S.V., and Cole K.C., Effect of Temperature, Duration and Speed of Pre-mixing on the Dispersion of Clay/Epoxy Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 1831-1840, 2009.
  28. Nematollahi M., Heidarian M., Peikari M., Kassiriha S.M., Arianpouya N., and Esmaeilpour M., Comparison Between the Effect of Nanoglass Flake and Montmorillonite Organoclay on Corrosion Performance of Epoxy Coating, *Corros. Sci.*, **52**, 1809-1817, 2010.