

# بررسی خواص ضد خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیت اپوکسی - سیالون ایجاد شده به روش پاشش الکترواستاتیک

محمدحسین مرادی<sup>۱</sup>، محمود علی‌اف خضرائی<sup>۲\*</sup>، منصور طورانی فرانی<sup>۳</sup>، ابوذر گل‌گون<sup>۴</sup>، علیرضا صبور روح‌اقدم<sup>۵</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت مواد، دانشگاه تربیت مدرس.

<sup>۲</sup> استادیار خوردگی و حفاظت مواد، دانشگاه تربیت مدرس.

<sup>۳</sup> دانشجوی دکتری خوردگی و حفاظت مواد، دانشگاه تربیت مدرس.

<sup>۴</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت مواد، دانشگاه تربیت مدرس.

<sup>۵</sup> دانشیار خوردگی و حفاظت مواد، دانشگاه تربیت مدرس.

\* نویسنده مسئول: khazraei@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۹/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۸/۰۱

## چکیده

در این پژوهش مقاومت در برابر خوردگی پوشش پودری اپوکسی خالص و پوشش پودری نانوکامپوزیتی اپوکسی - سیالون مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به این که فرآیند آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای (بال‌میل) تاکنون کمتر مورد توجه قرار گرفته است، در این تحقیق به بررسی تولید نانوکامپوزیت پودری با این روش پرداخته شده است. با انجام آزمون‌های غوطه‌وری و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید، خواص مقاومت به خوردگی پوشش‌های اعمالی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از انجام این آزمون‌ها نشان داد که افزودن ۱۰ درصد وزنی نانوذرات سیالون، مقاومت به خوردگی پوشش را به میزان قابل توجه افزایش می‌دهد. افزایش مقاومت به خوردگی در پوشش‌های حاوی نانوذرات سیالون را می‌توان به خواص سد کنندگی نانوذرات سیالون نسبت داد. با توجه به نتایج این تحقیق، می‌توان استدلال کرد که پوشش پودری اپوکسی حاوی ۱۰ درصد وزنی نانوذره سیالون، می‌تواند به‌طور گسترده در پوشش‌دهی خطوط لوله در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی استفاده شود.

**کلمات کلیدی:** سیالون، اپوکسی، نانوکامپوزیت، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، غوطه‌وری، پاشش الکترواستاتیک؛

# Investigation of Anticorrosion Properties of Epoxy - SiAlON Nanocomposite Powder Coating Fabricated by Electrostatic Spraying Method

M.H. Moradi<sup>1</sup>, M. Aliofkhazraei<sup>2\*</sup>, M. Toorani Farani<sup>3</sup>, A.Aolgoon<sup>4</sup>, A. Sabour Rouhaghdam<sup>5</sup>

<sup>1</sup> MSc Student of Material Science and Engineering - Corrosion and Surface Protection, Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

<sup>2</sup> Assistant Professor of Materials Science and Engineering - Corrosion and Surface Protection, Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

<sup>3</sup> PhD Student of Material Science and Engineering - Corrosion and Surface Protection, Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

<sup>4</sup> MSc Student of Material Science and Engineering - Corrosion and Surface Protection, Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

<sup>5</sup> Associate Professor of Materials Science and Engineering - Corrosion and Surface Protection, Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

\* Corresponding Author: khazraei@modares.ac.ir

Submission: 2015, 12, 11      Acceptance: 2016, 10, 22

## Abstract

In this study the corrosion performance of epoxy and SiAlON - epoxy nanocomposite powder coatings were investigated. Given that ball mill process has so far received little attention, in this study, nanocomposite powder produced by this method are discussed. Corrosion properties of coatings were assessed by immersion and electrochemical impedance spectroscopy tests in 3.5% NaCl solution. The results show that adding 10 wt% SiAlON nanoparticles markedly increases corrosion resistance of epoxy coatings. Higher corrosion resistance of nanocomposite coatings can be attributed to the barrier properties of SiAlON nanoparticles. According to these results, it can be concluded that epoxy powder coating containing 10 wt% SiAlON nanoparticle, can be widely used as coating pipelines in oil, gas and petrochemical industries.

**Keywords:** SiAlON, Epoxy, Nanocomposite, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Immersion, Electrostatic Spray<sup>‡</sup>

## ۱- مقدمه

کاربردهایی فراوان در صنایع گوناگون پیدا کرده است. سیالون‌ها در دمای بالا دارای استحکام و چقرمگی شکست بالا بوده و هم‌چنین پایداری حرارتی بالا و دانسیته پایین دارند که این خواص، غالباً ناشی از ساختار بلوری و اتصالات کووالانتهی بین اتمی آنها می‌باشد. نانوذره سیالون، نانوذره‌ای اکسیدی نیتریدی است که به علت دارا بودن خواص منحصر به فرد و ویژه از جمله سختی بالا، چقرمگی شکست مناسب و مقاومت در برابر خوردگی و اکسیداسیون، در سالیان اخیر مورد توجه پژوهشگران در زمینه خوردگی و حفاظت مواد قرار گرفته است.

## ۲- مواد و روش آزمایش

## ۲-۱- آماده سازی زیرلایه

ورق‌هایی از جنس فولاد ساده کربنی در ابعاد  $۱/۸ \times ۶ \times ۵$  سانتی‌متر مکعب تهیه شده و تحت عملیات سنباده‌زنی با استفاده از سنباده‌های ۸۰۰ و ۱۲۰۰ قرار گرفتند تا زبری مورد نظر روی سطح ایجاد شود. در ادامه با استفاده از متانول، عملیات چربی‌زدایی از سطح نمونه‌ها انجام شد. به منظور تمیزکاری نهایی، سطح نمونه‌ها با آب مقطر و الکل شسته شده و در دمای اتاق، خشک گردید.

## ۲-۲- مواد اولیه

پودر اپوکسی ( $۵۰\mu\text{m}$ -۲۰، محصول شرکت نیکفام گستر) و نانوذرات سیالون ( $۳۰\text{nm}$ -۱۰، محصول شرکت Sigma Aldrich کشور آمریکا) خریداری گردید. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup> (مدل Philips-XL30) از پودر اپوکسی و میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۲</sup> (تولید کمپانی Zeiss آلمان مدل EMIOC) از نانوذرات سیالون در شکل ۱ نشان داده شده است.

## ۲-۳- آماده‌سازی پودر نانوکامپوزیتی و اعمال پوشش

در این پژوهش، از پودر نانوکامپوزیتی اپوکسی ۱۰- و ۲۰ درصد وزنی سیالون جهت پوشش دهی سطوح فولادی استفاده گردید که در آن اپوکسی نقش زمینه و نانوذرات سیالون نقش فاز تقویت‌کننده را داشتند. به منظور تولید نانوکامپوزیت، مخلوط مناسب از پودر اپوکسی و نانوذرات سیالون با نسبت‌های وزنی معین، به مدت ۲۴ ساعت درون دستگاه آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای (محصول شرکت رنجبر امین) با نسبت گلوله به پودر ۱۹۰ به ۹۰ قرار گرفته تا پوشش پودری نانوکامپوزیتی با توزیع مناسب نانوذرات در فاز زمینه به دست آید. برای اعمال پوشش روی سطح قطعات فولادی متصل به زمین، از دستگاه پاشش الکترواستاتیک مدل IRIS همراه با گان مدل کرونا با منبع ولتاژ  $100\text{kV}$  DC استفاده شد. پس از اعمال پوشش، دو حالت متفاوت برای انجام عملیات پخت پوشش در

حفاظت از تأسیسات و تجهیزات در برابر پدیده مخرب خوردگی، به اندازه فرآیند تولید آنها اهمیت دارد. اهمیت این موضوع در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی از اهمیتی دوچندان برخوردار است چرا که نقص در فرآیند حفاظت از خوردگی، می‌تواند باعث تعلیق موقت و یا حتی تعطیلی یک واحد تولیدی بشود. پوشش‌دهی سطوح، از جمله روش‌های پرکاربرد در به تعویق انداختن خوردگی هستند به طوری که انواع پوشش‌های آلی، فلزی و سرامیکی به خوبی از زیرلایه‌ها در برابر خوردگی حفاظت می‌کنند. پوشش‌های پلیمری، از جمله پرکاربردترین پوشش‌ها در مبارزه با خوردگی می‌باشند [۱]. از خواص عمومی پوشش‌های پلیمری می‌توان به استحکام بالا، وزن کم، پایداری حرارتی بالا و مقاومت شیمیایی آنها اشاره کرد. پودر اپوکسی به عنوان یکی از پرکاربردترین پوشش‌های پودری دارای مقاومت در برابر خوردگی مناسب بوده و از خواص مکانیکی و چسبندگی مناسبی به زیرلایه فولاد نیز برخوردار می‌باشد. پاشش الکترواستاتیک، یکی از ساده‌ترین و کم‌هزینه‌ترین روش‌های اعمال پوشش پودری می‌باشد. در این روش برای اعمال رنگ به بار الکتریکی بالایی نیاز می‌باشد [۲ و ۳]. از مزایای این روش می‌توان به اتلاف کم پودر و یکنواختی فیلم پوشش اشاره کرد. در مقایسه با فلزات، پلیمرها استحکام کمتری داشته بنابراین تلاش‌های زیادی جهت بهبود خواص مقاومت در برابر خوردگی و سایشی آنها صورت گرفته است. نتایج تحقیقات اخیر نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات به پوشش‌های پایه پلیمری، باعث بهبود خواص مکانیکی پلیمر و افزایش قابلیت پوشش در ممانعت از نفوذ عوامل خوردنده می‌شود [۴ و ۵]. پالراج و همکارانش [۶] با بررسی اثر افزودن نانوذرات سیلیس به اپوکسی دریافتند که افزودن نانوذرات، هم خواص خوردگی و هم خواص مکانیکی پوشش را بهتر می‌کند. در آزمایش‌های پالراج و همکارانش [۷] نیز این نتیجه حاصل شد که با افزودن نانو ذرات رس مونتموریلونیت به اپوکسی، خواص پایداری حرارتی و هم‌چنین خواص ممانعت‌کنندگی پوشش بهبود می‌یابد. نحوه اختلاط و جای‌گیری نانوذرات با فاز زمینه پوشش پودری، از مهم‌ترین فاکتورها در تعیین خواص پوشش پودری نانوکامپوزیتی حاصله می‌باشد. در این تحقیق با استفاده از فرایند آسیاب کاری مکانیکی، نانوذرات به صورت مکانیکی در فاز زمینه اپوکسی جاسازی شده تا پودر نانوکامپوزیتی حاصل، همگن شود. هدف از این تحقیق، بررسی تاثیر افزودن نانوذرات سیالون به پودر اپوکسی در بهبود خواص حفاظتی پوشش‌های حاصله می‌باشد. سیالون، از جمله سرامیک‌های بر پایه سیلیسیم نیترید است که اخیراً

1- SEM

2- TEM

سطح رویی و سطح مقطع پوشش‌ها نیز به وسیله میکروسکوپ الکترون روبشی مورد بررسی قرار گرفت.

#### ۲-۵- آزمون چسبندگی

آزمون چسبندگی Pull-off برای همه نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM D4541 و به وسیله دستگاه Defelsko positest AT انجام شد. با استفاده از چسب سیانواکریلات، دالی‌ها (با قطر ۲۰ میلی‌متر) روی سطح نمونه پوشش داده شده، محکم شدند. بعد از پخت مناسب چسب، عملیات بارگذاری فیکسچر انجام شد. در ادامه با استفاده از تجهیزات pull-off، کرنش با نرخ ۵ میلی‌متر بر دقیقه اعمال گردید. اعمال کرنش تا هنگام جدا شدن در پوش مواد پوشش از زیرلایه اعمال گردید.

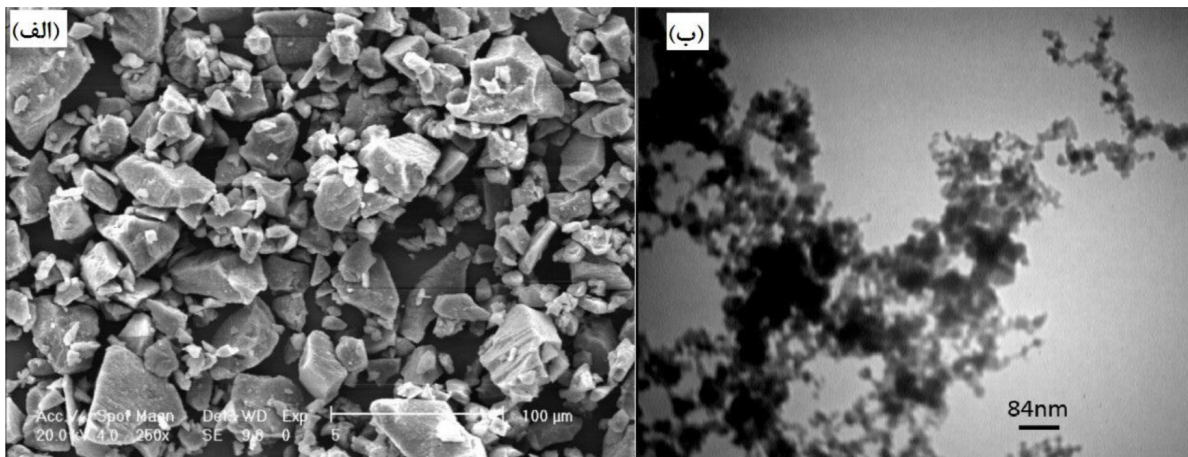
#### ۲-۶- بررسی خواص خوردگی پوشش

به منظور بررسی خواص مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌های پودری خالص و نانوکامپوزیتی اپوکسی - سیالون، آزمون‌های غوطه‌وری و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی روی نمونه‌ها انجام شد. در آزمون غوطه‌وری پس از غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول 3.5% NaCl (به مدت ۱۰۰۰۰ دقیقه)، در بازه‌های زمانی متفاوت پتانسیل نمونه‌ها ثبت شد و در نهایت نمودار پتانسیل بر حسب زمان غوطه‌وری برای هر نمونه رسم شد. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به وسیله دستگاه EG&G پتانسیو استات

نظر گرفته شد. در حالت اول، نمونه‌ها به مدت ۱۲ دقیقه در آون قرار گرفته و عملیات پخت در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. در حالت دوم، نمونه‌ها در مایکروویو با توان ۹۰۰ وات و به مدت زمان ۱۲ دقیقه پخته شد. مشخصات قطعات پوشش داده شده و نحوه پخت آنها، همراه با نام اختصاری در جدول ۱ نشان داده شده است. فرآیند نام‌گذاری نمونه‌ها بدین شرح است که حرف E در ابتدای نام نمونه‌ها معرف اپوکسی، حرف S معرف سیالون (در عنوان نمونه‌های بدون نانوذره این حرف وجود ندارد) می‌باشد. حروف C یا M بیانگر فرآیند پخت هستند که C نشان‌دهنده پخت در آون و M نشان‌دهنده پخت مایکروویو می‌باشد. حرف H در عنوان تمام نمونه‌ها بیانگر این مطلب است که همه نمونه‌ها دارای ضخامت زیاد هستند. برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی، درصد وزنی نانوذره سیالون (۱۰ یا ۲۰ درصدوزنی) در انتهای عنوان آنها نشان داده شده است. در این مقاله منظور از نمونه خالص، نمونه‌ای است که دارای پوشش اپوکسی می‌باشد و در ترکیب پوشش آن، نانوذره سیالون وجود ندارد.

#### ۲-۴- اندازه‌گیری‌ها و ویژگی‌ها

ساختار نانوذرات سیالون توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد مطالعه قرار گرفت. ولتاژ فیلامنت در مقدار ۸۰ کیلوولت تنظیم شد. هم‌چنین خواص و ساختار پودر اپوکسی، مورفولوژی



شکل ۱- الف) تصویر SEM از پودر اپوکسی، ب) تصویر TEM از نانوذرات سیالون.

جدول ۱- مشخصات نمونه‌های پوششی خالص و نانوکامپوزیتی

Samples	Nano particle(%Wt)	Cure
ECH	---	Oven
EMH	---	Microwave
ESCH-10	10% nanoSiAlON	Oven
ESMH-10	10% nanoSiAlON	Microwave
ESCH-20	20% nanoSiAlON	Oven
ESMH-20	20% nanoSiAlON	Microwave

سطح نسبت به نمونه‌های با ضخامت کم بیشتر بوده است. دلیل آن را می‌توان به ایجاد تنش پسماند بزرگ‌تر به علت وجود حجم بالاتر پوشش نسبت داد. در تفسیر میزان چسبندگی، می‌توان به میزان انرژی سطحی نیز استناد کرد. فلزات انرژی سطحی بالایی داشته و پلیمرها از سطح انرژی کمتری برخوردارند. به علت این تفاوت در میزان انرژی سطحی می‌توان انتظار داشت که چسبندگی پلیمرها به سطح زیرلایه فولادی، چندان زیاد نباشد. هر چقدر تفاوت بین انرژی سطحی بین پلیمر و فولاد کمتر باشد، میزان استحکام چسبندگی افزایش خواهد یافت. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که اختلاط نانوذرات از جمله نانوذرات سیالون باعث افزایش انرژی آزاد به علت ایجاد تعداد زیادی فصل مشترک با زمینه شده و در نتیجه از اختلاف میان انرژی آزاد فولاد و پوشش کاسته شده و بر میزان استحکام چسبندگی افزوده می‌شود [۸]. به همین دلیل می‌توان چسبندگی بالاتری را برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی نسبت به نمونه‌های خالص انتظار داشت. از طرفی می‌توان مشاهده نمود که میزان جدایش پوشش از سطح و ترک‌های ایجاد شده در فصل مشترک پوشش و زیرلایه برای نمونه‌های ESCH-20 و ESMH-20 نسبت به نمونه‌های ESCH-10 و ESMH-10 به مراتب بیشتر بوده که باز هم می‌تواند دلیلی بر کاهش میزان بازدهی نانوذرات آگلومره شده در نمونه‌های حاوی ۲۰ درصد وزنی سیالون جهت افزایش میزان انرژی آزاد سطحی و در نتیجه افزایش میزان چسبندگی باشد.

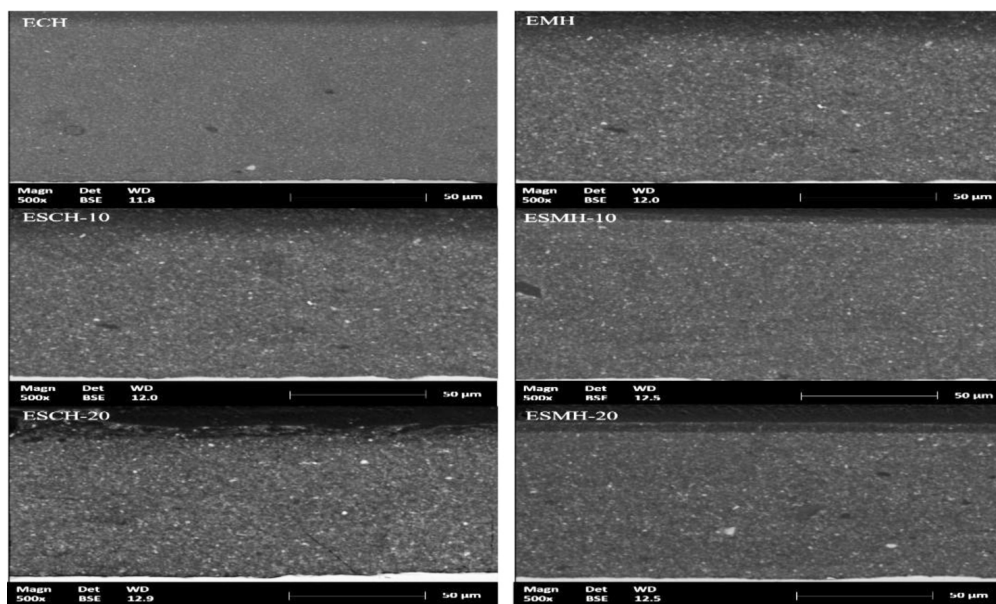
تصاویر SEM از مورفولوژی سطحی پوشش‌های تشکیل شده در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است پوشش‌های ایجاد شده از سطحی با کیفیت مناسب و همطرازی

- گالوانوستات (مدل 273A) روی نمونه‌ها انجام شد. در انجام این آزمون از سیستم سه الکترودی شامل الکتروود مرجع کالومل، الکتروود پلاتین در نقش الکتروود کمکی و نمونه‌ها به عنوان الکتروود کار که در محلول 3.5% NaCl غوطه‌ور شده‌اند، استفاده شد. برای بررسی امپدانس الکتروشیمیایی، دستگاه EG&G با یک FRA (مدل Schlumberger (Si1250) کوپل شد. در طول آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، فرکانس در محدوده ۶۵ کیلوهرتز تا ۱۰ مگاهرتز متغیر بوده و ولتاژ اغتشاش در مقدار ۱۰ میلی‌ولت ثابت شده بود. مساحت موثر الکتروود کار برابر ۰/۷۸۵ سانتی‌متر مربع می‌باشد. برای ثبت و بررسی داده‌های حاصل از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و هم‌چنین برای معادل‌سازی داده‌های به دست آمده با مدارهای الکتریکی معادل، نرم‌افزار Zview2 مورد استفاده قرار گرفتند.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی میکروساختار پوشش‌ها

تصاویر سطح مقطع مربوط به ریزساختار پوشش‌های اپوکسی خالص و نانوکامپوزیتی در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ضخامت پوشش‌ها حدود  $115 \pm 8$  میکرومتر می‌باشد. نتایج تحقیقات هدایتی و همکاران نشان می‌دهد که کاهش حجم‌های آزاد پوشش توسط نانوذرات جاسازی شده در زمینه پلیمری باعث افزایش تراکم و در نتیجه افزایش میزان فصل مشترک پوشش زیرلایه می‌شود [۸]. همان‌طور که مشاهده می‌شود در نمونه‌های مورد بررسی، میزان این ترک‌ها و جدا شدن پوشش از



شکل ۲- تصاویر SEM از سطح مقطع پوشش‌های تشکیل شده به روش پاشش الکترواستاتیک.

نفوذ عوامل خوردنده مانند  $O_2$ ،  $H_2O$  و یون  $H^+$  به فصل مشترک زیرلایه/پوشش منجر به تاول زدن، کاهش ثبات پیوند چسبندگی، افزایش سرعت واکنش‌های کاتدی و در نتیجه تخریب پوشش و زیرلایه می‌شود [۱۰]. مقادیر پتانسیل مدار باز نسبت به زمان غوطه‌وری در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقادیر پتانسیل مدار باز برای تمامی نمونه‌ها با گذشت زمان غوطه‌وری افزایش پیدا کرده است. مقادیر اولیه پتانسیل نمونه‌های خالص و نمونه‌های نانوکامپوزیتی تقریباً مشابه یکدیگر بوده و با گذشت زمان به سمت پتانسیل‌های فعال‌تر (جهت کاتدی) شیفت پیدا کرده است [۱۱]. می‌توان ملاحظه نمود که بهترین رفتار مقاومت در برابر نفوذ عوامل خوردنده مخصوص نمونه‌های ESCH-۱۰ و ESMH-۱۰ می‌باشد. به طوری که پس از یک افزایش پتانسیل اولیه بعد از حدود ۸۰۰ دقیقه از غوطه‌وری، میزان پتانسیل در مابقی زمان غوطه‌وری تغییرات چندانی نداشته و تقریباً ثابت است. اما در مورد نمونه‌های خالص حتی تا بعد از ۵۰۰۰ دقیقه نیز میزان پتانسیل مدار باز نمونه‌ها در حال افزایش می‌باشد که نشان از نفوذ ادامه‌دار عوامل خوردنده در پوشش دارد. میزان پتانسیل مدار باز برای نمونه ESCH-۱۰ بعد از حدود ۱۰۰۰۰ دقیقه غوطه‌وری حدود ۸۵ میلی‌ولت کمتر از نمونه خالص با شرایط مشابه پخت می‌باشد. نفوذ الکتروولیت و یون‌های خوردنده

مطلوب برخوردارند و عمدتاً میزان ترک‌ها و حفرات سطحی در سطح نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود. عدم وجود حفرات شبیه با دهانه آتشفشانی که از مشخصه‌های سطح پوشش‌های پلیمری است، نشان‌دهنده کیفیت نسبتاً مناسب پوشش‌های تشکیل شده است. عدم وجود حفرات و ترک‌های سطحی در بهبود خواص حفاظتی پوشش‌های تشکیل شده نقش بسزایی دارد.

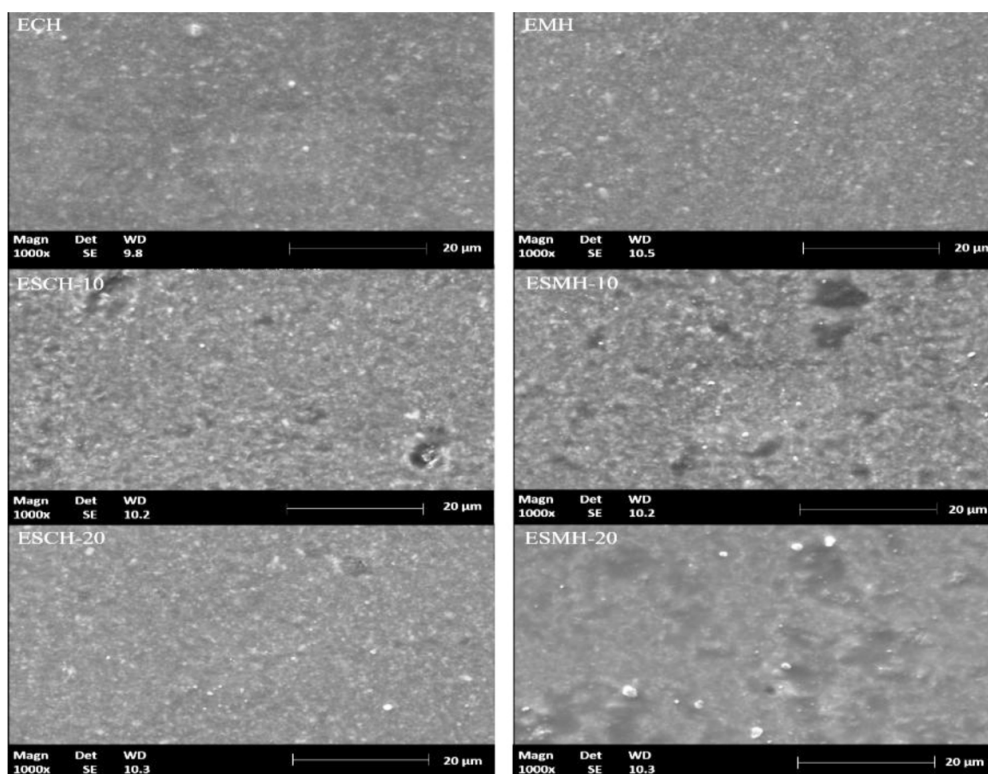
### ۳-۲- آزمون چسبندگی

نتایج آزمون چسبندگی (جدول ۲) نشان می‌دهد که نمونه‌های ESCH-۱۰ و ESMH-۱۰ نسبت به نمونه‌های دیگر، از استحکام چسبندگی بیشتر برخوردار هستند. می‌توان استدلال کرد که در نمونه‌های ESCH-۲۰ و ESMH-۲۰، تاثیر مثبت نانوذرات سیالون بر افزایش مقدار انرژی آزاد، در اثر آگلومره شدن نانوذرات کاهش یافته است. این مطلب، می‌تواند چسبندگی ضعیف‌تر نمونه‌های ESCH-۲۰ و ESMH-۲۰ در مقایسه با نمونه‌های ESCH-۱۰ و ESMH-۱۰ توجیه کند.

### ۳-۳- بررسی رفتار خوردگی

#### ۳-۳-۱- آزمون غوطه‌وری

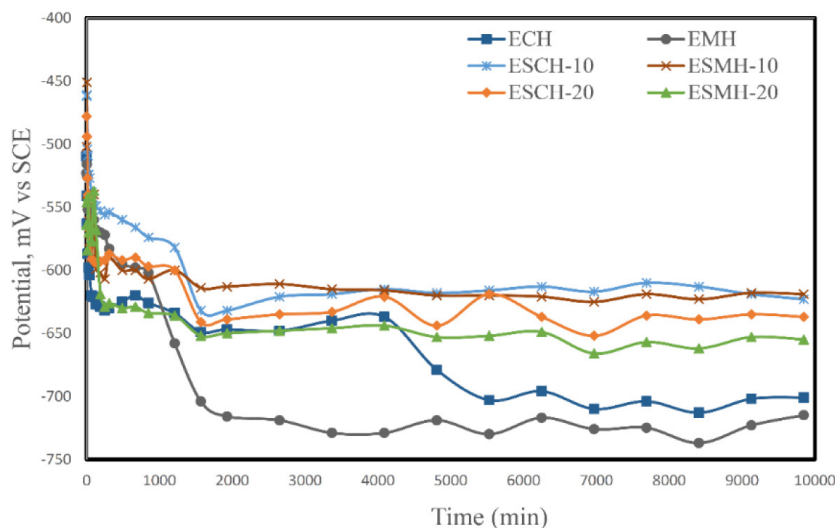
برای بررسی اثر نانوذرات اضافه شده بر روی خواص مانعی و ممانعت‌کنندگی پوشش‌های تشکیل شده از آزمون غوطه‌وری به مدت حدود ۱۰۰۰۰ دقیقه در محلول ۳.۵٪ NaCl استفاده شد.



شکل ۳- تصاویر SEM از سطح رویی پوشش‌های پخته شده در آون و میکروویو.

جدول ۲ - مقادیر استحکام چسبندگی برای نمونه‌های با پوشش اپوکسی و پوشش نانوکامپوزیتی اپوکسی - سیالون

نام نمونه	استحکام چسبندگی (مگاپاسکال)
ESCH-10	۱۰/۴±۶٪
ESMH-10	۹/۵±۵٪
ESCH-20	۸/۹±۳٪
ESMH-20	۸/۵±۴٪
ECH	۷/۳±۵٪
EMH	۶/۷±۷٪



شکل ۴ - تغییرات پتانسیل مدار باز برای پوشش‌های اعمالی در آزمون غوطه‌وری.

تمامی نمونه‌ها بعد از حدود ۱۲۰۰ دقیقه از غوطه‌وری به اتمام رسیده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود میزان افزایش پتانسیل مدار باز نمونه‌های خالص بالاتر از نمونه‌های نانوکامپوزیتی می‌باشد. بعد از این مرحله اولیه، نمونه‌های خالص و نمونه‌های ESCH-۲۰ و ESMH-۲۰ با شیبی کمتر از مرحله اولیه به سمت مقادیر نجیب‌تر پتانسیل مدار باز حرکت کرده‌اند. اما نمونه‌های ESCH-۱۰ و ESMH-۱۰ میزان پتانسیل تقریباً ثابتی را تا ۱۰۰۰۰ دقیقه از غوطه‌وری به نمایش می‌گذارند. کاهش شیب مربوط به افزایش مقادیر پتانسیل مدار باز را می‌توان با پرشدن حفرات توسط محصولات خوردگی استدلال نمود [۱۶ و ۱۴]. معمولاً در صورتی که محلول خورنده بتواند محصولات خوردگی موجود در حفرات را در خود حل کرده و یا باعث دفع آنها شود، مجدداً میزان پتانسیل مدار باز افزایش می‌یابد [۱۷]. با توجه به عدم وجود ناحیه سوم در نمونه‌های ESCH-۱۰ و ESMH-۱۰ می‌توان نتیجه گرفت

از طریق نقص‌ها و حفرات موجود در پوشش باعث افزایش مقادیر پتانسیل مدار باز برای نمونه‌های مورد بررسی می‌شود [۱۲]. حضور نانوذرات جاسازی شده در نمونه‌های ESCH-۱۰ و ESMH-۱۰ باعث کنترل میزان نفوذ عوامل خورنده و در نتیجه بهبود عملکرد حفاظتی پوشش‌های مذکور گشته است. رفتار عمومی تغییرات میزان پتانسیل نمونه‌های پوششی عمدتاً شامل یک افزایش سریع اولیه و سپس افزایش با نرخ آرام‌تر و مجدداً افزایش با نرخ زیاد می‌باشد. این سه مرحله رفتار نشان‌دهنده مراحل مختلف نفوذ الکترولیت از طریق پوشش آلی می‌باشد [۱۳]. ورود اولیه محلول خورنده به پوشش در ابتدا باعث افزایش شاخص مقادیر پتانسیل مدار باز برای تمامی پوشش‌ها شده است [۱۴ و ۱۵]. به عنوان مثال میزان پتانسیل مدار باز برای پوشش خالص پخته شده در آن بعد از حدود ۱۲۰۰ دقیقه غوطه‌وری از  $-563 \text{ mV vs. SCE}$  به  $-634 \text{ mV vs. SCE}$  رسیده است. مرحله اولیه برای

می‌توان نتیجه گرفت که مسیر دسترسی برای نفوذ مولکول‌های خورنده با حضور نانوذرات در داخل زمینه افزایش یافته و در نتیجه امکان نفوذ مولکول‌های خورنده کاهش می‌یابد [۱۹ و ۲۰]. هم‌چنین پوشش‌های نانوکامپوزیتی از تراکم بالاتری نیز برخوردار بوده که خود باعث نفوذ به مراتب کمتر عوامل خورنده نسبت به پوشش‌های خالص می‌شود.

### ۳-۳-۲- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

از نمودارهای نایکوئیست و باد جهت بررسی عملکرد حفاظتی پوشش‌های خالص و نانوکامپوزیتی استفاده گردید [۲۱]. دیاگرام‌های نایکوئیست نمونه‌های فولادی پوشش داده شده بعد از یک ساعت غوطه‌وری در محلول 3.5% NaCl (شکل‌های ۵، ۶ و ۷) دارای دو نیم‌دایره کوچک در فرکانس بالا و نیم‌دایره بزرگ در فرکانس پایین برای تمامی نمونه‌ها است. حلقه اول مربوط به پوشش و حلقه دوم نشان‌دهنده انتقال بار از طریق منافذ پوشش می‌باشد [۲۱]. مدار الکتریکی مربوط به آنالیز نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی با دو ثابت زمانی در شکل ۸ نشان داده شده است. به دلیل وجود لهدگی در نیم‌دایره‌ها، از عنصر فاز ثابت (CPE) به جای خازن خالص در مدار الکتریکی معادل استفاده شد [۲۲]. در مدار مورد استفاده برای فیت سازی داده‌ها،  $R_s$  نشان‌دهنده مقاومت ایجاد شده توسط محلول،  $R_{corr}$  مقاومت انتقال بار،  $R_{coat}$  مقاومت پوشش،  $CPE_{coat}$  بیانگر عناصر فازی ثابت در ارتباط با ظرفیت خازنی پوشش و  $CPE_{dl}$  بیانگر عناصر فازی ثابت در ارتباط با ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی می‌باشد [۲۳ و ۱۴]. جدول ۳ پارامترهای امپدانس محاسبه شده توسط نرم‌افزار Zview2 را نشان می‌دهد. از مقادیر مربوط به مقاومت پوشش ( $R_{coat}$ ) و امپدانس در فرکانس پایین ( $Z_{0.01Hz}$ ) بعد از غوطه‌وری به مدت یک ساعت در محلول الکترولیتی می‌توان جهت بررسی عملکرد حفاظتی پوشش‌ها استفاده نمود [۲۴]. توانایی حفاظت پوشش در برابر

که برای وقوع این ناحیه نیاز به زمان‌های غوطه‌وری بالاتری بوده است. برای سایر نمونه‌ها می‌توان این روند افزایش پتانسیل را در شکل ۴ مشاهده نمود. یعنی بعد از اینکه حفرات موجود در پوشش توسط محصولات خوردگی پر شد، میزان روند افزایشی پتانسیل با کاهش روبرو می‌شود (ناحیه دوم) اما در ادامه فرایند با حل شدن محصولات خوردگی مجدداً روند افزایش پتانسیل با شیب بالا ادامه پیدا می‌کند. این روند برای نمونه‌های خالص کاملاً واضح و مشخص است به طور مثال نمونه ECH بعد از حدود ۴۰۰۰ دقیقه از غوطه‌وری وارد ناحیه سوم شده و با روند افزایش شدید پتانسیل روبرو می‌شود اما نمونه‌های ESCH-10 و ESMH-10 وارد ناحیه سوم تا ۱۰۰۰۰ دقیقه نیز نشده‌اند.

مورفولوژی پوشش‌های نانوکامپوزیتی به دلیل اشغال حجم‌های آزاد توسط نانوذرات تراکم‌تر از پوشش‌های خالص بوده و بنابراین نمونه‌های حاوی نانوذرات عملکرد حفاظت در برابر خوردگی بهتری را نسبت به نمونه‌های خالص به نمایش می‌گذارند. بنابراین نیاز به زمان طولانی‌تری جهت رسیدن محلول خورنده به فصل مشترک پوشش/زیرلایه بوده و در نتیجه پوشش‌های نانوکامپوزیتی به مدت زمان طولانی‌تری چسبندگی خود را به زیرلایه حفظ خواهند کرد. افزایش میزان نانوذرات از ۱۰ به ۲۰ درصد وزنی باعث تاثیر معکوس بر عملکرد حفاظتی این پوشش‌ها شده است. در تحقیقات دیگر نیز روند مشابه از تاثیر افزایش میزان نانوذرات در عملکرد حفاظتی پوشش‌ها گزارش شده است به طوری که برای ایجاد بهترین تاثیر یک میزان بهینه گزارش شده است [۱۸]. جای‌گیری نانوذرات سیالون در داخل زمینه اپوکسی باعث افزایش اثر ممانعت‌کنندگی و در نتیجه افزایش طول مسیر نفوذ مولکول‌های آب می‌شود [۱۹]. بنابراین میزان نفوذ و جذب آب و مولکول‌های خورنده به میزان زیادی کاهش خواهد یافت که این پدیده باعث کاهش میزان تخریب و افزایش طول عمر پوشش می‌شود [۱۹].

جدول ۳- پارامترهای امپدانس محاسبه شده با نرم افزار Zview2

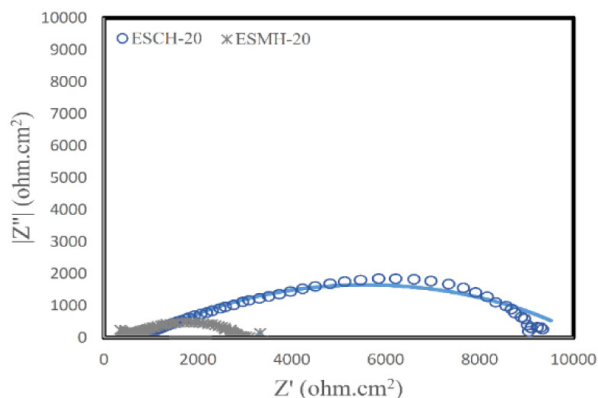
Samples	$CPE_{coat}$ ( $F/cm^2$ )	$R_{coat}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$CPE_{EDL}$ ( $F/cm^2$ )	$R_{corr}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$ Z _{0.01Hz}$
ECH	$(5/6 \pm 0.34) \times 10^{-6}$	$176/5 \pm 7$	$(1/5 \pm 0.20) \times 10^{-4}$	$12248 \pm 225$	$692 \pm 311$
EMH	$(5/7 \pm 0.34) \times 10^{-5}$	$43/53 \pm 2$	$(3/13 \pm 0.26) \times 10^{-5}$	$16364 \pm 325$	$16211 \pm 340$
ESCH-10	$(9/1 \pm 0.55) \times 10^{-9}$	$6.94 \pm 24$	$(8/9 \pm 0.71) \times 10^{-5}$	$14130 \pm 330$	$19562 \pm 385$
ESMH-10	$(1/5 \pm 0.09) \times 10^{-8}$	$4881 \pm 82$	$(8/5 \pm 0.42) \times 10^{-5}$	$13680 \pm 502$	$18562 \pm 368$
ESCH-20	$(1/2 \pm 0.13) \times 10^{-7}$	$1600 \pm 64$	$(5/2 \pm 0.42) \times 10^{-5}$	$7975 \pm 215$	$9074 \pm 408$
ESMH-20	$(7/8 \pm 0.47) \times 10^{-7}$	$684 \pm 28$	$(7/7 \pm 0.31) \times 10^{-5}$	$2237 \pm 201$	$4135 \pm 186$



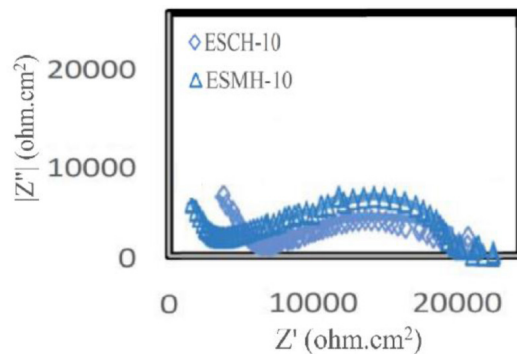
نسبت به نمونه‌های خالص از مقادیر  $C_{Coat}$  به مراتب کمتری برخوردار بوده که خود نشان‌دهنده جذب کمتر آب توسط این پوشش‌ها می‌باشد. جذب کمتر آب می‌تواند دلیلی بر تراکم بالاتر پوشش‌های نانوکامپوزیتی باشد به طوری که جای‌گیری نانوذرات باعث کاهش حجم آزاد زمینه پلیمری شده و در نتیجه میزان نفوذ ترکیبات مهاجمی از طریق میکروحفرات موجود در پوشش‌های نانوکامپوزیتی به مراتب کمتر از پوشش‌های خالص بوده است. می‌توان ملاحظه نمود که برای نمونه‌های با مقاومت پوشش ( $R_{coat}$ ) بالا میزان جذب آب کمتر از نمونه‌های دیگر بوده است. دلیل این موضوع به خاطر مسیرهای نفوذ محدود موجود در نمونه‌های نانوکامپوزیتی می‌باشد [۲۸].

مقادیر  $CPE_{dl}$  مربوط به مساحت زیرلایه در تماس با الکترولیت می‌باشد [۹]. همان‌طور که در جدول ۳ ملاحظه می‌شود نمونه‌های ESCH-۱۰ و ESMH-۱۰ دارای  $CPE_{dl}$  کمتری نسبت به نمونه‌های خالص می‌باشد. دلیل آن به خاطر میزان کمتر نفوذ آب از طریق پوشش‌های نانوکامپوزیتی است [۲۸]. در نتیجه میزان مساحت زیرلایه در تماس با محلول خورنده برای نمونه‌های ESCH-۱۰ و ESMH-۱۰ از بقیه نمونه‌ها کمتر می‌باشد و این

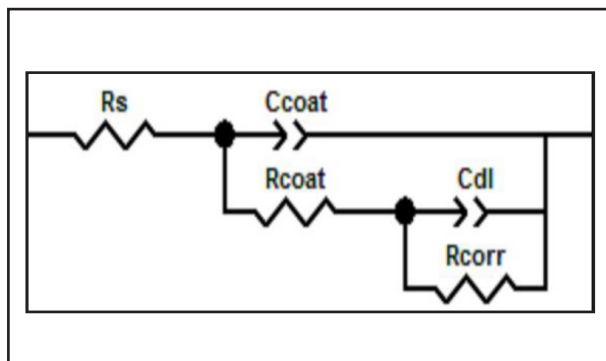
یون‌های خورنده، توسط مقاومت پوشش قابل ارزیابی می‌باشد [۱۸]. هر چقدر میزان  $R_{coat}$  مربوط به پوشش‌ها بالاتر باشد، میزان نفوذ مولکول‌های آب و سایر یون‌های خورنده از طریق حفرات موجود در پوشش کمتر بوده و در نتیجه عملکرد حفاظتی پوشش بالاتر است [۱۹]. همان‌طور که ملاحظه می‌شود نمونه‌های ESCH-۱۰ و ESMH-۱۰ نسبت به بقیه نمونه‌ها از مقادیر  $R_{coat}$  بالاتری برخوردار بوده که نشان‌دهنده تراکم بالاتر این پوشش‌ها و در نتیجه مقاومت به خوردگی بالاتر پوشش‌های مذکور نسبت به پوشش‌های خالص می‌باشد. از مقادیر ظرفیت خازنی پوشش ( $C_{coat}$ ) می‌توان جهت بررسی میزان نفوذ آب به پوشش استفاده نمود [۲۵]. افزایش میزان ظرفیت خازنی پوشش‌ها بیانگر افزایش میزان آب موجود در پوشش است [۲۶]. از آنجایی که بین ثابت دی‌الکتریک پوشش‌های آلی (تقریباً ۴-۸) و ثابت دی‌الکتریک آب در دمای محیط (حدود ۸۰ درجه سانتی‌گراد) تفاوت زیادی وجود دارد، لذا نفوذ مقدار کمی آب به درون پوشش باعث ایجاد یک تغییر نسبتاً بزرگ در ظرفیت خازنی پوشش شده و در نتیجه ظرفیت خازنی پوشش نیز افزایش می‌یابد [۱۲ و ۲۷]. همان‌طور که از جدول ۳ مشخص است، نمونه‌های نانوکامپوزیتی



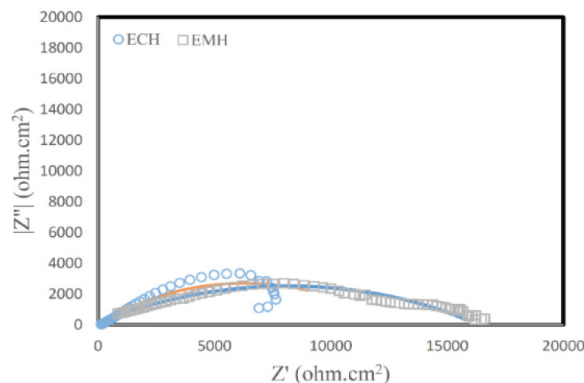
شکل ۶- دیاگرام نایکوئیست برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی حاوی ۲۰ درصد وزنی سیالون.



شکل ۵- دیاگرام نایکوئیست برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی حاوی ۱۰ درصد وزنی سیالون.

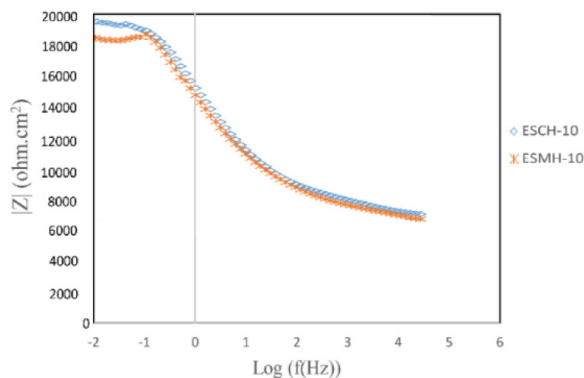


شکل ۸- مدار الکتریکی معادل جهت معادل سازی داده‌های امپدانس.

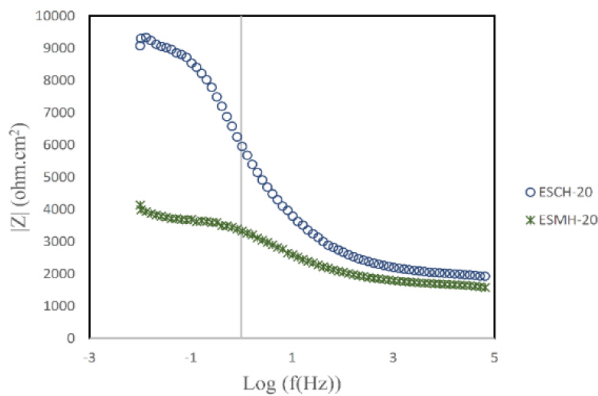


شکل ۷- دیاگرام نایکوئیست برای نمونه‌های اپوکسی خالص.

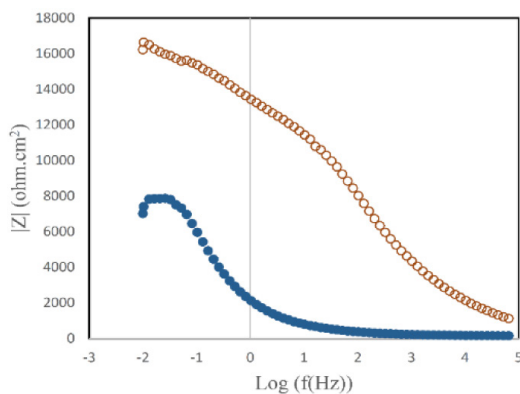
انرژی آزاد سطحی پوشش و زیرلایه، حضور نانوذرات باعث افزایش میزان استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه فلزی می‌گردد [۹]، بنابراین نفوذ و رسیدن عوامل خوردنده به زیرلایه فلزی در نمونه‌های نانوکامپوزیتی کاهش می‌یابد. دلیل اصلی کاهش تاثیر مطلوب نانوذرات در نمونه‌های حاوی ۲۰ درصد وزنی سیالون نیز به افزایش میزان آگلومره شدن نانوذرات نسبت داده می‌شود.



شکل ۹- نمودار باد برای نمونه‌های حاوی ۱۰ درصد وزنی سیالون.



شکل ۱۰- نمودار باد برای نمونه‌های حاوی ۲۰ درصد وزنی سیالون.



شکل ۱۱- نمودار باد برای نمونه‌های اپوکسی خالص.

نمونه‌ها مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به پوشش‌های خالص پلیمری ارائه می‌دهند. هم‌چنین مشاهده می‌شود که نمونه‌های نانوکامپوزیتی دارای مقادیر بالای  $R_{corr}$  نسبت به نمونه‌های خالص هستند که نشانه‌ای از مقاومت بالاتر این پوشش‌ها نسبت به انتقال بار از طریق حفرات، عیوب و نقص‌های موجود در پوشش می‌باشد.  $R_{corr}$  پایین و ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی بالا بیانگر افزایش سطح خورده شده تحت پوشش به عنوان یک نتیجه از تخریب پیش‌رونده است [۲۹]. از نمودارهای باد ارائه شده در شکل‌های ۹، ۱۰ و ۱۱ نیز می‌توان به مقاومت خوردگی و امیدانس کل بالاتر نمونه‌های ESCH-۱۰ و ESMH-۱۰ نسبت به نمونه‌های خالص پی برد. مقادیر امیدانس در فرکانس پایین مرتبط با رفتار خوردگی در فصل مشترک پوشش و زیرلایه بوده و مقادیر امیدانس در فرکانس بالا مربوط به عملکرد پوشش در الکترولیت می‌باشد [۳۰]. بنابراین همان‌طور که مشخص است میزان امیدانس برای نمونه‌های ESCH-۱۰ و ESMH-۱۰ هم در فرکانس بالا و هم در فرکانس پایین از مابقی نمونه‌ها بسیار بیشتر است که خود مشخص‌کننده تفاوت بسیار بالای مقاومت به خوردگی نمونه‌های خالص و نمونه‌های نانوکامپوزیتی است [۳۱]. نزدیک بودن مقادیر امیدانس نمونه‌های ESCH-۱۰ و ESMH-۱۰ نیز مشخص می‌سازد که نوع رژیم پخت در پوشش اپوکسی حاوی نانوذرات سیالون تاثیر زیادی نداشته است و هر دو نوع پوشش تقریباً رفتار مقاومت به خوردگی یکسانی را به نمایش می‌گذارند.

با توجه به نتایج بدست آمده از آزمون‌های غوطه‌وری و امیدانس الکتروشیمیایی می‌توان استدلال نمود که نانوذرات سیالون جای‌گیری شده در داخل زمینه اپوکسی باعث کاهش میزان نفوذ آب می‌گردد [۳۲]. این موضوع را می‌توان از تفاوت  $C_{coat}$  مربوط به پوشش‌های ESCH-۱۰ و ESMH-۱۰ نسبت به پوشش‌های اپوکسی خالص حدس زد. اشغال حجم‌های آزاد نظیر حفرات و نقص‌های موجود در پوشش که به عنوان مسیرهای ترجیحی برای نفوذ عوامل خوردنده نظیر آب مطرح هستند نیز یکی از دلایل کاهش میزان نفوذ در نمونه‌های نانوکامپوزیتی است [۹]. هم‌چنین نانوذرات سیالون اضافه شده در زمینه اپوکسی خاصیت سدی و مانعی نسبت به نفوذ عوامل خوردنده نشان می‌دهند به‌طوری‌که نفوذ آب در فصل مشترک نانوذرات با زمینه پلیمری به‌طور شاخصی کندتر از زمینه خالص اپوکسی می‌باشد [۳۳]. از طرف دیگر با توجه به دلایل ذکر شده در قسمت‌های قبلی از جمله کاهش حجم‌های آزاد پوشش و کاهش تفاوت میان

### نتیجه‌گیری

۱) پوشش‌های نانوکامپوزیتی حاوی سیالون نسبت به نمونه‌های خالص از تراکم بالاتری برخوردار هستند. جای‌گیری نانوذرات باعث اشغال حجم‌های آزاد موجود در پوشش شده که خود باعث ایجاد خواص مانعی و سدی در برابر نفوذ عوامل خوردنده می‌شود. همچنین افزودن نانوذرات بر استحکام چسبندگی پوشش پودری اپوکسی تاثیر مثبت داشته است که این تاثیر، برای نمونه‌های حاوی ۱۰ درصد وزنی سیالون، بیشتر بوده است.

۲) نتایج مربوط به آزمون‌های خوردگی در این تحقیق نشان می‌دهد که بهترین عملکرد حفاظت در برابر خوردگی را پوشش‌های ESCH-۱۰ و ESMH-۱۰ از خود نشان می‌دهند. مقاومت خوردگی پوشش‌های مذکور به ترتیب ۶۰۹۴ و ۴۸۸۱ اهم. سانتی‌متر مربع بوده که به مراتب بیشتر از نمونه‌های خالص اپوکسی می‌باشد.

۳) نمونه‌های مشابه پخته شده در آون و مایکروویو تقریباً از لحاظ عملکرد حفاظت خوردگی رفتار مشابهی از خود نشان می‌دهند. به طوری که می‌توان نتیجه گرفت میزان تبلور و سختی زنجیره‌های ایجاد شده بعد از عملیات پخت در هر دو رژیم آون و مایکروویو تقریباً یکسان بوده و پوشش‌های مشابه ایجاد شده دارای دانسیته شبکه‌ای شدن یکسانی هستند.

۴) نتایج بدست آمده در این تحقیق نشان می‌دهد که نانوذرات سیالون در صورتی که به صورت مطلوب در داخل زمینه اپوکسی جای‌گیری شوند و میزان آگلومره شدن آنها کم باشد، تاثیر بسزایی در افزایش عملکرد حفاظت در برابر خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی دارند.

### تشکر و قدردانی

این پژوهش با حمایت و پشتیبانی شرکت ملی گاز ایران انجام شده است، لذا از همکاری و حمایت این شرکت کمال تشکر را دارا می‌باشیم.

### مراجع

- [1] T. A. Misev, Powder Coatings: Chemistry and Technology. John Wiley & Sons Inc, 1991.
- [2] B. Ksapabutr, T. Chalermkiti, S. Wongkasemjit, and M. Panapoy, "Controllable Deposition of Gadolinium Doped Ceria Electrolyte Films by Magnetic-Field-Assisted Electrostatic Spray Deposition," *Thin Solid Films*, Vol. 546, 2013, Pp. 423–430.
- [3] B. Ksapabutr, T. Chalermkiti, S. Wongkasemjit, and M. Panapoy, "Fabrication of Scandium Stabilized Zirconia Thin Film by Electrostatic Spray Deposition Technique for Solid Oxide Fuel cell electrolyte," *Thin Solid Films*, Vol. 518, No. 22, 2010, Pp. 6518–6521.
- [4] Y. Zare, "A simple Technique for Determination of Interphase Properties in Polymer Nanocomposites Reinforced With Spherical Nanoparticles," *Polymer (Guildf)* ., Vol. 72, 2015, Pp. 93 - 97.
- [5] B. F. Urbano, I. Villenas, B. L. Rivas, and C. H. Campos, "Cationic polymer-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Sorbent for Arsenate Removal," *Chem. Eng. J.*, Vol. 268, 2015, Pp. 362–370.
- [6] S. Palraj, M. Selvaraj, K. Maruthan, and G. Rajagopal, "Corrosion and Wear Resistance Behavior of Nano - Silica Epoxy Composite Coatings," *Prog. Org. Coatings*, Vol. 81, 2015, Pp. 132 - 139.
- [7] D. Piazza, N. P. Lorandi, C. I. Pasqual, L. C. Scienza, and A. J. Zattera, "Influence of a Microcomposite and a Nano Composite on the Properties of an Epoxy -Based Powder Coating," *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 528, No. 22–23, 2011, Pp. 6769–6775.
- [8] M. Hedayati, M. Salehi, R. Bagheri, M. Panjepour, and F. Naeimi, "Tribological and Mechanical Properties of Amorphous and Semi - Crystalline PEEK/SiO<sub>2</sub> Nano Composite Coatings Deposited on the Plain Carbon Steel by Electrostatic Powder Spray Technique," *Prog. Org. Coatings*, Vol. 74, No. 1, 2012, Pp. 50–58.

- [9] S. M. Mirabedini, G. E. Thompson, S. Moradian, and J. D. Scantlebury, "Corrosion Performance of Powder Coated Aluminium Using EIS," *Prog. Org. Coatings*, Vol. 46, No. 2, 2003, Pp. 112 – 120.
- [10] F. Mansfeld, M. W. Kendig, and S. Tsai, "Evaluation of corrosion behavior of coated metals with AC Impedance Measurements," *Corrosion*, Vol. 38, No. 9, 1982, Pp. 478 – 485.
- [11] M. R. Bagherzadeh and F. Mahdavi, "Preparation of Epoxy - Clay Nanocomposite and Investigation on Its Anti - Corrosive Behavior in Epoxy Coating," *Prog. Org. Coatings*, Vol. 60, No. 2, 2007, Pp. 117 – 120.
- [12] R. Naderi, M. M. Attar, and M. H. Moayed, "EIS Examination of Mill Scale on Mild Steel With Polyester-Epoxy Powder Coating," *Prog. Org. Coatings*, Col. 50, No. 3, 2004, Pp. 162 – 165.
- [13] G. N. Ćirić-Marjanović, B. N. Marjanović, M. M. Popović, V. V. Panić, and V. B. Mišković - Stanković, "Anilinium 5 - Sulfosalicylate Electropolymerization on Mild Steel From an Aqueous Solution of Sodium 5 - sulfosalicylate / Disodium 5 - sulfosalicylate," *Russ. J. Electrochem.*, Vol. 42, No. 12, 2006, Pp. 1358 - 1364.
- [14] M. G. Hosseini, M. Jafari, and R. Najjar, "Surface & Coatings Technology Effect of Polyaniline – Montmorillonite Nanocomposite Powders Addition on Corrosion Performance of Epoxy Coatings on Al 5000," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 206, No. 2–3, 2011, Pp. 280–286.
- [15] V. B. Mišković - Stanković, M. R. Stanić, and D. M. Dražić, "Corrosion Protection of Aluminium by a Cathoretic Epoxy Coating," *Prog. Org. Coatings*, Vol. 36, No. 1, 1999, Pp. 53 - 63.
- [16] M. G. Hosseini, M. Raghibi - Boroujeni, I. Ahadzadeh, R. Najjar, and M. S. Seyed Dorraji, "Effect of Polypyrrole – Montmorillonite Nanocomposites Powder Addition on Corrosion Performance of Epoxy Coatings on Al 5000," *Prog. Org. Coatings*, Vol. 66, No. 3, 2009, Pp. 321–327.
- [17] M. G. Hosseini, M. Raghibi-Boroujeni, I. Ahadzadeh, R. Najjar, and M. S. S. Dorraji, "Effect of Polypyrrole–Montmorillonite Nanocomposites Powder Addition on Corrosion Performance of Epoxy Coatings on Al 5000," *Prog. Org. Coatings*, Vol. 66, No. 3, 2009 Pp. 321–327.
- [18] E. Huttunen - Saarivirta, G. V. Vaganov, V. E. Yudin, and J. Vuorinen, "Characterization and Corrosion Protection Properties of Epoxy powder Coatings Containing Nanoclays," *Prog. Org. Coatings*, Vol. 76, No. 4, 2013 Pp. 757–767.
- [19] A. Mostafaei and F. Nasirpouri, "Progress in Organic Coatings Epoxy / polyaniline – ZnO Nanorods Hybrid Nanocomposite Coatings: Synthesis , Characterization and Corrosion Protection Performance of Conducting Paints," *Prog. Org. Coatings*, Vol. 77, No. 1, 2014, Pp. 146 – 159.
- [20] J.-M. Yeh, S.-J. Liou, C.-Y. Lin, C.-Y. Cheng, Y.-W. Chang, and K.-R. Lee, "Anticorrosively Enhanced PMMA-clay Nanocomposite Materials With quaternary Alkylphosphonium Salt as an Intercalating Agent," *Chem. Mater.*, Vol. 14, No. 1, 2002, Pp. 154 – 161.
- [21] E. Bakhshandeh, A. Jannesari, Z. Ranjbar, S. Sobhani, and M. R. Saeb, "Anti - Corrosion Hybrid Coatings Based on Epoxy - Silica nano - Composites: Toward Relationship Between the Morphology and EIS Data," *Prog. Org. Coatings*, Vol. 77, No. 7, 2014, Pp. 1169 – 1183.
- [22] X. Yuan, Z. F. Yue, X. Chen, S. F. Wen, L. Li, and T. Feng, "Progress in Organic Coatings EIS Study of Effective Capacitance and Water Uptake Behaviors of Silicone-Epoxy Hybrid Coatings on Mild Steel," *Vol. 86*, 2015, Pp. 41 – 48.
- [23] J.-M. Yeh, C.-T. Yao, C.-F. Hsieh, L.-H. Lin, P.-L. Chen, J.-C. Wu, H.-C. Yang, and C.-P. Wu, "Preparation, Characterization and Electrochemical Corrosion Studies on Environmentally Friendly Waterborne Polyurethane / Na+-MMT Clay Nanocomposite Coatings," *Eur. Polym. J.*, Vol. 44, No. 10, 2008, Pp. 3046 – 3056, .

- [24] I. A. Kartsonakis, A. C. Balaskas, E. P. Koumoulos, C. A. Charitidis, and G. C. Kordas, "Incorporation of Ceramic Nanocontainers Into Epoxy Coatings for the Corrosion Protection of Hot Dip Galvanized Steel," *Corros. Sci.*, Vol. 57, 2012, Pp. 30 – 41.
- [25] J. M. Sanchez-Amaya, R. M. Osuna, M. Bethencourt, and F. J. Botana, "Monitoring the degradation of a High solids Epoxy Coating by Means of EIS and EN," *Prog. Org. Coatings*, Vol. 60, No. 3, 2007 Pp. 248 – 254.
- [26] H. Ashassi - Sorkhabi and D. Seifzadeh, "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," *Arab. J. Chem.*, 2012.
- [27] D. M. Brasher and A. H. Kingsbury, "Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison Between Capacitance and Gravimetric Methods of Estimating Water - Uptake," *J. Appl. Chem.*, Vol. 4, No. 2, 1954, Pp. 62–72.
- [28] J. M. Hu, J. Q. Zhang, and C. N. Cao, "Determination of Water Uptake and Diffusion of  $\text{Cl}^-$  Ion in Epoxy Primer on Aluminum Alloys in NaCl Solution by Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Prog. Org. Coatings*, Vol. 46, No. 4, 2003, Pp. 273–279.
- [29] H. Marchebois, S. Joiret, C. Savall, J. Bernard, and S. Touzain, "Characterization of Zinc - Rich Powder Coatings by EIS and Raman Spectroscopy," *Surf. Coatings Technol.*, Vol. 157, No. 2 – 3, 2002, Pp. 151 – 161.
- [30] F. Shao, K. Yang, H. Zhao, C. Liu, L. Wang, and S. Tao, "Surface & Coatings Technology Effects of Inorganic Sealant and Brief Heat Treatments on Corrosion Behavior of Plasma Sprayed  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  Composite Ceramic Coatings," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 276, 2015, Pp. 8 – 15.
- [31] Z. Shahri and S. R. Allahkaram, "STUDY ON CORROSION BEHAVIOR OF COBALT NANO COMPOSITE COATINGS."
- [32] G. D. Davis, J. S. Ahearn, L. J. Matienzo, and J. D. Venables, "Use of Hydration Inhibitors to Improve Bond Durability of Aluminium Adhesive Joints," *J. Mater. Sci.*, Vol. 20, No. 3, Pp. 975 – 988.
- [33] Y. Yin, T. Liu, S. Chen, T. Liu, and S. Cheng, "Structure Stability and Corrosion Inhibition of Super-Hydrophobic Film on Aluminum in Seawater," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 255, No. 5, 2008, Pp. 2978 – 2984.