

# تأثیر نانوذرات سریم اکسید بر روی خواص پوشش‌های اپوکسی اصلاح شده با پلی سولفاید

فریده داودی<sup>۱\*</sup>، محمدرضا شیشینه ساز<sup>۲</sup>، داود زارعی<sup>۳</sup>، ایمان دانایی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده نفت آبادان، دانشگاه صنعت نفت، کارشناس ارشد مهندسی بازرسی فنی.  
<sup>۲</sup> دانشکده نفت آبادان، دانشگاه صنعت نفت، دانشیار دانشگاه صنعت نفت.  
<sup>۳</sup> دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، استادیار دانشکده فنی و مهندسی پلیمر.  
<sup>۴</sup> دانشکده نفت آبادان، دانشگاه صنعت نفت، دانشیار دانشگاه صنعت نفت.

\* نویسنده مسئول: farideh\_davoodi@put.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۷/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۸/۱۹

## چکیده

در این تحقیق به منظور بهبود چقرمگی و خواص مقاومت به خوردگی رزین اپوکسی، پلی سولفاید و نانو سریم به اپوکسی افزوده شد. برای این هدف، پلی سولفاید در درصدهای مختلف وزنی (۲۵-۵ درصد وزنی) با رزین اپوکسی مخلوط شد. پس از اعمال پوشش روی ورق‌های فولاد، مقاومت خوردگی و چقرمگی نمونه‌های پوشش داده شده به ترتیب توسط آزمایش‌های EIS<sup>۱</sup> و جامی شدن<sup>۲</sup> بررسی گردید. نتایج نشان داد که افزایش ۱۰ درصد وزنی پلی سولفاید به اپوکسی منجر به بیشترین مقاومت به خوردگی و چقرمگی (کاهش ۲۲/۲٪ در  $\log |Z|$  در کمترین فرکانس) می‌شود. هم‌چنین با افزودن خلط‌های مختلف (۰/۵ تا ۶ درصد وزنی)  $\text{CeO}_2$  با اندازه نانو به ترکیب اپوکسی/ پلی سولفاید، خواص ضد خوردگی و چسبندگی پوشش‌ها به ترتیب توسط آزمایش‌های EIS<sup>۱</sup>، پاشش نمک<sup>۳</sup> و کندگی چسبندگی<sup>۴</sup> ارزیابی شد. نتایج نشان داد که درصد کم خلط (حدود ۱ درصد وزنی) نانو  $\text{CeO}_2$  بهترین خواص چسبندگی و ضد خوردگی را نتیجه می‌دهد. از طرف دیگر، حضور مقادیر بیشتر سریا نتیجه عکس داد. نتایج آزمون میکروسکوپی الکترونی نشر میدانی<sup>۵</sup> (FESEM) نشان داد که توزیع نانو  $\text{CeO}_2$  در زمینه کاملاً یکنواخت بوده است.

**کلمات کلیدی:** اپوکسی، پلی سولفاید، پوشش، چقرمگی، مقاومت به خوردگی، نانو  $\text{CeO}_2$ ، چسبندگی؛

1- Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

3- Salt spray

5- Field Emission Scanning Electron Microscope

2- Cupping

4- Pull off adhesion

# Effect of cerium oxide nanoparticles on anticorrosive properties of polysulfide modified epoxy coatings

F. Davoodi<sup>1\*</sup>, M.R. Shishesaz<sup>2</sup>, D. Zaarei<sup>3</sup>, I. Danaee<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Master of Inspection Engineering, Abadan Faculty of Petroleum Engineering, Petroleum University of Technology, Abadan, Iran.

<sup>2</sup> Associate Professor of Electrochemistry Science, Abadan Faculty of Petroleum Engineering, Petroleum University of Technology, Abadan, Iran.

<sup>3</sup> Assistant Professor of Polymer Science, Technical Faculty, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

<sup>4</sup> Associate Professor of Electrochemistry Science, Abadan Faculty of Petroleum Engineering, Petroleum University of Technology, Abadan, Iran.

\* Corresponding Author: farideh\_davoodi@put.ac.ir

Submission: 2016, 10, 16      Acceptance: 2016, 11, 09

## Abstract

In this work, polysulfide and nano cerium oxide were added to epoxy in order to modify the toughness and corrosion resistance properties of epoxy resin. For this purpose, polysulfide in different weight percentages (5-25 wt%) was mixed with epoxy resin. The physical properties and corrosion resistance of the coated samples were evaluated by pull off adhesion tests, cupping, electrochemical impedance and salt spray. Results showed that the addition of 10 wt% polysulfide to epoxy, led to increasing corrosion resistance and toughness. Also, by adding different weight ratio of nano size CeO<sub>2</sub> (0.5-6 wt%) to the composition of epoxy/polysulfide resin, anti-corrosion and adhesion characteristics of the resultant coatings improved. The results showed that the presence of low concentrations of nano CeO<sub>2</sub> (about 1 wt%) led to the best anti-corrosion and adhesion properties. Results of FESEM test showed that the dispersion of nano CeO<sub>2</sub> in the matrix was completely uniform.

**Keywords:** Polysulfide; Coating; Toughness; Corrosion; Nano CeO<sub>2</sub>; Adhesion

## ۱- مقدمه

پوشش اپوکسی دهها سال است که برای کاربردهای محافظتی به دلیل خواص برجسته مانند فرآیند پذیری خوب، مقاومت شیمیایی عالی، عایق الکتریکی، محافظت بالا در برابر خوردگی و چسبندگی قوی برای مواد مختلف به کار رفته است [۱].

به طور کلی محدودیت عمده پوشش های اپوکسی در تردی بالا و انعطاف پذیری پایین این پوشش ها است. هم چنین زمانی که مقاومت خیلی خوب در برابر خوردگی نیاز باشد، کاملاً راضی کننده نیستند. بنابراین، کاربرد آنها محدود است [۱]. تمایل به اصلاح پوشش های اپوکسی در سال های اخیر به دلیل بهبود خواص مکانیکی، شیمیایی، چسبندگی، انعطاف پذیری و مقاومت به ضربه افزایش یافته است [۲].

لاستیک مایع به دلیل انعطاف پذیری خوب و مقاومت در برابر سایش به عنوان اصلاح کننده رزین اپوکسی و حامل چقرمه کننده استفاده شده است [۱]. ویلفورد<sup>۱</sup> و همکاران [۳] گزارش کردند که چقرمه کردن رزین اپوکسی با پلی سولفید مایع منجر به بهبود خواص چسبندگی و انعطاف پذیری شد. پلی سولفیدها به دلیل تبدیل از مایع به جامد، حتی در دماهای پایین، رزین مناسبی برای استفاده در مواد چسبنده، پوششی و عایق هستند [۴]. همچنین به دلیل دارا بودن خواص مقاومت در برابر حلال ها و مواد شیمیایی، مقاومت خوب در آب و مقاومت عالی در برابر فرسایش در محیط در عایق بندی مخزن سوخت هواپیماها، محافظ خوردگی سازه های دریایی، پوشش داخلی (آستر کاری) مخازن صنعتی و غیره به کار می روند [۵]. پلی سولفیدها، به خصوص دسته هایی از آنها که خاتمه یافته با گروه تیول یا SH هستند، سازگاری بالایی با اپوکسی از خود نشان می دهند [۲]. اخیراً به منظور استحکام بخشی مواد پلیمری از افزودن مواد پرکننده معدنی استفاده می شود. اندازه و توزیع ذرات معدنی اثر بسزایی در خواص کامپوزیت پلیمری دارند. استفاده از ذرات با اندازه نانو برای این هدف، ایده خوبی است [۶].

نانو ذرات اکسید سریم به طور مؤثر در تکنولوژی های پیشرفته مانند مواد کاتالیستی، سلول های سوختی اکسید-جامد، مواد محافظ در برابر اکسیداسیون دما بالا به عنوان سنسور اکسیژن و سلول های خورشیدی استفاده شده است [۷]. همچنین به خواص پیشگیری از خوردگی به سبب ساختار الکترونیکی ویژه سریم توجه شده است [۸].

بین لیو<sup>۲</sup> و همکارانش پوشش پایه آبی از اپوکسی تهیه کردند و امولسیون حاوی پلی سولفید (با نسبت های مختلف گروه های SH و NH) را به آن افزودند. نتایج کار آنها نشان داد که پوشش (NH/SH/epoxy = ۴/۴ / ۲/۲۲) دارای بهترین مقاومت به

## خوردگی و ویژگی های مکانیکی است [۱].

آقای عبدوس و همکارانش پس از افزودن پلی سولفید به اپوکسی، کولپلمری با ویسکوزیته و سختی کمتر و انعطاف پذیری بالاتر نسبت به اپوکسی خالص را تهیه کردند [۴].

اثر افزودن درصد های وزنی مختلف نانو اکسید سریم بر رزین اپوکسی توسط انگوک هیم داو<sup>۲</sup> و همکاران مورد مطالعه قرار گرفت [۹]. آنها به این نتیجه رسیدند که استحکام کششی و افزایش طول پلیمرها با افزایش درصد نانو  $CeO_2$  (بیش از ۳ درصد وزنی) کاهش می یابد. همچنین نشان داده شد که حضور مقادیر کم نانو  $CeO_2$  در توده پلیمری باعث افزایش جذب<sup>۳</sup> فیلم نازک ایجاد شده، می شود.

در این پژوهش پس از افزودن پلی سولفید به رزین اپوکسی، سازگاری بین دو رزین مورد بررسی قرار گرفت و نسبت بهینه بین اپوکسی و پلی سولفید با استفاده از نتایج آزمایش مقاومت به خوردگی به دست آمد. همچنین، اثرات حضور درصد وزنی های مختلف نانو اکسید سریم در ترکیب اپوکسی / پلی سولفید با خواص ضد خوردگی و چسبندگی پوشش نانو کامپوزیتی فرموله شده ارزیابی شد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

رزین پلی سولفید استفاده شده در این پژوهش، پلیمر خاتمه یافته با مرکاپتان<sup>۴</sup> (تیوپلاست رده G21 با  $2100-2700 \text{ gmol}^{-1}$  Av.Mw) از شرکت Akzonobel و رزین اپوکسی (اپون ۸۲۸) با گراندروی حدود ۱۵۰P-۱۱۰ به همراه سخت کننده اپوکسی، F-206 از شرکت رنگ باژاک (تهران، ایران) خریداری شدند. ذرات نانو اکسید سریم با خلوص ۹۹/۹۷٪ با متوسط اندازه ۳۰-۱۰۰ nm، کرومی شکل و چگالی واقعی  $7/132 \text{ g/cm}^3$  نیز از شرکت نانوسانی (مشهد، ایران) تهیه شد. ورق های فولاد  $st37$  با حجم  $15 \text{ cm}^3$  به عنوان زیر لایه فلزی انتخاب و توسط کاغذ شماره ۱۲۰، ۳۲۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ سنباده زده و سپس پولیش شدند. پس از پولیش و پیش از پوشش دهی، به منظور چربی زدایی از استون استفاده شد.

رزین های اپوکسی و پلی سولفید همان طور که در جدول ۱ اشاره شده است در یک فلاسک ریخته شده و با سرعت ۵۰۰ rpm به مدت ۴۵ دقیقه در دمای  $25^\circ C$  هم زده شدند. سپس نمونه به منظور حذف حباب های به دام افتاده وارد اجاق خلأ شده و نهایتاً ماده سفت کننده، نصف مقدار اپوکسی بر اساس دستورالعمل سازنده، به مخلوط اضافه شد و همه ترکیبات به مدت ۲ دقیقه به شدت مخلوط شدند. کد و ترکیب هر پوشش در جدول ۱ آورده شده است.

مواد پوششی آماده شده با استفاده از اعمال کننده فیلم ۳۰ میکرونی

1- Wilford  
3- Ngoc Nhiem Dao  
5- Mercaptan

2- Bin Liu  
4- Ultra Violet  
6- Epon 828

مخلوط تهیه شده با استفاده از اعمال کننده فیلم بر روی زیر لایه فولاد نورد سرد شده اعمال شد که ضخامت فیلم خیس حدوداً  $30 \mu\text{m}$  است. اجازه داده شد که نمونه‌ها به مدت دو هفته در محیط آزمایشگاه قرار گیرند. ضخامت فیلم خشک (DFT) توسط ضخامت سنج دیجیتال Elcometer FN ۴۶۵۳ اندازه گیری شد. DFT اندازه گیری شده حدود  $5 \pm 35 \mu\text{m}$  بود. مشابه مرحله قبل، اندازه گیری EIS روی نمونه‌های بالا نیز انجام گرفت.

آزمایش پاشش نمک توسط استاندارد ASTM B117 انجام شد. درجه تاول زنی رنگ‌ها و درجه پوسیدن رنگ روی سطح فولاد به ترتیب توسط استاندارد ASTM D714-02 و ASTM D610-08 بررسی شد.

نمونه‌های پوشش داده شده با و بدون ذرات نانو در معرض مه نمکی ۵ درصد وزنی NaCl به مدت ۴۸۰ ساعت قرار گرفتند. استحکام چسبندگی پوشش‌ها پیش و پس از آزمایش پاشش نمک با استفاده از آزمایش کندگی چسبندگی انجام شد. آزمایش تحت استاندارد ASTM D 4541 انجام گرفت. نمونه‌برداری از هر قطعه پوشش داده شده، سه بار انجام شد و میانگین آن به عنوان نتیجه گزارش شد. سرانجام، تصاویر FESEM از پوشش EPS10-C1 با استفاده از دستگاه شرکت MIRA TESCAM کشور جمهوری چک که در ولتاژ ۱۰kV کار می‌کند تهیه شد که اندازه ذرات  $\text{CeO}_2$  در زمینه تعیین گردد.

### ۳- نتایج و بحث

#### EIS اپوکسی / کوپلیمر پلی سولفید

امپدانس (مقاومت) در فرکانس‌های پایین با استفاده از نمودارهای بود، پارامتری است که برای بررسی رفتار مقاومت به خوردگی در نمونه‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۰]. طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به پوشش‌های متفاوت اپوکسی / پلی سولفید بر پایه نمودارهای بود در زمان‌های غوطه‌وری متفاوت در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl به دست آمد. نتایج در شکل‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ نشان داده شده است. نتایج EIS نشان می‌دهد که افزودن پلی سولفید به پوشش اپوکسی باعث افزایش مقاومت به خوردگی در غوطه‌وری با زمان طولانی شد. افزودن ۵ و ۱۰ درصد وزنی پلی سولفید به رزین اپوکسی حفاظت خوردگی بیشتر از مقادیر دیگر پلی سولفید تأمین کرد. بهترین نتایج حفاظت از خوردگی به ترکیب ۱۰ درصد وزنی پلی سولفید (EPS1۰) بود. مقاومت خوردگی دیگر نمونه‌ها همان‌طور که در شکل ۱ تا ۴ نشان داده شده، کمتر از EPS1۰ است. می‌توان نتیجه گرفت که رتبه‌بندی مقاومت به خوردگی به صورت زیر است:

EPS1۰ > EPS۵ > EPS۱۵ > EPS۰

تحت کنترل ضخامت سنج دیجیتالی Elcometer FN ۴۶۵۳ بر ورق‌های فولاد نورد سرد شده (CRS) اعمال شد. نمونه‌ها به مدت دو هفته در محیط آزمایشگاه قرار گرفتند. ضخامت فیلم خشک ایجاد شده (DFT) حدود  $5 \pm 35 \mu\text{m}$  بود که با Elcometer ۴۱۵ اندازه گیری شد. حلت بیشتر یا برابر بودن ضخامت فیلم خشک نسبت به خیس، رزین عاری از حلال اپوکسی بود، بنابراین حلالی وجود نداشت که تبخیر شود و ضخامت کاهش یابد.

اندازه گیری EIS با استفاده از دستگاه خودکار آزمایشگاهی PGSTAT ۳۰۲N جفت شده با تحلیلگر پاسخ فرکانس (FRA) ۱۲۶۰ در بازه فرکانسی ۱۰۰kHz تا ۱mHz با اندازه ولتاژ سینوسی ۰/۱ V در پتانسیل مدار باز انجام گرفت.

سه سلول الکتروکروم مرسوم برای اندازه گیری الکتروشیمیایی استفاده شد. محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl به عنوان الکترولیت به کار گرفته شد. ورق‌های پوشش داده شده به عنوان الکتروکروم کاری عمل کردند. مساحت سطح در تماس الکتروکروم کاری حدود  $3 \text{cm}^2$  بود. یک الکتروکروم پلاتینی به عنوان الکتروکروم شمارشگر و Ag/AgCl اشباع به عنوان الکتروکروم مرجع استفاده شد. کل سلول در قفس فارادی قرار داده شد و اندازه گیری امپدانس در طول ۱۸۰ روز غوطه‌وری در الکترولیت انجام گرفت.

آزمایش بادکش برای بررسی انعطاف پذیری پوشش‌ها توسط TQC آزمایش بادکش (SP ۴۲۰۰) CP۲۰۰۰ انجام گرفت.

پس از به دست آوردن درصد جرمی بهینه بین اپوکسی و پلی سولفید، ۵ نمونه مختلف شامل ۰/۵، ۱، ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی نانو اکسید سریم تهیه شد. در این نمونه‌ها ذرات نانو اکسید سریم در مخلوط اپوکسی / رزین پلی سولفید توسط هم زدن مکانیکی با سرعت ۵۰۰rpm برای ۴۵ دقیقه در دمای ۲۵°C توزیع شدند و پس از آن با دستگاه UIP<sup>۲</sup> ۱۰۰۰hd (sonotrode) تیتانیومی با قطر نوک ۱۸mm تکنولوژی فراصوت هیلشر<sup>۳</sup> به مدت ۴۵ دقیقه تحت موج فراصوت قرار گرفت.

به منظور رهایی یافتن از دست حباب‌های هوا، مخلوط پیش از اعمال روی ورق‌های فولاد نورد سرد شده به مدت ۳۰ دقیقه در محفظه خلأ قرار گرفت. سفت کننده به مخلوط اضافه شد و همه ترکیبات برای دو دقیقه مخلوط شدند. فرمولاسیون مخلوط‌های تهیه شده در جدول ۲ آمده است.

در جدول ۲، ۱۰ درصد وزنی از کل پوشش پلی سولفید است که در ۵۰ گرم پوشش تهیه شده، معادل ۵ گرم می‌باشد. درصد‌های وزنی سریم اکسید به ترتیب ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۶۰ است که در ۵۰ گرم پوشش به ترتیب معادل ۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ گرم می‌باشد. مابقی درصد وزنی پوشش شامل اپوکسی و هاردنر است که به نسبت ۲ به ۱ از این دو استفاده شد.

1- Cold - Rolled Steel

3- Usual Interstitial Pneumonia

5- Bode

2- dry film thickness

4- Hielscher

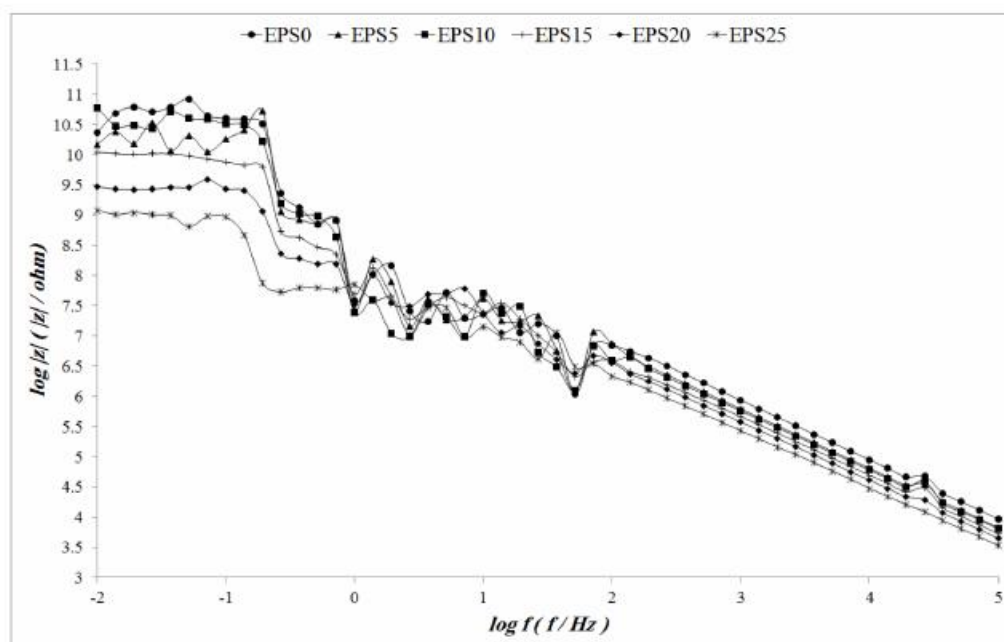
6- neat epoxy

جدول ۱- کد و ترکیب شیمیایی پوشش‌های اپوکسی / پلی سولفاید

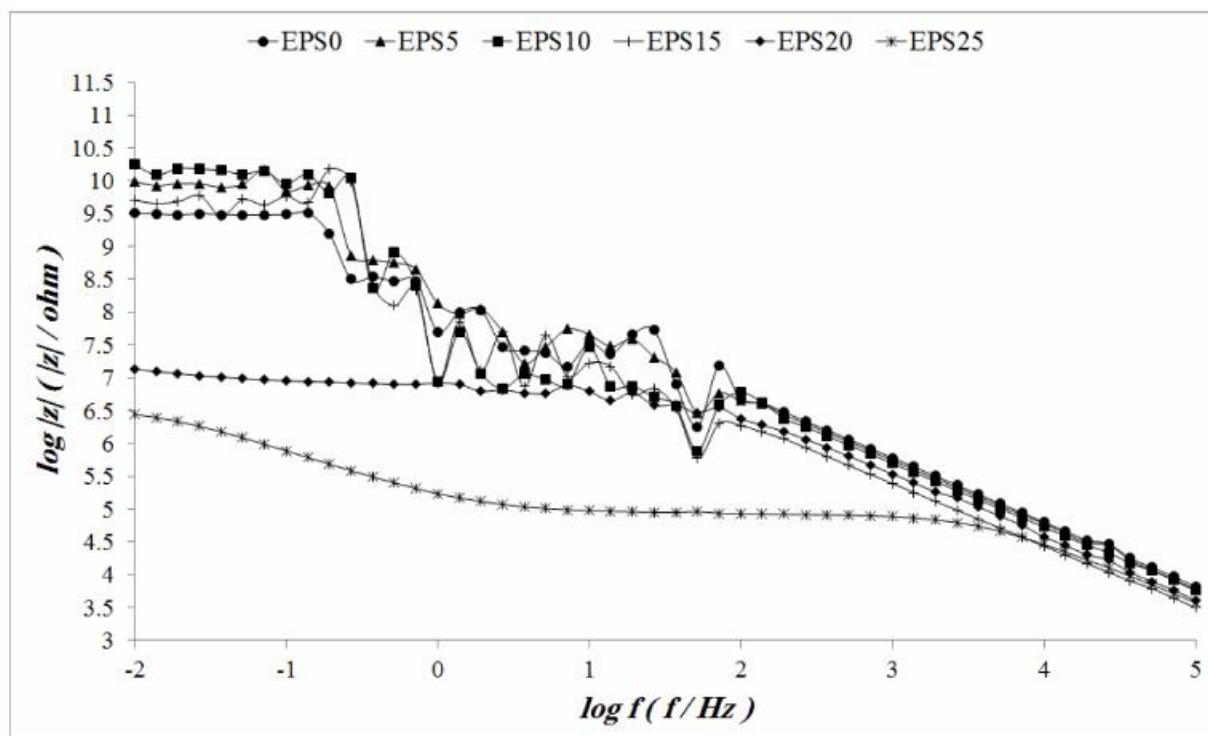
کد ماده	EPS0	EPS5	EPS10	EPS15	EPS20	EPS25
Epon828(g) / E	۳۳/۳۴	۳۱/۶۷	۳۰	۲۸/۳۳	۲۶/۶۷	۲۵
رزین G21 (g) / PS (پلی سولفاید)	۰	۲/۵	۵	۷/۵	۱۰	۱۲/۵
سفت کننده (g)	۱۶/۶۷	۱۵/۸۳	۱۵	۱۴/۱۷	۱۳/۳۳	۱۲/۵
جرم کلی (g)	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰

جدول ۲- فرمولاسیون پوشش نانو کامپوزیت اپوکسی / پلی سولفاید

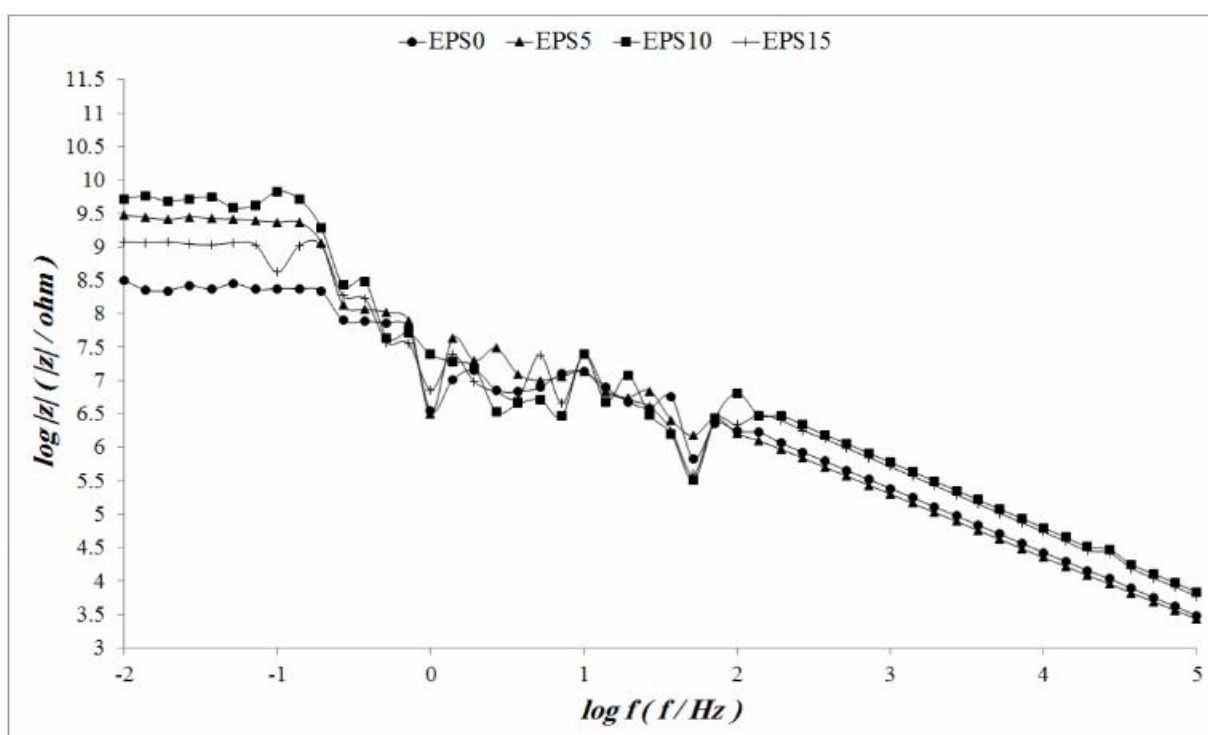
کد ماده	EPS10-C0.5	EPS10-C1	EPS10-C2	EPS10-C4	EPS10-C6
Epon828(g) / E	۲۹/۸۳	۲۹/۶۷	۲۹/۳۳	۲۸/۶۶	۲۸
رزین G21 (g) / PS (پلی سولفاید)	۵	۵	۵	۵	۵
سفت کننده (g)	۱۴/۹	۱۴/۸۳	۱۴/۶۷	۱۴/۳۳	۱۴
CeO <sub>2</sub> (g) / C	۰/۲۵	۰/۵	۱	۲	۳
وزن کلی (g)	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰



شکل ۱- نمودارهای بُود طیف EIS برای نمونه‌های مختلف از مخلوط EPS پس از یک روز غوطه‌وری در ۵٪ NaCl

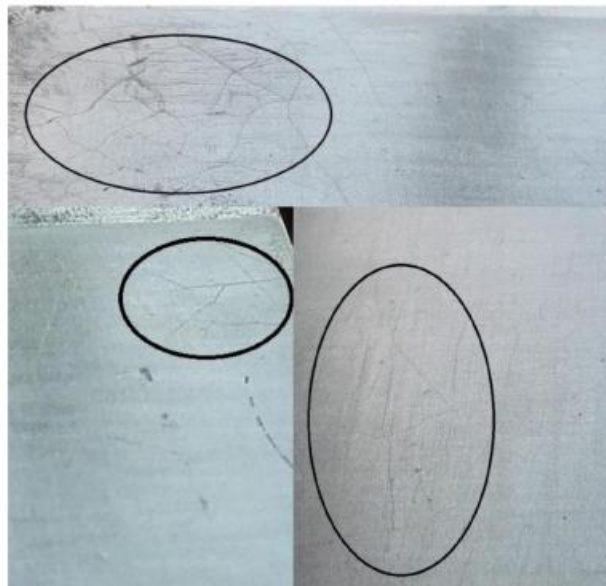


شکل ۲ - نمودارهای بُود طیف EIS برای نمونه‌های مختلف از مخلوط EPS پس از ۵ روز غوطه‌وری در محلول ۵٪ NaCl



شکل ۳ - نمودارهای بُود طیف EIS برای نمونه‌های مختلف از مخلوط EPS پس از ۱۲۰ روز غوطه‌وری در محلول ۵٪ NaCl

از روز ۲۱م تا ۹۰م مقاومت ثابت حدود ۱۵ G.Ohm نشان داد درحالی که برای نمونه های EPS۵، EPS۰، EPS۱۵ در این بازه زمانی تغییرات نوسانی نشان می دهد. اگرچه مقادیر امپدانس افزایش یافته در بسیاری از روزها برای این نمونه ها می تواند به نقش بازدارندگی (ممانعت کننده) محصولات خوردگی نسبت داد. در پایان زمان غوطه وری اختلاف بین مقاومت نمونه EPS۱۰ با نمونه های EPS۵، EPS۰، EPS۱۵ به ترتیب در حدود ۱۳/۳۶٪، ۷/۰۴٪ و ۱۰/۵۷٪ بود.

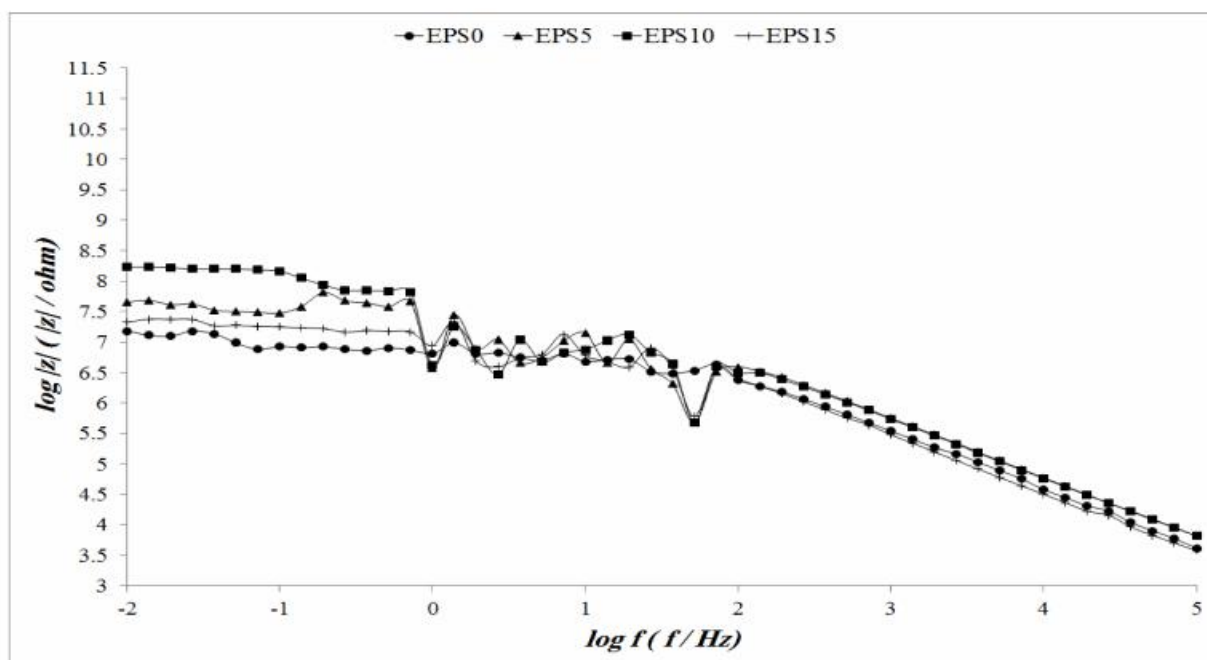


شکل ۵ - نمونه پوشش داده شده با ۲۵ درصد وزنی پلی سولفاید اضافه شده به اپوکسی.

بر اساس نمودارهای بود و مقایسه ای امپدانس نمونه ها در فرکانس های پایین، اپوکسی خالص<sup>۶</sup> (بدون افزودنی) بیشترین مقاومت به خوردگی را پس از یک روز غوطه وری نشان داد، اما مقاومت پوشش با گذشت زمان به شدت کاهش یافت، بنابراین  $\log |z|$  پس از ۴۵ روز غوطه وری در الکترو لیت ۱۰/۵٪ کاهش یافت، درحالی که برای EPS۵، EPS۱۰، EPS۱۵ و EPS۱۵ کاهش در  $\log |z|$  به ترتیب ۲/۱۸٪، ۳/۱۸٪ و ۳/۲۴٪ بود. پس از ۱۸۰ روز غوطه وری امپدانس EPS۱۰، EPS۵، EPS۰ و EPS۱۵ به ترتیب ۳۲/۱۸٪، ۲۵/۳٪، ۲۲/۲٪ و ۲۶/۵٪ در مقایسه به امپدانس اولین روز غوطه وری کاهش داشت. نتایج نشان داد که مقاومت به خوردگی نمونه EPS۱۰ نسبت به سایر نمونه ها بهتر است.

مقاومت به خوردگی EPS۲۰ و EPS۲۵ بسیار کمتر از دیگر پوشش ها حتی در روز اول غوطه وری است. هنگام تهیه پوشش با این درصدها، حین اختلاط دو رزین اپوکسی و پلی سولفاید، رگه هایی قابل مشاهده بود، گویا دوماه به خوبی نمیتوانستند با یکدیگر مخلوط شوند. پس از اعمال پوشش بر روی ورقه ها و خشک شدن آنها، بوسیله دوربین دیجیتال از سطح عکس گرفته شد. همانگونه که در شکل ۵ مشاهده می شود ترک هایی از پوشش در بسیاری از نقاط سطح وجود دارد. علت این امر، کاهش سازگاری بین اپوکسی و پلی سولفاید و جدایش فازی در کوپلیمر، با درصد های وزنی بالای پلی سولفاید است [۴].

همان طور که شکل ۶ نشان می دهد، امپدانس نمونه ها در روزهای اولیه آزمایش کاهش یافته است، اما در روز چهاردهم افزایش یافته است. نمونه پوشش داده شده حاوی ۱۰ درصد وزنی پلی سولفاید



شکل ۶ - نمودارهای بُود طیف EIS برای نمونه های مختلف از مخلوط EPS پس از ۱۸۰ روز غوطه وری در محلول ۲/۵٪ NaCl

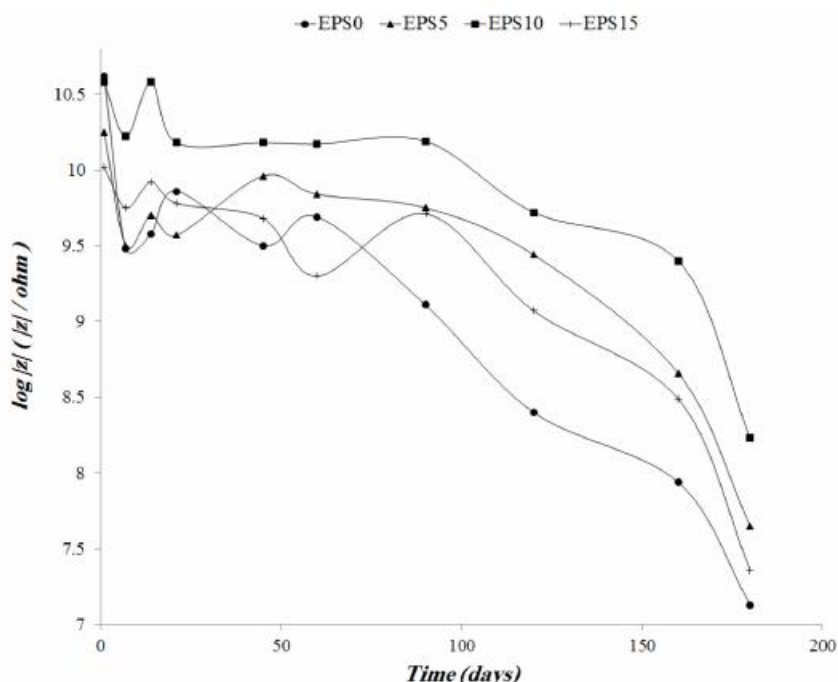
افزایش سفتی زنجیره حین واکنش های پلیمریزاسیون شده است. بنابراین چقرمگی شکست سیستم اپوکسی می تواند بهبود یابد [۳]. بارگذاری بیشتر PS (بیش از ۱۰ درصد وزنی) باعث کاهش انعطاف پذیری می شود که دلیل آن جدایش فازی و سازگاری پایین اپوکسی و پلی سولفاید است.

### EIS پوشش نانو کامپوزیت حاوی ذرات نانو سریا

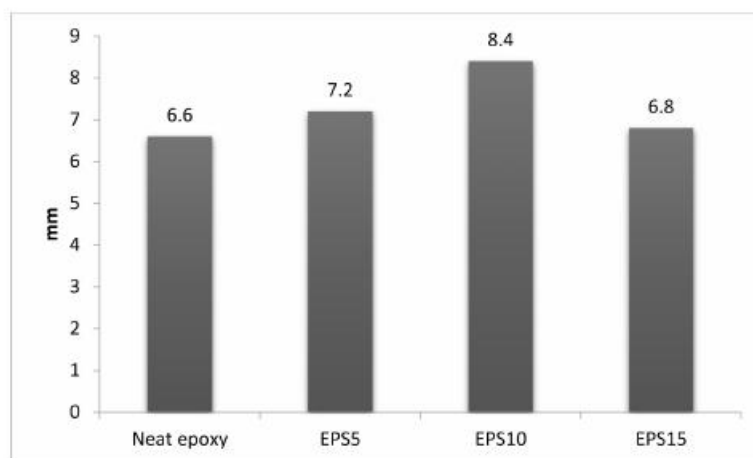
آزمایش های EIS برای بررسی مقاومت به خوردگی پوشش های نانو کامپوزیتی بر اساس نمودارهای بود که در شکل ۸ تا ۱۱ نشان داده شده، انجام گرفت. شکل ۸ تا ۱۱ نشان می دهد که افزودن ذرات نانو مقاومت

### انعطاف پذیری پوشش با استفاده از آزمایش بادکش

شکل ۷ مقادیر مقاومت تغییر شکل فیلم های پوششی مختلف را با آزمایش بادکش نشان می دهد. همان طور که در این شکل نشان داده شده است، پوششی که شامل ۱۰ درصد وزنی PS است بیشترین مقاومت در برابر ترک خوردن دارد. افزایش مقدار PS در ترکیب به میزان بیش از ۱۰ درصد وزنی اثر عکس روی انعطاف پذیری فیلم های تهیه شده داشته است. بنابراین می توان به این نتیجه رسید که انعطاف پذیری رزین اپوکسی با افزایش مقدار پلی سولفاید تا ۱۰ درصد وزنی، افزایش یافته و ترکیب شامل ۱۰ درصد وزنی PS بیشترین چقرمگی را نسبت به دیگر نمونه ها دارد. به عبارت دیگر، افزودن رزین لاستیکی باعث کاهش چگالی زمینه اپوکسی و



شکل ۶ - مقادیر امپدانس اندازه گیری شده در فرکانس پایین (۱/۱۰ Hz) برای نمونه های مختلف از مخلوط EPS به عنوان تابعی از زمان غوطه وری در الکترولیت.



شکل ۷ - نتایج تغییر شکل آزمایش های بادکش برای پوشش های شامل مقادیر مختلف پلی سولفاید.

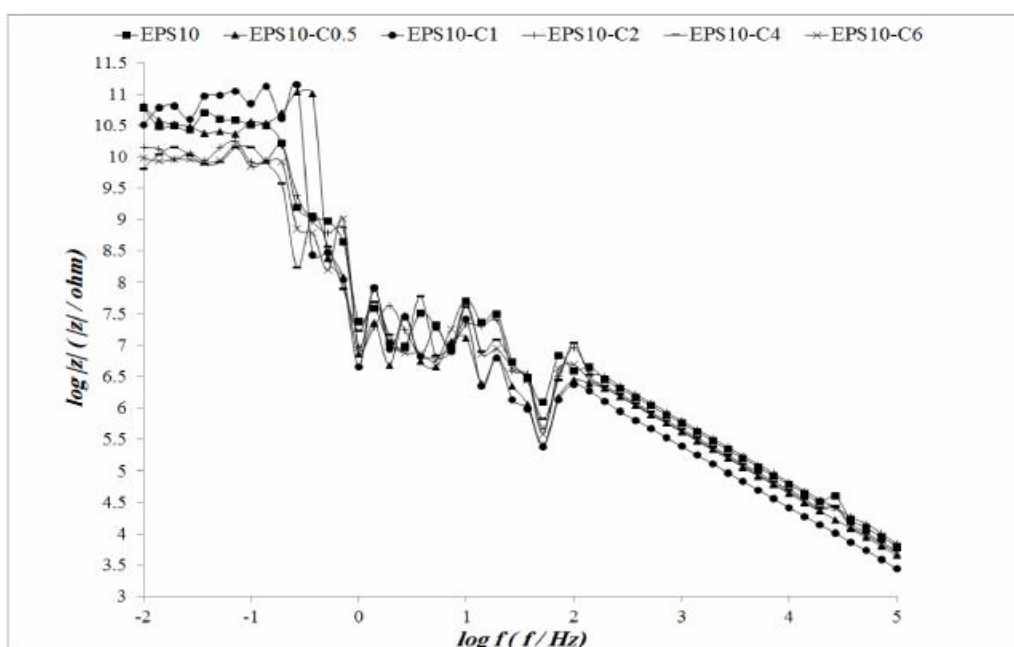


محلول الکترولیت برای نمونه‌های EPS10-C۱، EPS10-C۰/۵، EPS10-C۲ و EPS10-C۴ افزایش مقاومت به خوردگی به ترتیب به میزان ۱۱/۸٪، ۱۲/۴٪ و ۸/۲٪ بیشتر از EPS10 را نشان می‌دهد. اگرچه نمونه‌های EPS10-C۴ و EPS10-C۶ مقاومت کمتری را به ترتیب ۲٪ و ۳/۲٪ در مقایسه با نمونه EPS10 نشان می‌دهد. برای خلط‌های پایین نانو CeO<sub>۲</sub> فضای آزاد بین ذرات و رزین خیلی کمتر از خلط بالای ذرات است بنابراین برای الکترولیت سخت‌تر است که در حفرات داخل فیلم پوشش نفوذ کند [۱۱].

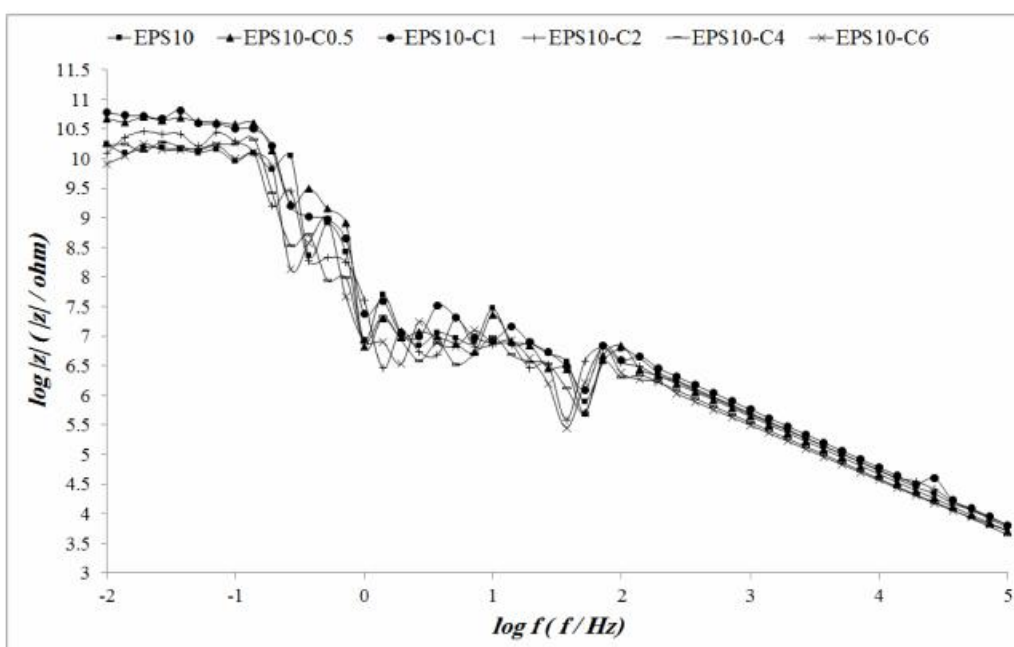
پوشش‌ها را افزایش می‌دهد. نمونه شامل ۱ درصد وزنی نانو CeO<sub>۲</sub> (EPS10-C۱) خواص ممانعت‌کنندگی بهتری نسبت به دیگر نمونه‌ها دارد. براساس این تصاویر، می‌توان به این نتیجه رسید که رتبه‌بندی مقاومت به خوردگی از روز ۱۲۰ م و پس از آن به این صورت است:

$$EPS10-C1 > EPS10-C0.5 > EPS10-C2 > EPS10 > EPS10-C4 > EPS10-C6$$

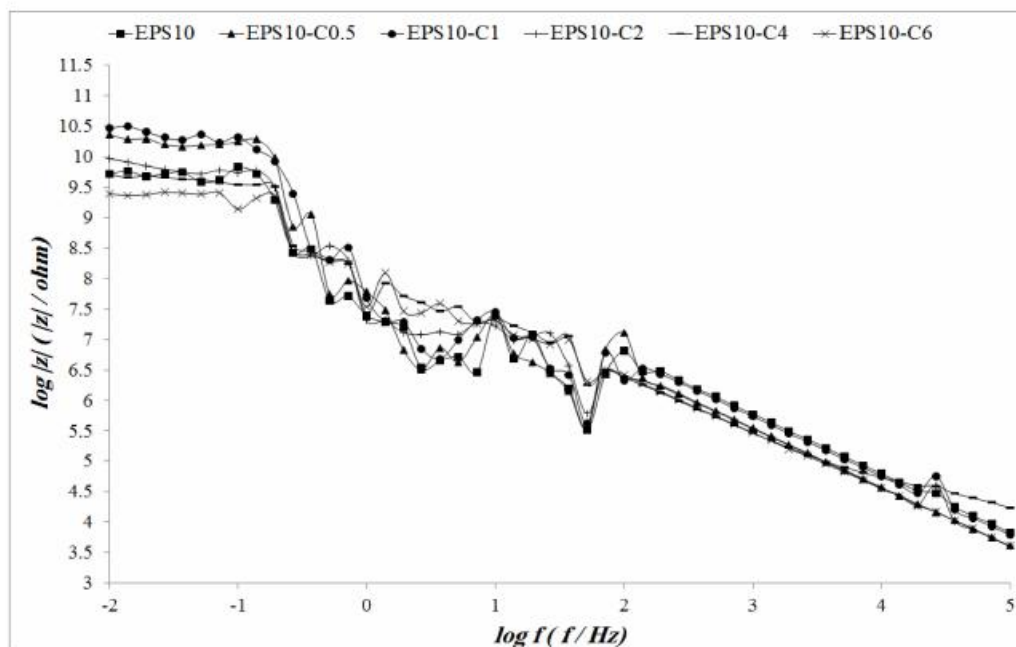
نتایج آزمایش الکتروشیمیایی پس از ۱۸۰ روز غوطه‌وری در



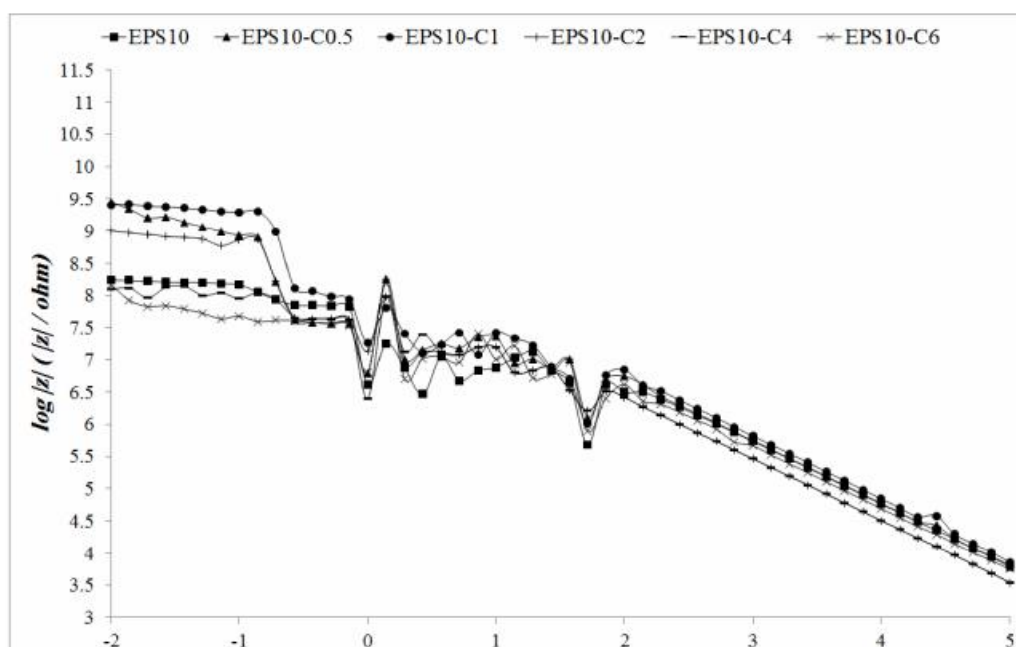
شکل ۸- نمودارهای بُود طیف EIS برای نمونه‌های مختلف از مخلوط EPS C پس از ۱ روز غوطه‌وری در محلول ۵٪ NaCl.



شکل ۹- نمودارهای بُود طیف EIS برای نمونه‌های مختلف از مخلوط EPS C پس از ۱۸۰ روز غوطه‌وری در محلول ۵٪ NaCl.



شکل ۱۰ - نمودارهای بُود طیف EIS برای نمونه‌های مختلف از مخلوط EPS C پس از ۱۷۰ روز غوطه‌وری در محلول NaCl ۵٪



شکل ۱۱ - نمودارهای بُود طیف EIS برای نمونه‌های مختلف از مخلوط EPS C پس از ۱۸۰ روز غوطه‌وری در محلول NaCl ۵٪

مقاومت به خوردگی پوشش حفظ می‌شود [۱۳]. همان‌طور که در شکل ۱۲ نشان داده شده است، نمونه‌های شامل ۰/۵ درصد وزنی و ۱ درصد وزنی سریم مقاومت به خوردگی خوبی را نشان می‌دهد اما مقاومت خلط‌های بالاتر شدیداً کاهش می‌یابد.

برای اطمینان از عدم تشکیل آگلومره، برای نمونه بهینه حاوی ۱ درصد نانوسریم اکسید، تست SEM گرفته شد. (شکل ۱۵) ابعاد چند توده از تجمعات سریم در زمینه زیر ۱۰۰ نانومتر بود. هم‌چنین

نتایج EIS نشان می‌دهد که اگرچه با حضور هیوب در ترکیب پوشش نانو کامپوزیت، فرایند خوردگی نمی‌تواند عمل کند و با حضور یون سریم طولانی خواهد شد. می‌توان به این نتیجه رسید که حضور یون‌های سریم در مواد پوشش نرخ خوردگی زیر لایه را کاهش می‌دهد [۱۲]. یک دلیل برای این رفتار می‌تواند به تجمع محصولات واکنش و کاهش نفوذ الکترولیت به زیر لایه نسبت داده شود. اگر این محصولات واکنش غیرقابل حل جذب شوند،

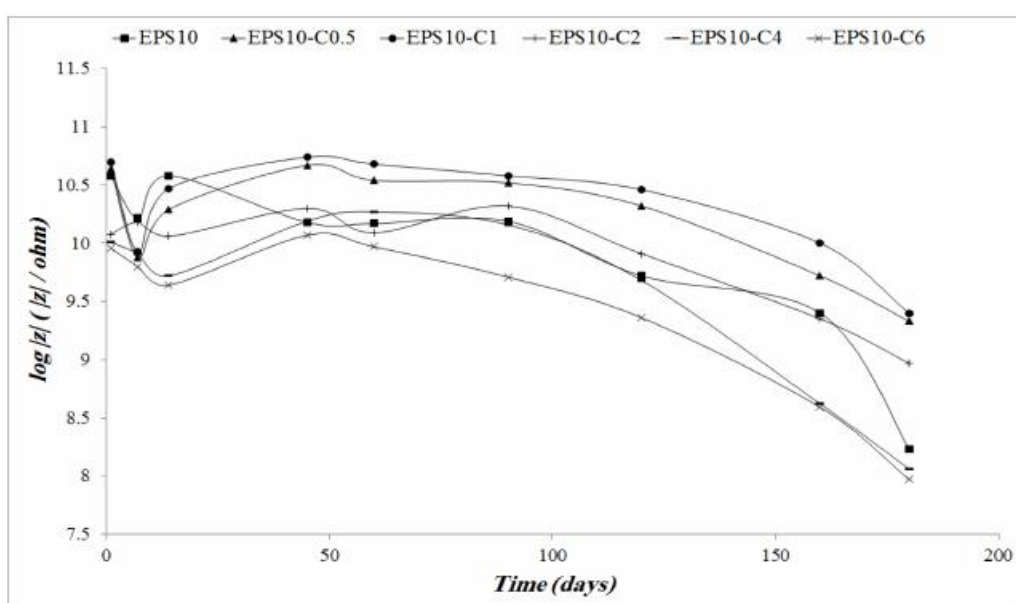
۱۳ و ۱۴ نشان داده شده است. کاملاً از شکل ۱۳ و ۱۴ می‌توان دید که افزایش ۱ درصد وزنی ذرات نانو سریا منجر به بهبود قابل توجه خواص محافظت از خوردگی پوشش شده است. هیچ حفره خوردگی و روزنه‌ای زیر و روی سطح شامل پوشش این نانو ذرات دیده نشد. بدین معنی است که حضور نانو ذرات می‌تواند خواص ممانعتی مناسب در زیر لایه پوشش به دلیل سازگاری عالی و توزیع مناسب ایجاد کند.

همان‌طور که در شکل ۱۳ نشان داده شده است، نمونه‌های شامل نانو ذرات سریا بیش از ۱ درصد وزنی پس از ۳ روز تاول‌های

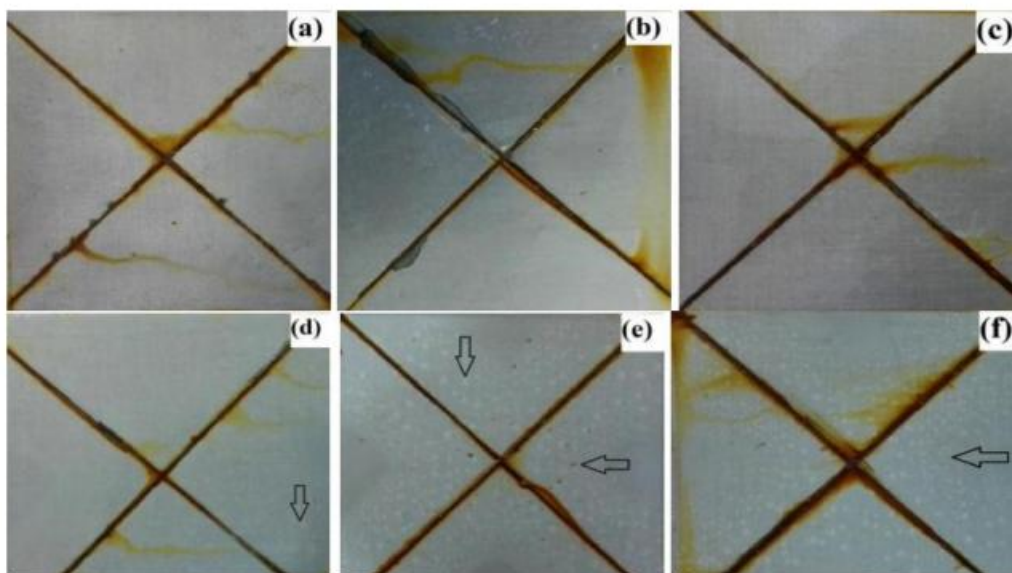
از تکنیک Map (شکل ۱۶) استفاده شد. نتایج گویای پخش نسبتاً خوب سریم در زمینه در ابعاد نانومتر و عدم تشکیل آگلومره بود. به دلیل استفاده از خواص ممانعتی نانو اکسید سریم، یون‌های الکترولیت به پوشش پلیمری نفوذ نمی‌کنند. این ذرات می‌توانند فضای خالی بین زنجیره‌های پلیمری را پر کنند، بنابراین فضای موجود برای عبور آب و یون‌ها کاهش یافته است.

### آزمایش مه نمکی

عملکرد چشمی نمونه‌های تحت آزمایش پاشش نمک در شکل



شکل ۱۲ - مقادیر امپدانس اندازه‌گیری شده در فرکانس پایین (۰.۱Hz) برای نمونه‌های مختلف از مخلوط EPS C به‌عنوان تابعی از زمان غوطه‌وری در الکترولیت.



شکل ۱۳ - تصاویر نمونه‌های پوشش داده شده با مقادیر مختلف نانو  $CeO_2$  پس از قرارگیری در معرض پاشش نمک برای سه روز. (a)  $EPS_{10}$ , (b)  $EPS_{10}-C_{0.5}$ , (c)  $EPS_{10}-C_1$ , (d)  $EPS_{10}-C_2$ , (e)  $EPS_{10}-C_4$  and (f)  $EPS_{10}-C_6$ .

فرآیند فراصوت به دلیل کلوخه‌ای شدن ذرات در زمینه، افزایش یافت [۱۴]. اگرچه توزیع ناقص می‌تواند دلیل دیگر برای کاهش چسبندگی به زیر لایه فولاد نورد سرد شده باشد.

غالباً درصد‌های مورد استفاده از نانو ذرات در صنعت بین ۰/۵ تا ۵ درصد وزنی است. با توجه به فاکتورهایی مانند دانسیته، قیمت، عملکرد نانو ذرات در درصد‌های مختلف و ... میزان بهینه‌ای از آن‌ها در پوشش استفاده می‌شود. رنج انتخابی درصد نانو در این پروژه نیز در این محدوده بود. جهت پخش بهتر ذرات نانو از فرآیند سونیکیشن استفاده می‌شود. وقتی که موج التراسونیک به محلول برخورد می‌کند، شوکی بین ذرات مایع و جامد ایجاد می‌شود. سرعت برخورد ذرات ریز بسیار بالا رفته و فشار بالایی را احساس میکنند. این عمل باعث تکه تکه شدن ذرات جامد و پخش آنها می‌شود. در درصد‌های وزنی بالا، ویسکوزیته محلول افزایش یافته و قدرت موج صوتی برای عمل پخش کردن، کاهش و لذا احتمال آگلومره شدن افزایش می‌یابد. عملکرد ضعیف درصد‌های بالای نانو سریم در پوشش، بدین طریق قابل توجیه می‌باشد. در مرجع شماره ۱۴ نیز مختصراً به این مطلب اشاره شده است.

#### میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM<sup>۱</sup>)

تصاویر SEM سطح شکست پوشش برای مشاهده جزئیات مرفولوژی نانو کامپوزیت مورد استفاده قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۱۵-a و b دیده می‌شود، کلوخه‌های نانو  $CeO_2$  به دلیل اتصال خوب آن‌ها با زمینه فقیر هستند.

تصاویر SEM با بزرگنمایی بالا از سطوح شکست نانو کامپوزیت اپوکسی / پلی سولفاید با ۱ درصد وزنی نانو  $CeO_2$  در شکل ۱۵-c و ۱۵-d نشان داده شده که اندازه پرکننده (فیلر) در زمینه مشخص شود. در این تصاویر اندازه تجمع نانو اکسیدهای سریم کمتر از ۱۰۰ nm است. هیچ تجمع در ابعاد میکرون در تصاویر سطح شکست EPS نانو کامپوزیت دیده نمی‌شود. به این دلیل است که توزیع ذرات نانو سریم با خلط کم در زمینه یکنواخت است.

زیاد، ورقه‌ای شدن و زنگ نزدیک خراش‌ها و روی کل سطح پوشش داده شده نشان می‌دهد، به خصوص برای ۴ درصد وزنی و ۶ درصد وزنی. همچنین نمونه پوشش داده شده که شامل ۲ درصد وزنی نانو سریم است، تعداد کمی تاول که نزدیک ناحیه خراش داده شده است را نشان می‌دهد (شکل ۱۳ را ببینید). در نمونه‌هایی که در معرض پاشش نمک برای ۲۰ روز قرار گرفتند، میزان تاول‌ها و زنگ زدگی افزایش یافته است علی‌الخصوص نزدیک خراش‌ها (شکل ۱۴ و جدول ۳ و ۴ را ببینید). همچنین می‌توان نتیجه گرفت حضور مقادیر زیاد نانو سریم در پوشش منجر به کلوخه‌ای شدن ذرات نانو می‌شود که منجر به مقاومت به خوردگی کمتری می‌شود [۱۴].

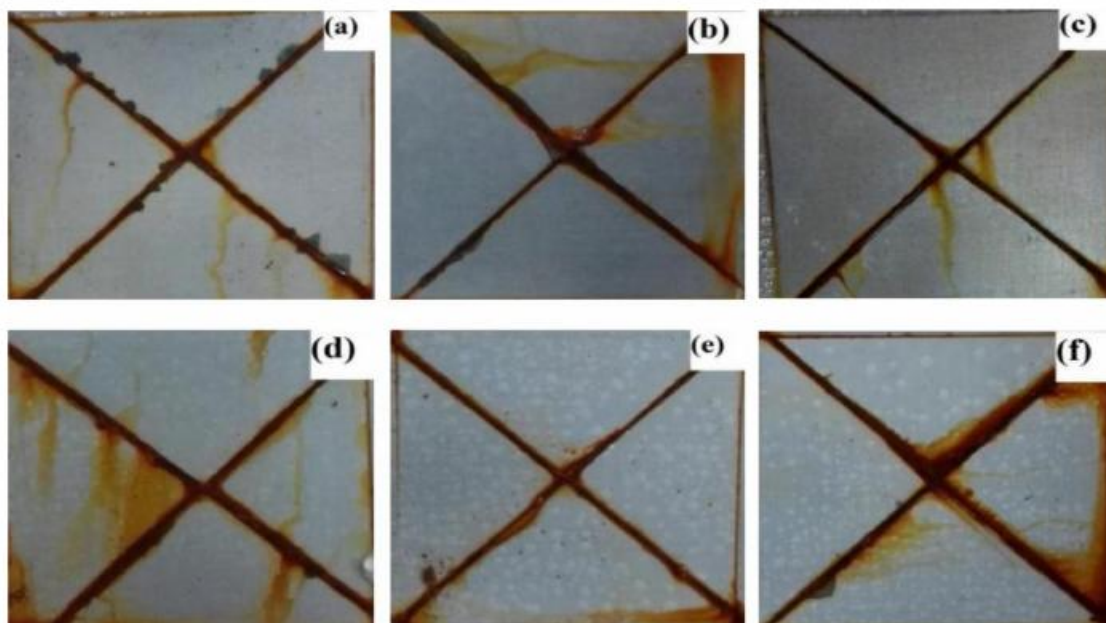
#### آزمایش کندن چسبندگی

چسبندگی اولیه و باقی مانده پس از ۲۰ روز غوطه‌وری در محلول آبی ۵ درصد وزنی NaCl توسط آزمایش مستقیم کندن چسبندگی برای پوشش ورق‌ها اندازه‌گیری شد. مقادیر چسبندگی این پوشش‌ها پیش و پس از غوطه‌وری در جدول ۵ قابل مشاهده است.

جدول ۵ نشان می‌دهد که خلط ذرات نانو پیش از غوطه‌وری در پاشش نمک، تأثیر جدی بر استحکام کندن ندارد. استحکام کندن برای نمونه‌هایی که در معرض پاشش نمک قرار گرفته نسبت به آن‌هایی که قرار نگرفته‌اند، بسیار کمتر است. همچنین نمونه‌های نانو کامپوزیتی شامل ۰/۵ و ۱ درصد وزنی  $CeO_2$  نسبت به دیگر مقادیر سریم، چسبندگی بالاتری نشان می‌دهند. این نتیجه مورد انتظار بود زیرا سطح این ورق‌ها کمتر از بقیه آسیب دیده بود (شکل ۱۳ و ۱۴ را ببینید). چسبندگی دیگر نمونه‌ها (۲، ۴ و بخصوص ۶ درصد وزنی سریم) به شدت کاهش یافت. چسبندگی این نمونه‌ها کمتر از نمونه بدون افزودنی اپوکسی / پلی سولفاید (EPS۱۰) بود. به‌طور کلی برای مقادیر زیاد  $CeO_2$  در زمینه، گرانروی توده پس از

جدول ۲ - ارزیابی عملکرد ضد خوردنده از پوشش‌های رنگ تحت آزمایش پاشش نمک پس از سه روز

نوع پوشش	اندازه و تعداد تاول‌ها در منطقه رنگ ASTM D714	رده زنگ، نوع زنگ، توزیع و درصد مساحت سطح زنگ‌زده ASTM D610
EPS10	8-F	7-G-0.3%
EPS10-C0.5	8-F	7-S-0.3%
EPS10-C1	8-F	9-G-0.03%
EPS10-C2	6-F	9-G-0.03%
EPS10-C4	4-MD	8-G-0.1%
EPS10-C6	4-MD	7-G-0.3%



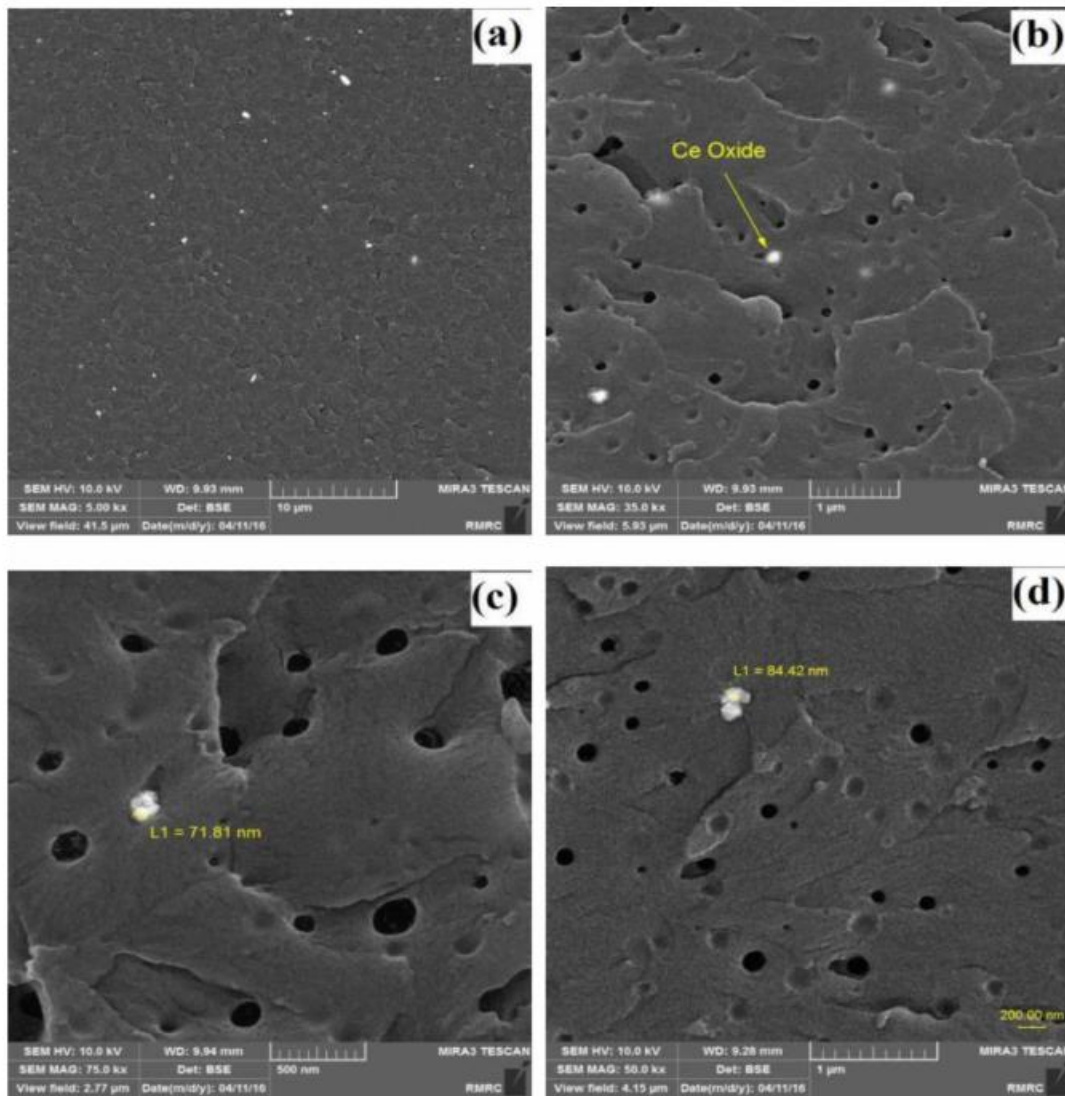
شکل ۱ - تصاویر نمونه‌های پوشش داده شده با مقادیر مختلف نانو  $CeO_2$  پس از قرارگیری در معرض پاشش نمک برای بیست روز  
(a)  $EPS_{10}$ , (b)  $EPS_{10-C0.5}$ , (c)  $EPS_{10-C1}$ , (d)  $EPS_{10-C2}$ , (e)  $EPS_{10-C4}$  and (f)  $EPS_{10-C6}$

جدول ۴ - ارزیابی عملکرد ضد خوردنده از پوشش‌های رنگ تحت آزمایش پاشش نمک پس از بیست روز

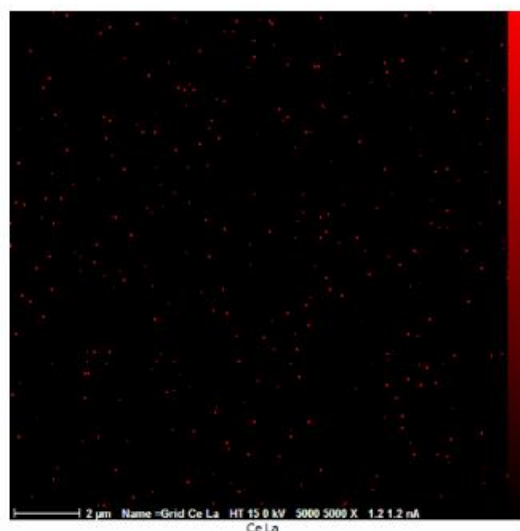
اندازه و تعداد ناول‌ها در منطقه رنگ ASTM D714	نوع پوشش	رده زنگ، نوع زنگ، توزیع و درصد مساحت سطح زنگ‌زده ASTM D610
8-F	EPS10	5-G-0.3%
8-F	EPS10-C0.5	6-G-0.3%
8-F	EPS10-C1	7-G-0.03%
6-M	EPS10-C2	5-G-0.03%
4-D	EPS10-C4	5-G-0.1%
4-D	EPS10-C6	4-G-0.3%

جدول ۵ - نتایج آزمایش کندن چسبندگی

نوع پوشش	استحکام چسبندگی پیش از در معرض قرار گرفتن (MPa)	استحکام چسبندگی بعد از در معرض قرار گرفتن (MPa)
EPS10	۱۵/۱	۹/۶
EPS10-C0.5	۱۵/۵	۱۱/۳
EPS10-C1	۱۶	۱۱/۴
EPS10-C2	۱۴/۸	۹/۸
EPS10-C4	۱۴/۴	۸/۷
EPS10-C6	۱۴/۵	۸/۹



شکل ۱۵- تصویر FESEM از سطوح یک درصد وزنی نانو کامپوزیت  $CeO_2$  اپوکسی / پلی سولفاید در بزرگنمایی (a) ۱۰kx، (b) ۲۵kx، (c) ۲۵kx، (d) ۵۰kx



شکل ۱۶- تصویر نقشه نانو سریم در زمینه.

شکل ۱۶ نقشه نانو سریا در زمینه رانسان می‌دهد. بر اساس این تصویر توزیع نانو اکسیدهای سریم در کل سطح به نظر می‌رسد که یکنواخت است.

### نتیجه‌گیری

پوشش نانو کامپوزیت بر پایه رزین اپوکسی / پلی سولفاید شامل مقادیر مختلف نانو سریا با استفاده از فرآیند فراصوت فرموله شد. مقاومت به خوردگی پوشش اپوکسی با افزودن ۱۰ درصد وزنی پلی سولفاید در کل پوشش، افزایش یافت. همچنین به کمک آزمایش بادکش، افزایش چقرمگی (کاهش شکنندگی) به ازای استفاده ازین مقدار پلی سولفاید، حاصل شد. افزودن ۱ درصد وزنی نانو سریا به ترکیب اپوکسی / پلی سولفاید منجر به بهبود خواص ضد خوردگی و چسبندگی شد که به ترتیب بوسیله آزمایش‌های امپدانس الکتروشیمیایی، مه نمکی و کندن چسبندگی بدست آمد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی نیز، توزیع مناسب نانو ذرات سریا در زمینه اپوکسی / پلی سولفاید را ثابت کرد.

### فهرست اصطلاحات

EIS = طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

$\text{CeO}_2$  = اکسید سریم

FESEM = میکروسکوپی الکترونی نشر میدانی

UV = فرابنفش

UIP = پتومونی بینابینی معمول

PS = پلی سولفاید

EPS = اپوکسی / پلی سولفاید

CRS = فولاد نورد سرد شده

### مراجع

- [1] B. Liu and Y. Wang, A novel Design for Water - Based Modified Wpoxy Coating With Anti - Corrosive Application Properties, Progress in Organic Coatings, Vol. 77, No. 1, 2014, Pp. 219 - 224.
- [2] PK. Guchhait, S. Bhandari, S. Singh and M. Rahaman, Study on the effect of Nanosilica Particles on Morphology, Thermo - Mechanical and Electrical Properties of Liquid Polysulfide Modified Epoxy Hybrid Nanocomposites, International Journal of Plastics Technology, Vol. 15, No. 2, 2011, Pp. 150 - 162.
- [3] T. Farajpour, Y. Bayat, M. Keshavarz and E. Zanjirian, Viscoelastic and Thermal Properties of Polysulfide Modified Epoxy Resin: The Effect of Modifier Molecular Weight, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, Vol. 44, No. 12, 2013, Pp. 991 - 996.
- [4] M. Abdouss, T. Farajpour and M. Derakhshani, The effect of Epoxy - Polysulfide Copolymer Curing Methods on Mechanical - Dynamical and Morphological Properties, Iran. J. Chem. Chem. Eng, Vol. 30, No. 4, 2011, Pp. 37-44.
- [5] S. Pradhan, PK. Guchhait, KD. Kumar and AK. Bhowmick, Influence of Nanoclay on the Adhesive and Physico - Mechanical Properties of Liquid Polysulfide Elastomer, Journal of Adhesion Science and Technology, Vol. 23, No. 16, 2009, Pp. 2013-2029.
- [6] BS. Hadavand, KM. Javid and M Gharagozlou, Mechanical properties of Multi - Walled Carbon Nanotube / Epoxy Polysulfide Nanocomposite, Materials & Design, Vol. 50, 2013. Pp. 62-67.

- [7] G. Renu, VV. Rani, SV. Nair, KRV. Subramanian and VK. Lakshmanan, Development of Cerium Oxide Nanoparticles and its Cytotoxicity in Prostate Cancer Cells, *Advanced Science Letters*, Vol. 6, No. 1, 2012, Pp. 17 - 25.
- [8] CE. Castano, MJ. O'Keefe and WG. Fahrenholtz, Cerium - based Oxide Coatings, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 19, No. 2, 2015, Pp. 69 - 76.
- [9] NN. Dao, M. Dai Luu, QK. Nguyen and BS. Kim, UV Absorption by Cerium Oxide Nanoparticles / Epoxy Composite thin Films. *Advances in Natural Sciences, Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 2, No. 4, 2011, 045013.
- [10] CM. Abreu, M. Izquierdo, M. Keddam, XR. Novoa and H. Takenouti, Electrochemical Behaviour of Zinc - Rich epoxy paints in 3% NaCl solution, *Electrochimica Acta*, Vol. 41, No. 15, 1996, Pp. 2405 - 2415.
- [11] H. Shi, F. Liu, E. Han, and Y. Wei, Effects of Nano Pigments on the Corrosion Resistance of Alkyd Coating, *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 23, No. 4, 2007, Pp. 551.
- [12] W. Trabelsi, P. Cecilio, MGS. Ferreira and MF. Montemor, Electrochemical assessment of the self - Healing Properties of Ce - Doped Silane Solutions for the Pre - Treatment of Galvanised Steel Substrates, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 54, No. 4, 2005, Pp. 276-284.
- [13] H. Wang and R. Akid, A room Temperature Cured Sol – Gel Anticorrosion Pre - Treatment for Al 2024-T3 Alloys, *Corrosion Science*, Vol. 49, No. 12, 2007, Pp. 4491 - 4503.
- [14] RZ. Zand, K. Verbeken, V. Flexer and A. Adriaens, Effects of Ceria Nanoparticle Concentrations on the Morphology and Corrosion Resistance of Cerium – Silane hybrid Coatings on Electro - Galvanized Steel Substrates, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 145, No. 3, 2014, Pp. 450 - 460.