



بهبود مقاومت به خوردگی پوشش ضد آتش بر پایه اپوکسی با استفاده از نانورس

مرتضی ابراهیمی (نویسنده مسئول)^۱

محمد رضا محمدزاده عطاری^۲

محسن محمدنژاد^۳

چکیده

مقاومت سازه‌های فولادی با افزایش دما تا 550°C افت محسوسی می‌کند. برای جلوگیری از تخریب زودهنگام سازه و داشتن فرصت کافی برای اطفاء حریق از پوشش‌های تاخیرانداز آتش استفاده می‌شود. پوشش‌های تاخیرانداز آتش هیدروکربنی معمولاً در محیط‌های خورنده صنعتی (پتروشیمی‌ها، لوله‌های نفتی، مخازن حلال‌ها) استفاده می‌شوند. بنابراین مقاومت خوردگی آن‌ها از اهمیت خاصی برخوردار است. بر همین اساس مطالعه تاثیر اجزاء فعال این پوشش‌ها بر رفتار مقاومت به خوردگی پوشش ضروری می‌باشد. در این مقاله به بررسی اثر برخی اجزاء پوشش پف‌کننده تاخیرانداز آتش مانند پنتااریتریتول، ملامین و آمونیوم پلی فسفات بر مقاومت به خوردگی پوشش اپوکسی به صورت مجزا پرداخته شده است. در ضمن اثر حضور نانورس بر بهبود مقاومت به خوردگی پوشش تاخیرانداز آتش نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. برای بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها از آزمون‌های مه‌نمکی و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شده است. برای ارزیابی پراکنش نانورس در نمونه‌ها نیز از آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری و تفرق اشعه X استفاده شده است. نتایج آزمون‌ها حکایت از آن دارند که حضور پنتااریتریتول، ملامین و آمونیوم پلی فسفات در فرمولاسیون پوشش موجب تضعیف مقاومت به خوردگی آن می‌شوند. از طرف دیگر، حضور نانورس در فرمولاسیون پوشش تاخیرانداز آتش باعث افزایش مقاومت به خوردگی پوشش می‌شود. با توجه به نتایج بدست آمده، میزان یهینه نانورس در فرمولاسیون معادل ۲ درصد وزنی تعیین شد.

کلید واژگان: پوشش تاخیرانداز آتش، خوردگی، نانورس، پنتااریتریتول، آمونیوم پلی فسفات

مقدمه

وقتی سازه فلزی در معرض دماهای بالا (بیش از 550°C درجه سلسیوس) قرار می‌گیرد قدرت و استحکام فلز کاهش یافته و ممکن است منجر به تخریب فلز شود. حال اگر دمای سازه از دمای بحرانی کمتر نگه داشته شود آن فلز در حالت ایمن باقی می‌ماند که از طریق پوشش تاخیرانداز آتش این کار انجام می‌شود. از آن جا که این

۱- دانشیار، دانشکده پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ebrahimi@aut.ac.ir

۲- استاد، دانشکده پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، attar@aut.ac.ir

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، mo.mohamadnejad@gmail.com



پوشش‌ها در اثر حرارت منبسط شده و یک لایه عایق حرارتی ایجاد می‌کنند، باعث تاخیر در افزایش دمای فلز خواهند شد. پوشش‌های تاخیرانداز آتش از اختلاط سه دسته افزودنی تاخیراندازنده آتش شامل منبع اسید مانند آمونیوم پلی فسفات (APP)، منبع کربنی مانند پنتااریتریتول (PER) و یک عامل پف‌کننده مانند ملامین (MEL) تشکیل شده‌اند که در یک ماتریس رزینی مناسب پراکنده شده‌اند. در هنگام سوختن پوشش این مواد فعال وارد تغییر و تحول شیمیایی و فیزیکی شده و موجب تشکیل یک لایه زغال فوم مانند می‌شوند. از آن‌جا که پوشش‌های تاخیرانداز آتش معمولاً در محیط‌های خورنده صنعتی استفاده می‌شوند ضروری است مقاومت این پوشش‌ها در برابر خوردگی نیز مورد بررسی قرار گیرند. به نظر می‌رسد که افزودنی‌های آب دوست بازدارنده آتش موجود در پوشش باعث افزایش حساسیت پوشش به مواد خورنده مانند آب، اسید و قلیا می‌شوند. این افزودنی‌ها در محیط خورنده می‌توانند به راحتی به سطح پوشش مهاجرت کنند که این عامل قابلیت ضد آتش بودن پوشش را به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌دهد. البته تشکیل فیلم رزین تا حدود زیادی از مهاجرت و دسترسی افزودنی‌های تاخیر انداز آتش به مواد خورنده جلوگیری می‌کند یا کاهش می‌دهد [۱]. جهت جبران اثرات منفی حضور اجزاء فعال تاخیرانداز آتش در فرمولاسیون (APP-PER-MEL) بر مقاومت خوردگی پوشش، ضروری است که خواص ضد خوردگی پوشش‌های تاخیر انداز آتش ارتقاء داده شود [۲].

مرور ادبیات علمی

در اکثر پژوهش‌های گذشته پیرامون پوشش ضد آتش، تاثیر شرایط خورنده بر تغییر خواص تاخیراندازی آتش پوشش مورد بررسی قرار گرفته است. به‌عنوان مثال ونگ و همکارانش به بررسی اثرگذاری سیلیکون آکریلات خود شبکه‌ای شونده بر جلوگیری از خروج اجزاء آب دوست و حساس پوشش تاخیرانداز آتش و در نهایت اثرگذاری روی زغال تشکیل شده بعد از آزمون آتش پرداخته‌اند [۳]. هان و همکارانش اثر حضور نانورس در حفظ خواص تاخیراندازی پوشش در شرایط خورنده را بررسی کرده‌اند و به این نکته اشاره کرده‌اند که بهترین خواص مقاومت حرارتی در ۲٪ نانورس حاصل شده است [۴]. ژیمنز و همکارانش اثرگذاری آب نمک سدیم کلراید را بر پوشش تاخیرانداز آتش بررسی نموده‌اند و در نتیجه اعلام کرده‌اند که به‌علت جانمایی کاتیون سدیم به جای آمونیوم و ایجاد سدیم پلی فسفات منجر به افزایش حلالیت آن در آب شده که در نتیجه سریع‌تر از پوشش خارج شده و خواص تاخیراندازی آتش پوشش افت پیدا می‌کند [۵]. ونگ و همکارانش در پژوهش دیگری به بررسی اثر حضور نانوسیلیکا در حفظ خواص تاخیراندازی آتش پوشش و مقاومت در شرایط خورنده پرداخته‌اند که نتیجه آن حفظ خواص تاخیراندازی آتش گزارش شده است [۶]. هان و همکارانش نیز به بررسی اثر حضور نانو ذرات لایه‌ای هیدروکسیدهای دوگانه (LDH) و نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در حفظ خواص تاخیراندازی پوشش و مقاومت در شرایط خورنده پرداخته‌اند [۱].



روش تحقیق

مواد مصرفی

صفحات فولادی (St-12) در اندازه‌های (cm³) ۱۵/۸×۸×۱۰ از کارخانه فولاد مبارکه اصفهان تهیه شده است. رزین مورد استفاده در این پروژه اپوکسی (Epikote 828, Huntsman) بر پایه بیس فنول و هاردنر پلی آمین تهیه شده از شرکت (Aradur 329, Huntsman) می‌باشد. پرکننده‌های تاخیرانداز آتش آمونیوم پلی فسفات (Hangzhou Flame Retardant Co)، پنتااریتیتول (Shanghai Chemical Reagent Co)، ملامین (Tianjin Bodi Chemical Co)، منیزیم هیدروکسید (شرکت Sun Puma Trading Ltd)، سدیم کلراید (کلاسیک شیمی)، نانورس closite 30B (Sigma-Aldrich)، افزودنی‌های عامل تسهیل‌کننده پراکنش (EFKA 5244)، ضدکف (EFKA 2722)، همترازکننده (DELTA-SC 2239)، استون (پتروشیمی اصفهان) و تینر اپوکسی (مجتمع صنایع شیمیای ریف ایران) در فرمولاسیون پوشش‌ها استفاده شده است.

تجهیزات مورد استفاده در پژوهش

در این پژوهش از دستگاه‌های هموژنایزر اولتراسونیک ۴۰۰ وات (شرکت توسعه فناوری مافوق صوت)، تفرق اشعه X مدل INEL EQUINOX 3000، پرل میل (۲۵۰۰ دور بر دقیقه) مدل (IF-SV015 iC5)، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مدل AUTOLAB G1، مه‌نمکی مدل S85 V400 (شرکت پارس هُرم)، گریندومتر PD15xx series و میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل 30EM902A ZEISS استفاده شده است.

پراکنش نانورس در پوشش

نانورس closite 30B در حجم ثابتی از استون اضافه شده و در دستگاه هموژنایزر اولتراسونیک با قدرت ۳۰۰ وات به مدت ۲۰ دقیقه آوادهی^۴ شده است.

تهیه نمونه‌ها برای آزمون خوردگی

برای بررسی روند اثرگذاری اجزاء پوشش ضد آتش بر مقاومت به خوردگی پوشش، اجزاء اصلی پوشش تاخیرانداز آتش با توجه به جدول ۱ در چهار سطح ۳، ۷، ۱۰ درصد و مقدار هر جزء در پوشش تاخیرانداز آتش به‌تنهایی در کنار محمل اپوکسی با نادیده گرفتن اجزاء دیگر تهیه شده است. ضخامت فیلم پوشش‌های تهیه شده در این بخش ۶۰ میکرون می‌باشد. همچنین برای بررسی اثرگذاری نانورس نیز بر مقاومت به خوردگی پوشش اپوکسی نیز بر اساس جدول ۱ نمونه پوشش تهیه می‌شود. ضخامت پوشش‌های تهیه شده در این بخش نیز ۶۰ میکرون می‌باشد.



جدول ۱ - حضور اجزاء (پرکننده‌های تاخیرانداز آتش) موجود در پوشش اپوکسی و حضور نانورس در پوشش (برحسب درصد) (همتراز کننده ۰/۲٪، ضد کف ۰/۸٪ و مابقی عامل تسهیل کننده پراکنش)

پُرکننده	اپوکسی	هاردنر	پُرکننده	اپوکسی	هاردنر	پُرکننده	اپوکسی	هاردنر
پنتاریتريتول	۳	۳۵/۵	آمونوم پلی فسفات	۳	۳۵/۵	۳	۶۰/۴	۳۵/۵
	۷	۳۴		۷	۵۷/۸	۳۴	۵۷/۸	۳۴
	۱۰	۳۲/۹		۱۰	۵۵/۹	۳۲/۹	۵۵/۹	۳۲/۹
	۴۳	۲۰/۴		۳۳	۳۴/۷	۲۴/۲	۴۱/۱	۲۴/۲
ملامین	۳	۳۵/۵	نانورس	۲	۳۵/۹	۳	۶۱/۱	۳۵/۹
	۷	۳۴		۴	۵۹/۸	۷	۵۷/۸	۳۵/۲
	۱۰	۳۲/۹		۶	۵۸/۵	۱۰	۵۵/۹	۳۴/۴
	۲۰	۲۹/۱		۲۰	۴۹/۵	۲۰	۴۹/۵	۲۹/۱

برای بررسی اثر نانورس بر خواص مقاومت به خوردگی پوشش تاخیرانداز آتش، این نانو ذره به یک فرمولاسیون پوشش تاخیرانداز آتش اضافه شد. درصد اجزاء فرمولاسیون نمونه‌ها در جدول ۲ آورده شده است. پوشش‌های تهیه شده در این بخش دارای دو دسته ضخامت می‌باشند یک دسته ۶۰ میکرون برای آزمون‌های مه‌نمکی و طیف‌سنجی امیدانس الکتروشیمیایی، دسته دیگر ضخامت ۱۵۰۰ میکرون (حداقل ضخامت مورد استفاده در صنعت) که برای آزمون مه‌نمکی تهیه شده است.

جدول ۲ - اجزاء در فرمولاسیون پوشش‌های تاخیرانداز آتش تجاری با و بدون نانورس (برحسب درصد) [۷]

آمونوم پلی فسفات	ملامین	پنتاریتريتول	تیتانیوم دی‌اکسید	کلسیم کربنات	منیزیم هیدروکسید	نانورس	اپوکسی و هاردنر
۲۵	۸	۸	۲	۴	۴	۰	۴۹
۲۴/۵۱	۷/۸۴	۷/۸۴	۱/۹۶	۳/۹۲	۳/۹۲	۲	۴۸

آزمون‌های بررسی خواص مقاومت به خوردگی پوشش

خواص ضد خوردگی پوشش‌ها به کمک آزمون‌های مه‌نمکی و طیف‌سنجی امیدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد مطالعه قرار گرفتند. آزمون مه‌نمکی نمونه‌ها بر روی صفحات $5 \times 5 \text{ cm}^2$ و با استفاده از محلول نمک ۵٪ انجام شده‌اند (مطابق استاندارد ASTM B117) و مطابق استاندارد DIN 50907 ارزیابی شده‌اند.

به منظور بررسی کمی و دقیق مقاومت به خوردگی، نمونه‌ها توسط دستگاه EIS مورد مطالعه قرار گرفتند. محدوده‌ی انحراف و فرکانس مورد استفاده به ترتیب $\pm 10 \text{ mV}$ و $10 \text{ mHz} - 10 \text{ kHz}$ است و الکتروود پلاتین (به عنوان



الکتروُد کمکی)، الکتروُد اشباع نقره / نقره کلراید به عنوان الکتروُد مرجع و صفحات پوشش داده شده به عنوان الکتروُد کار می‌باشد. برای بررسی نحوه اثرگذاری زمان غوطه‌وری در آب نمک ۳/۵٪ این آزمون پس از ۱ و ۴۰ روز غوطه‌وری بر روی سطحی به مساحت 1cm^2 بر روی نمونه‌ها انجام می‌شود. به منظور تحلیل نتایج بدست آمده از نمودارهای نایکوئیست و بُد، برنامه آنالیز پاسخ فرکانسی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

نتایج و بحث

بررسی مقاومت به خوردگی رزین اپوکسی / پلی‌آمین

همان‌طور که در شکل ۱ تصویر آزمون مه‌نمکی نمونه اپوکسی دیده می‌شود پوشش به‌طور کامل تخریب شده و از سطح جدا می‌شود. برای توجیه این پدیده باید گفت شرایط انجام واکنش خوردگی در سطح فلز/پوشش مهیا شده است چراکه هم الکتروولیت و هم مناطق آندی و کاتدی موجود است. در نتیجه واکنش خوردگی صورت پذیرفته و محصولات خوردگی در سطح مشترک ایجاد شده است. محصول واکنش کاتدی (OH^-) است که عامل تخریب پیوندهای پوشش اپوکسی با سطح فلز می‌شود که نتیجه آن کاهش چسبندگی در اثر پیشرفت خوردگی می‌باشد. باید گفت لایه اکسیدی میل‌اسکیل که خیلی سریع حتی بعد از سنباده‌زنی ایجاد می‌شود خود تا حدودی به عنوان لایه مصون عمل می‌کند ولی حضور (OH^-) باعث تخریب این لایه مصون حاصل از خوردگی شده که نتیجه آن افزایش محصولات خوردگی می‌شود که حجیم‌تر از حالت اولیه می‌باشند. بنابراین نیروهای مکانیکی ایجاد شده باعث جدا شدن فیلم از سطح و کاهش چسبندگی می‌شود. بخشی از فلز که واکنش آندی در آن انجام می‌شود و محصول خوردگی زنگ آهن در آن تشکیل می‌شود در شرایط حضور نمک طعام، یون کلراید با این محصول خوردگی واکنش داده و تولید نمک آهن کلرید کرده که به‌صورت جزئی در آب حل می‌شود که نتیجه آن افت مقاومت خوردگی پوشش می‌باشد. البته حضور الکتروولیت می‌تواند موجب تخریب اتصالات عرضی پوشش نیز شود که این پدیده نیز باعث افت مقاومت پوشش در شرایط خورنده می‌شود [۸].

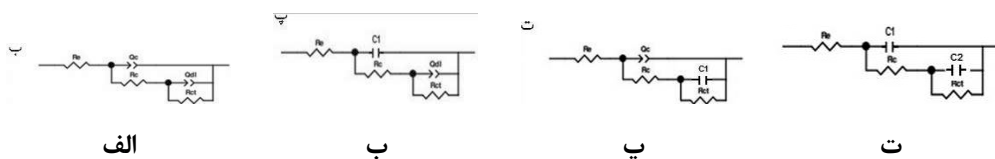


شکل ۱- پوشش اپوکسی به ضخامت ۶۰ میکرون تست مه‌نمکی بعد از ۱۲۶ ساعت

نمودار نایکوئیست و بد هر یک از آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به یک مدار معادل الکتریکی نسبت داده می‌شود تا از این طریق بتوان رفتار پوشش را توجیه کرد. مدارهای معادل استفاده شده در این

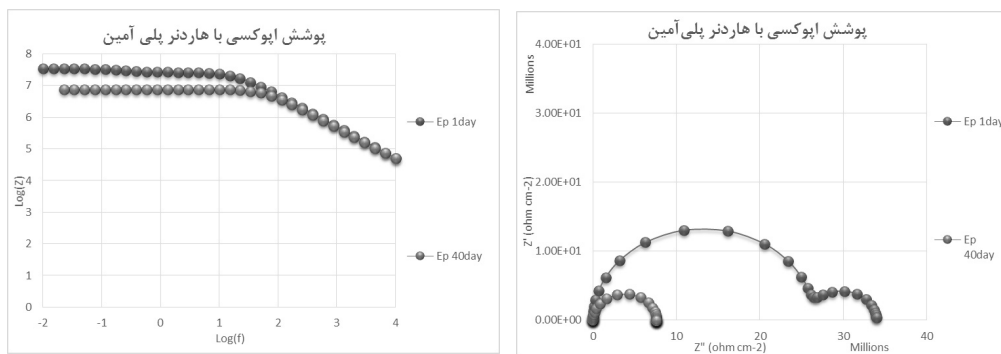
پژوهش در جدول ۳ آمده است.

جدول ۳ - مدارهای معادل



در این جدول R_e بیان‌گر مقاومت الکترولیت و R_{ct} معیاری از مقاومت الکتریکی حفرات و خلل و فرج سطح پوشش است که با الکترولیت پر شده است و الکترولیت از آن طریق به سطح فلز دسترسی پیدا می‌کند. R_{ct} بیان‌گر مقاومت انتقال بار واکنش خوردگی است که در زیر پوشش بر روی سطح فلز در حال انجام است. C_{dl} خازن لایه‌ی دوگانه الکتریکی فصل مشترک فلز/الکترولیت بوده و C_e خازن لایه دوگانه پوشش را نشان می‌دهد.

مدار معادل پوشش اپوکسی «مدارت» حدس زده شده است. با مقایسه مقاومت پوشش مجموع مقاومت « R_e » و « R_{ct} » با گذر زمان افت و تغییر شایان توجهی دارند به طوری که می‌توان نتیجه گرفت با افزایش زمان غوطه‌وری مقاومت پوشش در برابر نفوذ اجزاء خورنده کاهش می‌یابد و خلل و فرج پوشش افزایش یافته به طوری که مسیرهای رسانا در پوشش ایجاد شده است. همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود، با مقایسه نمودارهای بد در فرکانس‌های پائین (که مجموع مقاومت‌ها را نشان می‌دهد) مقاومت پوشش با افزایش زمان غوطه‌وری کاهش چشم‌گیری کرده است.



شکل ۲ - نمودار نایکوئیست و بد پوشش اپوکسی / پلی‌آمین بعد از ۱ روز و ۴۰ روز غوطه‌وری در آب نمک ۳/۵٪

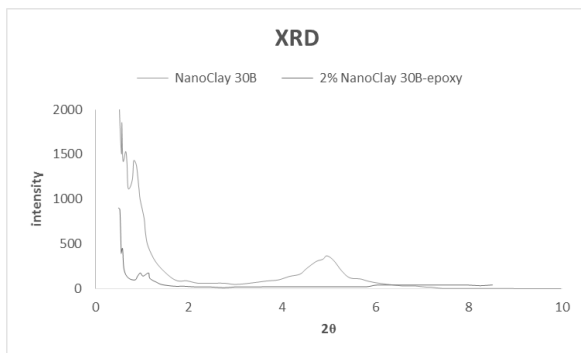
پوشش اپوکسی / پلی‌آمین حاوی نانورس

چگونگی پراکنش نانورس

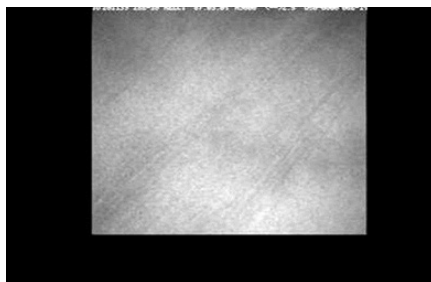
با استفاده از آزمون تفرق اشعه ایکس و TEM پخش نانورس در رزین اپوکسی مورد بررسی قرار گرفته است. با



توجه به آزمون‌های مذکور می‌توان گفت که پراکنش نانورس در پوشش رخ داده‌است. با استفاده از معادله براگ فاصله کریستال‌ها از هم محاسبه شده‌است. با توجه به شکل ۳ اندازه فاصله ذرات حدوداً ۴۰ نانومتر می‌باشد. پراکنش مناسب نانورس در نمونه توسط آزمون TEM نیز ارزیابی شده که تصویر آن در شکل ۴ ارائه شده‌است.



شکل ۳ - بررسی پخش ۲٪ نانورس در اپوکسی از طریق آنالیز XRD



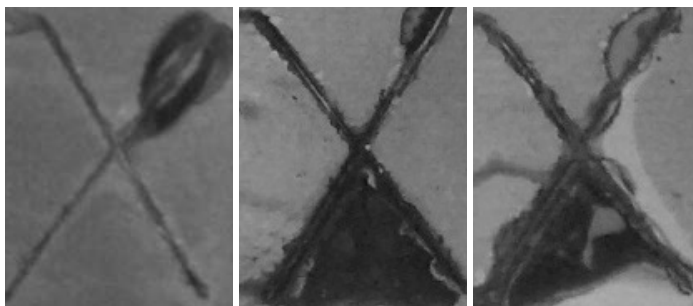
شکل ۴ - تصویر TEM نانو کامپوزیت اپوکسی حاوی ۲ درصد وزنی Cloisite 30B با بزرگنمایی ۲۵۰۰۰۰

بررسی مقاومت به خوردگی پوشش اپوکسی/ پلی‌آمین حاوی نانورس

با توجه به شکل ۵ می‌توان گفت حضور ۲٪ از نانوذره در پوشش اپوکسی مقاومت پوشش در برابر خوردگی به میزان موثری بهبود داده‌است به طوری که تا ۱۲۶ ساعت آزمون مه‌نمکی دوام آورده و پوشش از سطح جدا نشده‌است. اما درصدهای بالاتر این نانوذره در پوشش نه تنها مقاومت پوشش در برابر خوردگی را افزایش نداده‌است بلکه باعث افت مقاومت پوشش در برابر خوردگی شده‌است. عملکرد مانعی پوشش‌های اپوکسی را می‌توان با اضافه کردن فاز دومی که قابل اختلاط با پلیمر اپوکسی و باعث کاهش خلل و فرج و مسیرهای نفوذ گونه‌های مضر به سطح را به صورت زیگزاگی کرد و مقاومت به خوردگی پوشش را بهبود داد. به عنوان مثال، پرکننده‌های غیرآلی در اندازه نانومتر را می‌توان درون ماتریس اپوکسی پخش کرد. اختلاط این نانوذرات به رزین‌های اپوکسی راه‌حل مناسبی برای افزایش دوام پوشش‌ها است، چراکه این ذرات ریز درون حفرات پوشش‌ها را پر می‌نماید و باعث انحراف ترک‌ها و ایجاد پیچ‌وخم در مسیرهای موجود در پوشش می‌شود. نانوذرات تمایل به پر کردن حفرات

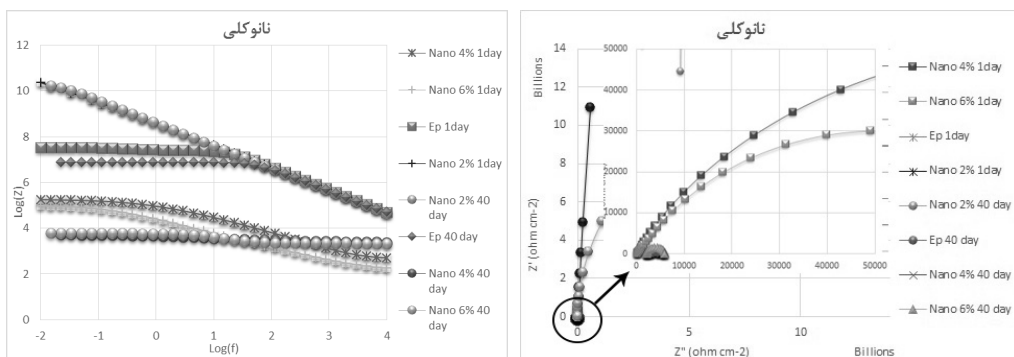


داشته و به‌عنوان پلی برای اتصال مولکول‌های بیش‌تر به هم عمل می‌کند و به‌همین دلیل باعث کاهش حجم آزاد پوشش اپوکسی شده که خود این نشان‌گر افزایش دانسیته شبکه‌ای شدن پوشش می‌باشد. علاوه بر این، پوشش‌های اپوکسی حاوی نانوذرات خواص مانعی قابل ملاحظه‌ای را برای حفاظت در برابر خوردگی و کاهش چشم‌گیری از تاول‌زدگی یا جدا شدن پوشش را نشان می‌دهد.



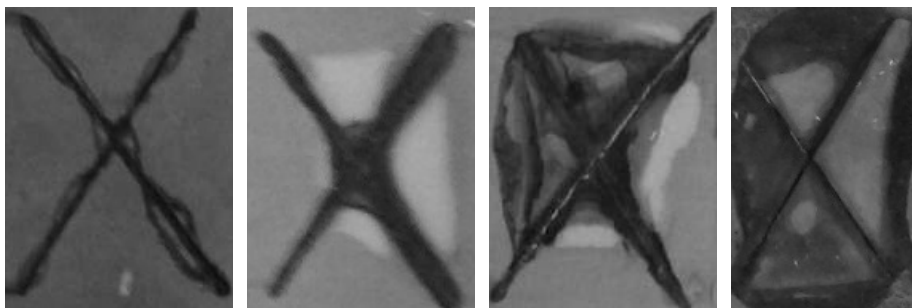
شکل ۵ - پوشش اپوکسی به ترتیب از چپ به راست حاوی ۲٪، ۴٪ و ۶٪ نانورس ضخامت ۶۰ میکرون بعد از ۱۲۶ ساعت مه‌نمکی

با توجه به نمودار نایکوئیست پوشش اپوکسی حاوی ۲٪ نانورس (شکل ۶) رفتار آن مانند پوشش بدون خلل و فرج بوده که خطی تقریباً قائم است و با گذر زمان و مقداری نفوذ الکترولیت به پوشش مقداری به سمت محور حقیقی مقاومت متمایل می‌شود که این به معنای نفوذ خیلی کم الکترولیت به پوشش است. نمودار بُد این پوشش نیز نشان از مقاومت در برابر خوردگی بالای این پوشش را دارد. حال اگر به مقادیر ظرفیت خازن پوشش توجه شود با توجه به مقادیر بسیار کم آن می‌توان گفت جذب آب پوشش کم بوده است. باید توجه داشت که با گذر زمان غوطه‌وری مقداری به این ظرفیت خازن افزوده شده که نشان از جذب آب بیش‌تر در گذر زمان دارد اما با این حال مدار معادل آن شبیه به مدارهای پوشش‌های بدون خلل و فرج می‌باشد. این پوشش در محدوده پوشش‌های محافظ در برابر خوردگی قرار دارد. حال با بالاتر رفتن درصد این نانوذره در پوشش دیده می‌شود افت شدیدی در مقاومت پوشش در حتی در همان روز اول غوطه‌وری ایجاد شده است. به‌طوری که رابطه عکس با درصد پیدا دارد یعنی ۶٪ نانورس بدترین مقاومت در برابر خوردگی را از خود نشان می‌دهد. با بررسی مقادیر ظرفیت خازنی پوشش و لایه‌دوگانه الکتریکی سطح مشترک پوشش/فلز می‌توان گفت با اضافه شدن به درصد نانورس هم ظرفیت خازنی پوشش و هم ظرفیت لایه‌دوگانه الکتریکی سطح مشترک پوشش/فلز افزایش داشته است که نشان از جذب آب بیش‌تر با افزایش درصد نانورس در پوشش و سطح مشترک پوشش/فلز است که نتیجه آن افزایش شرایط واکنش خوردگی و جدایش پوشش از فلز خواهد بود.



شکل ۶ - نمودار نایکوئیسست و بد حضور درصدهای ۲،۴،۶ نانوسر در پوشش اپوکسی / پلی آمین و پوشش لاک اپوکسی بعد از ۱ روز و ۲۰ روز غوطه‌وری در آب نمک ۳/۵٪

بررسی تاثیر آمونیم پلی فسفات، ملامین و پنتا ریتیریتول بر مقاومت به خوردگی پوشش اپوکسی / پلی آمین
 با توجه به شکل ۷ با اضافه شدن آمونیم پلی فسفات مقاومت پوشش در برابر خوردگی افت پیدا می‌کند. مطابق اطلاعات فنی، حلالیت این ماده در آب معادل ۱۰ گرم بر لیتر گزارش شده است. با حل شدن این ماده و خارج شدن آن از پوشش راه نفوذ اجزاء خورنده به سطح فلز و انجام واکنش خوردگی و احیا اکسیژن و ایجاد محیط قلیایی که نتیجه آن تسریع درافت چسبندگی و تخریب پوشش می‌باشد. البته باید خاطر نشان کرد که حلالیت این‌گونه پرکننده‌ها در پوشش عاملی بر ایجاد خلل و فرج و در نتیجه موجب خوردگی می‌شود [۴].

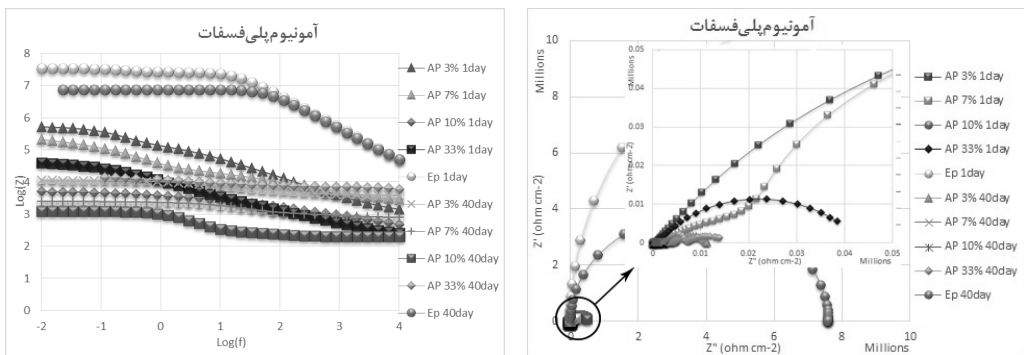


شکل ۷ - آزمون مه‌نمکی پوشش اپوکسی به ترتیب از چپ به راست حاوی ۳٪، ۷٪، ۱۰٪ و ۳۳٪ آمونیم پلی فسفات به ضخامت ۶۰ میکرون بعد از ۸۲ ساعت

شکل ۸ نشان‌گر آن است که لاک اپوکسی غوطه‌ور در آب نمک ۳/۵٪ به مدت ۱ شبانه‌روز (۲۴ ساعت) دارای بیش‌ترین مقاومت پوشش است. در اثر نفوذ آب نمک به پوشش کاتیون سدیم به جای برخی از آمونیم‌ها از طریق واکنش جاننشینی نشسته و به سدیم پلی فسفات تبدیل شده و حلالیت این ماده در آب (۱۴ g/۱۰۰ ml) بسیار بالاتر از حلالیت آمونیم پلی فسفات (۰/۸ g/۱۰۰ ml) بوده و نتیجتاً از پوشش خارج شده و عامل ایجاد حفره در پوشش می‌شود که این موضوع سرعت خوردگی پوشش را افزایش می‌دهد [۵].

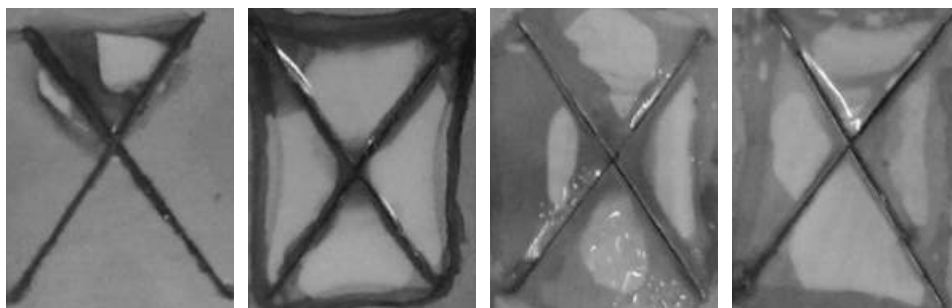


با مقایسه Q_c ، C_{dl} ، Q_{dl} و C_c مدارهای معادل که به ترتیب نشان از لایه دوگانه الکتریکی در سطح مشترک پوشش (نشان‌گر میزان جذب آب در سطح مشترک و ایجاد شرایط خوردگی در سطح فلز) و لایه دوگانه الکتریکی پوشش را دارد، می‌توان گفت با افزایش زمان غوطه‌وری در آب نمک جذب آب در پوشش و هم در سطح مشترک پوشش افزایش یافته است. این امر نشان دهنده حفرات در پوشش است که در بین پوشش آب نمک جذب شده است. هم‌چنین هم با افزایش درصد آمونیم پلی فسفات در پوشش و هم با گذر زمان غوطه‌وری مقادیر خازنی افزایش داشته است که این خود نیز نشان از جذب آب بیش‌تر در پوشش و سطح مشترک داشته که عامل مساعدی برای افزایش واکنش خوردگی خواهد بود [۵].



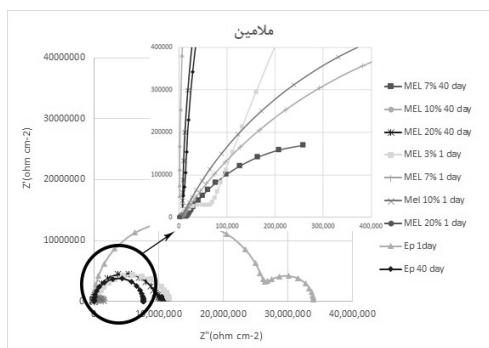
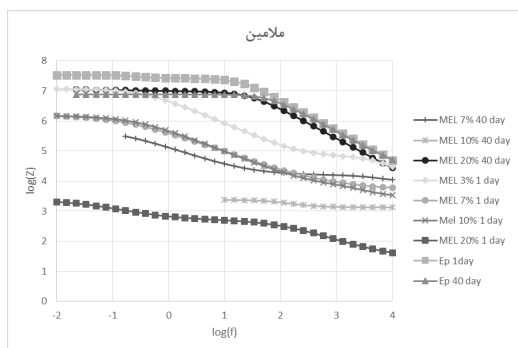
شکل ۸ - نمودار نایکوئیست و بد حضور درصدهای ۳، ۷، ۱۰، ۳۳ آمونیم پلی فسفات در پوشش اپوکسی/ پلی آمین و پوشش لاک اپوکسی بعد از ۱ روز و ۴۰ روز غوطه‌وری در آب نمک ۳/۵٪

همانگونه که در شکل ۹ دیده می‌شود، با افزایش درصد ملامین به پوشش مقاومت پوشش در آزمون مه‌نمکی کاهش می‌یابد. پوشش اپوکسی حاوی ۱۰٪ و ۲۰٪ ملامین تا ۴۸ ساعت بیش‌تر دوام نیاورده و بعد از آن دیگر به صورت کامل چسبندگی خود را از دست داده و تخریب شده است ولی پوشش‌ها در درصدهای پائین‌تر ملامین (۳٪ و ۷٪) تا ۷۰ ساعت دوام آورده و بعد از این ساعت تخریب شده‌اند. با توجه به حلالیت جزئی ملامین در آب (۳/۲ گرم بر لیتر)، این ماده نیز از پوشش خارج شده و در پوشش حفرات ایجاد شده به هم متصل شده و باعث تشکیل مسیر شده که این مسیر محل عبور الکترولیت و اجزاء خورنده (آب و کلر) به درون پوشش شده و آن‌ها به سطح فلز رسیده و باعث شروع واکنش خوردگی فلز می‌گردد.



شکل ۹- آزمون مه‌نمکی پوشش اپوکسی به ترتیب از چپ به راست حاوی ۰.۳٪، ۰.۷٪، ۱.۰٪ و ۲.۰٪ ملامین به ضخامت ۶۰ میکرون بعد از ۸۲ ساعت

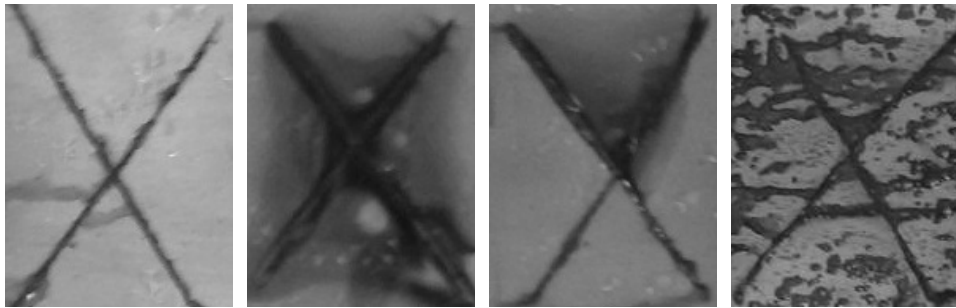
با توجه به شکل ۱۰ با افزایش درصد‌های بالاتری از ملامین قطر نیم‌دایره‌های نمودار کاهش یافته که این نشان از افت مقاومت پوشش در برابر خوردگی دارد. از آن جا که ملامین به صورت جزئی در آب حل می‌شود پس خلاف حالت مانع یا حالت سدگونه که یکی از مکانیزم‌های مقاومت در برابر خوردگی است عمل می‌کند و اجازه نفوذ و ورود اجزاء خورنده به پوشش را می‌دهد. افت مقاومت با افزایش درصد حضور ملامین در پوشش و همچنین افزایش زمان غوطه‌وری در آب‌نمک در نمودار بُد (شکل ۱۰) نیز نمایان است. به طوری که با مقایسه اندازه مقاومت‌ها در فرکانس پائین نمودار بُد می‌توان گفت با افزایش درصد ملامین در پوشش و همچنین افزایش زمان غوطه‌وری افت مقاومت در برابر خوردگی قابل ملاحظه‌ای در پوشش رخ می‌دهد. مقادیر مقاومت حفره و مقاومت انتقال بار حاصل از مدار معادل نیز افت مقاومت خوردگی پوشش را تأیید می‌کند. با حضور ملامین در پوشش هم ظرفیت خازن پوشش و هم ظرفیت خازن لایه دوگانه الکتریکی سطح مشترک فلز/پوشش اضافه می‌شود که این نشان از جذب آب نمک بیش‌تر در پوشش و سطح مشترک فلز/پوشش در حالت حضور ملامین نسبت به لاک اپوکسی دارد. که با جذب آب بیش‌تر در سطح مشترک فلز/پوشش شرایط برای واکنش خوردگی مهیاتر شده که نتیجه آن افت مقاومت خوردگی پوشش خواهد شد.



شکل ۱۰- نمودار نایکوئیست و بُد حضور درصد‌های ۰.۲، ۱.۰، ۲.۰ ملامین در پوشش اپوکسی / پلی‌آمین و پوشش لاک اپوکسی بعد از ۱ روز و ۴۰ روز غوطه‌وری در آب نمک ۳/۵٪

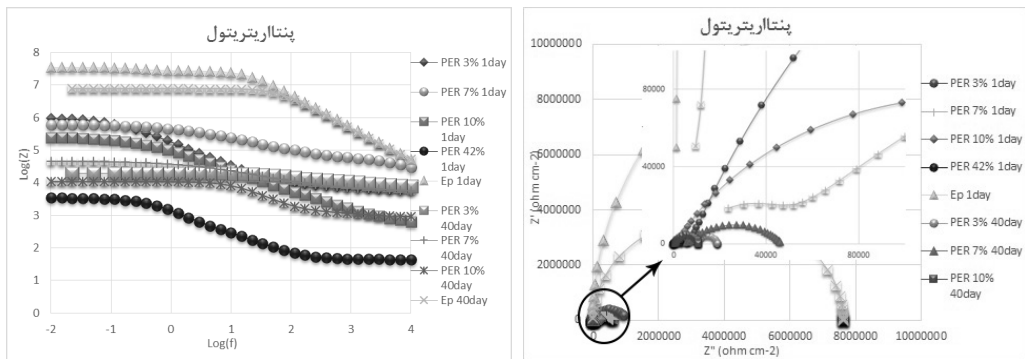


با توجه به شکل ۱۱ حضور پنتااریتریول در پوشش اپوکسی باعث تخریب سریع‌تر پوشش در شرایط خورنده آزمون مه‌نمکی شده‌است. با توجه به شکل‌های مذکور می‌توان گفت پوشش با حضور درصد پائین‌تر پنتااریتریول (۳٪) نسبت به پوشش لاک اپوکسی تغییر اندکی داشته‌است و پوشش به مدت ۷۰ ساعت در شرایط خورنده از خود مقاومت نشان داده‌است این درحالی‌است که درصدهای بالاتر پنتااریتریول در پوشش باعث افت شدیدتر خاصیت مقاومت پوشش در برابر خوردگی می‌شود. باید گفت برای ۷٪ و ۱۰٪ پنتااریتریول پوشش تنها ۲۴ ساعت دوام آورده و بعد از آن ساعت پوشش به‌طور کامل تخریب شده‌است. پوشش حاوی ۴۳٪ از این ماده در همان ساعات ابتدایی آزمون مه‌نمکی تاول‌هایی روی سراسر سطحش پدیدار شد که نشان از تخریب سریع پوشش است. مقدار حلالیت بالای (۵۶ گرم بر لیتر) آن در پوشش عامل افت مقاومت پوشش در برابر خوردگی می‌باشد.



شکل ۱۱- آزمون مه‌نمکی پوشش اپوکسی به ترتیب از چپ به راست حاوی ۳٪، ۷٪، ۱۰٪ و ۴۳٪ پنتااریتریول به ضخامت ۶۰ میکرون بعد از ۴۸ ساعت

افزایش پنتااریتریول باعث کاهش R_c و R_{ct} شده‌است (شکل ۱۲) که همان افت مقاومت پوشش در برابر واکنش خوردگی محسوب می‌شود. اگر مقادیر R_c و R_{ct} در درصدهای متفاوت و زمان‌های غوطه‌وری مختلف مورد ارزیابی قرار گیرند می‌توان گفت با افزایش زمان غوطه‌وری پوشش حاوی درصدهای بالاتر پنتااریتریول، پوشش مقاومت در برابر خوردگی کم‌تری از خود نشان می‌دهند و افت بیشتری در مقاومت دارد.

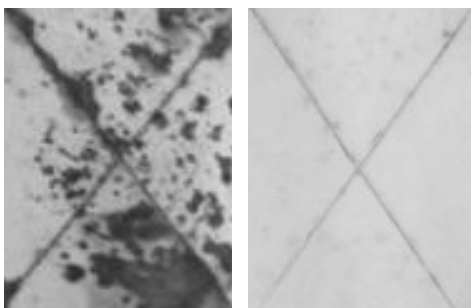


شکل ۱۲ - نمودار نایکوئیست و بد حضور درصدهای ۳، ۷، ۱۰، ۴۲ پنتااریتریول در پوشش اپوکسی / پلی‌آمین و پوشش لاک اپوکسی بعد از ۱ روز و ۴۰ روز غوطه‌وری در آب نمک ۵٪/۳

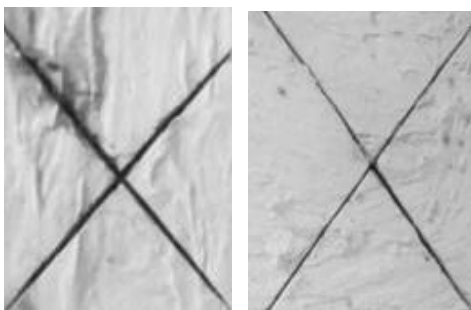


بررسی و مقایسه مقاومت به خوردگی پوشش تاخیرانداز آتش بدون نانورس و حاوی نانورس

پوشش تاخیرانداز آتش به ضخامت ۶۰ میکرون تا ۴۸ ساعت در آزمون مه نمکی دوام آورده ولی با گذر زمان شروع به تاول زدگی و زنگ زدگی در سرتاسر پوشش می کند به طوری که در ۱۲۶ ساعت به طور کامل تخریب شده است (شکل ۱۳). برای پوشش تاخیرانداز آتش به ضخامت ۱۵۰۰ میکرون همین وضعیت حاکم بوده و پوشش تا ۱۵۰ ساعت دوام آورده است (شکل ۱۴). همان طور که در بخش نانورس توضیح داده شده است می توان گفت حضور ۲٪ نانورس در پوشش تاخیرانداز آتش عاملی بر افزایش مسیرهای زیگزاگی نفوذ شده که در نهایت ورود الکترولیت و اجزاء خورنده به داخل پوشش را با سختی مواجه می کند که این موضوع هم عامل بهبود خواص خوردگی پوشش می شود و هم عاملی است که اجازه خروج اجزاء تاخیرانداز آتش را پوشش نمی دهد که نتیجه آن بهبود خواص مقاومتی آتش پوشش نیز می باشد.



شکل ۱۳ - پوشش تاخیرانداز آتش به ضخامت ۶۰ میکرون بعد از ۱۲۶ ساعت
سمت چپ بدون نانورس، سمت راست حاوی ۲٪ نانورس

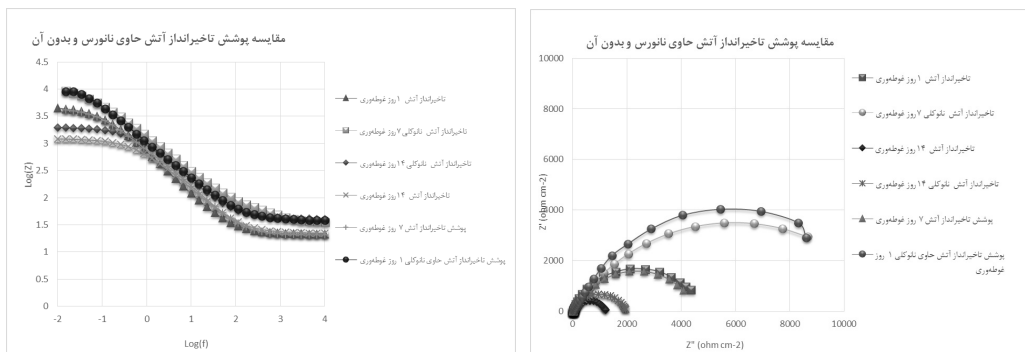


شکل ۱۴ پوشش تاخیرانداز آتش به ضخامت ۱۵۰۰ میکرون سمت چپ بدون نانورس بعد از ۱۵۰ ساعت آزمون مه نمکی، سمت راست حاوی ۲٪ نانورس بعد از ۲۰۰ ساعت آزمون مه نمکی

حضور ۲٪ نانورس در پوشش تاخیرانداز آتش باعث افزایش مقاومت پوشش در برابر خوردگی می شود. افزایش مقاومت را می توان در هر دو نمودار نانکوئیست و بُد دید. باید به این نکته اشاره کرد که در فرکانس های پائین نمودار بُد پوشش حاوی نانورس تا ۷ روز غوطه وری در آب نمک افت مقاومتی چشم گیری نداشته است ولی بالعکس پوشش تاخیرانداز آتش بدون نانورس با افزایش زمان غوطه وری به طور مداوم افت مقاومتی چشم گیری



از خود نشان می‌دهد. نکته دیگر آن که اگر مقادیر ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی پوشش در روز ۱۴ غوطه‌وری مقایسه شوند می‌توان دید که ظرفیت خازن سطح مشترک فلز/پوشش در حالت حضور نانورس مقدار بسیار کمتری نسبت به پوشش تاخیرانداز آتش بدون نانورس است که نشان از جذب آب کم‌تر در سطح مشترک پوشش/فلز در حالت حضور نانورس می‌باشد که این خود نشان از افزایش مقاومت در برابر خوردگی پوشش می‌باشد. با بررسی مقادیر مقاومت انتقال بار در سطح مشترک فلز/پوشش در حالت غوطه‌وری ۱۴ روز با توجه به بیش تر بودن مقدار این مقاومت در حالت حضور نانورس می‌توان افزایش مقاومت به خوردگی پوشش تاخیرانداز آتش در حضور نانورس را اثبات کرد. ولی باز باید خاطر نشان کرد که مقاومت خوردگی این پوشش‌ها در مقایسه با پوشش‌های مقاوم در برابر خوردگی ناچیز است (شکل ۱۵).



شکل ۱۵ نمودار ناپیکوئیست و بد پوشش‌های تاخیرانداز آتش حاوی نانورس و مقایسه با پوشش تاخیرانداز آتش بدون نانورس بعد از ۱ و ۷ و ۱۴ روز غوطه‌وری در آب نمک ۳/۵٪

نتیجه گیری

با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش می‌توان به اختصار نتیجه گیری‌های زیر را بیان نمود:

- ۱- حضور پرکننده‌های تاخیرانداز آتش مانند پنتااریتریتول، ملامین، آمونیوم پلی فسفات موجب تضعیف مقاومت خوردگی پوشش تاخیرانداز آتش می‌شوند.
- ۲- مکانیزم تخریب پوشش در اثر حضور اجزاء با قابلیت حلالیت در آب از طریق ایجاد مسیرهای نفوذ الکترولیت و اجزاء خورنده مانند یون کلر در پوشش می‌باشد.
- ۳- حضور ذرات نانورس در فرمولاسیون رزین اپوکسی و نیز فرمولاسیون پوشش تاخیرانداز آتش موجب بهبود مقاومت خوردگی پوشش‌ها می‌شود.
- ۴- مناسب ترین درصد نانورس در فرمولاسیون پوشش تاخیرانداز استفاده شده معادل ۲ درصد وزنی بدست آمد.



مراجع

- [1] Wang, Z., E. Han, and W. Ke, Effect of nanoparticles on the improvement in fire-resistant and anti-ageing properties of flame-retardant coating. *Surface and Coatings Technology*, 200, No.20, 2006, 5706-5716.
- [2] Wang, G. and J. Yang, Influences of expandable graphite modified by polyethylene glycol on fire protection of waterborne intumescent fire resistive coating. *Surface and Coatings Technology*, 204, No. 21, 2010, 3599-3605.
- [3] Wang, G. and J. Yang, Influences of binder on fire protection and anticorrosion properties of intumescent fire resistive coating for steel structure. *Surface and Coatings Technology*, 204, No. 8, 2010, 1186-1192.
- [4] Wang, Z.y., E.h. Han, and W. Ke, Fire-resistant effect of nanoclay on intumescent nanocomposite coatings. *Journal of applied polymer science*, 103, No. 3, 2007, 1681-1689.
- [5] Jimenez, M., et al., Comprehensive study of the influence of different aging scenarios on the fire protective behavior of an epoxy based intumescent coating. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, No. 2, 2013, 729-743.
- [6] Wang, Z., et al., Fire and corrosion resistances of intumescent nano-coating containing nano-SiO₂ in salt spray condition. *Journal of Materials Science & Technology*, 26, No. 1, 2010, 75-81.
- [7] Kahraman, H.T., et al., Development of an epoxy based intumescent system comprising of nanoclays blended with appropriate formulating agents. *Progress in Organic Coatings*, 78, 2015, 208-219.
- [8] Dickie, R., Paint adhesion, corrosion protection, and interfacial chemistry. *Progress in Organic Coatings*, 25, No. 1, 1994, 3-22.