

ارزیابی اثر ضد خوردگی نانوپایگمنت‌های پایه رسی اصلاح شده با ترکیبات آلی آزولی

میلااد ادراکی^۱، داود زارعی^{۲*}

۱ دانشجوی دکتری، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، تهران، ایران

۲ استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، تهران، ایران



چکیده

در این تحقیق نانوذرات رُس مونت موریلونیت سدیم (Na^+ -MMT) توسط بازدارنده‌های خوردگی آزولی نظیر ۲- مرکاپتو بنزوتی آزول (MBT) و ۲- مرکاپتوبنزیلیمیدازول (MBI) از طریق واکنش تبادل یونی اصلاح سطحی گردید و به عنوان نانوپایگمنت‌های ضد خوردگی داخل رزین اپوکسی به کار گرفته شد. از آزمون‌های انکسار اشعه ایکس زاویه کوچک (SAXS) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای ارزیابی پراکنش نانوپایگمنت‌های هیبریدی در داخل ماتریس پوشش استفاده شد و مورفولوژی ساختاری ترکیبات توسط آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. از آزمون‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و مه نمکی نیز برای بررسی رفتار خوردگی نانو پوشش‌ها در محیط خورنده محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم استفاده گردید و همچنین آزمون سنجش زاویه تماس برای ارزیابی میزان آبدوستی و آبگریزی سطوح فولادی پوشش شده با و بدون ترکیبات رسی بهینه شده با ترکیبات آزولی استفاده شد. نتایج حاکی از آن بوده که پوشش اپوکسی حاوی ۳ درصد وزنی از نانوپایگمنت MMT+MBT در مقایسه پوشش اپوکسی حاوی ۳ درصد وزنی از نانوپایگمنت MMT+MBI و پوشش اپوکسی خالص پس از ۶۰ روز غوطه‌وری در محیط خورنده مذکور دارای عملکرد ضد خوردگی بالاتری بود و حضور این نانوپایگمنت، موجب افزایش آبگریزی سطح مربوطه گردید.

تاریخ دریافت:

۹۶/۰۸/۰۸

تاریخ پذیرش:

۹۶/۱۱/۱۰

لایه‌های سیلیکات، آزول، نانوپایگمنت ضد خوردگی، پوشش نانو کامپوزیت.

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

یکی از متداولترین روش‌های مقابله با خوردگی سازه‌های فلزی، اعمال پوشش‌های آلی و محافظ می‌باشد. پوشش‌های پلیمری می‌توانند یک سد در برابر محلول‌های خورنده ایجاد نموده و سبب حفاظت غیرفعال سطح فلزی گردند [۱]. با این وجود، تخریب پوشش در گذر زمان در نتیجه تاثیرات دمایی، مکانیکی، تشعشعی و شیمیایی می‌تواند سبب تشدید خوردگی گردد [۲-۴ و ۱]. این امر می‌تواند سبب باز شدن حفرات و انتشار ترک به درون پوشش شده که در نتیجه آب و نمک‌های خورنده با نفوذ به سطح فلز می‌توانند سبب تخریب سازه گردند. بنابراین افزودن یک سیستم حفاظتی فعال برای افزایش طول عمر سازه فلزی ضروری به نظر می‌رسد. یک راه برای رسیدن به این نوع حفاظت، افزودن ذرات فعال نظیر $Cr(VI)$ برای جلوگیری از خوردگی می‌باشد. با وجود مقاومت به خوردگی عالی این سیستم، کرومات‌ها سرطان‌زا بوده و با تراوش سریع به محیط سبب ایجاد مشکلات زیست‌محیطی می‌گردند و در این راستا تلاش زیادی برای جایگزین کردن این ترکیبات در دنیا صورت گرفته است [۵ و ۱].

یک جنبه‌ی دیگر استفاده مستقیم از ذرات بازدارنده در پوشش‌ها اندرکنش زمینه پلیمری و ذرات بازدارنده است که می‌تواند منجر به تخریب پوشش و یا غیرفعال شدن بازدارنده گردد. همچنین کاربرد بازدارنده‌های خوردگی چالش دیگری مانند میزان استفاده از بازدارنده در سیستم‌های مورد استفاده را به همراه دارد [۶ و ۷]. از میان روش‌های متفاوت (رنگدانه‌های آلی و معدنی [۸-۱۰]، کمپلکس‌های فلزی [۱۱ و ۱۲] و غیره) برای حل این معضلات، یک روش که توجه زیادی را در بین محققان خوردگی به خود جلب نموده است، محبوس نمودن بازدارنده خوردگی در یک ساختار میزبان است. می‌توان بازدارنده را درون یک ساختار میزبان خنثی با ابعاد نانو یا میکرومتری محبوس نمود که فقط درحین تغییرات ساختار میزبان بازدارنده آزاد می‌شود و سبب جلوگیری از خوردگی و صدمات بیشتر شود. مزیت استفاده از این میزبان‌ها یا مخازن، عدم واکنش‌های مخرب بازدارنده و پوشش است که می‌تواند سبب افزایش کارایی بازدارنده و جلوگیری از تخریب پوشش شود [۱۳ و ۱].

برای ساکن نمودن بازدارنده در پوشش‌ها از مخازنی نظیر نانولوله‌ها [۱۴-۱۶]، ذرات مبادله گر یونی [۱۷-۱۹]، پلی‌الکترولیت‌های لایه به لایه [۲۰-۲۲]، مواد متخلخل [۲۳-۲۵] و مواد هادی [۲۶] نام برد.

مونتمر و همکارانش [۲۷]، بازدارنده MBT را به صورت جداگانه در حامل‌های سریم مولیبدات (CeMo) و هیدروکسید لایه مضاعف (LDH) وارد نموده، سپس آن را به عنوان افزودنی ضد خوردگی در پرایمر اپوکسی دیسپرس و بر روی استیل گالوانیزه شده جهت فعالیت خود ترمیم شونده به کار بردند. نتایج نشان داد افزودنی ضد خوردگی CeMo+MBT نسبت به LDH+MBT عملکرد بازدارندگی مناسب‌تری به دلیل رهایش کنترل شده در مدت زمان طولانی از خود نشان می‌دهد و همچنین به این نتیجه دست یافتند که با اضافه کردن همزمان این دو افزودنی به ماتریس پوشش، در اثر ایجاد خراش، ضربه یا تغییرات pH محیط، بازدارنده MBT از داخل کریر خارج شد و خواص خود ترمیم شونده پوشش را بهبود می‌بخشد.

قاضی و همکاران [۲۸]، بازدارنده‌های بنزایمیدآزول (BI) و روی (Zn) را در داخل فضای درون لایه نانورُس مونت‌موریلونیت سدیم (Na^+ -MMT) وارد، سپس آن را به عنوان نانوپیکمنت‌های ضد خوردگی در ماتریس پلیمری از نوع رزین اپوکسی استر دیسپرس نموده و در نهایت رفتار ضد خوردگی پوشش‌های مذکور را پس از ۲۵ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلریدسدیم با استفاده از آزمون EIS بررسی کردند. نمودار باد آزمون EIS نشان داد که پوشش‌های اپوکسی استر حاوی نانوپیکمنت‌های (MMT+BI) و (MMT+Zn) نسبت به پوشش اپوکسی فاقد نانوپیکمنت مقاومت در برابر خوردگی بالاتری به چندین دلیل از خود نشان دادند. اولین دلیل افزایش مقاومت پوشش، ساختار ورقه‌ای شکل ذرات MMT می‌باشد ثانیاً رهایش بازدارنده‌های BI و Zn از فضای درون لایه رُس با مکانیزم عملکرد جداگانه‌ای صورت می‌پذیرد. BI با مسدود کردن مناطق آندی و کاتدی سطح فلز و ایجاد لایه آبگریز باعث بهبود خواص ضد خوردگی گردید و از سوی دیگر بازدارنده کاتدی (Zn) در نیم‌واکنش کاتدی شرکت کرده و لایه‌ای محافظ از هیدروکسید روی در مناطق کاتدی تشکیل داد که این مقادیر بالای امپدانس در فرکانس‌های پایین مشهود بوده است [۲۸].

در مطالعه حاضر، نانو پیکمنت‌های هیبریدی بر پایه رُس معدنی و بازدارنده‌های آلی آزولی سنتز و در ماتریس پلیمری اپوکسی به عنوان افزودنی ضد خوردگی استفاده گردیدند. مطالعه ریخت و ترکیب شناسی نانوپیکمنت‌های مذکور توسط آزمون‌های SAXS و TEM صورت پذیرفت و همچنین برای ارزیابی رفتار ضد خوردگی پوشش نانوکامپوزیت اپوکسی در مدت زمان‌های غوطه‌وری ۱، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ روز در محلول ۳/۵% کلریدسدیم

MBT و MBI به شیوه اختلاط دستی در ۱۰۰ میلی لیتر اتیل الکل حل شده و سپس محلول حاصله به ظرف اول منتقل گردید. این محلول با یک همزن مغناطیسی بمدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق همزده شد تا مولکول‌های MBT و MBI در فضای بین لایه ذرات رس وارد شوند. سپس، اجازه داده شد تا محلول به مدت ۴۸ ساعت در حالت سکون باقی بماند تا ته نشین شود. برای ترسیب ترکیبات رسی اصلاح شده با بازدارنده‌های آزولی از دستگاه سانتریفیوژ (مدل EBA21، شرکت Hettich) با ۶۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه استفاده شد. در مرحله آخر، رسوبات با آب مقطر شسته شده و به مدت ۲۴ ساعت در یک آون (کوره) خلا نگهداری شد و در نتیجه توسط فرآیند خردایش دستی با هاون یک پودر خشک و سبک تولید گردید [۳۰ و ۲۹].

۳(۲) ساخت پوشش نانوکامپوزیت

در ابتدا، رزین اپوکسی اپی کوت ۸۲۸ با وزن معادل اپوکسی (EEW:190) به صورت مایع ویسکوز درون ظرف ریخته شد و تحت همزن مکانیکی با دور ۳۰۰۰ rpm قرار گرفت. سپس نانوپایگمنت‌های هیبریدی سنتزی MMT+MBI و MMT+MBT به میزان ۳ درصد وزنی به رزین فوق اضافه شد و در ادامه مخلوط حلالی شامل زایلن و متیل اتیل کتون (MEK) به نسبت ۱:۱ جهت کاهش ویسکوزیته و توزیع یکنواخت‌تر نانوپایگمنت‌های فوق‌الذکر به رزین اضافه شد. در آخر افزودنی‌های هم‌ترازکننده سیلیکونی و پخش‌کننده‌های پلیمری به مخلوط اضافه گردید. مکانیزم پخش‌کننده‌های پلیمری به صورت پایدارسازی از نوع استریک می‌باشد و عامل پخش‌کننده دارای ساختار دو جزئی متشکل از یک گروه لنگر زننده و یک زنجیر پلیمری می‌باشد به این صورت که گروه لنگرزننده بر روی سطح نانوپایگمنت‌ها لنگر زده و کل سطح آن را می‌پوشاند و از سوی دیگر زنجیر پلیمری مانع از چسبیدن ذرات به هم شده و بر نیروی واندروالسی غلبه کرده به این صورت مقاومت در برابر تجمع پایگمنت را افزایش می‌دهد.

علت استفاده از هم‌ترازکننده سیلیکونی برای کاهش کشش سطحی رزین مذکور بود تا تر شدن سطح تسهیل گردد. پس از ۴۵ دقیقه اختلاط در دور ۳۰۰۰ rpm زمان لازم برای خروج حباب و سرد شدن به مخلوط داده شد. شرایط پخت توسط هاردنر Epi-cure F205 از نوع سیکلوالیفاتیک آمین با محاسبه استوکیومتری

از آزمون‌های EIS و مه‌نمکی استفاده گردید. و در نهایت برای بررسی آبدوستی و یا آبگریزی سطوح فولادی پوشش داده شده با نانوپوشش‌های اپوکسی از آزمون زاویه تماس استفاده گردید. تاکنون گزارشی مبنی بر استفاده از نانوذرات رُس مونت موریلونیت سدیم به عنوان حامل بازدارنده‌های خوردگی آلی آزولی ۲-مرکاپتو بنزوتی آزول و ۲-مرکاپتوبنزامیدآزول چه در فاز محلول و فاز پوشش در مجلات و پتنت‌های داخلی و خارجی ارائه نشده که جنبه نوآوری این تحقیق به شمار می‌رود.

۲) مواد و روش‌ها

۱(۲) مواد

مواد اولیه مورد استفاده در سنتز نانوپایگمنت‌ها و پوشش‌های نانوکامپوزیت به شرح زیر می‌باشد:

بازدارنده‌های آلی آزولی MBI، MBT و همچنین حلال اتیل الکل و آب مقطر از شرکت مرک آلمان خریداری شد. نانورُس مونت موریلونیت سدیم نیز از شرکت راک وود آمریکا تهیه گردید. رزین و هاردنر مورد استفاده در این تحقیق عبارت است از: رزین اپوکسی (اپی کوت ۸۲۸) که به عنوان بستر پلیمری پوشش و هاردنر پلی آمین (F205) به عنوان عامل پخت استفاده گردید. دیگر افزودنی‌ها شامل عامل پخش‌کننده پلیمری (AFCONA-3031) و عامل هم‌تراز کننده سطح (AFCONA-3031) و عامل هم‌تراز کننده سطح (AFCONA-3031) و در نهایت از حلال متیل اتیل کتون (MEK) و زایلن نیز استفاده گردید. همه موارد فوق‌الذکر از شرکت کالا رنگ پویا تهیه گردید. مشخصات کامل رزین اپوکسی، هاردنر پلی آمین و نانوذرات رُس مونت موریلونیت سدیم به ترتیب در جداول ۱، ۲ و ۳ آورده شده است. زیرآیندهای مورد استفاده در این پژوهش از نوع فولاد نرم به ابعاد ۱/۵×۱۰۰×۲۰۰ میلی متر بوده که ابتدا با کاغذ سمباده شماره ۶۰۰ تا ۸۰۰ صیقل داده شده و در ادامه با استن و زایلن چربی زدایی گردید سپس با آب مقطر شسته و در هوا خشک شد این زیرآیندها از شرکت فولاد مبارکه اصفهان (ایران) تهیه شد و عناصر موجود در نمونه‌های فولادی به شرح جدول ۴ می‌باشد.

۲(۲) روش سنتز نانوپایگمنت هیبریدی

به منظور سنتز نانوپایگمنت پایه سیلیکاتی (رُس)، ۵ گرم Na^+ MMT در ۳۵۰ میلی لیتر اتیل الکل دیسپرس شده و با یک همزن مغناطیسی بمدت یک ساعت همزده شد. این فرآیند منجر به تورم صفحات رس گردید [۳۰ و ۲۹]. در یک ظرف دیگر، ۲ گرم

جدول (۱) مشخصات رزین اپوکسی اپی کوت ۸۲۸

مقدار	واحد	خواص
۱۸۴-۱۹۰	(g/eq)	وزن معادل اپوکسی
۵۲۶۰-۵۴۲۰	(mmol/kg)	گروه اپوکسی
۱۲-۱۴	(p.a.s)	گرانروی در ۲۵ °C
۱/۱۶	(kg/l)	چگالی در ۲۵ °C

جدول (۲) مشخصات عامل پخت پلی آمین F205

مقدار	واحد	روسی آزمایش	خواص
۵۰۰-۷۰۰	C.P	D-۴۴۵	گرانروی
۱۰۰۴	Kg/l	D-۷۹۲	چگالی
max 2	Gardner Scale	D-۱۵۴۴	رنگ
۱۰۲-۱۰۶	g/eq	محاسبه شده	وزن معادل هیدروژنی
۵۸	%	محاسبه شده	نسبت ترکیب با رزین اپی کوت ۸۲۸

جدول (۳) مشخصات مربوط به نانورُس مونت موریلونیت سدیم

نام تجاری	نوع خاک رس	کاتسون بین لایه ای	فضای درون لایه (Å)	فرمول عمومی	بلر لایه
کلوزیت Na	مونت موریلونیت	Na ⁺	۱۱/۳۷	$M_X(Al_4-XMg_X)Si_8O_{20}(OH)_4$	منفی
	سدیم				

جدول (۴) عناصر موجود در نمونه های فولادی نرم مورد استفاده در آزمونهای خوردگی

عنصر	آهن	کربن	سلیسیم	منگنز	فسفر	گوگرد	کروم	مولیبدن	کبالت	مس
درصد وزنی	۹۷/۷	۰/۱۹	۰/۴۱۵	۱/۳۹	<۰/۰۰۵	<۰/۰۰۵	۰/۰۲۶	۰/۰۱۸	۰/۰۴۲۹	۰/۰۴۸۱

شده توسط ضمانت سنج محاسبه شد که ضخامت نمونه های مورد استفاده برای ارزیابی الکتروشیمیایی و آزمون مه نمکی به ترتیب 45±5 و 100±5 میکرون بودند.

(۴) آزمون ها

روش دستیابی به عناصر موجود در نمونه های فولاد نرم در جدول ۴ با استفاده از دستگاه کوانتومتر مدل Foundry Master UV محصول شرکت Oxford instrument از کشور انگلستان صورت پذیرفت.

به نسبت ۱ قسمت هاردنر به ۲ قسمت وزنی رزین اپوکسی ۸۲۸ مورد استفاده قرار گرفت و پس از ۳ دقیقه اختلاط مجدد، پوشش مذکور بر روی سطوح آماده سازی شده فلزی توسط یک فیلم کش با ضخامت تر ۱۲۰ میکرون اعمال گردید. نمونه های پوشش دهی شده در دمای محیط و در معرض هوا به مدت ۱ هفته خشک شده و سپس به منظور پخت حرارتی به مدت ۱ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد در داخل کوره قرار گرفتند. انجام واکنش اکزوترم و سخت شدن پوشش در دمای اتاق و رسیدن به سختی و استحکام مبین کیورینگ رزین بود. ضخامت های خشک فیلم های اعمال

از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. این آزمون با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانوستات مدل Au-tolab PGSTAT 302N با دامنه سینوسی ۱۰ mV و در محدوده فرکانسی ۰/۱ تا ۱۰۰۰۰ هرتز صورت گرفت. این آزمون در یک سل سه الکترودی که الکترود کار، الکترود مرجع و الکترود کمکی به ترتیب زیرآیند پوشش داده شده، الکترود نقره/کلرید نقره و الکترود پلاتین بودند انجام شد. برای این آزمون ۱ cm² از سطح فولاد پوشش داده شده در معرض الکترولیت (محلول ۳/۵% کلرید سدیم) قرار گرفت و سایر قسمت‌ها با مخلوط بیروکس و رزین کلوپونی پوشانده شد. این آزمون در بررسی هر پارامتر برای یک بار در دمای محیط صورت گرفت و در نهایت برای ارزیابی تحلیل داده‌ای EIS از نرم افزار NOVA استفاده شد.

برای ارزیابی نحوه پراکنش نانویگمنت‌های هیبریدی در ماتریس پلیمری اپوکسی، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل (Zeiss EM 900) ساخت کشور آلمان استفاده شد. نحوه آماده‌سازی برای آزمون TEM به این صورت بود که ابتدا پوشش نانوکامپوزیت بر روی پلیت شیشه‌ای از پیش تمیز شده (چربی گیری شده توسط متانول) با ضخامت فیلم تر ۱۲۰ میکرون اعمال گردید و به پوشش موردنظر یک هفته وقت داده شد تا کاملاً خشک شود سپس برای جدایش لایه نازک فیلم پلیت شیشه‌ای در داخل ظرف آب به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت و در نهایت لایه نازک پوشش از ضخامت با روش اولترامیکروتومی برش داده شد و آماده برای آزمون TEM گردید.

برای مطالعه میزان آبدوستی و یا آبگیری سطوح فولادی پوشش داده شده با نانوپوشش‌های اپوکسی و پوشش اپوکسی خالص پس از ۶۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵% کلرید سدیم با استفاده از دستگاه سنجش زاویه تماس OCA 15 plus محصول شرکت Kruss از کشور آلمان و دردمای اتاق اندازه گیری شد. این تست در تکرارهای ۳ تایی انجام گردید و نتایج به صورت مقادیر میانگین گزارش شده‌اند.

۳) بحث و نتیجه‌گیری

۳(۱) مطالعه ریخت و ترکیب‌شناسی

با توجه به آزمون انکسار اشعه ایکس که در شکل (۱ الف) نشان داده شده است و بر اساس قوانین براگ میزان زاویه انکسار (2θ) برای ترکیبات $Na^+ - MMT$ ، نانویگمنت‌های هیبریدی MMT + MBT و MMT + MBI به ترتیب برابر با مقادیر $6/37^\circ$ ، $4/9^\circ$

به منظور بررسی مورفولوژی نانویگمنت‌های هیبریدی و Na^+ MMT از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (Sigma Vp-500) ساخت کمپانی زیس آلمان با بزرگ‌نمایی $50,000 \times$ استفاده شد. پیش از انجام آزمون یک لایه نازک از طلا به روش کندوپاش بر روی نمونه‌های مذکور اعمال شد.

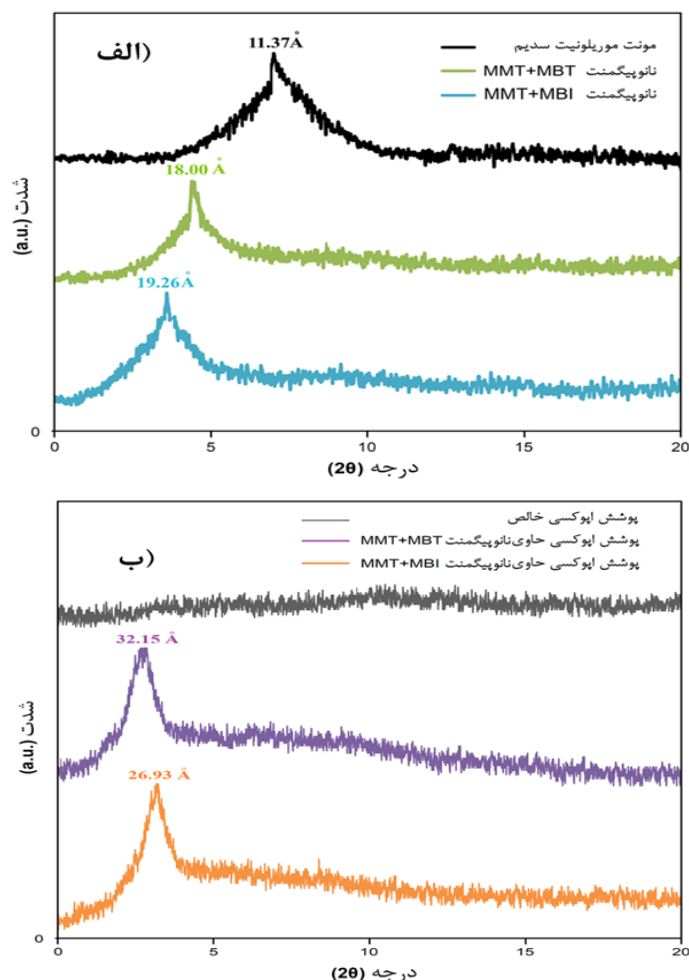
مطالعات انکسار اشعه ایکس بر روی نانورس مونت موریلونیت سدیم ($Na^+ - MMT$) و نانویگمنت‌های هیبریدی MMT+MBT و MMT+MBI و همچنین پوشش اپوکسی خالص و نانوپوشش‌ها با استفاده از یک انکسار دهنده اشعه ایکس با زاویه کوچک (Bruker SAXSD8)، با پرتو افشانی $Cu - Ka$ ($\lambda = 0.154nm$) در ولتاژ شتاب ۴۰ KV و جریان ۳۵ mA انجام شد. فضای درون لایه (d_{001}) در محدوده زاویه انکسار (θ) ۲، ۲ تا ۲۰ درجه با استفاده از قانون براگ $n\lambda = 2d \sin\theta$ محاسبه گردید.

آزمون مه‌نمکی در دستگاه مدل S83-V300 ساخت شرکت پارس هرم به مدت ۴۰۰ ساعت براساس استاندارد ASTM B117 بر روی پوشش‌های اپوکسی حاوی نانو پیگمنت‌های هیبریدی و پوشش اپوکسی خالص (فاقد نانویگمنت)، با خراش انجام گردید. برای جلوگیری از زنگ‌زدگی، پشت و لبه‌های زیر آیندها با مخلوطی از مذاب موم بیروکس و رزین کلوپونی به نسبت وزنی ۲/۵ به ۱ پوشانده شد. مقاومت به خوردگی پوشش‌های مذکور در فواصل زمانی ۴۸، ۲۰۰ و ۴۰۰ ساعت از نظر بیشترین قطر تاول با استفاده از (ASTM D714-02)، زنگ‌زدگی با استفاده از (ASTM B895) و همچنین میزان نفوذ عرضی آب از هر طرف خراش مورد بررسی قرار گرفت. کلیه خراش‌ها با استفاده از خراشنده Elcometer 1538 ساخت کشور انگلستان با ضخامت ۰/۵ میلیمتر بر روی نانو پوشش‌ها ایجاد شد. براساس ASTM D714-02، تاول به چهار دسته از نظر میزان وسعت در سطح تقسیم بندی گردید از جمله ۱- تاول با مقدار کم (F)، ۲- تاول با مقدار متوسط (M)، ۳- تاول با تراکم متوسط (MD) و ۴- تاول با تراکم زیاد (D) از طرفی میزان زنگ‌زدگی نیز براساس ASTM B895، به چهار کلاس از A تا D تقسیم بندی شده در کلاس A، هیچ اثری از زنگ‌زدگی مشاهده نشده (صفر درصد)، در مورد کلاس B، کمتر از ۱ درصد در سطح زنگ‌زدگی مشاهده شد، و همچنین در مورد کلاس C بین ۱ تا ۲۵ درصد زنگ‌زدگی در سطح مشاهده شد و در نهایت در مورد کلاس D بالای ۲۵ درصد زنگ‌زدگی رویت گردید.

برای بررسی رفتار مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیت

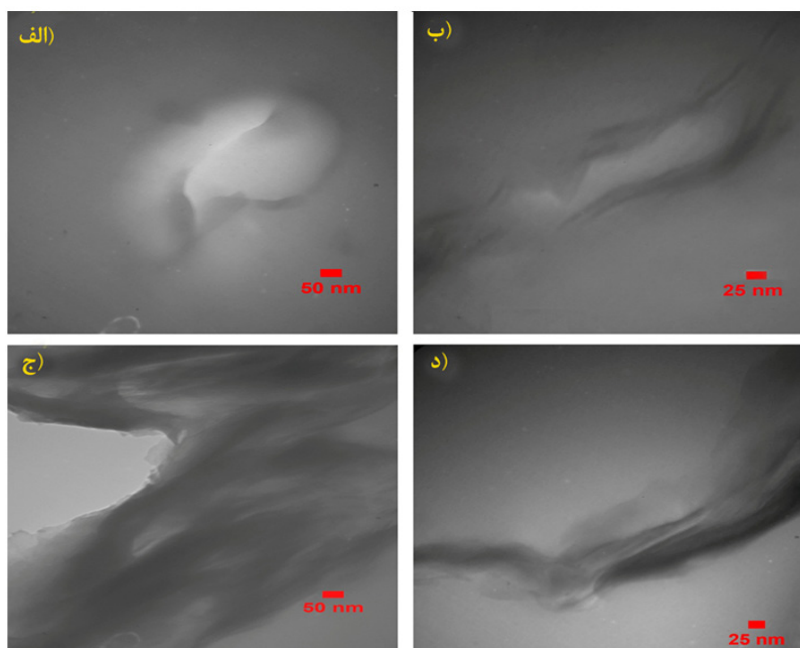
این است که نانوپایگمنت های هیبریدی حتی بعد از اختلاط در رزین هم ساختار میان لایه ای خود را حفظ کردند چون در حالت ورقه ای فضای درون لایه به بالای ۱۰۰ آنگستروم می رسد [۳۰]. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای پوشش های اپوکسی حاوی نانوپایگمنت MMT + MBT و MBI + MMT با بزرگنمایی ۵۰ X و ۸۰ X در شکل ۲ نشان داده شده است. همانگونه که در شکل ۲ مشاهده می شود نواحی سیاه نشان دهنده لایه های سیلیکاتی در ساختار نانوپایگمنت و نواحی خاکستری مؤید ماتریس پلیمری می باشند و همچنین حالت ریخت و ترکیب ایجاد شده برای ذرات نانوپایگمنت در ماتریس اپوکسی به صورت جابدهی می باشد که فاصله بین پشته ها در حدود ۲۵ تا ۵۰ نانومتر است که در برخی موارد چسبیدن این پشته های رُس به یکدیگر موجب ایجاد آگلومره نظیر اشکال (ج، د) گردیده است و بعضاً موجب وجود خلل و فرج و منافذ در سیستم شده و همین منافذ در

۴/۵° می باشد که مبین فواصل بین لایه ها به میزان ۱۱/۳۷، ۱۸ و ۱۹/۲۶ آنگستروم بوده است که حضور ترکیبات آزولی موجب افزایش این فواصل از طریق نفوذ بین لایه ای شده بود [۲۹ و ۳۰]. در هر حال اختلاط نانوپایگمنت های مذکور داخل رزین اپوکسی و قرار گرفتن آن در ساختار نانوکامپوزیت و بالتبع ورود گروه های رزین داخل لایه های رُس اصلاح شده نیز موجب افزایش مجدد فواصل بین لایه ها شده است. پوشش اپوکسی خالص در شکل (۱ ب) هیچ گونه پیکی از خود نشان نداده است که منتج از ذات آمورف این ماده می باشد [۳۱ و ۳۲]. همانطور که در شکل (۱ ب) مشاهده می شود زاویه انکسار (2θ) برای پوشش اپوکسی حاوی نانوپایگمنت های MMT + MBI و MMT + MBT به ترتیب به سمت مقادیر پایین تر ۳/۳۶° و ۲/۷۴° شیفت پیدا کرده و فواصل میان لایه ای آن افزایش و به ترتیب برابر با ۲۶/۹۳ و ۳۳/۱۵ آنگستروم گردیده است. نتیجه ای که از شکل (۱ ب) می توان گرفت



شکل ۱) تصاویر انکسار اشعه ایکس مربوط به الف) MMT+MBT، MMT+MBI، Na⁺-MMT و ب) پوشش اپوکسی خالص، پوشش اپوکسی حاوی نانوپایگمنت

MMT+MBT و پوشش اپوکسی حاوی نانوپایگمنت MMT+MBI



شکل ۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به پوشش اپوکسی حاوی نانوپایگمنت MMT+MBT با بزرگنمایی (الف) $50 \times$ ، (ب) $85 \times$ و پوشش اپوکسی حاوی نانوپایگمنت MMT+MBI با بزرگنمایی (ج) $50 \times$ ، (د) $85 \times$

دایره‌های ایجاد شده پس از ترسیم و استخراج نتایج از نرم افزار NOVA مشخص می‌گردد که این پوشش‌ها هر ۳، در روز اول غوطه‌وری بالاترین میزان مقاومت را از خود نشان دادند و روند کاهش مقاومت تا حصول زمان غوطه‌وری ۶۰ روز در هر ۳ مورد به صورت کاهشی بوده است.

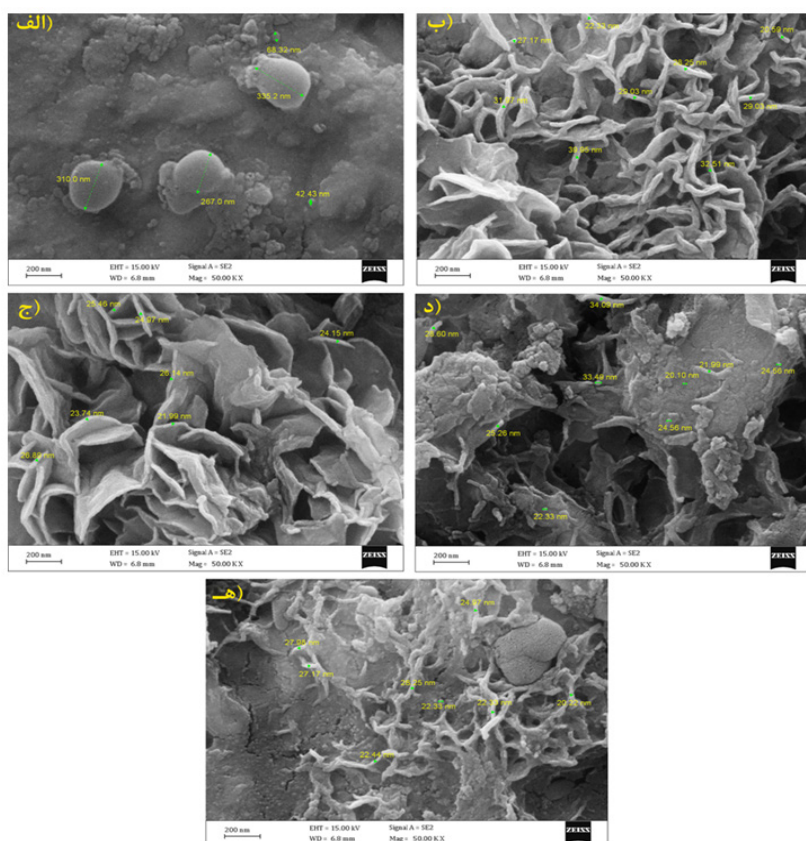
نکته درخور توجه آن است که پس از ۶۰ روز، مقاومت نمونه اپوکسی خالص فاقد نانوپایگمنت از $54/4 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ به $9/59 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ کاهش یافته است در حالیکه این رقم برای پوشش اپوکسی حاوی نانوپایگمنت MMT+MBI از $144 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ به $16/98 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ و برای پوشش اپوکسی حاوی نانوپایگمنت MMT+MBT از $263 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ به $50 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ می‌باشد که این تغییرات در مقاومت به مکانیزم عملکرد این سیستم‌ها باز می‌گردد. در این خصوص رزین اپوکسی خالص به عنوان یک لایه محافظ بر روی فولاد کربنی عمل نموده و مکانیزم غالب در آن بر پایه ممانعتی می‌باشد که با گذشت زمان و پر شدن حفرات و منافذ و رسیدن یون کلر و آب به داخل بدنه پوشش و سطح فلز میزان مقاومت افت نموده است. با توجه به اضافه کردن نانوپایگمنت‌های هیبریدی (نانو رُس - ترکیبات آزولی) به سیستم اپوکسی بخشی از این حفرات و منافذ توسط ذرات رُس پر شده است و بنابراین مسیر نفوذ یون‌های خورنده طولانی گشته و میزان نفوذ کاهش یافته و

ساختار موجب کاهش مقاومت خوردگی نسبت به حالت پراکنش یکنواخت نانو ذرات گردیده است و نتایج آن در بخش EIS نیز اشاره شده است. نتایج TEM در تطابق با آزمون‌های XRD می‌باشد.

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مربوطه به نمونه‌های مونت موریلونیت سدیم ($\text{Na}^+ - \text{MMT}$)، ۲- مرکاپتوئینز ایمیدازول (MBI)، ۲- مرکاپتوبنزوتی آزول (MBT) و نانوپایگمنت‌های هیبریدی MBI + MMT و MBT + MMT را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۳ الف مشاهده می‌شود، مورفولوژی ترکیب $\text{Na}^+ - \text{MMT}$ به صورت ساختار صفحه‌ای متراکم می‌باشد و برای نمونه‌های MBI (شکل ۳ب) و MBT (شکل ۳ج) ساختار رشته‌ای درهم تنیده مشاهده شد و در نهایت برای نانو پایگمنت‌های MBI + MMT (شکل ۳د) و MMT+MBT (شکل ۳ه) تلفیق ساختار رشته‌ای و صفحه‌ای با ابعاد نانومتری رویت گردید که موید برهم کنش فی مابین دو فاز آلی و معدنی بود.

۳) بررسی عملکرد ضد خوردگی پوشش اپوکسی حاوی نانوپایگمنت‌های هیبریدی

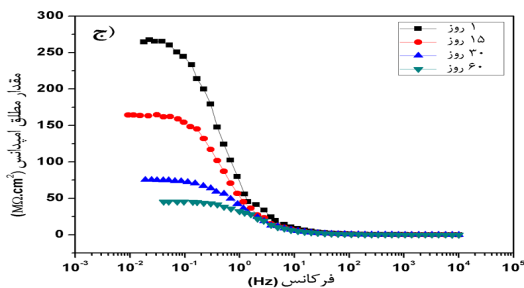
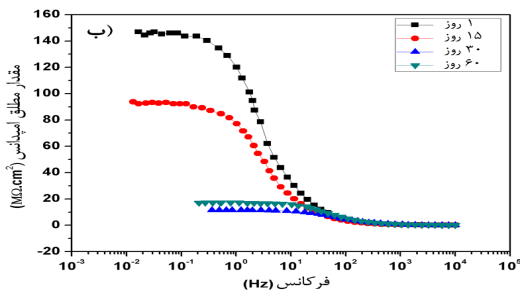
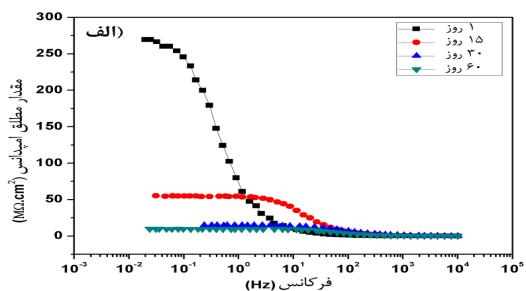
۱) نتایج آزمون طیف سنجی امیدانس الکتروشیمیایی با توجه به نمودارهای نایکوئیست در شکل ۴ و ارزیابی قطر نیم



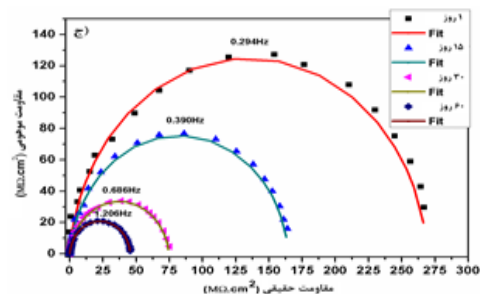
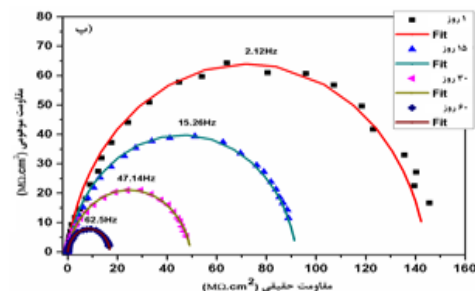
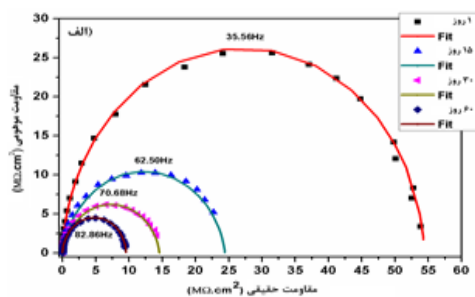
شکل ۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به: الف) MMT-MMT، ب) MBI، ج) MBT، د) MMT+MBI و ه) MMT+MBT

زمان و نفوذ عوامل خوردنده به داخل ماتریس پوشش این مقادیر به شدت افت نموده به طوری که بر اساس شکل ۵ از $5 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$ به $250 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$ پس از ۶۰ روز رسیده از سوی دیگر برای پوشش اپوکسی حاوی نانوپایگمنت MMT+MBI مقاومت از حدود $150 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$ به حدود $12 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$ کاهش یافته که تفاوت مشهودی در عملکرد این ماده نسبت به پوشش اپوکسی خالص مشاهده نمی شود یکی از دلایل این امر می تواند حضور آگلومره ها در ساختار باشد. این آگلومره ها موجب افت خواص و رفتاری مشابه با نمونه اپوکسی خالص در انتهای زمان غوطه وری دارند که نمونه آن در شکل (۲ج، ۲د) مشهود می باشد. پوشش اپوکسی حاوی نانوپایگمنت MMT + MBT در مراحل اولیه میزان مقاومتی شبیه پوشش اپوکسی خالص از خود به نمایش گذاشت و با گذشت زمان تا حدود ۶۰ روز موجب افت مقاومت گردید که مقدار آن حداقل ۵ برابر مقاومت نمونه اپوکسی خالص می باشد که دلیل آن اثر هم افزایی گروه های MBT و MMT می باشد که البته می توان به پراکنش بهتر ذرات داخل ماتریس و عدم ایجاد آگلومره اشاره نمود. در خصوص نوع و مکانیزم عملکرد MBT داخل

مقاومت در مراتب بالاتری نسبت به نمونه رزین اپوکسی خالص می باشد که علت آن می تواند برخاسته از تأثیر بازدارنده های رها شده آلی آزولی و ساختار صفحه ای شکل رُس باشد [۲۸]. محصولات حاصل از عملکرد بازدارنده های آزاد شده نیز می تواند حفره های موجود در فیلم پلیمری را پر کنند و یا از طریق تشکیل یک لایه محافظ فصل مشترک پوشش / زیرلایه را تقویت کنند که منجر به تاخیر در انجام واکنش های الکتروشیمیایی می شود [۲۸]. از طرفی در پوشش اپوکسی حاوی نانوپایگمنت MMT + MBT با توجه به ماهیت غیرفعال سازی (پسیوایسون) بهتر MBT به دلایلی از جمله قدرت جذب سطحی و بازدارندگی بالا، میزان پوشاندگی سطح بهتر نسبت به MBI و قابلیت رهایش بیشتر از فضای درون لایه رُس در محلول نمکی، مقاومت خوردگی بهتر خواهد بود [۳۳-۳۵]. نتایج آزمون EIS به صورت منحنی باد (تابعیت مدول امپدانس از فرکانس) در طی ۶۰ روز غوطه وری در محلول ۳/۵% کلرید سدیم در شکل ۵ آورده شده است که برای هر نوع پوشش در اثر گذشت زمان افول مقاومت مشهود می باشد که در این راستا مقاومت پوشش اپوکسی خالص در مراحل اولیه غوطه وری تقریباً مشابه با نمونه های دیگر است ولی در اثر گذشت



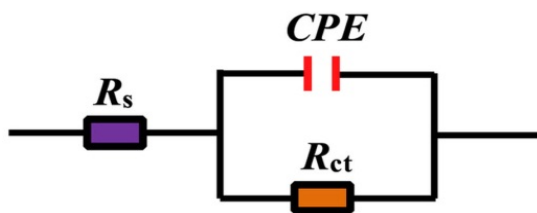
شکل ۵) نمودار باد مربوط به سطوح فلزی پوشش داده شده با الف) پوشش اپوکسی فاقد نانوییگمنت، ب) پوشش اپوکسی حاوی نانوییگمنت MMT + MBI و ج) پوشش اپوکسی حاوی نانوییگمنت MMT + MBT در مدت زمان‌های مختلف غوطه وری در محلول ۳/۵% کلرید سدیم.



شکل ۶) نمودار نایکوئیست مربوط به سطوح فلزی پوشش داده شده با الف) پوشش اپوکسی خالص (فاقد نانوییگمنت) ب) پوشش اپوکسی حاوی نانوییگمنت MMT+MBI و ج) پوشش اپوکسی حاوی نانوییگمنت MMT+MBT در مدت زمان‌های مختلف غوطه وری در محلول ۳/۵% کلرید سدیم

محلول نمکی و نرخ رهائش آن می‌توان گفت بازدارنده MBT در ساختمان مولکولی خود دارای هترواتم‌هایی با جفت الکترون غیرپیوندی مانند نیتروژن و گوگرد هستند و یا حلقه آروماتیکی دارند که می‌توانند در انتقال الکترون با فلزات واسطه شرکت کنند و فرآیند جذب را آسان نمایند و همچنین دانسیته الکترونی روی این هترواتم‌ها به جذب شیمیایی بازدارنده MBT روی سطح فلز کمک می‌کند [۳۶-۴۰]. این ترکیب بر روی سطح فلز تجمع کرده و مناطق آندی و کاتدی را مسدود می‌کند و لایه‌ای محافظ آبریز از مولکول‌های جذب سطحی شده را بوجود می‌آورد و از طرفی مانعی بر انحلال فلز در الکترولیت می‌شود که در نتیجه خواص سدگری پوشش و همچنین فعالیت بازدارندگی نظیر پسیو کننده‌های آندی و عملکرد ضد خوردگی پوشش را تقویت می‌کند [۳۵-۴۰].

همان‌طور که در شکل ۶ مشخص است تمامی نمودارها شامل یک تک حلقه ظرفیتی می‌باشد و با افزودن نانوییگمنت‌های هیبریدی



شکل ۶) مدار معادل مورد استفاده جهت فیت نمودن نتایج امپدانس

به پوشش اپوکسی شکل ظاهری نمودارها تغییر نکرده است. مدار معادل مورد استفاده جهت فیت نمودن نتایج، نمودار سل رندلز می‌باشد که در آن جهت افزایش دقت فیت نمودن، به جای خازن از عنصر ثابت فازی CPE استفاده شده است. در این مدار معادل R_s بیانگر مقاومت محلول، R_{ct} بیانگر مقاومت انتقال بار و یا همان مقاومت پلاریزاسیون و CPE عنصر ثابت فازی که جهت افزایش انطباق نتایج حاصل از فیت کردن با نتایج آزمون EIS مورد استفاده قرار می‌گیرد. ظرفیت خازنی پوشش به صورت رابطه (۱) تعریف می‌گردد که در آن Y مؤید ادمیتانس و n پارامتری است که مربوط به ناهمگونی سطح نمونه می‌باشد.

مه نمکی انجام گرفت. پس از ارزیابی بصری نمونه ها، مواردی مانند: تاول، زنگ زدگی در محل خراش و اطراف آن و تشکیل محصولات خوردگی در محل خراش و سایر نقاط پوشش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این آزمون در شکل ۷ آورده شده است. با توجه به شکل ۷، پس از ۴۸ ساعت غوطه وری در محلول الکترولیت، برای پوشش اپوکسی حاوی نانوپیکمنت MMT+MBT هیچگونه تاول، زنگ زدگی و محصولات خوردگی در کل سطح و اطراف خراش دیده نشد که ناشی از اثر هم افزایی رُس معدنی و بازدارنده آلی MBT می باشد. در حالی که برای پوشش اپوکسی حاوی نانو پیگمنت MMT+MBI و پوشش اپوکسی خالص در اطراف خراش زنگ زدگی به صورت جزئی (کوچکتر از ۱ درصد) مشاهده شد که ناشی از نفوذ عرضی آب و یون خورنده کلر از محل خراش به زیر پوشش می باشد. البته برای پوشش اپوکسی خالص در همان مدت زمان غوطه وری (۴۸ ساعت) علاوه بر زنگ زدگی در محل خراش، تاول هم به صورت نوک سوزنی در بعضی از نقاط پوشش قابل مشاهده بود و همچنین ضعیف ترین مقاومت در برابر خوردگی را از خود نشان داد. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می شود پس از ۲۰۰ ساعت غوطه وری در محلول خورنده ۳/۵٪ کلرید سدیم، زنگ زدگی برای هر سه نمونه در محل خراش مشهود بود در حالیکه برای پوشش های حاوی نانو پیگمنت MMT+MBT و MMT+MBI به دلیل افزودن جزء معدنی خاک رس به رزین اپوکسی جذب آب آن به دلیل کاهش

$$C = (Y(R_p)^{-n})^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

در بررسی خوردگی، از آنجا که مقاومت پلاریزاسیون رابطه عکس با میزان شدت جریان خوردگی و همچنین میزان خوردگی دارد، مقدار و نحوه تغییرات مقاومت پلاریزاسیون اهمیت پیدا می کند، به این صورت که با افزایش مقاومت پلاریزاسیون میزان مقاومت به خوردگی در نمونه افزایش پیدا می کند. نتایج مربوط به فیت کردن نتایج آزمون امپدانس با مدار معادل شکل ۶ در جدول ۵ آورده شده است. دقت فیتینگ با چای اسکوار در حدود ۰/۰۰۱ صورت پذیرفت.

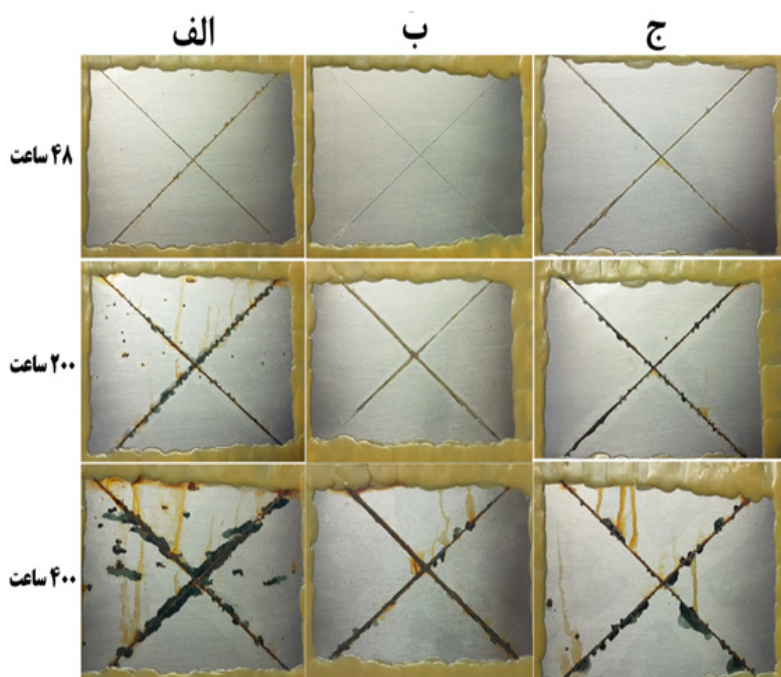
با توجه به جدول ۵، مقادیر ظرفیت خازنی پوشش در تمامی مدت زمان های غوطه وری برای پوشش اپوکسی حاوی نانوپیکمنت MMT+MBT پایین تر از پوشش های اپوکسی حاوی نانوپیکمنت MMT+MBI و پوشش اپوکسی خالص می باشد که مؤید مقاومت در برابر خوردگی بهتر این پوشش است.

۲(۲)۳ نتایج آزمون مه نمکی

به منظور بررسی اثر حضور نانو پیگمنت های MMT + MBT و MMT + MBI بر خواص ضد خوردگی پوشش اپوکسی خراش یافته در مقایسه با پوشش اپوکسی بدون نانو پیگمنت از آزمون مه نمکی استفاده شد. آزمون بررسی پوشش های حاوی ۳ درصد وزنی از نانو پیگمنت های هیبریدی مذکور و پوشش بدون نانو پیگمنت پس از ۴۸، ۲۰۰ و ۴۰۰ ساعت حضور نمونه ها در کابین

جدول ۵) نتایج مربوط به فیت نمودن نتایج امپدانس با مدار معادل شکل ۶

نمونه	زمان غوطه وری (روز)	مقاومت محلول (Ω)	مقاومت انتقال		ظرفیت خازنی پوشش (nF)
			بار	عنصر ثابت فازی	
			$M\Omega \cdot cm^2$	ادامپانس	ناهمگونی
	۱	۸/۶	۵۴/۴	$7/13 E - 10$	۰/۹۵
پوشش اپوکسی	۱۵	۹/۴	۲۴/۵	$8/20 E - 10$	۰/۹۳
خالص	۳۰	۷/۹	۱۴/۶	$8/94 E - 10$	۰/۹۴
	۶۰	۸/۶	۹/۵۹	$9/53 E - 10$	۰/۹۴
پوشش اپوکسی	۱	۱۰	۱۴۴	$4/28 E - 10$	۰/۹۲
حاوی نانوپیکمنت	۱۵	۹/۲	۹/۱۹	$6/22 E - 10$	۰/۹۲
MMT + MBI	۳۰	۹/۶	۴۹/۴۵	$7/24 E - 10$	۰/۹۱
	۶۰	۸/۱	۱۶/۹۸	$7/84 E - 10$	۰/۹۴
پوشش اپوکسی	۱	۸/۶	۲۶۳	$2/69 E - 10$	۰/۹۵
حاوی نانوپیکمنت	۱۵	۹/۲	۱۶۲	$2/84 E - 10$	۰/۹۳
MMT + MBT	۳۰	۸	۷۵	$4/29 E - 10$	۰/۹۳
	۶۰	۸/۶	۵۰	$4/94 E - 10$	۰/۹۵

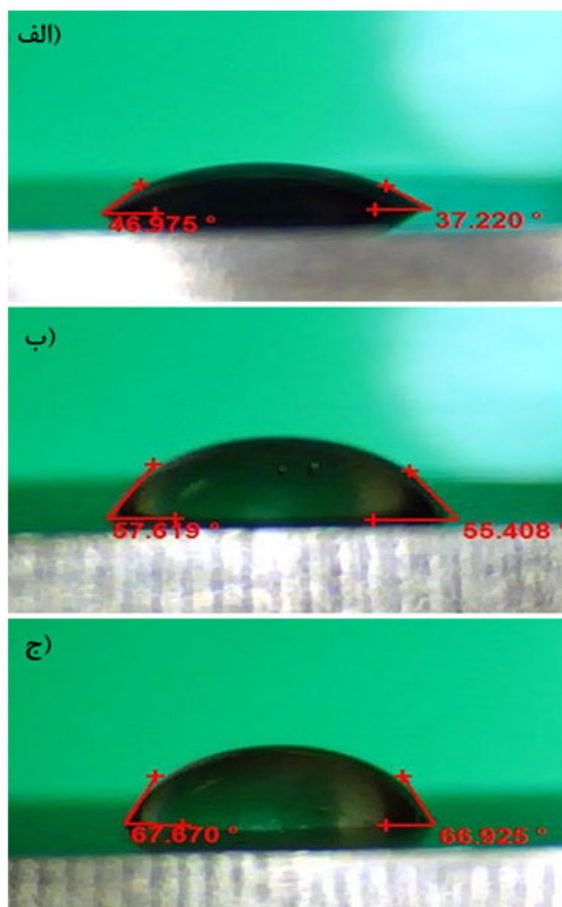


شکل ۷) تصاویر مربوط به الف) پوشش اپوکسی خالص ب) پوشش اپوکسی حاوی نانو پیگمنت MMT+MBT و ج) پوشش اپوکسی حاوی نانو پیگمنت MMT+MBI بعد از ۴۰۰ ساعت آزمون مه نمکی.

حجم تراوایی پوشش کاهش یافته است و میزان نفوذ عرضی آب از اطراف خراش هم بدلیل رهايش بازدارنده‌های MBI و MBT از داخل فضای درون لایه رُس معدنی و پرکردن خراش، کم شد و میزان آبگریزی سطح افزایش پیدا کرد. اما برای پوشش اپوکسی خالص، تاول با تراکم متوسط کل سطح را فرا گرفت و میزان زنگ زدگی هم در اطراف خراش نسبت به سایر نمونه‌ها افزایش پیدا کرد (حدود ۲۵ درصد). در نهایت پوشش اپوکسی خالص پس از ۴۰۰ ساعت غوطه‌وری در محلول الکترولیت با بیشترین میزان زنگ زدگی در اطراف خراش (بیشتر از ۲۵ درصد) و تاول زدگی با تراکم زیاد در کلیه سطح و همچنین محصولات خوردگی (به صورت لکه‌های قرمز) در جایگاه سوم و پوشش اپوکسی حاوی نانو پیگمنت MMT+MBT با کمترین میزان زنگ زدگی از محل خراش (بین ۱ تا ۲۵ درصد) و تاول زدگی (به صورت مقدار ناچیز) در جایگاه اول قرار گرفت. در کل با کاهش تمایل آب به سطح فلز، چسبندگی پوشش به سطح افزایش می‌یابد که این بهبود سبب کاهش نفوذ عوامل خوردنده در آزمون مه نمکی به فصل مشترک فولاد و پوشش و بهبود خواص بازدارندگی می‌شود. این نتایج، با نتایج آزمون EIS تطابق دارد.

۳) آزمون سنجش زاویه تماس

با توجه به اشکال ۸ الف الی ج مشخص است که حضور نانو ذرات رُس حاوی بازدارنده‌های MBT و MBI موجب افزایش زاویه تماس گردیده است. افزایش زاویه تماس ناشی از افزایش آبگریزی



شکل ۸) نتایج آزمون زاویه تماس از سطوح فولادی پوشش داده شده با الف) پوشش اپوکسی خالص، ب) پوشش اپوکسی حاوی نانو پیگمنت MMT+MBI و ج) پوشش اپوکسی حاوی نانو پیگمنت MMT+MBT، پس از ۶۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم.

۳ درصد وزنی از نانوپایگمنت MMT + MBT نسبت به سایر پوشش ها پس از ۶۰ روز غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم با میزان مقاومت انتقال بار $50 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$ بهترین مقاومت در برابر خوردگی را از خود نشان داد. ۵- نتایج آزمون مه نمکی حاکی از آن بود پوشش اپوکسی حاوی ۳ درصد وزنی از نانوپایگمنت MMT + MBT در مقایسه با سایر پوشش های مذکور با کمترین میزان نفوذ عرضی آب از اطراف خراش، کم ترین میزان تاول در سطوح و همچنین محصولات بسیار کم خوردگی در اطراف خراش بهترین مقاومت در برابر خوردگی پس از ۴۰۰ ساعت قرارگیری در کابین مه نمکی از خود نشان داد. ۶- نتایج آزمون سنجش زاویه تماس نشان داد سطح فولادی پوشش یافته با پوشش اپوکسی حاوی نانوپایگمنت MMT + MBT، به دلیل ماهیت آبگریزی ترکیب MBT و میزان انحلال پذیری بسیار ضعیف در آب و همچنین افزایش زاویه تماس آن به 66° ، نسبت به سایر پوشش های مذکور آبگریز تر شد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله لازم می دانند از دکتر علی اصغر سرابی، دکتر محسن بابایی و آقای مهندس امیر بخش آذر برای مساعدت در انجام این پژوهش صمیمانه تشکر و قدردانی نمایند.

(هیدروفوبیسیته) سطح پوشش می باشد. در این راستا به ارزیابی ذات نانوپایگمنت های به کار برده شده پرداخته می شود. این نانوپایگمنت حاوی ذرات پایه رسی می باشد. با توجه به آنکه رُس به کار برده شده در آزمون های ما از نوع Closite Na^+ بوده است و این نوع رُس با رطوبت سازگار بوده و موجب تورم آن در محیط مرطوب می گردد. علی هذا با توجه به اشغال سایت های یون های قلبایی نظیر Na^+ و Ca^{2+} توسط مولکول های آلی MBT و MBI و با توجه به نتایج آزمون های انکسار اشعه ایکس، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و مه نمکی مشخص است که ذات ذرات نانو رُس به کار برده شده از نوع آبگریز بوده است و حضور این ذرات در ساختار پوشش موجب افزایش آبگریزی و یا به عبارتی افزایش زاویه تماس قطره آب از 37° درجه (شکل ۸ الف) به 55° درجه (شکل ۸ ب) و 66° درجه (شکل ۸ ج) شده است. در خصوص تفاوت زاویه تماس پوشش های حاوی دو نوع رُس اصلاح شده با MBT و MBI نیز می توان به ماهیت این دو ماده اشاره نمود که میزان انحلال پذیری MBT در آب $\frac{0/1g}{100mL}$ در دمای محیط و میزان انحلال پذیری MBI $\frac{0/1g}{100mL}$ می باشد که این میزان اختلاف در انحلال پذیری موجب افزایش آبگریزی MBT نسبت به MBI گردیده است.

۴ نتیجه گیری

۱- نتایج آزمون SAXS به وضوح نشان داد در مرحله اول پس از درج مولکول های بازدارنده های MBI و MBT در داخل صفحات رُس، فضای درون لایه آن افزایش پیدا کرده و به ترتیب برابر با مقادیر $19/26$ و 18 آنگستروم شد و در مرحله دوم هم پس از پراکنش نانوپایگمنت ها در ماتریس پلیمری اپوکسی باز هم افزایش فواصل بین لایه ها به دلیل ورود زنجیره های پلیمری رزین در داخل صفحات رُس اصلاح شده رویت گردید و این مقادیر برای MMT+MBI و MMT+MBT به ترتیب برابر با $26/93$ و $32/15$ آنگستروم گردید و ساختار درون لایه ای (intercalate) خود را در هر دو مرحله حفظ کرد.

۲- نتایج TEM نشان داد میزان پراکنش نانوپایگمنت MMT + MBT در داخل پوشش اپوکسی نسبت به نانوپایگمنت MMT + MBI بهتر بود و هیچ آگلومره ای تشکیل نگردید.

۳- نتایج SEM نشان داد پس از درج مولکول های بازدارنده MBI و MBT در داخل صفحات رُس و برهمکنش فی مابین گروه های آلی و معدنی، ساختار هیبریدی (صفحه ای - رشته ای) پدیدار شد.

۴- نتایج آزمون EIS حاکی از آن بود که پوشش اپوکسی حاوی

trochemically on copper as a barrier to corrosive medium, *Corros. Sci.* 83(2014), 317–326.

[13] J. Tedim, S.K. Poznyak, A. Kuznetsova, D. Raps, T. Hack, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, Enhancement of active corrosion protection via combination of inhibitor-loaded nanocontainers, *ACS Appl Mater Interfaces*. 2(2010), 1528–1535.

[14] K.V. Yeole, I.P. Agarwal, and S.T. Mhaske, The effect of carbon nanotubes loaded with 2-mercaptobenzothiazole in epoxy-based coatings, *J. Coat. Technol.* 13(2016), 31-40.

[15] K.A. Zahidah, S. Kakooei, M. Kermanioryani, H. Mohebbi, M.C. Ismail, and P.B. Raja, Benzimidazole-loaded Halloysite Nanotube as a Smart Coating Application, *International Journal of Engineering and Technology*. 7(2017), 243-254.

[16] E. Abdullayev, and Y. Lvov, Clay nanotubes for corrosion inhibitor encapsulation: release control with end stoppers, *J. Mater. Chem.* 20(2010), 6681-6687.

[17] A. Bahrani, R. Naderi, and M. Mahdavian, Chemical modification of talc with corrosion inhibitors to enhance the corrosion protective properties of epoxy-ester coating, *Prog. Org. Coat.* 120 (2018), 110-122.

[18] N. Mehrabian, and A.A. Sarabi Dariani, Anticorrosive performance of epoxy/modified clay nanocomposites, *Polym. Compos.* 2017, <https://doi.org/10.1002/pc.24492>

[19] Y. Dong, F. Wang, and Q. Zhou, Protective behaviors of 2-mercaptobenzothiazole intercalated Zn-Al layered double hydroxide coating, *J. Coat. Technol.* 11(2014), 793-803.

[20] M. Izadi, T. Shahrabi, and B. Ramezanzadeh, Electrochemical investigations of the corrosion resistance of a hybrid sol-gel film containing green corrosion inhibitor-encapsulated nanocontainers, *J. Taiwan Inst Chem Eng.* 81(2017), 356-372.

[21] M.L. Zheludkevich, D.G. Shchukin, K.A. Yasakau, H. Möhwald, and M.G. Ferreira, Anticorrosion coatings with self-healing effect based on nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor, *Chem. Mater.* 19(2007), 402-411.

[22] Y. Feng, and Y.F. Cheng, An intelligent coating doped with inhibitor-encapsulated nanocontainers for corrosion protection of pipeline steel, *Chem. Eng. J.* 315(2017), 537-551.

[23] L. Rassouli, R. Naderi, and M. Mahdavian, Study of the active corrosion protection properties of epoxy

۵) مراجع

[1] M. Yeganeh, S.M. Marashi, N. Mohammadi, Smart Coatings in Anti-corrosion Applications: Types and Corrosion Protection Mechanisms, *Journal of Studies in Color World*. 7(2017), 29-46.

[2] A.A. Javidparvar, B. Ramezanzadeh, E. Ghasemi, A review on the sol-gel based coatings used for the protection of metal substrates against corrosion, *Journal of Studies in Color World*. 5(2015), 31-44.

[3] M. Khani, A. Bahrami, V. Momeni, Microbial Corrosion and Methods to Prevent and Control it Using Coatings and Biological Factors, *Journal of Studies in Color World*. 4(2015), 3-20.

[4] V.A.D. Souza, and A. Neville, Mechanisms and kinetics of WC-Co-Cr high velocity oxy-fuel thermal spray coating degradation in corrosive environments, *J. Therm. Spray Technol.* 15(2006), 106-117.

[5] A. E. Hughes, I. S. Cole, T. H. Muster, R. J. Varley, Designing green self-healing coatings for metal protection, *NPG Asia Mater.* 2(2011), 143-151.

[6] O. Lopez-Garrity, and G.S. Frankel, Synergistic corrosion inhibition of AA2024-T3 by sodium silicate and sodium molybdate, *ECS Electrochem. Lett.* 3(2014), 33-35.

[7] P.B. Raja, M. Ismail, S. Ghoreishiamiri, J. Mirza, M.C. Ismail, S. Kakooei, and A.A. Rahim, Reviews on corrosion inhibitors: a short view, *Chem. Eng. Commun.* 203(2016), 1145-1156.

[8] B.S. Skerry, C.T. Chen, C.J. Ray, Pigment volume concentration and its effect on the corrosion resistance properties of organic paint films, *J. Coat. Technol.* 64 (1992), 77–86.

[9] J.R. Vilche, E.C. Bucharsky, C.A. Giudice, Application of EIS and SEM to evaluate the influence of pigment shape and content in ZRP formulations on the corrosion prevention of naval steel, *Corros. Sci.* 44(2002) 1287–1309.

[10] A.A. Javidparvar, B. Ramezanzadeh, E. Ghasemi, An Overview on the Anti-Corrosion Properties of the Pigments Based on Iron Oxide Nanoparticles, *Journal of Studies in Color World*. 4(2014), 47-60.

[11] M. Mahdavian, M.M. Attar, Electrochemical behavior of some transition metal acetylacetonate complexes as corrosion inhibitors for mild steel, *Corros. Sci.* 51(2009), 409–414.

[12] P. Wang, D. Zhang, R. Qiu, J. Wu, Superhydrophobic metal complex film fabricated elec-

- nanocomposite coatings, *J MACROMOL SCI B*. 49(2010), 960-969.
- [33] R.J.Marathe, A.B.Chaudhari, R.K.Hedao, D.Sohn, V.R. Chaudhari, and V.V.Gite, Urea formaldehyde (UF) microcapsules loaded with corrosion inhibitor for enhancing the anti-corrosive properties of acrylic-based multi-functional PU coatings, *RSC Adv*. 5(2015), 15539-15546.
- [34] E.Abdullayev, V.Abbasov, A.Tursunbayeva, V.Portnov, H.Ibrahimov, G.Mukhtarova, and Y. Lvov, Self-healing coatings based on halloysite clay polymer composites for protection of copper alloys, *ACS Appl Mater Interfaces*. 5(2013), 4464-4471.
- [35] A.Joshi, E.Abdullayev, A.Vasiliev, O.Volkova, and Y. Lvov, Interfacial modification of clay nanotubes for the sustained release of corrosion inhibitors, *Langmuir*. 29(2012), 7439-7448.
- [36] N.Goudarzi, and H.Farahani, Investigation on 2-mercaptobenzothiazole behavior as corrosion inhibitor for 316-stainless steel in acidic media, *ANTI CORROS METHOD M*. 61(2013), 20-26.
- [37] R.H.Albrakaty, N.A. Wazzan, and I.B.Obot, Theoretical Study of the Mechanism of Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Acidic Solution by 2-aminobenzothiazole and 2-Mercatobenzothiazole, *Int. J. Electrochem. Sci*. 13(2018), 3535-3554.
- [38] M.A.Zadeh, J.Tedim, M.Zheludkevich, S. van der Zwaag, and S.J. Garcia, Synergetic active corrosion protection of AA2024-T3 by 2D-anionic and 3D-cationic nanocontainers loaded with Ce and mercaptobenzothiazole, *Corros. Sci*. 135(2018), 35-45.
- [39] A.C.Balaskas, T. Hashimoto, M.Curioni, and G.E. Thompson, Two-shell structured PMAA@CeO₂ nanocontainers loaded with 2-mercaptobenzothiazole for corrosion protection of damaged epoxy coated AA 2024-T3, *Nanoscale*. 9(2017), 5499-5508.
- [40] J.Yang, Y. Yang, A.Balaskas, and M.Curioni, Development of a Chromium-Free Post-Anodizing Treatment Based on 2-Mercaptobenzothiazole for Corrosion Protection of AA2024T3, *J. Electrochem. Soc*. 164(2017), 376-382.
- ester coating with zeolite nanoparticles doped with organic and inorganic inhibitors, *J Taiwan Inst Chem Eng*. 85(2018), 207-220.
- [24] L.Rassouli, R.Naderi, and M.Mahdavian, The role of micro/nano zeolites doped with zinc cations in the active protection of epoxy ester coating, *Appl. Surf. Sci*. 423(2017), 571-583.
- [25] K.Kermannezhad, A.N.Chermahini, M.M. Momeni, and B.Rezaei, Application of amine-functionalized MCM-41 as pH-sensitive nano container for controlled release of 2-mercaptobenzoxazole corrosion inhibitor, *Chem. Eng. J*. 306(2016), 849-857.
- [26] N.P.Tavandashti, M.Ghorbani, A.Shojaei, J.M.C.Mol, H.Terryn, and Y. Gonzalez-Garcia, pH-responsive nanostructured polyaniline capsules for self-healing corrosion protection: The influence of capsule concentration, *SCI IRAN*. 24(2017), 3512-3520.
- [27] M.F.Montemor, D.V. Snihirova, M.G. Taryba, S.V. Lamaka, I.A. Kartsonakis, A.C. Balaskas, G.C. Kordas, J. Tedim, A. Kuznetsova, M.L. Zheludkevich, and M.G.S. Ferreira, Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molybdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors, *Electrochim. Acta*. 60(2012), 31-40.
- [28] A.Ghazi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh, and M. Rostami, The application of benzimidazole and zinc cations intercalated sodium montmorillonite as smart ion exchange inhibiting pigments in the epoxy ester coating, *Corros. Sci*. 94(2015), 207-217.
- [29] M.Edraki, and D.Zaarei, Modification of montmorillonite clay with 2-mercaptobenzimidazole and investigation of their antimicrobial properties, *Asian J. Green Chem*. 2(2018), 189-200.
- [30] M. Edraki, and D.Zaarei, Evaluation of thermal and antimicrobial behavior of Montmorillonite nanoclay modified with 2-Mercaptobenzothiazole, *J Nanoanalysis*. 5(2018), 26-35.
- [31] D.Zaarei, F. Sharif, S.M.Kassiriha, and M.Moazzami Gudarzi, Preparation and evaluation of epoxy-clay nanocomposite coatings for corrosion protection, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol*. 6(2010), 126-136.
- [32] D.Zaarei, A.A.Sarabi, F. Sharif, M.M. Gudarzi, and S.M.Kassiriha, The impact of organoclay on the physical and mechanical properties of epoxy-clay