

## Optimization of Anti-Corrosion of Epoxy/Zinc Phosphate and Nano Silica coating

Siamak Mirzababaei and M.R.Kalaei\*

Polymer Engineering Group, Faculty of Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

### Abstract

**Research subject:** In this research we studied the anti-corrosion properties of epoxy coating containing anti-corrosion pigment zinc phosphate with hydrophobic nano silica with different percentage also for determine the optimal conditions for preparation of nanocomposite Taguchi experimental design method was used.

**Research approach:** Anti-corrosion properties of epoxy coating under the influence of very important factors such as the percentage of nano silica, anticorrosive pigment and pigment to resin ratio according to model L9 taguchi method was studied and analyzed. Anti-corrosion properties of epoxy coatings were studied by electrochemical impedance spectroscopy test (EIS) in 3/5% NaCl aqueous solution and salt fog test (salt spray). To investigate the distribution of nano silica particles in epoxy resin were analyzed by transmission electron microscope (TEM) and scanning electron microscope (SEM). The results show that using from zinc phosphate and nano-silica was able to improve the corrosion resistances.

**Main results:** Results shows that addition of zinc phosphate and nano silica to epoxy resin caused a decrease in number of blisters and corrosion products after exposure to corrosion test based on the results in Nyquist and Bode plots, also the similarity in results was observed for the epoxy coating loaded according to the optimum conditions with 8% zinc phosphate, 3% nano silica and pigment to resin ratio of one according to salt spary. The significance levels of the experimental parameters, which indicate how the factors affect the compressive addition of zinc phosphate and nano silica to epoxy resin, were determined by using variance (Anova) method.

### key words

Corrosion  
Epoxy Coating  
Zinc Phosphate Pigment  
Taguchi Method  
Nano Silica

\*To whom correspondence should be addressed:  
mr\_kalaei@azad.ac.ir

# پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی - پلیمر

## بهینه سازی خواص ضد خوردگی پوشش های اپوکسی حاوی رنگدانه زینک فسفات و نانوسیلیکا

سیامک میرزابابایی<sup>۱</sup>، محمدرضا کلائی<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب  
۲- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب  
۱۴۹۷۷

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته ای  
سال چهارم، شماره ۲، نسخه ۱  
تابستان ۱۳۹۹، صفحه ۵۱-۳۵

### چکیده

در این پژوهش به بررسی خواص ضد خوردگی پوشش های اپوکسی حاوی زینک فسفات (به عنوان عامل ضد خوردگی) به همراه نانوسیلیکای آب گریز با ترکیب درصد های مختلف با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی پرداخته خواهد شد. خواص ضد خوردگی پوشش های اپوکسی تحت تأثیر فاکتورهای بسیار مهم مانند درصد نانوسیلیکا، درصد رنگدانه ضد خوردگی و نسبت رنگدانه به رزین بر اساس روش تاگوچی مدل L9 مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. خواص ضد خوردگی پوشش اپوکسی توسط آزمون طیف سنجی رهنبدی (Impedance) الکتروشیمیایی (EIS) در محلول آبی NaCl ۳/۵ درصد و آزمون مه نمکی (Salt spray) مورد بررسی قرار گرفتند. میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) به منظور بررسی نحوه توزیع و پخش ذرات نانوسیلیکا در رزین اپوکسی استفاده شد. بر اساس نتایج به دست آمده از آزمون های خوردگی بر مبنای نمودارهای نایکوئیست تعیین شرایط بهینه نشان می دهد که نمونه حاوی ۸٪ رنگدانه زینک فسفات و ۳٪ نانوسیلیکا و نسبت رنگدانه به رزین ۱ بیشترین مقاومت به خوردگی را نشان می دهد. از طرفی این مطلب در خصوص آزمون مه نمکی نمونه ها مشاهده شد که اضافه کردن هم زمان زینک فسفات و نانوسیلیکا به رزین اپوکسی سبب کاهش تاول ها و محصولات خوردگی شده است و بهترین خواص ضد خوردگی زمانی مشاهده شد که از ۸ درصد زینک فسفات، ۳ درصد نانوسیلیکا و نسبت رنگدانه به رزین ۱ استفاده شده بود. نتایج به دست آمده در این پژوهش حاکی از آن است که خواص بازدارندگی زینک فسفات و خواص ممانعتی ناشی از حضور نانوسیلیکا در پوشش اپوکسی تأثیر بسزایی در کاهش میزان خوردگی دارد.

### کلمات کلیدی

خوردگی  
پوشش اپوکسی  
رنگدانه زینک فسفات  
روش تاگوچی  
نانوسیلیکا

\*عهده دار مکاتبات:

mr\_kalaee@azad.ac.ir

## ۱ مقدمه

از مرسوم ترین روش های حفاظت از سازه های فلزی در برابر خوردگی می توان به حفاظت کاتدی، حفاظت آنودی و اعمال پوشش آلی اشاره کرد. پوشش اپوکسی، پوشش آلی بسیار پرکاربرد با خواص منحصر به فرد فیزیکی - مکانیکی، شیمیایی و ضدخوردگی است. از این پوشش برای کاهش نرخ خوردگی فلزات در معرض محیط های خورنده استفاده می شود. این پوشش ها در صنایع نفت و گاز کاربرد فراوانی دارند. علی رغم خواص ضدخوردگی مناسب این پوشش، کاهش عملکرد ضدخوردگی آن به دلیل تخریب در محیط خورنده در زمان های بسیار طولانی و قرار گرفتن در محیط های به شدت خورنده دور از انتظار نیست. از همین رو، روش های مختلفی جهت اصلاح عملکرد ضدخوردگی و دوام پوشش اپوکسی صورت پذیرفته است [۱ تا ۳]. بهبود خواص خوردگی پوشش های آلی با استفاده از فرمول بندی هایی بر پایه رنگدانه های ضدخوردگی و در بعضی موارد با استفاده از حضور نانوذرات در زمینه پلیمری گزارش شده است. رنگدانه های ضدخوردگی با تشکیل لایه محافظ و نانوذرات با بهبود خواص سدکنندگی و مقاومت یونی، باعث بهبود خواص ضدخوردگی پوشش های اپوکسی شده اند [۴ و ۵]. استفاده از رنگدانه های ضدخوردگی در رزین اپوکسی، با استفاده از سازوکارهای الکتروشیمیایی یا فیزیکی نقش بسزایی در عملکرد حفاظتی در برابر خوردگی ایفا می کنند. در این میان استفاده از رنگدانه های زینک فسفات و زینک کرومات متداول هستند. این گونه رنگدانه ها با آبی که توسط پوشش جذب می شود در لایه پوشش قابلیت واکنش دارند و می توانند یون های بازدارنده را آزاد کنند. این یون ها به سطح فلز مهاجرت کرده و از طریق رسوب دهی یا جذب لایه ای آلی روی سطح زیرآیند فلزی، فلز را در برابر خوردگی غیرفعال می کنند [۶ تا ۱۰]. تحقیقات انجام شده نشان داده است که استفاده از نانوذرات باعث کاهش سرعت خوردگی و روند تاول زدن و همچنین لایه لایه شدن پوشش آلی شده است. استفاده از نانوذرات نانو دی اکسید تیتانیوم [۱۱ و ۱۲]، اکسیدروی [۱۳]، نانورس [۱۴]، نانوسیلیکا [۱۵ تا ۲۰]، سبب بهبود خواص ضدخوردگی رزین اپوکسی می شود [۱۱ و ۲۱]. مطالعات فراوانی در مورد پوشش های اپوکسی به همراه نانوسیلیکا انجام شده، این تحقیقات نشان می دهد که اضافه کردن نانوسیلیکا به پوشش های آلی سبب بهبود خواص ضدخوردگی این پوشش ها و همچنین بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی شده است. همچنین با توجه به نتایج آزمون های خوردگی حضور ذرات نانوسیلیکا در داخل پوشش آلی صرف نظر از نوع نانوسیلیکا موجب بهبود خواص ضدخوردگی و مقاومت پوشش می شود [۱۵ تا ۱۹].

ضرابی و همکارانش [۱] خواص حفاظتی پوشش های اپوکسی شامل ترکیبات مختلفی از رنگدانه های استرانسیوم آلومینیوم پلی فسفات (SAPP) و زینک آلومینیوم فسفات (ZPA) را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق مقاومت خوردگی پوشش های اپوکسی با استفاده از آزمون مه نمکی و طیف سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان می دهد که SAPP ویژگی های ضدخوردگی مناسبی را در مقایسه با ZPA ندارد، همچنین مقاومت در برابر خوردگی پوششی که از ۱۰۰٪ رنگدانه ZPA استفاده شده بیشتر از نمونه های دیگر است. استفاده از ۲۰٪ SAPP می تواند مقاومت پوشش در برابر خوردگی را افزایش دهد؛ درحالی که مقادیر کمتر یا بیشتر آن، مقاومت در برابر خوردگی را تضعیف می کند. رنجبر ۱ و همکارانش [۱۵] تأثیر نانوسیلیکای آب دوست و آب گریز را بر خواص الکتروشیمیایی رزین اپوکسی مورد بررسی قرار دادند، در این پژوهش از رزین اپوکسی Epikote 828 و نانوسیلیکای آب دوست Aerosil 200 و نانوسیلیکای آب گریز Aerosil R 972 استفاده شد. ارزیابی خواص ضدخوردگی پوشش های اپوکسی حاوی نانوسیلیکا توسط آزمون رهنبدی (Impedance) الکتروشیمیایی (EIS) و اندازه گیری مقادیر مقاومت پوشش و ظرفیت پوشش در زمان های مختلف از غوطه وری در محلول ۳/۵٪ NaCl انجام شد. افزودن نانوسیلیکای آب-دوست به پوشش اپوکسی سبب افزایش مقاومت خوردگی می شود. حضور ذرات نانوسیلیکای آب دوست می تواند به صورت غیرمستقیم مانع از نفوذ یون های الکتروولیت شود که همین امر سبب تأخیر در فرایند خوردگی می شود، در واقع نانوسیلیکای آب دوست خواص ضدخوردگی بهتری در مقایسه با نانوسیلیکای آب گریز ایجاد کرده است. ژيامینگ و همکارانش [۲۲] به بررسی اثر نانوذرات بر خواص ضدخوردگی و مکانیکی پوشش های اپوکسی پرداختند. رزین اپوکسی و سخت کننده (Hardner) به نسبت وزنی ۲ به ۱ با همدیگر مخلوط شدند. نانوذره روی، نانوذره آهن و نانورس در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج نشان داد که افزودن نانوذرات سبب افزایش مقاومت پوشش و همچنین مقاومت دولایه الکتریکی و کاهش ظرفیت پوشش و ظرفیت دولایه الکتریکی می شوند. دو سازوکار سبب بهبود خواص ضدخوردگی پوشش اپوکسی می شوند اول آنکه نانوذرات موجب بهبود کیفیت پخت پوشش اپوکسی می شوند همچنین کاهش تخلخل در پوشش، جلوگیری از حرکت زیگراگی عوامل خورنده و نفوذ به داخل پوشش، بهبود خواص ممانعتی و دوم آنکه بهبود چسبندگی پوشش به سطح استفاده از نانوذرات سبب بهبود خواص ضدخوردگی و مکانیکی پوشش های اپوکسی می شود. استفاده از نانوذره آهن

دارای خوردگی کمتری در سطح هستند که نشان از بهبود مقاومت خوردگی دارد. پژوهش های انجام شده نشان دهنده بهبود خواص ضد خوردگی پوشش های آلی با استفاده از رنگدانه های خانواده فسفات ها و همچنین رنگدانه های نسل دوم و سوم فسفات ها امکان پذیر است. نتایج آزمون های خوردگی نشان دهنده رسوب لایه محافظ بر روی سطح است. همچنین با توجه به نتایج آزمون های خوردگی حضور ذرات نانوسیلیکا در داخل پوشش آلی صرف نظر از نوع نانوسیلیکا موجب بهبود خواص ضد خوردگی و مقاومت پوشش می شود. حدادی و همکاران [۲۵] اثر نانوکره های کربنی بر خواص ضد خوردگی پوشش های هوشمند اپوکسی را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که بیشترین خواص خوردگی با حفظ خواص مکانیکی هم زمان در اعمال ۱۰٪ وزنی از این نانوذرات بوده است. از آنجایی که مراجع موجود هریک به تحلیل اثر عوامل موثر بر خواص خوردگی رزین های اپوکسی پرداخته اند، در این پژوهش، اثر هم زمان سه متغیر موثر در خواص خوردگی پوشش های اپوکسی شامل درصد نانوسیلیکا، درصد رنگدانه زینک فسفات و نسبت رنگدانه به رزین بر اساس روش تاگوچی مدل ۹L و بر اساس آزمون های مه نمکی و الکتروشیمیایی مورد تجزیه تحلیل قرار گرفته است.

## ۲ مواد و روش ها

رزین اپوکسی بر پایه Bisphenol A با نام تجاری -X-75 EPIKOTE Resin 1001 محصول شرکت HEXION، زینک فسفات با نام تجاری Zinc Phosphate ZP 10 از شرکت HEUBACH، نانوسیلیکا AEROSIL R 805 محصول شرکت EVONIK، ARADUR 115 محصول شرکت هانتسمن که سخت کننده ای پلی آمیدوآمیننی است برای سخت کردن رزین اپوکسی مورد استفاده قرار گرفت. به

و نانورس نسبت به نانوسیلیکا و روی، نتایج بهتری در آزمون های خوردگی از خود نشان داد. پالراج و همکارانش [۲۳] به بررسی مقاومت در برابر خوردگی پوشش اپوکسی حاوی نانوسیلیکا پرداختند. رزین اپوکسی ۶۰۷۱ به همراه سخت کننده و نانوسیلیکا برای تهیه پوشش اپوکسی نانوسیلیکا استفاده شد. برای مقایسه رفتار نانوسیلیکا در پوشش اپوکسی نمونه ای از پوشش اپوکسی به همراه ذرات میکروسیلیکا نیز ساخته شد. به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش اپوکسی نانوسیلیکا از آزمون مه نمکی و EIS استفاده شد. آزمون مه نمکی به مدت ۶۵۰ ساعت انجام گرفت در اطراف خراش ایجاد شده پوشش اپوکسی نانوسیلیکا پس از گذشت ۶۵۰ ساعت از آزمون، محصولات خوردگی و تاول های کم تری نسبت به نمونه حاوی ذرات میکروسیلیکا مشاهده می شود. نمودار Bode نشان می دهد که با گذشت مدت زمان غوطه وری مقاومت پوشش کاهش می یابد در ابتدای غوطه وری مقاومت پوشش بالا بوده اما با گذشت زمان غوطه وری مقاومت پوشش دچار افت می شود. یون کلرید به فصل مشترک فلز-پوشش، نفوذ کرده و سبب کاهش مقاومت پوشش می شود. نتایج آزمون های خوردگی نشان می دهد پوشش اپوکسی حاوی ذرات نانوسیلیکا مقاومت خوردگی بهتری در مقایسه با پوشش اپوکسی حاوی ذرات میکروسیلیکا دارد. وانگ و همکارانش [۲۴] نانوذرات سیلیکای MCM41 و MMT را بر روی خواص ضد خوردگی پوشش های اپوکسی مورد بررسی قرار دادند. نمونه هایی حاوی MCM41 و MMT و نمونه حاوی ترکیب هر دو نانوسیلیکا تهیه شد تا تأثیرگذاری بر خواص ضد خوردگی پوشش اپوکسی مورد بررسی قرار گیرد. همچنین نتایج نشان داد که استفاده هم زمان از دو نانوسیلیکای MCM41 و MMT در پوشش اپوکسی سبب افزایش خواص ممانعتی در برابر عوامل خورنده شده است ضمن آنکه نمونه ها

جدول ۱ مشخصات مواد مورد استفاده در این پژوهش

Table 1 Specification of materials used in this research

Material	Specification			
	Solvent	%Solid ( m/m % )	Epoxy Group (mmol/kg)	Weight of Epoxy Equivalent (g/eq)
X75- -EPIKOTE Resin 1001	Xylene	76-74	2220-2000	500-450
	Density ( g/cm3)	Average Particle Size ( μ )	pH	--
Zinc Phosphate ZP 10	3.3	3.5-2	8-6	--
	Carbon content (wt %)	Nano content	Average Particle Size	pH
AEROSILR 805	6.5-4.5	≥ 99.8	12 nm	5.5-3.5

آزمایش های تاگوچی نمونه های پوشش اپوکسی در آزمایشگاه ساخته شدند و برای آزمون های بعدی مورد استفاده قرار گرفتند.

**۲-۲ آماده سازی سطح و ساخت پوشش اپوکسی**  
به منظور پاکسازی سطح از هرگونه آلودگی، ابتدا سطح ورقه های آهنی توسط سنباده شماره ۶۰۰ تمیز شده و سپس با استفاده از حلال استون، چربی زدایی شدند تا هرگونه آلودگی که سبب کاهش چسبندگی پوشش به سطح می شود، تمیز شود. براساس جدول ۲ نمونه های پوشش اپوکسی ساخته شدند. ابتدا اپوکسی در حلال رقیق شد، بخشی از حلال برای پخش نانوذرات همراه با نانوذرات و عامل پخش کننده در حمام فراصوت به مدت ۱۵ دقیقه مخلوط شدند، در ادامه محلول به دست آمده به همراه رنگدانه ضدخوردگی و تیتانیوم دی اکسید و عامل پخش کننده به مدت ۶۰ دقیقه توسط همزن با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه مخلوط شدند.

منظور پخش مناسب ذرات نانوسیلیکا در رزین اپوکسی از عامل پخش کننده Disperbyk ۲۱۵۲ محصول شرکت BYK بهره گرفته شد؛ همچنین برای ایجاد فام در پوشش مذکور از رنگدانه تیتانیوم دی اکسید استفاده شد. برای دستیابی به گراندی مناسب با توجه به درصد جامد بالای رزین اپوکسی از حلال های مناسب زایلن و نرمال بوتانول به همراه بوتیل گلیکول از شرکت پتروشیمی اراک استفاده شد. مشخصات مواد همچنین در جدول ۱ گزارش شده است.

### ۲-۱ روش ها

تاگوچی با استفاده از ایجاد تغییر در فاکتورها به روش طراحی آزمایش، انجام آزمایش های ساده تر و کم هزینه تر را انتخاب می کند. انجام آزمایش ها بر مبنای آرایه های اورتوگونال توسعه یافته است. در روش تاگوچی برای محاسبه درصد اثر هر جزء بر خواص نهایی از روش استاندارد آماری تحت عنوان تحلیل

جدول ۲ عوامل و سطوح در نظر گرفته شده برای انجام آزمایش ها  
Table 2 Factors and levels intended for testing

No.	Factor	Symbol	Level 1	Level 2	Level 3
1	Anti Corrosion Pigment %	A	12	10	8
2	Nano Silica %	B	3	2	1
3	Pigment to Resin	C	2	1.5	1

**۳-۲ آزمون ها**  
به منظور بررسی چگونگی پخش ذرات نانوسیلیکا در داخل رزین اپوکسی، میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل Tescan 3 Mira با ولتاژهای ۳ kV و ۱۵ kV مورد استفاده قرار گرفت. برای انجام آزمون های الکتروشیمیایی (EIS) از نسل سه الکترودی شامل Ag/AgCl به عنوان الکتروود مرجع (RE)، الکتروود کمکی از

واریانس (ANOVA) استفاده می شود. درجه اطمینان داده های پروژه فقط با تحلیل تغییرات داده ها قابل محاسبه است همچنین تغییراتی که در فاکتورهای قابل-کنترل و غیر قابل کنترل ایجاد می شود را در این روش می توان تحلیل کرد. متغیرها و سطوح تغییرات آن ها در جدول ۲ برای این پژوهش ذکر شده است. پس از مشخص کردن متغیرها و سطوح آن، بر اساس جدول، آرایه های اورتوگونال L9 (جدول ۳) طراحی

جدول ۳ جدول طراحی آزمایش ها به روش تاگوچی

Table 3 Design of experiments by Taguchi method

Pigment to Resin	%Nano Silica	%Anti Corrosion Pigment	Experiment No.
2	3	12	1
1.5	2	12	2
1	1	12	3
1.5	3	10	4
1	2	10	5
2	1	10	6
1	3	8	7
2	2	8	8
1.5	1	8	9

است، سبب افت مقاومت ضد خوردگی و سایر مقاومت های فیزیکی و مکانیکی پوشش اپوکسی می شود.

### ۳-۲ آزمون طیف سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی

خواص ضد خوردگی نمونه ها توسط آزمون طیف سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی بعد از گذشت ۷ و ۳۵ روز غوطه وری در محلول ۳/۵٪ NaCl مورد مطالعه قرار گرفت. بازدارندگی رنگدانه های ضد خوردگی بر پایه حلالیت رنگدانه استوار است. حلالیت رنگدانه تأثیر فوق العاده ای در افزایش مقاومت بهتر در برابر عوامل خورنده را ایفا می کند. مجموع یون های آزاد شده رنگدانه زینک فسفات ۴۰ mg/l است. نمودارهای ناپکوئیست و Bode، نمونه ها پس از گذشت ۷ و ۳۵ روز غوطه وری در محلول ۳/۵٪ NaCl در شکل ۳ و ۴ نشان داده شده است.

نمودارهای ناپکوئیست دارای دو نیم دایره ثابت زمانی هستند که این نیم دایره ها نشان دهنده نفوذ عوامل خورنده به فصل مشترک پوشش- فلز است. با افزایش زمان غوطه ورسازی، مقاومت پوشش کاهش می یابد زیرا آب و عوامل خورنده می توانند از میان منافذ پوشش عبور کرده و خود را به سطح فلز برسانند. این اتفاق به صورت کمان غوطه ور شده در پایان نیم دایره اول آزمون رهنبدی پس از ۷ و ۳۵ روز غوطه ور سازی ظاهر شده است. نیم دایره دوم در طیف رهنبدی که در بسامدی کاهش یافته مشاهده می شود نشان دهنده پیشرفت واکنش های الکتروشیمیایی در فصل مشترک بین پوشش و سطح است [۱ و ۲]. حل شدن رنگدانه زینک فسفات و انجام واکنش های کاتدی و آندی در سطح که منجر به تولید یون های  $OH^-$  و  $Fe^{+2}$  در فصل مشترک می شود به علت نفوذ آب و اکسیژن به سطح فلز است. افزایش یون های  $OH^-$  در فصل مشترک پوشش- فلز به شکل گیری لایه محافظ بر سطح فلز کمک می کند. گونه های نامحلول از رنگدانه توانایی رسیدن به فصل مشترک بین پوشش- فلز را دارند و می توانند با یون های  $OH^-$  و  $Fe^{+2}$  تولیدشده در مناطق

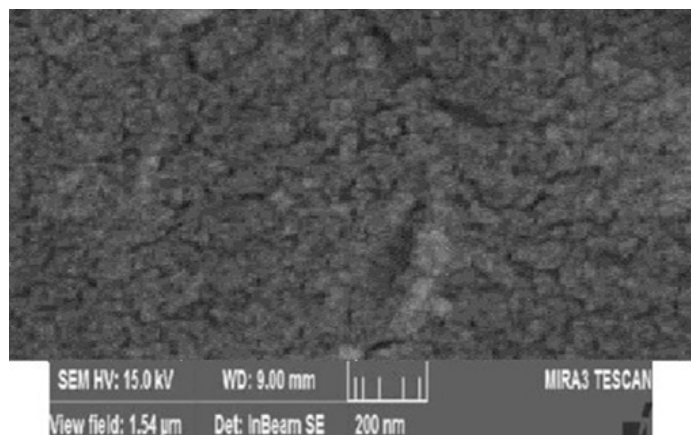
جنس پلاتین (AE) و نمونه های فولادی مورد آزمون به عنوان الکترود کار (WE)، استفاده شد. ابتدا پتانسیل کوچکی که با زمان تغییر می کند تحت عنوان Ecorr به نمونه ها اعمال شده و سپس Icorr اندازه گیری می شود و همچنین رهنبدی سامانه و زاویه فاز رهنبدی تعیین می شود. سلول مذکور به دستگاه Autolab مدل PGSTAT 12 متصل است. طیف سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی در این تحقیق برای ارزیابی رفتار خوردگی نمونه های آهنی در الکترولیت های مختلف در نظر گرفته شده اند. آزمون EIS در پتانسیل OCP و با به کارگیری دامنه ۱۰ Mv در محدوده بسامدی ۱۰kHz-۱۰mHz انجام گرفت داده های حاصل با استفاده از نرم افزار FRA تحلیل شد. این آزمون با نرخ پویش معادل ۱mV/s انجام پذیرفت.

آزمون مه نمکی به منظور بررسی خواص ضد خوردگی پوشش مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه مه نمکی محصول شرکت horm Pars است و مطابق استاندارد ASTM B 117، از محلول کلریدسدیم ۵ درصد و در شرایط دمایی  $20 \pm 35^\circ C$  و فشار ۱-۱/۲ بار در آن استفاده می شود.

### ۳ نتایج و بحث

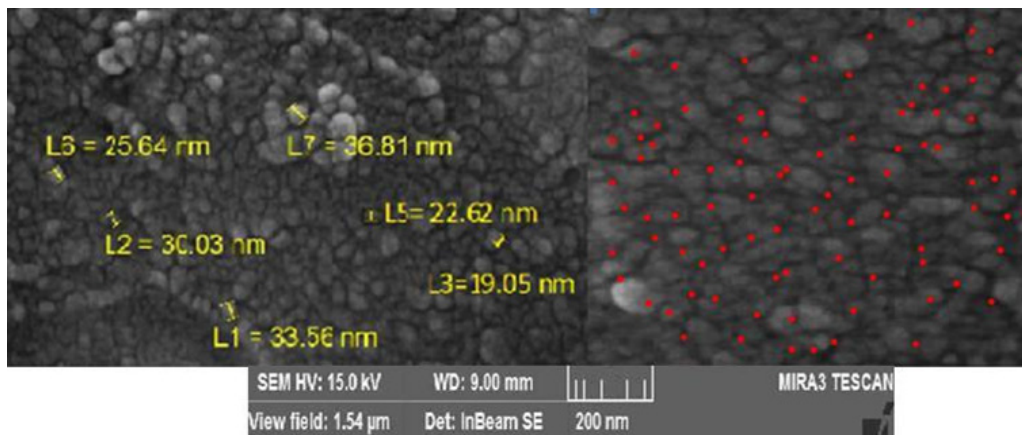
#### ۳-۱ بررسی ریزساختار

در شکل ۱ تصویر SEM پوشش اپوکسی حاوی زینک فسفات بدون نانوسیلیکا آورده شده است. همچنین تصاویر SEM و SEM-EDX نمونه های شماره ۷، ۸ و ۹ از جدول ۲ که حاوی مقادیر ۳، ۲ و ۱ درصد از نانوسیلیکا هستند، در شکل ۲ نشان داده شده است. تصاویر الف، ب و پ در شکل ۲ به وضوح نشان می دهند که ذرات نانوسیلیکای Aerosil R 805 به خوبی داخل رزین اپوکسی پخش شده اند. با وجود حضور ۳٪ نانوسیلیکا در نمونه شماره ۷ کلوخگی در تصویر شماره ۲ الف مشاهده نشد، وجود کلوخگی در داخل رزین اپوکسی که نشان دهنده عدم پخش مناسب ذرات نانوسیلیکا

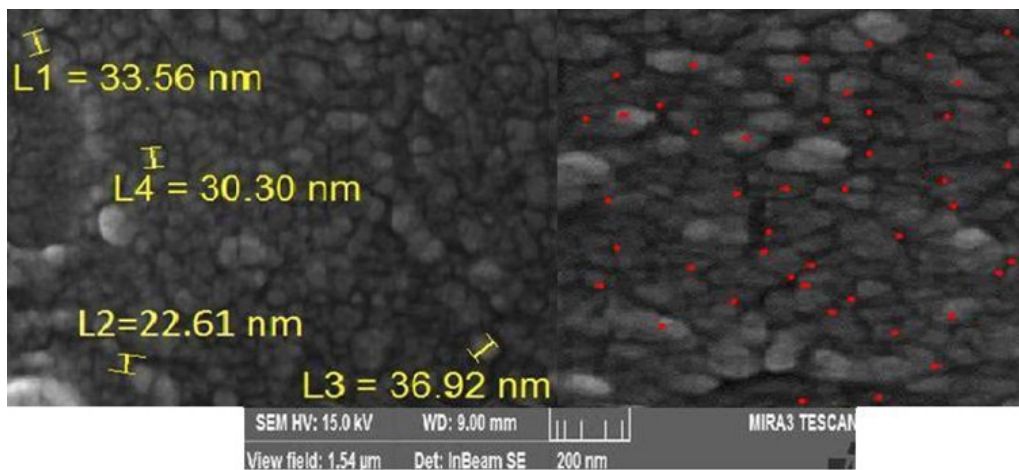


شکل ۱ تصویر SEM پوشش اپوکسی حاوی زینک فسفات و بدون نانوسیلیکا  
Figure 1 SEM for epoxy coating/zinc phosphate without n-SiO<sub>2</sub>

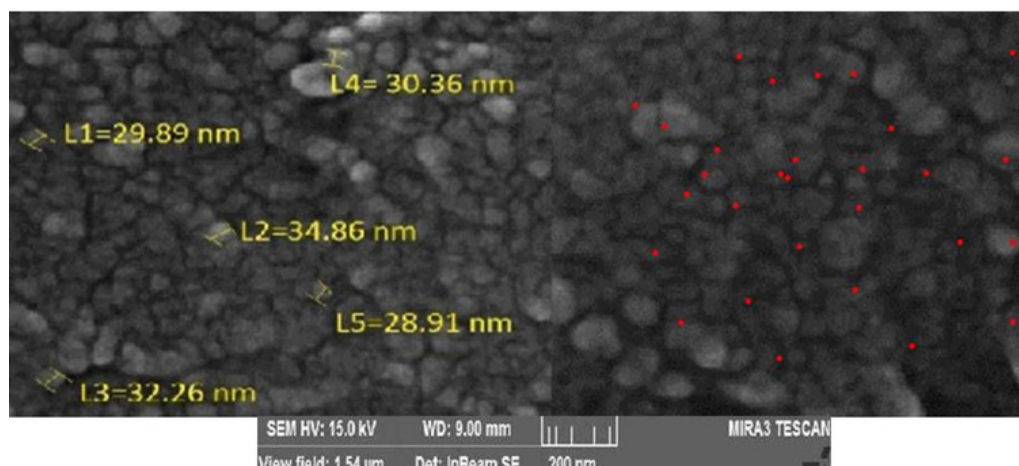




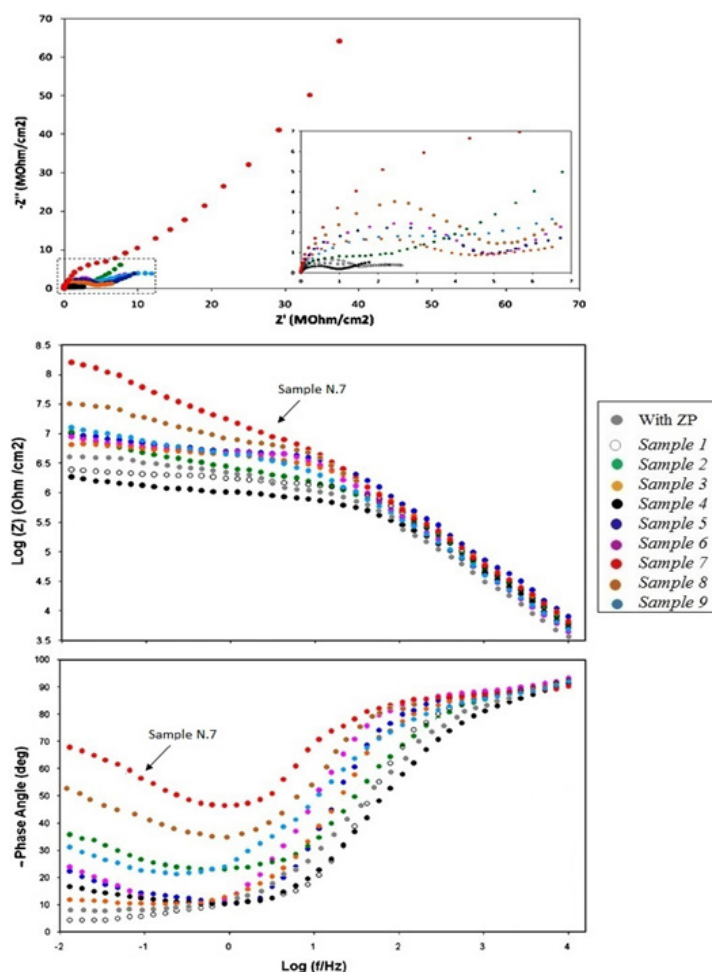
شکل ۲ الف SEM EDX نمونه شماره ۷ حاوی ۳ درصد نانوسیلیکا  
Figure 2a SEM-EDX of Samples No. 7 (3% n-SiO<sub>2</sub>)



شکل ۲ ب SEM EDX نمونه شماره ۸ حاوی ۲ درصد نانوسیلیکا  
Figure 2b SEM-EDX of Samples No. 8 (2% n-SiO<sub>2</sub>)



شکل ۲ پ SEM EDX نمونه شماره ۹ حاوی ۱ درصد نانوسیلیکا  
Figure 2c SEM-EDX of Samples No. 9 (1% n-SiO<sub>2</sub>)



شکل ۳ نمودارهای نایکوئیست و Bode پس از ۷ روز غوطه وری در محلول ۳/۵٪ NaCl  
Figure 3 Nyquist and Bode plots of the coating to 3.5 wt% NaCl solution after 7 days immersion

افزایش می دهد. پخش مناسب نانوسیلیکا داخل زمینه اپوکسی می تواند منجر به کاهش فضاهای خالی شده و مسیر نفوذ الکترولیت های خورنده را کاهش دهد. اثر همزمان این دو پدیده موجب تقویت مقاومت به خوردگی نمونه خواهد شد که شکل ۵، آن را توصیف می کند.

### ۳-۳ مدار الکتریکی معادل

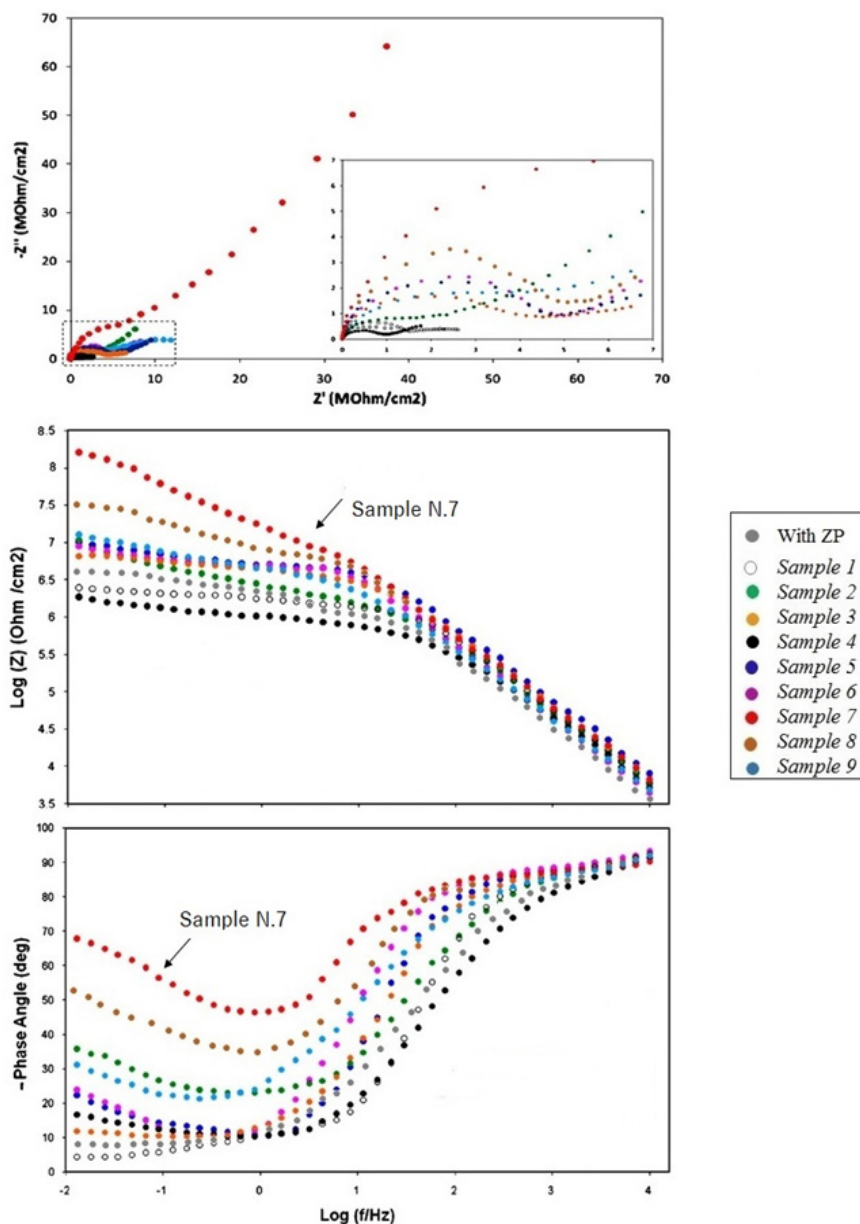
مدارهای الکتروشیمیایی (شکل ۶) به منظور به دست آوردن مقادیر  $R_{ct}$ ,  $R_c$ ,  $C_c$ ,  $C_{dl}$  از نمودارهای نایکوئیست و Bode مورد استفاده قرار گرفتند. در شکل ۵، ظرفیت خازنی پوشش،  $C_{dl}$  ظرفیت خازنی دولایه الکتریکی،  $R_s$  مقاومت محلول،  $R_c$  مقاومت پوشش،  $R_{ct}$  مقاومت انتقال بار و  $W$  اثر واربرگ است.

نتایج به دست آمده ظرفیت خازنی دولایه الکتریکی  $C_{dl}$  و مقدار ظرفیت خازنی پوشش  $C_c$  پس از گذشت زمان ۷ و ۳۵ روز غوطه ورسازی در جدول ۴ آورده شده است. پس از گذشت ۳۵ روز مقدار ظرفیت خازنی برای نمونه های شماره ۵، ۷، ۸ و ۹ کمتر از سایر نمونه ها است که علت آن را می توان به قابلیت انحلال مناسب

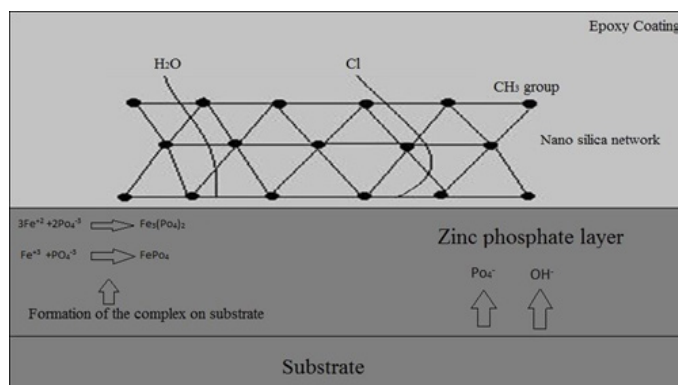
آندی و کاتدی سطح فلز واکنش دهند؛ در نتیجه لایه محافظ شامل کمپلکس های مختلف فلزی یعنی  $FePO_4$ ،  $(PO_4)Fe_3$  می توانند بر سطح فلز تشکیل شوند، یون  $PO_4^{3-}$  توانایی رساندن خود به مناطق آندی و کاتدی در سطح فلز را دارد و موجب کاهش در اکسایش فلز و کاهش پیشرفت واکنش ها می شود. آنیون ها و کاتیون های آزاد شده توسط زینک فسفات می توانند از طریق منافذ خود را به سطح فلز برسانند [۱ و ۲].

حضور نانوسیلیکا در داخل رزین اپوکسی به دلیل حضور گروه های متیل بر سطح نانوسیلیکا سبب افزایش خواص ممانعتی پوشش می شود؛ زیرا نانوسیلیکا سدی در برابر نفوذ آب و عوامل خورنده تشکیل می دهد. نانوسیلیکا سبب افزایش تراکم اتصال متقاطع موثر می شود که می توان آن را به عنوان مجموع اتصالات متقاطع شیمیایی، درهم تنیدگی و جذب سطحی زنجیره های پلیمر بر ذرات نانو دانست. نانوسیلیکا با کاهش چگالی اتصالات شیمیایی و افزایش چگالی اتصالات فیزیکی پوشش، باعث بهبود مقاومت یونی و مقاومت در برابر تخریب آب کافتی (تخریب در حضور آب) (Hydrolytic) شده و مقاومت و دوام پوشش را





شکل ۴ نمودارهای نایکوئیست و Bode پس از ۳۵ روز غوطه وری در محلول ۳/۵٪ NaCl  
 Figure 4 Nyquist and Bode plots of the coating to 3.5 wt% NaCl solution after 35 days immersion



شکل ۵ مدلی برای انتقال یون های شیمیایی تولید شده به منظور حفاظت پوشش  
 Figure 5 models of the transportation of chemical ions onto the coating for protection

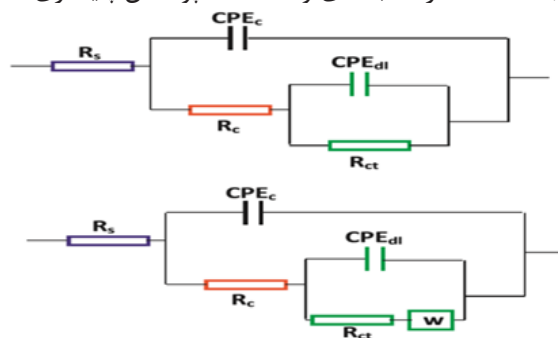
افزایش چگالی پیوندهای فیزیکی به کاهش جذب آب توسط پوشش کمک می کند [۱، ۲ و ۱۳]. تعیین شرایط بهینه نشان می دهد که نمونه شماره ۷ دارای ۸٪ رنگدانه زینک فسفات و ۳٪ نانوسیلیکا و نسبت رنگدانه به رزین ۱ به عنوان بهترین نمونه انتخاب می شود. رنگدانه ضد خوردگی با قابلیت انحلال و کارایی ضد خوردگی مناسب، توانایی تشکیل لایه محافظ و همچنین حضور نانوسیلیکا باعث کاهش چگالی اتصالات شیمیایی و افزایش اتصالات فیزیکی پوشش می شود و باعث بهبود مقاومت یونی و مقاومت در برابر تخریب آب کافتی شده و مقاومت و دوام پوشش را افزایش می دهد. عدم نفوذ آب و عوامل خوردنده به سطح پوشش را می توان به دلیل حضور گروه های متیل بر سطح نانوسیلیکا R805 که سبب ایجاد سطح آب گریز می شود نسبت داد که این امر نیز میزان نفوذ آب و یون های خوردنده به داخل پوشش را کاهش داده و سبب کاهش میزان ظرفیت خازنی می شود.

#### ۴-۳ مقاومت انتقال بار و مقاومت پوشش

مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) پارامتر مناسب برای بررسی خوردگی زیر فیلم و نیز جدایی پوشش از سطح فلز است. بالا بودن مقدار  $R_{ct}$  نشان دهنده تشکیل لایه محافظ بر سطح فلز است. مقاومت پوشش ( $R_p$ ) نشان دهنده مقاومت در برابر نفوذ عوامل خوردنده از میان منافذ پوشش است. داده های جدول ۴ نشان می دهند که مقاومت پوشش اپوکسی مربوط به تمامی نمونه ها با افزایش مدت زمان آزمون، کاهش می یابد و به کم ترین مقدار خود پس از ۳۵ روز می رسد. با توجه به این که لایه های پلیمری در برابر آب و اکسیژن نفوذ پذیر هستند (آب و اکسیژن می توانند در طی چند روز اول غوطه ورسازی به سطح فلز برسند) و واکنش های خوردگی زمانی آغاز می شوند که نمونه های پوشش داده شده در الکترولیت غوطه ور می شوند و با گذشت زمان، میزان خوردگی شدت می گیرد، مقاومت پوشش به حضور یون ها اهمیت زیادی دارد. با افزایش زمان غوطه ورسازی به علت نفوذ یون ها از میان منافذ پوشش پلیمری، مقاومت پوشش کاهش می یابد

زینک فسفات در آب و شکل گیری شبکه نانو نسبت داد. مقادیر بالاتر ظرفیت خازنی برای نمونه های شماره ۱ تا ۴ و نمونه شماره ۶ در مقایسه با نمونه های ۵، ۷، ۸، ۹ می تواند به علت تجزیه آب کافتی بیشتر این نمونه ها باشد. این بدان معناست که انتشار آب به درون پوشش منجر به آب کافت پیوندهای پوشش شده است. پارامتر مناسبی برای نشان دادن مقاومت پوشش در برابر ورقه شدن است. از جدول ۴ می توان مشاهده کرد که مقادیر  $C_{dl}$  پس از گذشت ۳۵ روز غوطه وری افزایش یافته اند. پایین ترین مقدار  $C_{dl}$  برای نمونه های شماره ۵، ۷، ۸ و ۹ مشاهده شد. مقدار کمتر  $C_{dl}$  این نمونه ها را می توان به نفوذ پذیری کمتر آب به درون فصل مشترک پوشش- فلز نسبت داد که نشان دهنده تشکیل لایه محافظ و شبکه نانو بر روی سطح فلز است که از ایجاد خوردگی زیر فیلم و ورقه شدن پوشش اپوکسی جلوگیری می کند. جدول ANOVA از تحلیل تاگوچی برای پارامتر ظرفیت خازنی پوشش که با استفاده از آزمون طیف سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی به دست آمده در جدول ۵ آمده است.

با توجه به نتایج جدول ۵ درصد رنگدانه زینک فسفات با مقدار درصد مشارکت ( $P$ ) ۷۸/۴۶۶٪ است که نشان دهنده تأثیرگذار بودن درصد رنگدانه بر روی ظرفیت خازنی پوشش اپوکسی است، دومین عامل تأثیرگذار درصد نانوسیلیکا با مقدار درصد مشارکت ( $P$ ) ۱۲/۷۷۲٪ است و نسبت رنگدانه به رزین با مقدار درصد مشارکت ( $P$ ) ۵/۱۷۷٪ سومین عامل تأثیرگذار است و عامل خطا با مقدار درصد مشارکت ( $P$ ) ۳/۵۸۵٪ کم ترین تأثیر را بر روی ظرفیت خازنی دارد. هر چه میزان پارامتر ظرفیت خازنی کمتر باشد نشان دهنده نفوذ کمتر آب به داخل پوشش است. جدول ۵ نشان می دهد بیش ترین تأثیر بر روی ظرفیت خازنی پوشش را درصد رنگدانه ضد خوردگی مورد استفاده در فرمول بندی پوشش اپوکسی دارد که توانسته منافذ پوشش را مسدود کند و همچنین میزان جذب آب را کاهش دهد. درصد نانوسیلیکا نیز دومین عامل مهم بر روی پارامتر ظرفیت خازنی است که با ایجاد ساختار شبکه ای و



شکل ۶ مدار الکتریکی معادل برای تحلیل نتایج به دست آمده از آزمون EIS

Figure 6 Equivalent electrical circuits used to obtain the electrochemical parameters from EIS

جدول ۴ مقادیر  $C_c$  و  $C_{dl}$  پس از گذشت ۷ و ۳۵ روز غوطه وری در محلول ۳/۵٪ NaCl  
Table 4  $C_c$  and  $C_{dl}$  values of the samples exposed to 3.5 wt. % NaCl solution after 7 and 35 days immersion

Experiment No.	$C_{dl} (x 10^2) (\mu F.cm^{-2})$		$C_c (x10^2) (\mu F.cm^{-2})$	
	Day 7	Day 35	Day 7	Day 35
Zinc Phosphate Sample	0.65	0.96	0.32	17.35
1	0.89	1.32	0.66	18
2	0.98	1.45	0.78	21.42
3	0.8	1.59	0.85	18
4	0.69	0.93	0.73	12.58
5	0.56	0.85	0.52	5.52
6	0.7	1.09	0.58	14.52
7	0.3	0.39	0.8	1.05
8	0.35	0.82	0.72	3.12
9	0.48	0.98	0.69	8.89

پوشش نسبت داد. عوامل خورنده می توانند رزین پوشش را تجزیه کرده و موجب کاهش تراکم اتصالات عرضی پوشش و ویژگی های ممانعتی آن شود. این عوامل به صورت مکانیکی سبب تخریب پوشش شده و منافذ و ترک هایی بر روی آن پدید می آورند که احتمالاً میزان آن بسیار بیشتر از اثر الکترولیت است، در نتیجه عوامل خورنده می تواند به فصل مشترک پوشش - فلز برسد و منجر به تخریب پیوندهای چسبندگی و تولید خوردگی در زیر فیلم شود [۱، ۲ و ۱۴].

نتایج جدول ۶ نشانگر آن هستند که نمونه های شماره ۵ و ۷ و ۸ دارای مقدار مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) بالاتری نسبت به سایر نمونه ها است اما در این بین نمونه

[۲، ۳ و ۱۲]. مقادیر  $R_c$  و  $R_{ct}$  که با استفاده از مدارهای الکتروشیمیایی به دست آمد و در جدول ۶ نشان داده شده است.

این جدول نشان دهنده مقادیر کمتر  $R_c$  و  $R_{ct}$  برای نمونه های ۱ تا ۴ و نمونه شماره ۶ و ۹ و در مقایسه با نمونه های شماره ۵، ۷ و ۸ است. کاهش در مقادیر پارامترهای  $R_c$  و  $R_{ct}$  برای تمامی نمونه ها پس از ۳۵ روز غوطه وری حاصل شد.

نتایج جدول ۶ نشان می دهد که نمونه های شماره ۵ و ۷ و ۸ دارای مقاومت بهتری نسبت به سایر نمونه ها است. کاهش در مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) را می توان به نفوذ عوامل خورنده در زمینه پوشش از میان منافذ

جدول ۵ تحلیل واریانس پارامتر ظرفیت خازنی پوشش  
Table 5 ANOVA Analysis of Coating capacitance

Factor	Degrees of Freedom	Sum of Squares	Variance	F-Value	Pure Sum of	P-Value
Anti Corrosion Pigment %	2	329.493	164.746	88.611	325.775	78.466
Nano Sillica %	2	56.747	28.373	15.261	53.029	12.772
Pigment to Resin	2	25.215	12.607	6.781	21.496	5.177
Error	2	3.717	1.858	--	--	3.585
Sum	8	415.174	--	--	--	100 %

امر می‌تواند ناشی از وجود لایه های محافظ بیشتر ایجاد شده توسط یون فسفات و اتصالات عرضی و ساختار شبکه ای ایجاد شده توسط نانوسیلیکا باشد که در فصل مشترک پوشش- فلز وجود دارد و منجر به پیشگیری از خوردگی زیر فیلم و ورقه شدن پوشش و نیز مسدود شدن منافذ پوشش می شود [۲ و ۱۲]. مقدار بهینه برای دولایه الکتریکی نشان می دهد که نمونه شماره ۷ که حاوی ۸٪ رنگدانه ضد خوردگی و ۳٪ نانوسیلیکا و نسبت رنگدانه به رزین ۱ است. حضور رنگدانه ضد خوردگی و همچنین ساختار شبکه ای ایجاد شده توسط نانوسیلیکا در داخل پوشش، نفوذ عوامل خوردنده را به فصل مشترک پوشش- فلز محدود کرده و مانع از نفوذ این عوامل به لایه زیرین پوشش می شوند.

### ۵-۳ آزمون مه نمکی

آزمون مه نمکی آزمایش مناسب دیگری برای شبیه سازی محیط خوردنده است و عملکرد پوشش ها را در بازدارندگی از خوردگی به صورت بصری نشان می دهد. پوشش های اپوکسی تهیه شده بر روی زیرآیند آهنی به روش اسپری اعمال و در کوره ۷۵ درجه سانتی گراد به مدت ۶۰ دقیقه پخت شدند. همچنین نمونه پوشش اپوکسی بدون نانوسیلیکا و با رنگدانه زینک فسفات به منظور مقایسه نیز ساخته و اعمال شد. پس از گذشت

شماره ۷ دارای شرایط مناسب تری نسبت به سایر نمونه ها است. بالا بودن مقدار پارامتر  $R_{ct}$  نشان دهنده تشکیل لایه محافظ بر روی سطح فلز است. افت مقاومت پوشش ( $R_c$ ) پس از ۳۵ روز غوطه ور سازی در محلول ۳/۵٪ NaCl برای نمونه های شماره ۵، ۷ و ۸ کمتر از سایر نمونه ها است که علت آن را به قابلیت انحلال مناسب زینک فسفات در آب و تشکیل شبکه نانو توسط نانوسیلیکا می توان نسبت داد که منجر به مسدود شدن منافذ پوشش و کاهش جذب آب می شود [۱۲ و ۱۴]. با توجه به نتایج به دست آمده از آزمون طیف سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی برای پارامتر ظرفیت دولایه الکتریکی پوشش جدول ANOVA به صورت جدول ۷ است.

با توجه به نتایج جدول ۷ درصد رنگدانه زینک فسفات، مقدار درصد مشارکت (P) ۷۳/۸۶۸٪ است که نشان دهنده بیشترین تأثیرگذاری بر روی مقاومت خوردگی پوشش است و دومین عامل تأثیرگذار درصد نانوسیلیکا با مقدار درصد مشارکت (P) ۱۳/۵۵۳٪ است و عامل خطا با مقدار درصد مشارکت (P) ۱۰/۴۵۶٪ سومین عامل تأثیرگذار است. ظرفیت دولایه الکتریکی ( $C_{dl}$ ) عامل مناسب برای نشان دادن ورقه شدن پوشش تحت خوردگی است. مقدار کم پارامتر ظرفیت دولایه الکتریکی را می توان به مقدار کمتر نفوذپذیری آب به درون فصل مشترک پوشش- فلز نسبت داد. این

جدول ۶ مقادیر مقاومت پوشش ( $R_c$ ) و مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) پس از ۷ و ۳۵ روز غوطه وری در محلول ۳/۵٪ NaCl  
Table 6 The values of  $R_{ct}$  and  $R_c$  obtained from the impedance data after 7 and 35 days immersion to 3.5 wt. % NaCl solution

Experiment No.	$R_c$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )		$R_{ct}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	
	Day 7	Day 35	Day 7	Day 35
Zinc Phosphate Sample	105×8.80	104×9.49	104×3.98	103×8.98
1	105×7.39	104×8.69	104×1.34	102×3.26
2	105×5.95	104×6.46	104×0.95	102×11.31
3	104×4.92	103×8.34	104×0.67	102×2.28
4	105×14.05	104×7.96	104×3.25	102×6.98
5	106×8.34	105×9.03	105×7.77	104×9.35
6	106×3.88	105×2.06	104×4.08	102×5.87
7	107×2.06	106×7.78	107×2.89	106×1.65
8	106×8.86	105×7.05	105×8.86	104×6.33
9	106×7.09	105×3.08	104×5.58	103×6.82

جدول ۷ تحلیل واریانس برای مقدار اثر عوامل بر ظرفیت دولایه الکترونیکی  
Table 7 ANOVA Analysis of values of Rct and Rc obtained from the impedance data

Factor	Degrees of Freedom	Sum of Squares	Variance	F-Value	Pure Sum of	P-Value
Anti Corrosion Pigment %	2	0.821	0.41	29.26	0.793	73.868
Nano Sillica %	2	0.173	0.089	6.185	0.145	13.553
Pigment to Resin	2	0.05	0.025	1.812	0.022	4.123
Error	2	0.027	0.013	--	--	10.456
Sum	8	1.073	--	--	--	100 %

خورنده می تواند میزان ایجاد یون های هیدروکسید و آب کافت پیوندهای بین سطحی را در حضور زینک فسفات و نانوسیلیکا کاهش دهد. حضور نانوسیلیکا داخل پوشش اپوکسی موجب کاهش نرخ نفوذ عوامل خورنده به پوشش اپوکسی می شود که این امر به کند شدن نرخ پیشرفت خوردگی کمک بسزایی می کند. نتایج جدول ۹ نشان می دهد تأثیر حضور رنگدانه زینک فسفات بیشتر از سایر عوامل است. مطابق این جدول، درصد رنگدانه ضد خوردگی با مقدار درصد مشارکت (P) ۶۸/۲۰۲ تأثیرگذارترین پارامتر بر روی مقاومت خوردگی است و دومین عامل تأثیرگذار درصد نانوسیلیکا با مقدار درصد مشارکت (P) ۱۵/۵۵۴ است و عامل خطا با مقدار درصد مشارکت (P) ۱۳/۰۶ سومین عامل تأثیرگذار است، همچنین نسبت رنگدانه به رزین با ۳/۱۸۵٪ دارای کم ترین تأثیر است. حضور زینک فسفات باعث افزایش مقاومت خوردگی پوشش می شود، انتظار می رود هر چقدر درصد رنگدانه ضد خوردگی افزایش یابد، میزان افت مقاومت خوردگی در آزمون

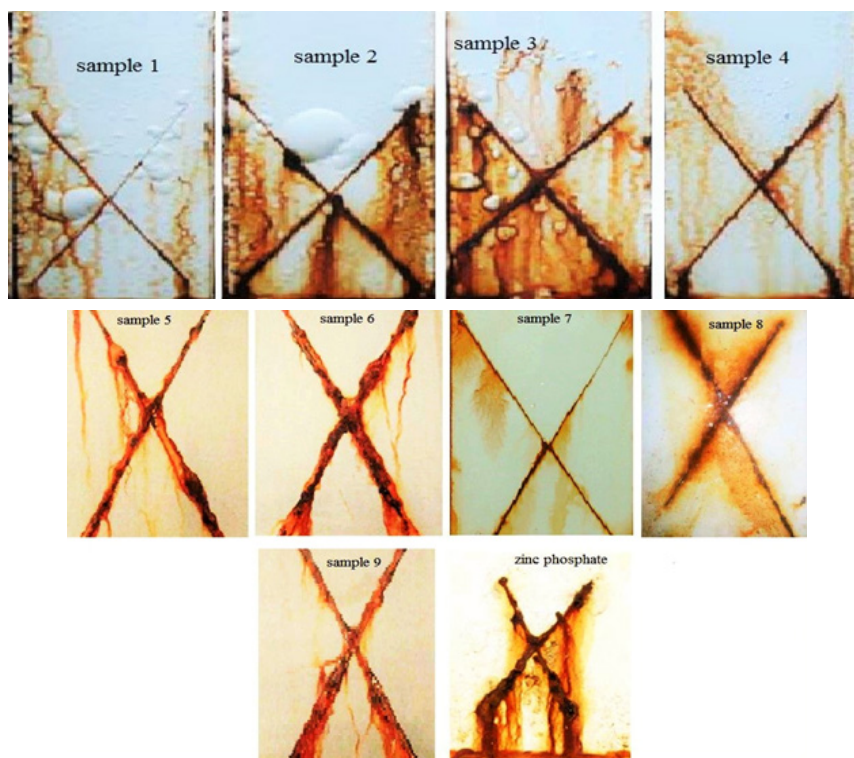
۱۰ روز نمونه ها در دستگاه مه نمکی قرار داده شد. نتایج به دست آمده در جدول ۸ ارائه شده است. مطابق شکل ۷، تاول شدید و نیز ایجاد محصولات

خوردگی در نزدیکی خراش ها برای نمونه های شماره ۱ تا ۳ پس از گذشت زمان بیشتر از ۱۵۰ ساعت و برای نمونه های شماره ۴، ۵، ۶ و ۹ پس از گذشت زمان بیشتر از ۲۵۰ ساعت کاملاً مشهود است. برای نمونه های ۷، ۸ و نمونه حاوی فسفات روی پس از گذشت ۳۵۰ ساعت تاول هایی مشاهده نشد. نمونه شماره ۷ دارای کم ترین تعداد تاول ها و محصولات خوردگی بر سطح است. مشخص است که عوامل خورنده می توانند به فصل مشترک پوشش- فلز نفوذ کرده که منجر به آب کافت پیوندهای بین سطحی و ورقه شدن پوشش شود. فرآورده های خوردگی در نهایت در فصل مشترک پوشش- فلز تشکیل می شوند که منجر به خوردگی فیلم زیرین می شود. تشکیل لایه محافظ بر روی سطح فلز در برابر عوامل

جدول ۸ نتایج آزمون مه نمکی  
Table 8 Results of salt spray test

Experiment No.	Salt spray (h)
Zinc Phosphate Sample	256
1	260
2	198
3	160
4	278
5	310
6	280
7	480
8	358
9	338





شکل ۷ تصاویر آزمون مه نمکی نمونه ها

Figure 7 Digital photographs of the samples containing different mixtures in salt spray cabin

اتصالات عرضی ایجاد شده توسط نانوسیلیکا نسبت داد؛ زیرا ذرات نانوسیلیکا تمایل به قرارگیری بین زنجیرهای رزین اپوکسی را دارند و مانند پل ارتباطی ما بین مولکول ها عمل می کنند که این ویژگی سبب کاهش حجم فضای آزاد و افزایش چگالی اتصالات عرضی می شود [۱۳]. سهم مشارکت هر کدام از فاکتورها در ستون سهم به نمایش در آمده است.

های خوردگی کاهش یابد اما بررسی نتایج، عکس این مطلب را نشان می دهد. در نمونه های شماره ۱ تا ۳ که دارای ۱۲٪ رنگدانه ضد خوردگی هستند، سیر نزولی در مقاومت خوردگی مشاهده می شود. نمونه های ۷ تا ۹ که دارای ۸٪ رنگدانه ضد خوردگی هستند، نتایج بهتری از سایر نمونه ها دارند. محاسبات نشان دهنده آن است که نمونه دارای

جدول ۹ تحلیل واریانس برای مقدار اثر عوامل بر آزمون مه نمکی

Table 9 ANOVA Analysis of salt spray test

Factor	Degrees of Freedom	Sum of Squares	Variance	F-Value	Pure Sum of	P-Value
Anti Corrosion Pigment %	2	52080.906	26040.453	11.352	47493.403	68.202
Nano Sillica %	2	9827.574	4913.787	2.142	5240.071	15.554
Pigment to Resin	2	3139.357	1569.785	1.844	3053.282	3.185
Error	2	4587.502	2293.751	--	--	13.06
Sum	8	82275.555	--	--	--	100 %

**۴ نتیجه گیری**  
در این پژوهش اثر عوامل مختلف از جمله درصد زینک فسفات، درصد نانوسیلیکا و نسبت رنگدانه به رزین بر روی مقاومت در برابر خوردگی پوشش اپوکسی مطابق

۸٪ رنگدانه ضد خوردگی و ۳٪ نانوسیلیکا با نسبت رنگدانه به رزین ۱ را به عنوان نمونه بهینه محاسبه شده است. مقاومت ضد خوردگی نمونه شماره ۷ را می توان به میزان بهینه استفاده از رنگدانه ضد خوردگی و همچنین میزان بالای نانوسیلیکا و شبکه ای شدن،

روش تاگوچی مورد تجزیه تحلیل فرار گرفت که نتایج به دست آمده به شرح زیر است.

۱- نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی پوششی نشان دهنده توزیع مناسب ذرات نانوسیلیکا در داخل رزین اپوکسی به صورت مطلوب و تقریباً بدون حالت کلوخگی است.

۲- نتایج آزمون های خوردگی نشان داد که رنگدانه زینک فسفات این توانایی را دارد که لایه محافظی را بر روی سطح آهنی به منظور جلوگیری از ایجاد خوردگی تشکیل دهد.

۳- حضور نانوسیلیکا در داخل پوشش اپوکسی سبب افزایش خواص ضدخوردگی پوشش اپوکسی می شود.

۴- نتایج به دست آمده از آزمون طیف سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی نشان داد نمونه شماره ۷ دارای مقادیر ظرفیت خازنی و ظرفیت دولایه الکتریکی کمتری نسبت به سایر نمونه ها است همچنین این نمونه دارای مقاومت پوشش و مقاومت انتقال بار بیشتری نسبت به سایر نمونه بوده که برای این آزمون مطلوب است.

۵- نتایج آزمون مه نمکی شکل گیری کمتر تاول و محصولات خوردگی را در نمونه های شماره ۷ و ۸ نسبت به سایر نمونه ها نشان داد.

۶- تحلیل تاگوچی، نمونه حاوی ۰.۸٪ رنگدانه ضدخوردگی و ۰.۳٪ نانوسیلیکا و نسبت رنگدانه به رزین ۱ را به عنوان نمونه بهینه (نمونه شماره ۷) معرفی کرد.

## مراجع

- [1] Zarrabi A., Heydarpour M.R., Attar M.M and Ramezanzadeh B., Studying the Corrosion Protection Properties of an Epoxy Coating Containing Different Mixtures of Strontium Aluminum Polyphosphate and Zinc Aluminum Phosphate Pigments, *Progress in Organic Coatings*, 77, 160-167, 2014.
- [2] Khalid Hussain A., Sudin I., Basheer U.M and Yusop M., A Review on Graphene-Based Polymer Composite Coatings for the Corrosion Protection of Metals, *Corrosion Reviews*, 4, 37, 2019.
- [3] Palimi M.J., Alibakhshi E., Ramezanzadeh B., Bahlakeh G and Mahdavian M., Screening the Anti-Corrosion Effect of a Hybrid Pigment Based on Zinc Acetyl Acetonate on the Corrosion Protection Performance of an Epoxy-Ester Polymeric Coating, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 82, 261-272, 2018.
- [4] Naderi D and Mahdavian A., Electrochemical Examining Behavior of Epoxy Coating Incorporating Zinc Free Phosphate-Based Anti-Corrosion Pigment, *Progress in Organic Coatings*, 76, 302-306, 2013.
- [5] Beiro M., Collazo A., Izquierdo and Nóvoa Pérez X., Characterisation of Barrier Properties of Organic Paints: the Zinc Phosphate Effectiveness, *Progress in Organic Coatings*, 46, 97-106, 2003.
- [6] Challener C., Corrosion Prevention in Paints and Coatings, *Journal of coatings Technology*, 2, 42-47, 2005.
- [7] Ravichandran R., Coughlin R., Novel Corrosion Inhibitor, *Paint and coatings industry*, 26-38, 2015.
- [8] Sorensen P.A., Kiil S., Dam-Johansen K Weinell C.E., Anticorrosive Coatings: a review, *Journal of Coating and Technology Research* 2009, 6, 135-176, 2015.
- [9] Mahdavian M. and Attar M.M., Evaluation of Zinc Phosphate and Zinc Chromate Effectiveness via AC and DC methods, *Progress in Organic Coatings*, 53, 191-194, 2005.
- [10] Ghanbari A. and Attar M.M., An Improvement to the Anticorrosive Properties of Epoxy Powder Coating by Zinc Phosphate and Zinc Chromate Pigments, *Journal of Petroleum Science and Technology*, 3, 9-14, 2013.
- [11] Balaskas A.C., Kartsonakis I.A., Tziveleka L.A and Kordas G.C., Improvement of Anti-corrosive Properties of Epoxy Coated AA2024-T3 with TiO<sub>2</sub> Nanocontainers Loaded with 8-hydroxyquinoline, *Progress in Organic Coatings*, 74, 418-426, 2012.
- [12] Shi H., Liu F., Yang Li and Han E., Characterization of Protective Performance of Epoxy Reinforced with Nanometer-Sized TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>, *Progress in Organic Coatings*, 62, 359-369, 2008.
- [13] Shatakshi Verma S., Das S., Mohanty S and Nayak S.K., Development of Multifunctional Polydimethylsiloxane (PDMS)-Epoxy-Zinc Oxide Nanocomposite Coatings for Marine Applications, *Polymers Advanced Technologies*, 9, 30, 2275-2300, 2019.
- [14] Bagherzadeh M.R., Mahdavi F., Preparation of Epoxy-Clay Nanocomposite and Investigation on its Anti-corrosive Behavior in Epoxy Coating, *Progress in Organic Coatings*, 60, 117-120, 2007.
- [15] Ranjbar Z., Ashhari Sh., Jannesari A and Montazeri Sh., Effects of Nano Silica on the Anticorrosive Properties of Epoxy Coatings, *Progress Color and Colorants Coating*, 6, 119-128, 2013.
- [16] Moradian S., Dolatzadeh F., Jalili M. M., Influence of Various Surface Treated Silica Nanoparticles on the Electrochemical Properties of SiO<sub>2</sub>/Polyurethane Nano coatings, *Corrosion Science*, 53, 4248-4257, 2011.
- [17] Dastmalchian H., Moradian S., Jalili M. M., Mirabedini S. M., Investigating Changes in Electrochemical Properties when Nano-Silica is Incorporated into an Acrylic-based Polyurethane Clearcoat, *Journal of Coating and Technology Research*, 9, 135-201, 2012.
- [18] Joulazadeh M and Navarchian A.H., Effect of Process Variables on Mechanical Properties of Polyurethane/Clay Nanocomposites, *Polymer Advanced Technologies*, 21, 263-271, 2010.
- [19] Shi X., Anh Nguyen T., Suo Z., Liu Y and Avci R., Effect of Nanoparticles on the Anticorrosion and Mechanical Properties of Epoxy coating, *Surface & Coatings Technology*, 204, 237-245, 2009.
- [20] Ghorbani S and Kalae M., Investigating of Factors Affecting the Corrosion Protection

of Epoxy Primer containing Calcium Hydrogen Orthophosphate and Nano Silica Using Taguchi Method, Progress Color and Colorants Coating, 1, 149-162, 2017.

[21] Joseph Rathish R., Dorothy R., M.Joany R., Pandiarajan M and Rajendran S., Corrosion Resistance of Nanoparticle Incorporated Nano Coatings, European Chemical Bulletin, 2(12), 965-972, 2013.

[22] Xianming Shi ., Tuan Anh Nguyen., Zhiyong Suo., Yajun Liu and Recep A , Effect of Nanoparticles on the Anticorrosion and Mechanical Properties of Epoxy Coating, Surface & Coatings Technology, 204, 237-245, 2009.

[23] Palraj S., Selvaraj M., Maruthan K and Rajagopal G., Corrosion and Wear Resistance Behavior of Nano-Silica Epoxy Composite Coatings, Progress in Organic Coatings, 81, 132-139, 2015.

[24] Wang N., Wu K.H.H., Wang Ch and Wang F., Effect of Nano-Sized Mesoporous Silica MCM-41 and MMT on Corrosion Properties of Epoxy Coating, Progress in Organic Coatings, 75, 386-339, 2012.

[25] S. A. Haddadi, S.A., Ramazani S. A., Mahdavian M., Taheri P and Mol J.M.C., Mechanical and Corrosion Protection Properties of a Smart Composite Epoxy Coating with Dual-Encapsulated Epoxy/Polyamine in Carbon Nanospheres, Industrial & Engineering Chemistry Research, 58, 8, 3033-3046, 2019.