

**Applied Research in
Chemical - Polymer
Engineering**

Vol. 4, No.2
page 35-51 ,summer 2020

key words

Corrosion
Epoxy Coating
Zinc Phosphate Pigment
Taguchi Method
Nano Silica

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

Siamak Mirzababaei and M.R.Kalaee*

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 transmision 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.

*To whom correspondence should be addressed:
mr_kalaee@azad.ac.ir

پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی-پلیمر

بهینه سازی خواص ضدخوردگی پوشش‌های اپوکسی حاوی رنگدانه زینک فسفات و نانوسیلیکا

سیامک میرزابابایی^۱، محمد رضا کلائی^{۲*}

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

چکیده

در این پژوهش به بررسی خواص ضدخوردگی پوشش‌های اپوکسی حاوی زینک فسفات (به عنوان عامل ضدخوردگی) به همراه نانوسیلیکای آب گریز با ترکیب درصدهای مختلف با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی پرداخته خواهد شد. خواص ضدخوردگی پوشش‌های اپوکسی تحت تأثیر فاکتورهای بسیار مهم مانند درصد نانوسیلیکا، درصد رنگدانه ضدخوردگی و نسبت رنگدانه به رزین بر اساس روش تاگوچی مدل L9 مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. خواص ضدخوردگی پوشش اپوکسی توسط آزمون طیف سنجی رهبندي (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 آزمون‌های خوردگی برمنای نمودارهای نایکوئیست تعیین شرایط بهینه نشان می‌دهد که نمونه حاوی ۸٪ رنگدانه زینک فسفات و ۳٪ نانوسیلیکا و نسبت رنگدانه به رزین ۱ بیشترین مقاومت به خوردگی را نشان می‌دهد. از طرفی این مطلب درخصوص آزمون مه نمکی نمونه‌ها مشاهده شد که اضافه کردن هم زمان زینک فسفات و نانوسیلیکا به رزین اپوکسی سبب کاهش تاول‌ها و محصولات خوردگی شده است و بهترین خواص ضدخوردگی 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 بسیاری در کاهش میزان خوردگی دارد.

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای
سال چهارم، شماره ۲، نسخه ۱
تهران، ۱۳۹۹، صفحه ۳۵-۵۱

کلمات کلیدی

خوردگی

پوشش اپوکسی

رنگدانه زینک فسفات

روش تاگوچی

نانوسیلیکا

*عهده دار مکاتبات:

mr_kalaee@azad.ac.ir

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 رهبندي 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؛ در حالی 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 نانوسیلیکای توسط آزمون رهبندي (Impedance) الکتروشیمیایی (EIS) و اندازه گیری مقادیر مقاومت پوشش و ظرفیت پوشش در زمان های مختلف از غوطه وری در محلول NaCl ۳/۵٪ 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. ژیامینگ 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 همیگر 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 [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].

۱ مقدمه

از مرسوم ترین روش های حفاظت از سازه های فلزی در برابر خوردگی می توان به حفاظت کاتدی، حفاظت آندی و اعمال پوشش آلی اشاره کرد. پوشش اپوکسی، پوشش آلی بسیار پر کاربرد 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].

دارای خوردگی کمتری در سطح هستند که نشان از بهبود مقاومت خوردگی دارد. پژوهش های انجام شده نشان دهنده بهبود خواص ضدخوردگی 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 ضدخوردگی و مقاومت پوشش می شود. حدادی و همکاران [۲۵] اثر نانوکره های کربنی بر خواص ضدخوردگی 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 برپایه A Bisphenol 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 آمیدوآمینی است برای ساخت 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 ورسازی 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 ضدخوردگی پوشش های اپوکسی مورد بررسی قرار دادند. نمونه هایی حاوی MMT و نمونه حاوی ترکیب هر دو نانوسیلیکا تهیه شد تا تأثیرگذاری بر خواص ضدخوردگی 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 ممکن است 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			
X75- -EPIKOTE Resin 1001	Solvent	%Solid (m/m %)	Epoxy Group (mmol/kg)	Weight of Epoxy Equivalent (g/eq)
	Xylene	76-74	2220-2000	500-450
Zinc Phosphate ZP 10	Density (g/cm3)	Average Particle Size (μ)	pH	--
	3.3	3.5-2	8-6	--
AEROSILR 805	Carbon content (wt %)	Nano content	Average Particle Size	pH
	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.

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 ولتاژ های ۳ kV و ۱۵ kV مورد استفاده قرار گرفت. برای انجام آزمون های الکتروشیمیایی (EIS) از نسل سه الکترودی شامل Ag/AgCl به عنوان الکترود مرجع (RE)، الکترود کمکی از

واریانس (ANOVA) استفاده می شود. درجه اطمینان داده های پروژه فقط با تحلیل تغییرات داده ها قبل محسوبه 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 اوتونوکنال 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 ضدخوردگی و سایر مقاومت های فیزیکی و مکانیکی پوشش اپوکسی می شود.

۳-۲ آزمون طیف سنجی رهبندي الکتروشيمياي
 خواص ضدخوردگی نمونه ها توسط آزمون طیف سنجی رهبندي الکتروشيمياي بعد از گذشت ۷ و ۳۵ روز غوطه وري در محلول ۳/۵ % NaCl مورد مطالعه قرار گرفت. بازدارندگي رنگدانه هاي ضدخوردگي بر پايه حاليت رنگدانه استوار است. حاليت رنگدانه تأثير فوق العاده اي در افزایش مقاومت بهتر در برابر عوامل خورنده را ايفا می کند. مجموع یون های آزاد شده رنگدانه زينك Bode فسفات / mg/l ۴۰ است. نمودارهای نايکوئيست و نمونه ها پس از گذشت ۷ و ۳۵ روز غوطه وري در محلول ۳/۵ % NaCl در شکل ۳ و ۴ نشان داده شده است.

نمودارهای نايکوئيست داري دو نيم دايره ثابت زمانی هستند که اين نيم دايره ها نشان دهنده نفوذ عوامل خورنده به فصل مشترك پوشش - فلز است. با افزایش زمان غوطه ورسازی، مقاومت پوشش کاهش می یابد زيرآب و عوامل خورنده می توانند از ميان منافذ پوشش عبور كرده و خود را به سطح فلز برسانند. اين اتفاق به صورت کمان غوطه ور شده در پايان نيم دايره اول آزمون رهبندي پس از ۷ و ۳۵ روز غوطه ور سازی ظاهر شده است. نيم دايره دوم در طيف رهبندي که در بسامدي کاهش يافته مشاهده می شود نشان دهنده پيشرفت واكنش هاي الکتروشيمياي در فصل مشترك بين پوشش و سطح است [۱ و ۲]. حل شدن رنگدانه زينك فسفات و انجام واكنش هاي کاتدی و آندی در سطح که منجر به توليد یون های OH^- و Fe^{+3} در فصل مشترك می شود به علت نفوذ آب و اکسیژن به سطح مشترك افزایش یون های OH^- در فصل مشترك فلز است. افزایش یون های OH^- در فصل مشترك پوشش - فلز به شكل گيري لایه محافظ بر سطح فلز کمک می کند. گونه هاي نامحلول از رنگدانه توانايی رسیدن به فصل مشترك بین پوشش - فلز را دارند و می توانند با یون های OH^- و Fe^{+3} توليد شده در مناطق

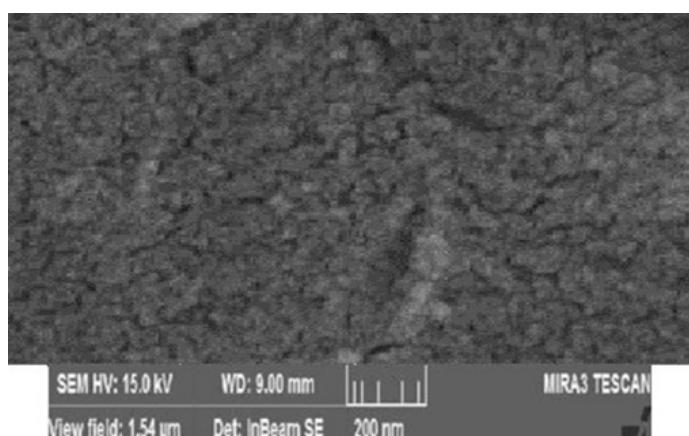
جنس پلاتين (AE) و نمونه هاي فولادی مورد آزمون به عنوان الکترود کار (WE)، استفاده شد. ابتدا پتانسیل کوچکی که با زمان تغيير می کند تحت عنوان Ecott به نمونه ها اعمال شده و سپس Icorr اندازه گيري می شود و همچنين رهبندي سامانه و زاويه فاز رهبندي تعیین می شود. سلول مذکور به دستگاه Autolab Mدل 12 PGSTAT متصل است. طيف سنجي رهبندي الکتروشيمياي در اين تحقيق برای ارزیابی رفتار خوردگي نمونه هاي آهني در الکترووليت هاي مختلف در نظر گرفته شده اند. آزمون EIS در پتانسیل OCP و با به کارگيري دامنه 10 mV در محدوده بسامدي -10 kHz -10 mHz انجام گرفت داده هاي حاصل با استفاده از نرم افزار FRA تحليل شد. اين آزمون با نرخ پويش معادل 1 mV/s انجام پذيرفت.

آزمون مه نمکي به منظور بررسی خواص ضدخوردگي پوشش مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه مه نمکي محصول شركت horm Pars است و مطابق استاندارد ASTM B 117 ، از محلول كلريدسديم ۵ درصد و در شرایط دمايی $2^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ و فشار $1-1/2$ بار در آن استفاده می شود.

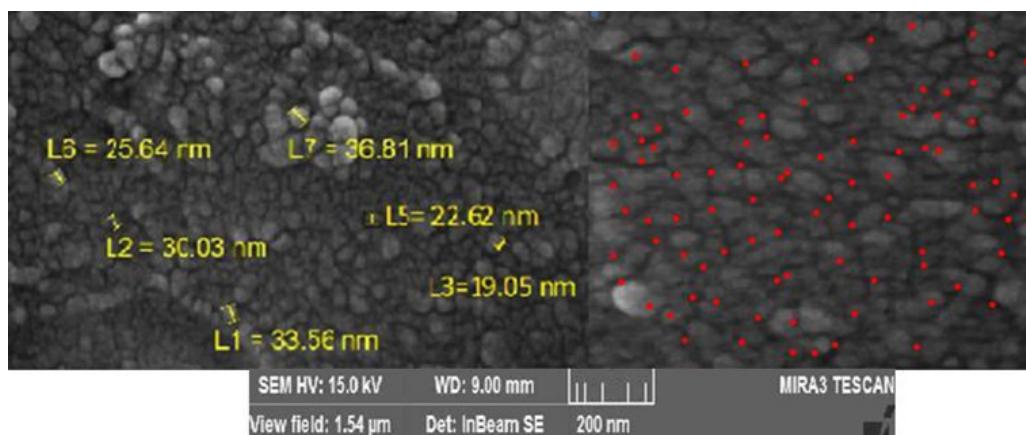
۳ نتایج و بحث

۱-۳ بررسی ريزساختار

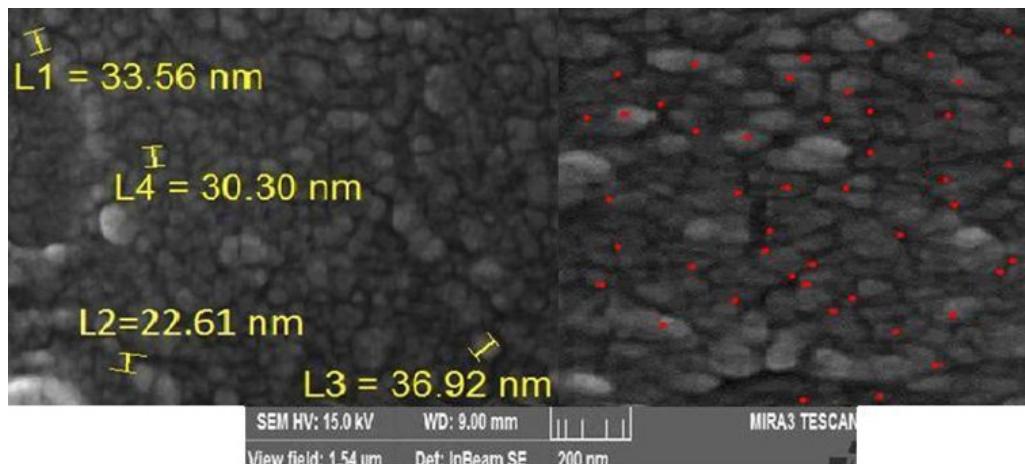
در شکل ۱ تصوير SEM پوشش اپوکسي حاوي زينك فسفات بدون نانوسيليكا آورده شده است. همچنين تصوير SEM و SEM-EDX نمونه هاي شماره ۷، ۸ و ۹ از جدول ۲ که حاوي مقادير ۲، ۳ و ۱ درصد از نانوسيليكا هستند، در شکل ۲ نشان داده شده است. تصاویر الف، ب و پ در شکل ۲ به وضوح نشان می دهند که ذرات نانوسيليكاي Aerosil R 805 به خوبی داخل رزين اپوکسي پخش شده اند. با وجود حضور 3% نانوسيليكا در نمونه شماره ۷ کلوخگي در تصوير شماره ۲ الف مشاهده نشد، وجود کلوخگي در داخل رزين اپوکسي که نشان دهنده عدم پخش مناسب ذرات نانوسيليكا



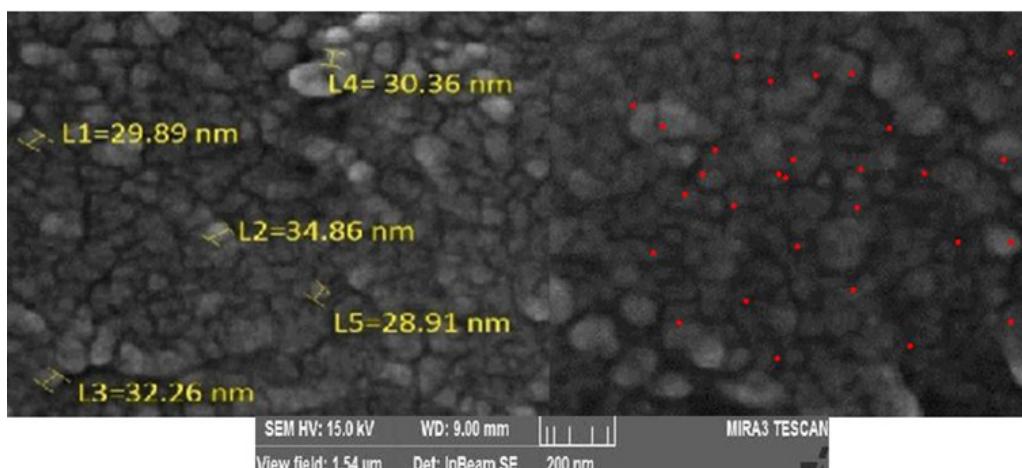
شکل ۱ تصوير SEM پوشش اپوکسي حاوي زينك فسفات و بدون نانوسيليكا
 Figure 1 SEM for epoxy coating/zinc phosphate without n-SiO₂



شکل ۲ الف SEM EDX نمونه شماره ۷ حاوی ۳ درصد نانوسیلیکا
Figure 2a SEM-EDX of Samples No. 7 (3% n-SiO₂)



شکل ۲ ب SEM EDX نمونه شماره ۸ حاوی ۲ درصد نانوسیلیکا
Figure 2b SEM-EDX of Samples No. 8 (2% n-SiO₂)



شکل ۲ پ SEM EDX نمونه شماره ۹ حاوی ۱ درصد نانوسیلیکا
Figure 2c SEM-EDX of Samples No. 9 (1% n-SiO₂)

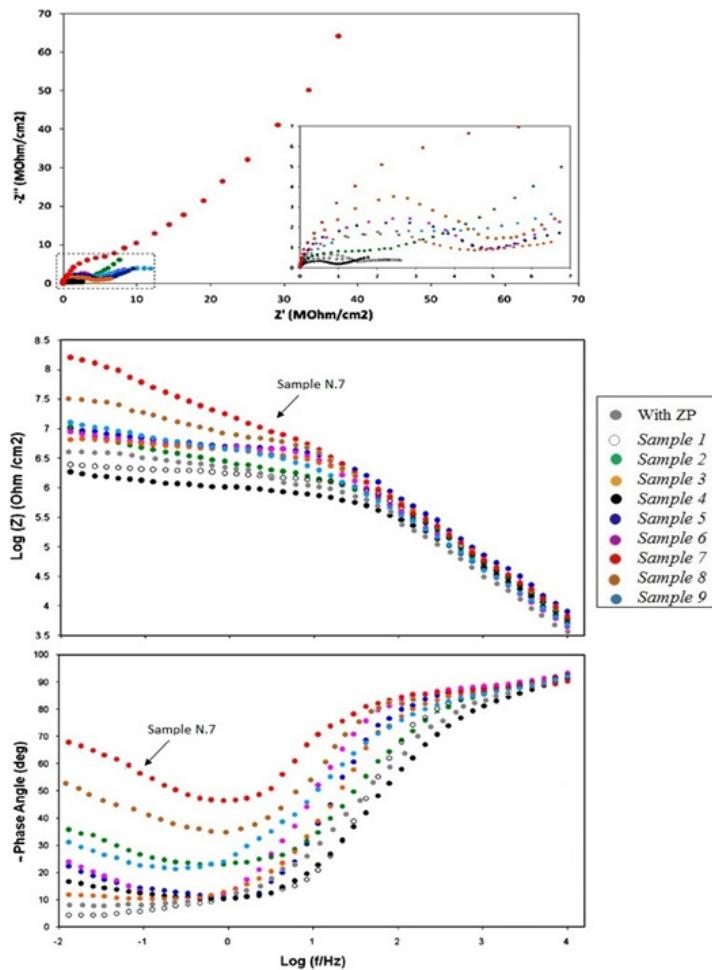
شکل ۳ نمودارهای نایکوئیست و Bode پس از ۷ روز غوطه وری در محلول $\text{NaCl} \text{ } \% ۳/۵$

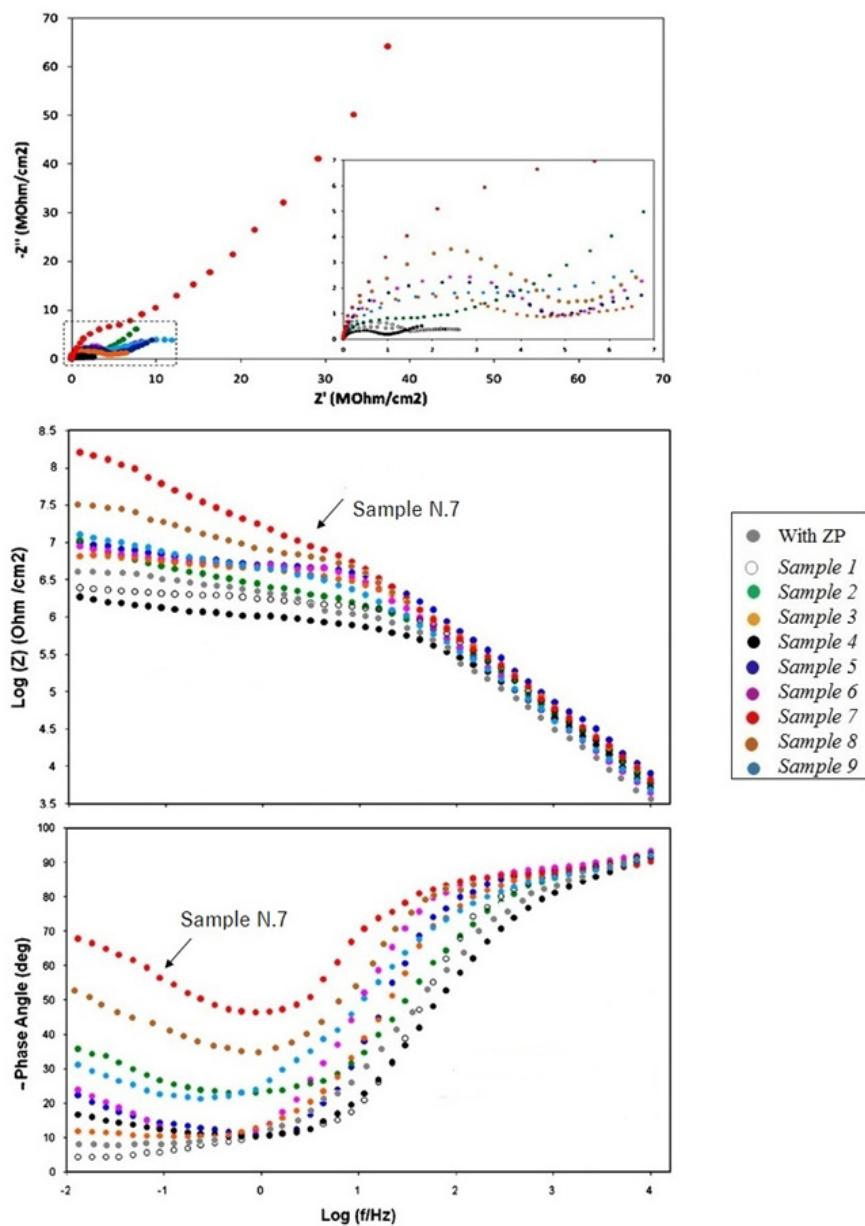
Figure 3 Nyquist and Bode plots of the coating to 3.5 wt% NaCl solution after 7 days immersion

افزایش می دهد. پخش مناسب نانوسیلیکا داخل زمینه اپوکسی می تواند منجر به کاهش فضاهای خالی شده و مسیر نفوذ الکتروولیت 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} , C_c , C_{dl} , R_c , C_s از نمودارهای نایکوئیست و Bode مورد استفاده قرار گرفتند. در شکل ۵، ظرفیت خازنی پوشش، C_{dl} ظرفیت خازنی دولایه الکتریکی، C_s مقاومت محلول، R_c مقاومت پوشش، R_{ct} مقاومت انتقال بار و W اثر واربورگ است.

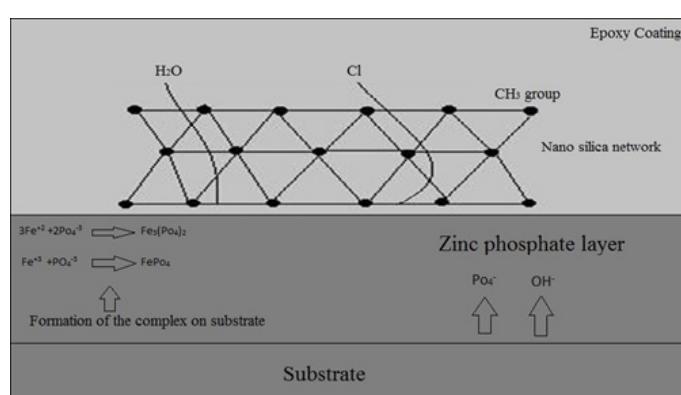
نتایج به دست آمده ظرفیت خازنی دولایه الکتریکی C_{dl} و مقدار ظرفیت خازنی پوشش C_s پس از گذشت زمان ۷ و ۳۵ روز غوطه ور سازی در جدول ۴ آورده شده است. پس از گذشت ۳۵ روز مقدار ظرفیت خازنی برای نمونه های شماره ۵، ۷، ۸ و ۹ کمتر از سایر نمونه ها است که علت آن را می توان به قابلیت انحلال مناسب

آندي و کاتدي سطح فلز واکنش دهنده؛ در نتيجه لاييه محافظ شامل کمپلکس های مختلف فلزی يعني FePo_4 ، P_0_3Fe_3 می توانند بر سطح فلز تشکيل شوند، یون PO_4^{3-} توانایي 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. آئيون ها و کاتيون های آزاد شده توسيع زينک فسفات می توانند از طريق منافذ خود را به سطح فلز برساند [۱ و ۲]. حضور نانوسیلیکا در داخل رزيزن اپوکسی به دليل حضور گروه های متيل بر سطح نانوسیلیکا سبب افزایش خواص ممانعتی پوشش می شود؛ زيرا نانوسیلیکا سدی در برابر نفوذ آب و عوامل خورنده تشکيل می دهد. نانوسیلیکا سبب افزایش تراكم اتصال متقاطع موثر می شود که می توان آن را به عنوان مجموع اتصالات متقاطع شيميايی، درهم تندig گي و جذب سطحي زنجيره های پلimer بر ذرات نانو دانست. نانوسیلیکا با کاهش چگالی اتصالات شيميايی و افزایش چگالی اتصالات فيزيكى پوشش، باعث بهبود مقاومت یونی و مقاومت در برابر تخریب آب کافتی (تخریب در حضور آب) (Hydrolytic) شده و مقاومت دوام پوشش را



شکل ۴ نمودارهای نایکوئیست و Bode پس از ۳۵ روز غوطه وری در محلول 3.5 wt\% 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 [۱۳، ۲۰]. 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 ضدخوردگی با قابلیت انحلال و کارایی ضدخوردگی 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 کافته شده و مقاومت دوام پوشش را افزایش می دهد. عدم نفوذ آب و عوامل خورنده 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 خورنده به داخل پوشش را کاهش داده و سبب کاهش میزان ظرفیت خازنی می شود.

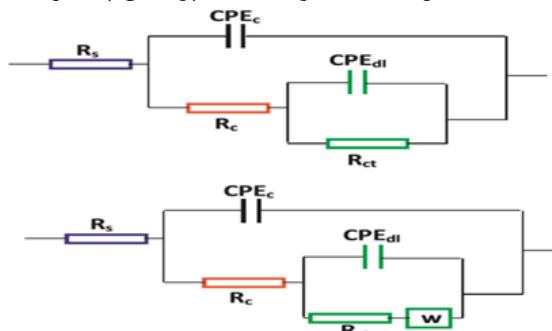
۳-۴ مقاومت انتقال بار و مقاومت پوشش

مقاومت انتقال بار (R_{ct}) پارامتر مناسب برای بررسی خوردگی زیرفیلم و نیز جایی پوشش از سطح فلز است. بالا بودن مقدار R_{ct} نشان دهنده تشکیل لایه محافظ بر سطح فلز است. مقاومت پوشش (R_c) نشان دهنده مقاومت در برابر نفوذ عوامل خورنده از میان منافذ پوشش است. داده های جدول ۴ نشان می دهد 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 نفوذپذیر 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 الکتروولیت 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 کافته بیشتر این نمونه ها باشد. این بدان معناست که انتشار آب به درون پوشش منجر به آب کافت پیوندهای پوشش شده است. C_{dl} 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 نفوذپذیری 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 رهندی 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) $\% ۱۷۷$ سومین عامل تأثیرگذار است و عامل خطاباً 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 دهد بیش ترین تأثیر بر روی ظرفیت خازنی پوشش را درصد رنگدانه ضدخوردگی مورده استفاده در فرمول بندی پوشش اپوکسی دارد که توانسته منافذ پوشش را مسدود کند و همینین 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 3.5 wt. \% 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.	$C_{dl} (x 10^2) (\mu F.cm^{-2})$		$C_c (x 10^2) (\mu F.cm^{-2})$	
	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 پیزگی 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 الکتروولیت است، در نتیجه عوامل خورنده می تواند به فصل مشترک پوشش-فلز برسد و منجر به تخریب پیوندهای چسبندگی و تولید خوردگی در زیرفیلم شود [۱۲، ۱۳، ۱۴].

نتایج جدول ۶ نشانگر آن هستند که نمونه های شماره ۵ و ۸ دارای مقاومت بهتری نسبت به سایر نمونه ها است. کاهش در مقاومت انتقال بار (R_{ct}) بالاتری به نفوذ عوامل خورنده در زمینه پوشش از میان منافذ

[۱۲ و ۱۳]. مقادیر R_c و R_{ct} که با استفاده از مدارهای الکتروشیمیابی 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_{ct} و R_c برای تمامی نمونه ها پس از ۳۵ روز غوطه ورسازی حاصل شد.

نتایج جدول ۶ نشان می دهد که نمونه های شماره ۵ 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 Silica %	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 می تواند 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 خورنده را به فصل مشترک پوشش-فلز محدود کرده و مانع از نفوذ این عوامل به لایه زیرین پوشش می شوند.

۳-۵ آزمون مه نمکی

آزمون مه نمکی آزمایش مناسب دیگری برای شبیه سازی محیط خورنده 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 اتحلال 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 بدست آمده از آزمون طیف سنجی رهندی الکتروشیمیایی برای پارامتر ظرفیت دولایه الکتریکی پوشش جدول ۷ 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 خطاباً 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 نفوذ پذیری 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.	$R_c (\Omega \text{ cm}^2)$		$R_{ct} (\Omega \text{ cm}^2)$	
	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 الکتریکی

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 هیدروکسیل 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 ضدخوردگی با مقدار درصد مشارکت (P) $68/202$ تأثیرگذارترین پارامتر بر روی مقاومت خوردگی است و دومین عامل تأثیرگذار درصد نانوسیلیکا با مقدار درصد مشارکت (P) $15/554$ است و عامل خطابا با مقدار درصد مشارکت (P) $13/06$ سومین عامل تأثیرگذار است، همچنین نسبت رنگدانه به رزین با $3/185$ ٪ دارای کم ترین تأثیر است. حضور زینک فسفات باعث افزایش مقاومت خوردگی پوشش می شود، انتظار می رود هرچقدر درصد رنگدانه ضدخوردگی 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

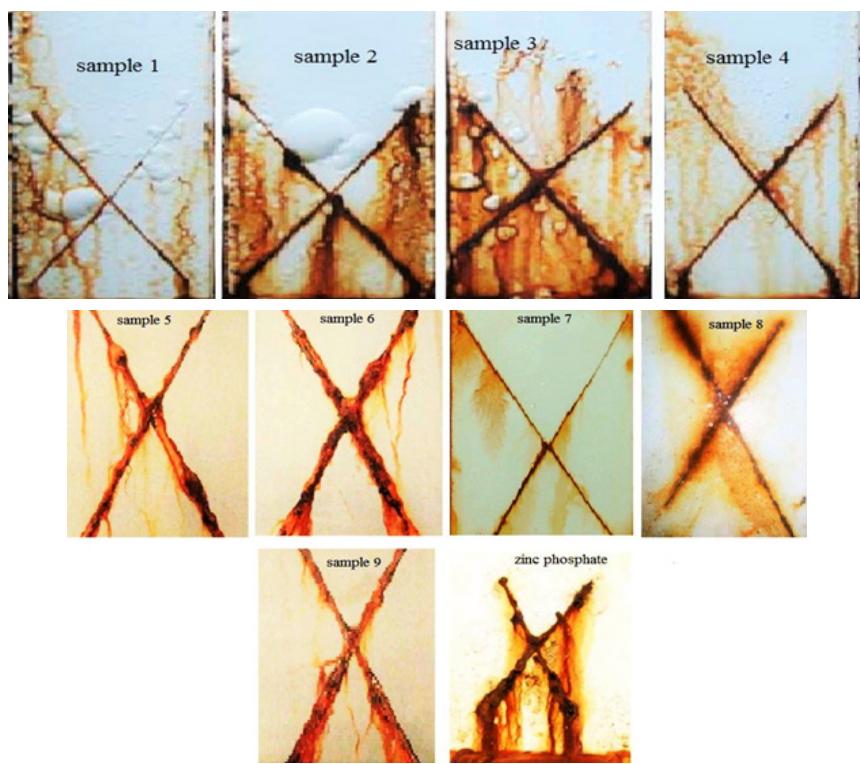
خوردگی در نزدیکی خراش ها برای نمونه های شماره ۱ تا ۳ پس از گذشت زمان بیشتر از ۱۵۰ ساعت و برای نمونه های شماره ۴، ۵، ۶ و ۹ پس از گذشت زمان بیشتر از ۲۵۰ ساعت کاملاً مشهود است. برای نمونه های ۷، ۸ و نمونه حاوی فسفات روی پس از گذشت ۳۵۰ ساعت تاول هایی مشاهده نشد. نمونه شماره ۷ دارای کم ترین تعداد تاول ها 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. فراورده 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 محاسبات نشان دهنده آن است که نمونه دارای سهم به نمایش در آمده است.

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 Silica %	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 پوشش اپوکسی مطابق روی مقاومت در برابر خوردگی پوشش اپوکسی با نسبت رنگدانه به رزین ۱ را به عنوان نمونه بهینه محاسبه شده است. مقاومت ضدخوردگی نمونه شماره ۷ را می توان به میزان بهینه استفاده از رنگدانه ضدخوردگی و همچنین میزان بالای نانوسیلیکا و شبکه ای شدن،

٪ ۸ رنگدانه ضدخوردگی و ٪ ۳ نانوسیلیکا با نسبت

را بهینه سازی کرد. در نتیجه این نتایج می توان اثربخشی این روش را در مقایسه با روش های دیگر تأثیرگذار می داند.

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

۱- نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی پویشی 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 آهنتی 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 رهبندي الکتروشیمیابی 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 ۸٪ رنگدانه ضدخوردگی و 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 Novea 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] Ravichndran R., Coughlin R., Novel Corrosion Inhibitord, *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 TiO₂ 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 TiO₂ and SiO₂, *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 SiO₂/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 Kalaei 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., Zhi-yong 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.