



ارزیابی تاثیر استفاده همزمان نانو ذرات خاک رس و تیتانیوم اکسید در بهبود خواص ضد خوردگی پوشش های بیتومن غنی از روی

سلمان سلیمی نسب

کارشناس ارشد مهندسی ایمنی و بازرسی فنی دانشگاه صنعت نفت آبادان

ایمان دانایی

دانشیار دانشگاه صنعت نفت آبادان

چکیده :

امروزه پوشش های نانوکامپوزیتی به سبب افزایش چشمگیر خاصیت مقاومت در برابر خوردگی و همچنین سازگاری با طبیعت، توجه به سزایی را در صنعت به خود جلب کرده اند. در این پروژه، مقادیر بهینه ای از نانوذرات رس به همراه درصد های مختلفی از نانوذرات اکسید تیتانیوم به پوشش بیتومن غنی از روی اضافه شده است. با بهره گیری از فرآیند اولتراسونیک و همچنین روش های موثر مکانیکی، ذرات نانو رس و اکسید تیتانیوم در مخلوط بیتومن غنی از روی پخش گردیدند که توزیع مناسب نانوذرات بخوبی از نتایج آزمایشات قابل نتیجه گیری است. پوشش های نانوکامپوزیت حاوی ۰، ۱، ۲، ۳، و ۴ درصد وزنی از نانوذرات اکسید تیتانیوم به همراه ۴ درصد وزنی از نانوذرات رس بر روی قطعات اعمال گردید. خواص ضد خوردگی پوشش ها و همچنین چسبندگی پوشش با استفاده از تست های امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و Pull-off مورد ارزیابی قرار گرفت. تست پتانسیل مدار باز (OCP) به منظور ارزیابی و ژرفنگری بیشتر در پوشش غنی از روی نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن است که، پوشش های نانوکامپوزیتی بیتومن غنی از روی حاوی نانو ذرات اکسید تیتانیوم و نانوذرات رس از نقطه نظر مقاومت در برابر خوردگی بسیار بهتر از پوشش های بیتومن غنی از روی بدون حضور نانوذرات می باشد. بنابراین، نانو ذرات اکسید تیتانیوم و رس، مقاومت به خوردگی پوشش ها را به طور چشم گیری بهبود و همچنین زمان محافظت کاتدی پوشش ها را نیز افزایش داده اند. این پدیده به علت توزیع مناسب لایه های نانو رس و نانوذرات اکسید تیتانیوم در پوشش می باشد که به طور مستقیم باعث افزایش طول مسیر لازم برای نفوذ ملکول های اکسیژن و آب می شود. در انتها، نتایج حاکی بر آن است که بهترین محافظت خوردگی در پوشش های نانوکامپوزیت بیتومن غنی از روی حاوی نانوذرات اکسید تیتانیوم و نانوذرات رس در نمونه های حاوی ۲٪ وزنی اکسید تیتانیوم و ۴٪ وزنی رس به دست آمد.

واژگان کلیدی: خوردگی، پوشش، حفاظت کاتدی، نانو ذرات

مقدمه

به جرات می‌توان فولادها را یکی از مهمترین و محبوب‌ترین متریال‌های مورد استفاده در جهان دانست. با این وجود استفاده از آنها برای کاربردهای صنعتی همواره با چالش‌هایی همراه بوده است [Zhang et al , 2012]. افزایش صنایع در زندگی بشر با افزایش استفاده از فلزات و همچنین افزایش تاثیر خوردگی در کاهش ارزش آنها همراه بوده. البته سرعت خوردگی تحت تاثیر عوامل بسیاری از جمله آلودگی‌های موجود قرار دارد [Kalendova et al , 2006]. به منظور کاهش نرخ خوردگی و افزایش طول عمر متریال‌ها، در سال‌های اخیر چندین روش ارائه شده است. برخی از این روش‌ها عبارتند از [Ramesh and Vasudevan , 2012]:

- استفاده از ممانعت‌کننده‌ها
 - تغییر محیط
 - حفاظت‌های آندی و کاتدی
 - استفاده از متریال‌هایی تحت عنوان سد یا مانع بین محیط خورنده و فلز
 - پذیرش پدیده خوردگی و لحاظ نمودن فاکتورهای لازم به هنگام طراحی سازه‌ها به منظور کاهش اثر پدیده خوردگی
- هر کدام از روش‌هایی که در بالا ذکر شد دارای مزایا و معایبی هستند که آنها را برای استفاده در صنایع، مطلوب و اقتصادی جلوه می‌دهد. این موارد باید در هر صنعتی با توجه به شرایط خاص آن مورد بررسی قرار گرفته و پیشنهاد شوند و هیچ کدام از آنها به عنوان یک روش کلی به شمار نمی‌آید [Tohidi et al , 2017]. یکی از موثرترین روش‌های حفاظت از فولادها در برابر خوردگی، پوشش‌دهی است که در این میان پوشش‌های غنی از روی از پرکاربردترین آنها بشمار می‌آیند. در بین انواع و اقسام پیگمنت‌های فلزی که در صنایع برای ایجاد خواص ضد خوردگی استفاده می‌شود، پیگمنت‌های روی و پوشش‌های غنی از روی بسیار مشهور هستند. این پوشش‌ها به عنوان یکی از موثرترین پوشش‌های اعمال شده بر روی سازه‌های فولادی شناخته می‌شوند [Shen et al , 2022]. اهمیت و علت این کاربرد را می‌توان در پتانسیل منفی خوردگی فلز روی دانست. روی بصورت عنصری در پوشش‌های معدنی و غیر معدنی بشکل ذرات بسیار کوچک مورد استفاده قرار می‌گیرد. هر کدام از پوشش‌های معدنی و غیر معدنی روی دارای مزایا و معایب منحصر به فرد خود هستند [Karakasch , 2001]. با این حال پوشش‌های غنی از روی پایه آبی به علت سازگاری با محیط‌زیست و عدم وجود ترکیبات فرار (VOC) بسیار پرکاربرد هستند [Gergely et al , 2011]. پوشش‌های غنی از روی استاندارد شده پیش از ۱۹۷۰ نیاز به فرایند پخت با استفاده از حرارت یا اسیدشویی داشتند در غیر این صورت برای پخت خودبخودی نیاز به زمان بسیار زیادی داشتند. با این حال در سال ۱۹۷۰، NASA با تغییر درصدها قادر به تولید پوشش‌های غنی از روی خودپخت شونده شد که توانایی خشک‌شدن سریع را داشتند [Pedram and Ross, 1978].

پوشش‌های غنی از روی توانایی منحصربفردی در ایجاد حفاظت گالوانیک بر روی سطوح فولادی دارند. این پوشش‌ها دارای مقادیر زیادی ذرات روی می‌باشند که در ترکیب با رزین (بایندر) هستند. در بایندهایی که در پوشش‌های غنی از روی مورد استفاده قرار می‌گیرند، عموماً از رزین‌های آلی همانند بی‌تومن، اپوکسی، اپوکسی‌استر، الکیدها یا یورتان‌ها استفاده می‌شود. پس از اعمال صحیح این پوشش‌ها بر روی سطوح فلزی، بایندر ذرات روی را که در تماس با یکدیگر و همچنین سطح فلز هستند را در خود نگه می‌دارد. در این حال، تماس بین دو فلز غیر مشابه (تماس روی موجود در پوشش با سطح فلز) با حضور الکترولیت، منجر به ایجاد یک سلول گالوانی خواهد شد. در این سلول گالوانی ذرات روی نقش آند را بازی می‌کنند و سطح فولادی فلز کاتد خواهد شد. ماهیت گالوانی سبب می‌شود تا روی خورده شود و از فولاد محافظت کند. این پوشش‌ها قابلیت منحصربفردی در حفاظت از سطح دارند، بنحوی که حتی در صورت وجود حفرات، خراش‌ها، تخلخل یا سایر عیوب در پوشش بازهم خاصیت

حفاظتی خود را از دست ندهند داد. در واقع اساس حفاظت کاتدی توسط پوشش‌های غنی از روی، هدایت الکتریکی بین ذرات روی باهم و ذرات روی با سطح فلز است [Langer et al, 2019].

بیتومن یکی از پرکاربردترین رزین‌های مورد استفاده در سیستم‌های اعمال پوشش است. علت این امر را می‌توان چسبندگی مناسب این پوشش‌ها به سطح، قیمت ارزان، طبیعت ذاتی منسجم و مقاومت در برابر اشعه فرابنفش و حرارت در محیط‌های مختلف دانست. منظور افزایش مقاومت این رزین‌ها از پیگمنت‌های مختلفی استفاده می‌شود. رس یکی از پیگمنت‌های غیرسمی، ارزان، در دسترس و دوست‌دار محیط‌زیست است که به این منظور استفاده می‌شود [Darmiani et al, 2013].

دیگر فاکتور تاثیرگذار در میزان محافظت پوشش‌های غنی از روی، سایز و شکل ذرات اضافه شده به رزین است. ذرات افزوده شده روی می‌توانند بصورت کروی، صفحه‌ای یا ترکیبی از هر دو باشند. تحقیقاتی که در این زمینه انجام شده نشان می‌دهد که ذرات روی با شکل صفحه‌ای (یا ترکیبی) محافظت بهتری از فلز پایه انجام می‌دهند. همچنین ذرات روی با اندازه کوچکتر نیز سبب بهبود خواص پوشش در برابر خوردگی می‌شوند [Huang et al, 2022].

در پوشش‌های غنی از روی درصد حجمی پیگمنت (PVC) روی در پوشش باید بیشتر از مقدار بحرانی (CPVC) باشد که در این صورت ذرات روی در تماس با یکدیگر قرار گرفته و سبب اتصال الکتریکی بین ذرات روی و برقرار شدن مدار الکتریکی می‌شود. [Shahsavari et al, 2022]. چنانچه نسبت مقدار PVC به CPVC بیشتر از یک باشد، مقدار حامل‌های موجود برای ترکندگی ذرات روی وجود نخواهد داشت و از اینرو پوشش در برابر خواص مکانیکی از جمله چسبندگی، انعطاف‌پذیری، مقاومت به سایش و مشابه آن ضعیف خواهد بود. علاوه بر این توزیع مناسب ذرات روی در این مقدار بالای PVC دشوار خواهد بود [Knudsen, 2005].

استفاده از نانو تکنولوژی در بهبود خواص مختلف پوشش‌های ضد خوردگی از جدیدترین حوزه‌های تحقیقات در شاخه علم خوردگی می‌باشد. در این چهارچوب بررسی استفاده از دو نانو ذره در پوشش‌های غنی از روی که خود به تنهایی کاربرد فراوانی در صنایع مختلف و بخصوص صنایع نفت و گاز دارند نیز تحقیقی جدید و جامع است. در تحقیقات انجام شده بر روی پوشش‌های بیتومن غنی از روی، افزودن ۴ درصد ذرات نانو رس بهترین عملکرد را در برابر شرایط خورنده داشته و در این تحقیق برای نخستین بار قصد داریم با افزودن نانو ذرات TiO_2 در کنار نانو ذرات رس عملکرد این پوشش را ارتقا بخشیم.

روش تحقیق

• تولید نانو کامپوزیت و تهیه نمونه

ترکیب تهیه شده از رزین، ذرات رس نانوذرات تیتانیوم اکسید تحت تنش برشی در میکسر مکانیکی با سرعتی برابر با ۶۰۰۰ دور در دقیقه برای یک ساعت مخلوط شد. برای این منظور از میکسر باتنش برشی بالا در دمای محیط استفاده گردید. پس از آن مخلوط مورد نظر به مدت ۶۰ دقیقه در دستگاه سونیکیشن قرار گرفته و بعد از پخش موثر نانو ذرات در رزین؛ پودر روی به مخلوط افزوده شد و به مدت ۱ ساعت دیگر مخلوط شد.

• اعمال پوشش

صفحات فلزی مورد استفاده جهت اعمال پوشش، صفحاتی از جنس St-37 در ابعاد ۱۰×۵ انتخاب شد. پیش از اعمال پوشش به منظور حذف هرگونه آلودگی و اکسید سطحی، صفحات مورد نظر با استفاده از سمباده‌هایی با مش‌های ۱۲۰ تا ۶۰۰ پولیش شده و برای حذف روغن‌ها و چربی‌ها با استفاده از استون تمیز شدند.

سپس لایه‌ای از پوشش آماده شده با استفاده از اپلیکاتور بر روی سطح اعمال گردید. صفحه پوشش داده شده به مدت ۷ روز در دمای اتاق نگهداشته می‌شود. ضخامت فیلم خشک اندازه‌گیری شده برابر با ۱۰۰ میکرومتر بوده که با استفاده از دستگاه ضخامت سنج پس از ۷ روز اندازه‌گیری گردید.

• تست‌های آزمایشگاهی



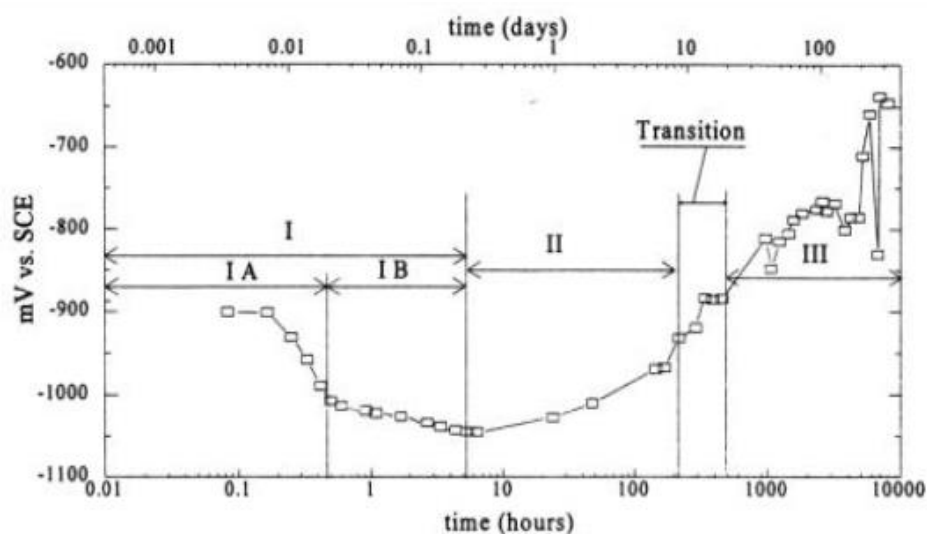
○ طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

مقاومت به خوردگی پوشش‌های غنی از روی در محلول ۳.۵٪ وزنی NaCl توسط آزمون EIS انجام می‌شود. تست در ولتاژ مدار باز با اعمال ولتاژ سینوسی ۱۰ میلی ولت و طیفی که در بازه فرکانسی ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰ مگا هرتز است، انجام می‌گیرد. سیستم الکتروشیمیایی شامل الکترود پلاتینی به عنوان الکترود کمکی و الکترود اشباع کالومل به عنوان الکترود مرجع و صفحه فلزی به عنوان الکترود کاری خواهد بود. زمانی که به مطالعه سیستم‌های الکتروشیمیایی می‌پردازیم، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) می‌تواند با کمک روش‌ها و فرمت‌های خروجی متعدد اطلاعاتی دقیق و عاری از خطا در خصوص سینتیک و مکانیزم سیستم ارائه نماید. به همین دلیل، EIS به ابزاری قدرتمند در حوزه مطالعه خوردگی، نیمه هادی‌ها، باتری‌ها، آبکاری و سنتز الکتریکی مواد آلی تبدیل شده است.

○ پتانسیل مدار باز

اندازه‌گیری پتانسیل مدار باز برای پوشش در محلولی با ۳.۵ درصد وزنی NaCl انجام می‌شود. در این حالت نمونه در زمان‌های متفاوتی در محلول قرار می‌گیرد تا از حفاظت کاتدی اطمینان برقرار شود. مقدار جریان مدار باز با استفاده از مولتی مترها نسبت به الکترود مرجع کالومل اندازه‌گیری می‌شود.

ابرو و همکارانش تلاش‌هایی برای توضیح تغییرات پتانسیل نسبت به زمان در پوشش‌های غنی از روی انجام دادند. نتایج این تلاش‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است [Abreu, 1996].



شکل ۱: ارزیابی زمان قرارگیری نسبت به پتانسیل خوردگی در پوشش‌های غنی از روی

بخش‌های (I, II & III) بصورت زیر تعریف می‌شوند.

بخش I: پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر منفی‌تر، به سوی پتانسیل صفحات روی تغییر می‌کند. مرحله اولیه سریع است که این امر ناشی از فعال سازی ذرات روی در پوشش است که با پایداری آن در محدوده پتانسیل روی مواجه می‌شود.

بخش II: پتانسیل اکنون شروع به حرکت به سمت پتانسیل محافظت فولاد می‌کند که در انتهای ناحیه حفاظت کاتدی قرار دارد. فرایند از این محل به مرحله دوم محافظت می‌رسد.

بخش III: پتانسیل از پتانسیل حفاظت فولاد عبور می‌کند و به سمت محافظت آهن حرکت می‌کند. در این مرحله در سطح پوشش باید نشانه‌هایی از زنگ آهن را مشاهده نمود.

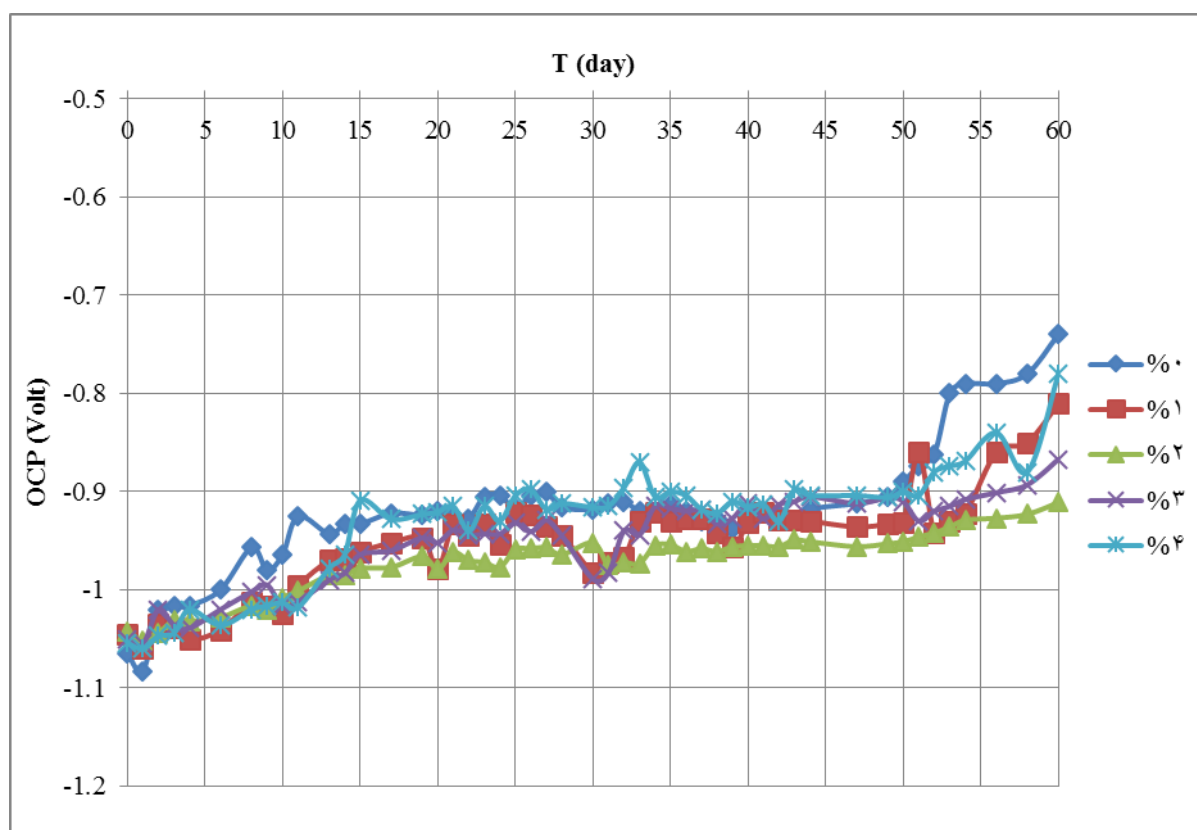
• تست pull-off

این تست براساس استاندارد ASTM D4541 انجام می‌شود. در تست pull-off همانند تست کشش که برای اندازه‌گیری میزان استحکام کششی مواد مورد استفاده قرار می‌گیرد، بارگذاری بصورت عمودی به سطح پوشش اعمال می‌شود. تجهیزات بارگذاری (dolly, stub) با چسب به پوشش می‌چسبند و میزان بار اعمالی به dolly بتدریج افزایش می‌یابد تا پوشش از سطح فلز جدا شود. اگر نیرو برروی کمترین مقدار چسبندگی چسب تنظیم شود، تست می‌تواند در یک مقدار مشخص تمام شود. در تست Pull-off استحکام چسبندگی پوشش مورد بررسی قرار می‌گیرد، لذا نتایج آن با سایر آزمون‌ها که در آنها تنش برشی اعمال می‌شود قابل مقایسه نیست. دیگر محدودیت این تست استحکام چسبندگی بین سطح dolly و سطح پوشش است. چنانچه چسبندگی این بخش از چسبندگی پوشش با سطح کمتر باشد، کنده‌شدن از این سطح رخ خواهد

یافته‌ها

• محاسبات پتانسیل مدار باز

روش پتانسیل مدار باز یک پارامتر مناسب برای مشخص نمودن رفتار پوشش‌های غنی از روی دارای خاصیت فداشوندگی است. تغییرات OCP (نسبت به الکتروود کالومل) در مدت زمان‌های متفاوت قرارگیری پوشش‌های غنی از روی که دارای مقدار ثابت ۴ درصد نانورس و مقادیر متفاوتی از نانوذرات تیتانیوم اکسید هستند، در شکل ۲ نشان داده شده است. براساس معیارهای پذیرفته شده کنونی برای ایجاد حفاظت کاتدی، مقدار OCP باید کمتر از مقدار -0.850 - ولت نسبت به مقدار معادل و -0.780 - ولت نسبت به الکتروود کالومل باقی‌ماند.



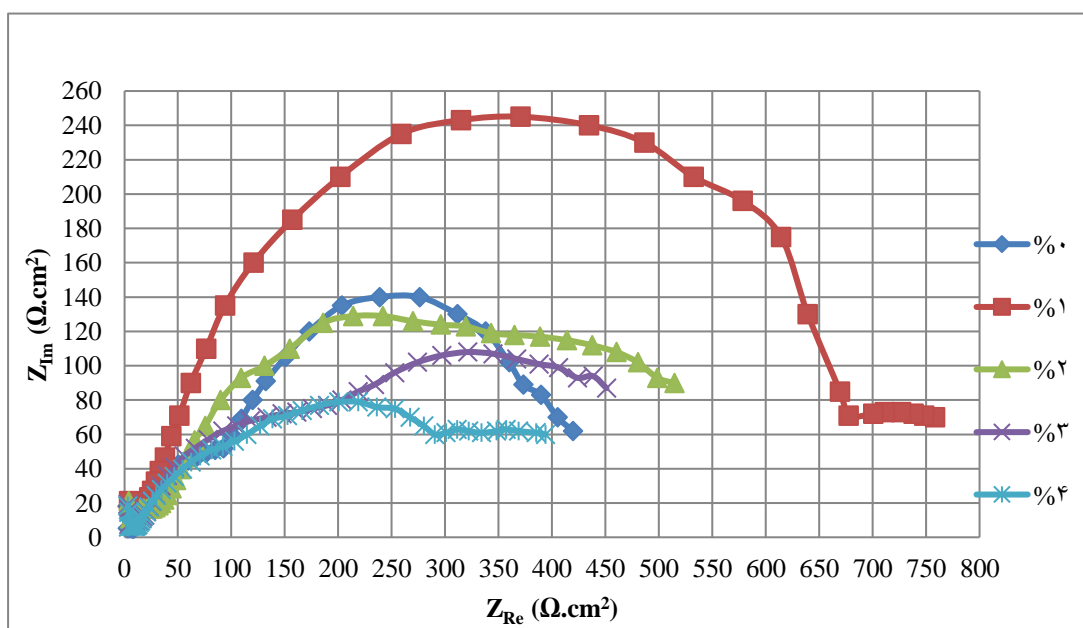
شکل ۲: تغییرات پتانسیل مدار باز نسبت به زمان در نمونه حاوی ۲٪ نانورس و مقادیر مختلف از نانوذرات اکسید تیتانیوم

همانطور که در شکل ۰ نشان داده شده است، با افزایش زمان ماند نمودار OCP به سمت پتانسیل با مقادیر مثبت حرکت می‌کند. پتانسیل پوشش‌های حاوی 0% و 4% به ترتیب ۵۸ و ۶۰ روز در ناحیه حفاظت کاتدی قرار داشتند درحالی که نمونه‌های 2%، 1%، 3% و 4% در انتهای روز ۶۰ام به ترتیب دارای پتانسیلی برابر با -0.911، -0.81، -0.867 و -0.78- ولت نسبت به الکترود کالومل هستند. در این میان مقدار افزایش مقداری ولتاژ در نمونه 2% نسبت به سایر نمونه‌ها در بازه زمانی ۶۰ روز کمتر است. افزایش پتانسیل‌ها می‌تواند متناظر با کاهش ناحیه الکترواکتیو روی باشد که این موضوع به معنی کاهش شدت حفاظت کاتدی است. به عبارت دیگر می‌توان گفت که کاهش حفاظت کاتدی نتیجه رسوب محصولات خوردگی در اطراف ذرات روی است که سبب تماس گالوانی بین ذرات روی و بایکدیگر و سطح فلز می‌شود.

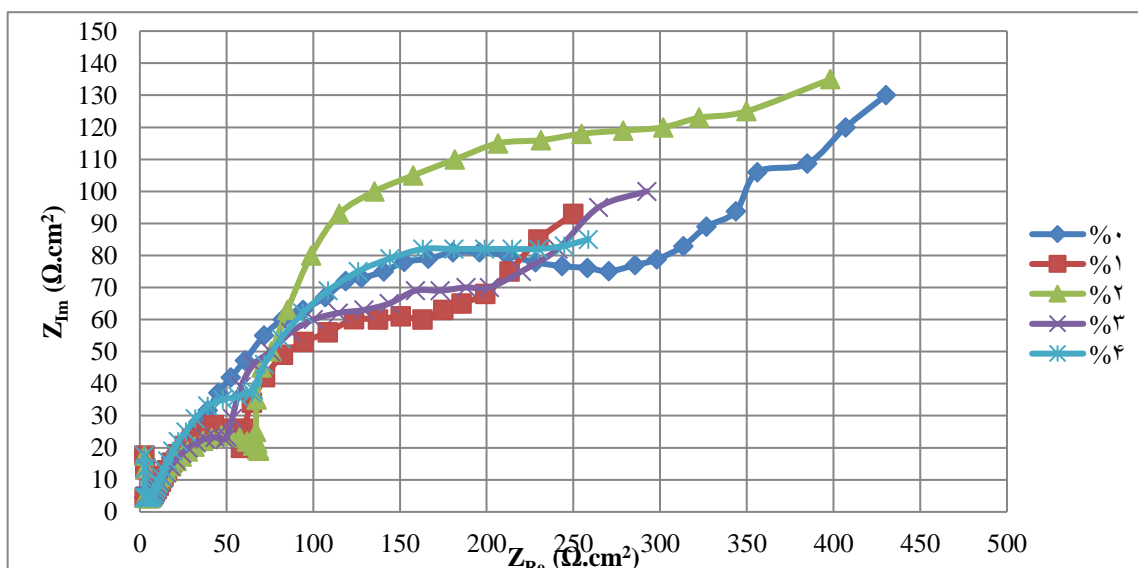
نتایج نشان می‌دهند که نمونه حاوی ۴ درصد نانو رس به همراه ۲ درصد نانو تیتانیوم اکسید دارای مدت زمان حفاظت کاتدی بیشتری نسبت به سایر نمونه‌هاست. این نتیجه می‌تواند موید این نکته باشد که اختلاط نانوذرات در رزین نیز بصورت کامل و مناسب بوده است. این اختلاط مناسب نانوذرات سبب شده تا با افزایش مسیر نفوذ برای ترکیبات خورنده از طریق افزایش خاصیت سدشوندگی، کاهش نرخ مصرف روی (انحلال روی) در پوشش شده و از اینرو عمر خاصیت حفاظت کاتدی در آن افزایش یافته است.

○ تست EIS

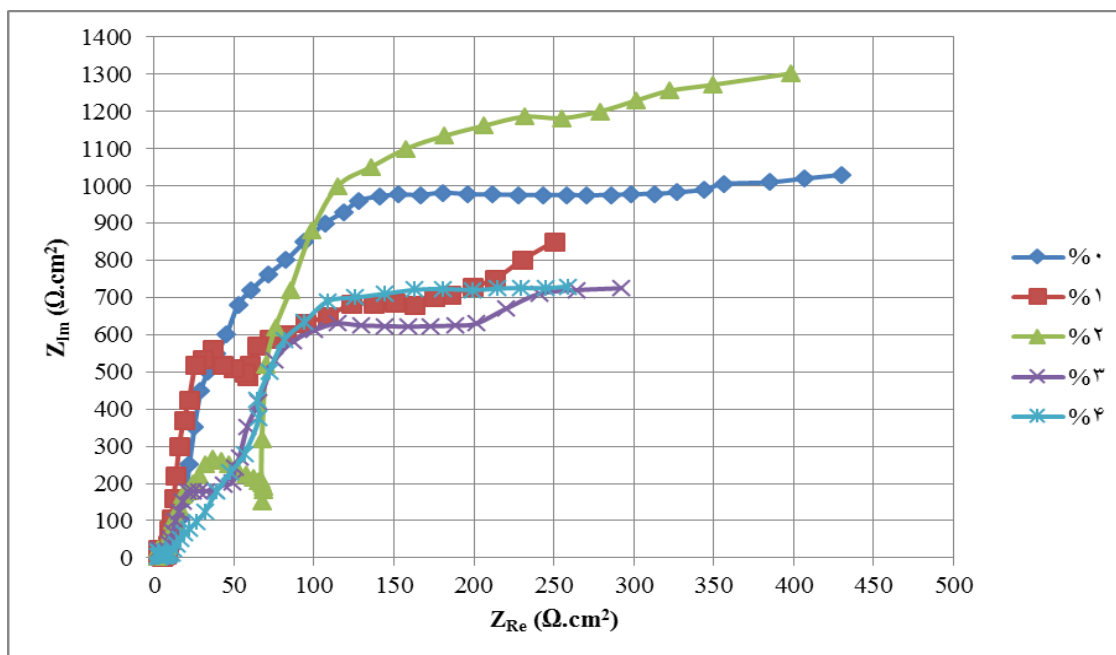
جهت ارزیابی رفتار پوشش‌های غنی از روی آلی و معدنی بصورت وسیعی از تست طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده می‌شود. نمودار نایکویستیک طیف EIS برای نمونه‌های حاوی ۰.۴٪ از نانوذرات رس به همراه درصدهای مختلفی از نانوذرات تیتانیوم اکسید که در محلول‌های ۳.۵ درصد وزنی از NaCl قرار گرفته‌اند در شکل‌های ۳ تا ۹ نشان داده شده است.



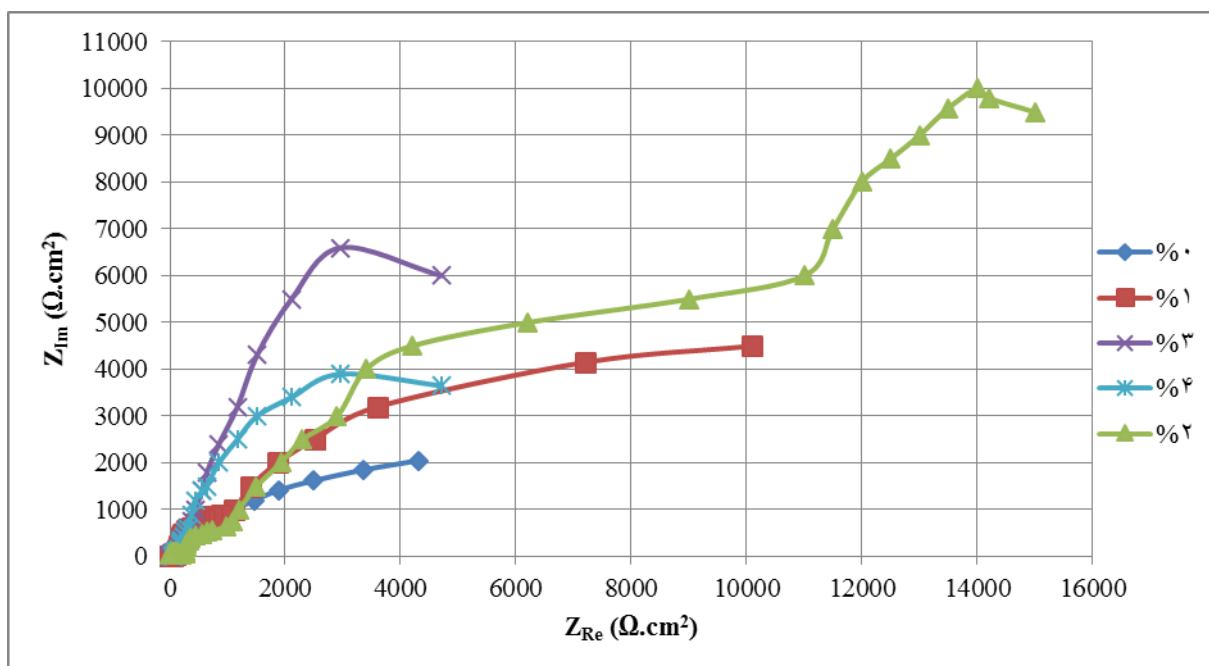
شکل ۳: نمودار نایکویستیک طیف EIS پس از ۵۰ دقیقه قرارگیری نمونه در محلول ۳.۵ درصد وزنی NaCl



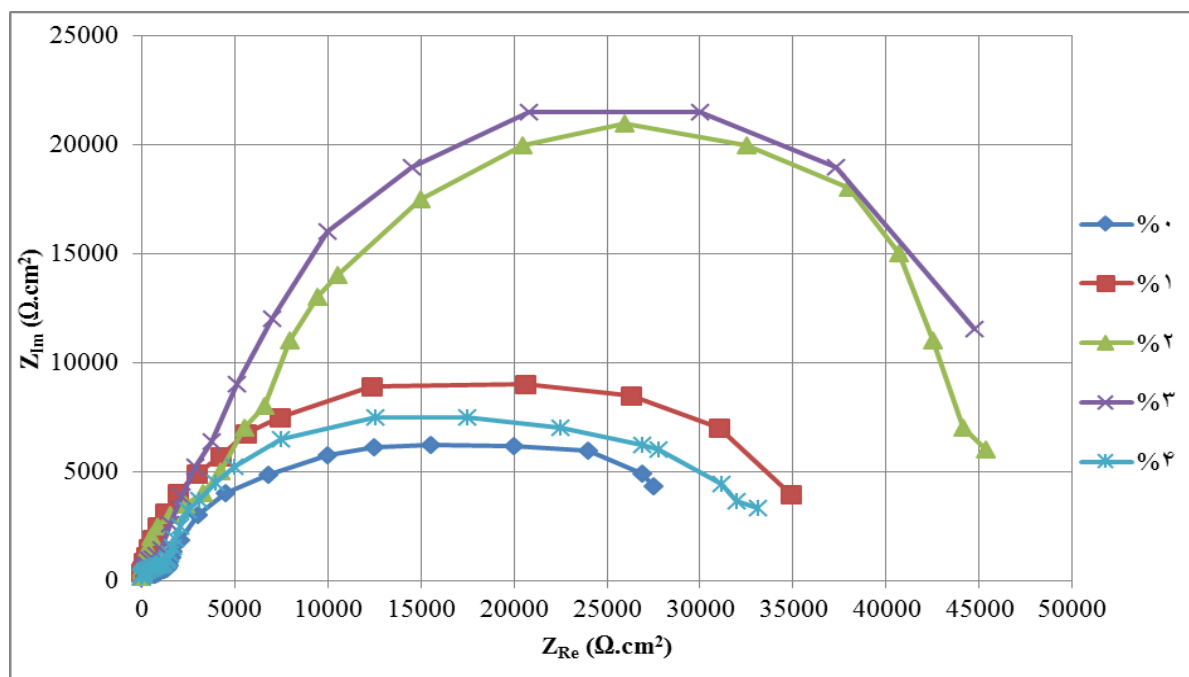
شکل ۴: نمودار نایکویستیک طیف EIS پس از ۳ روز قرارگیری نمونه در محلول ۳.۵ درصد وزنی NaCl



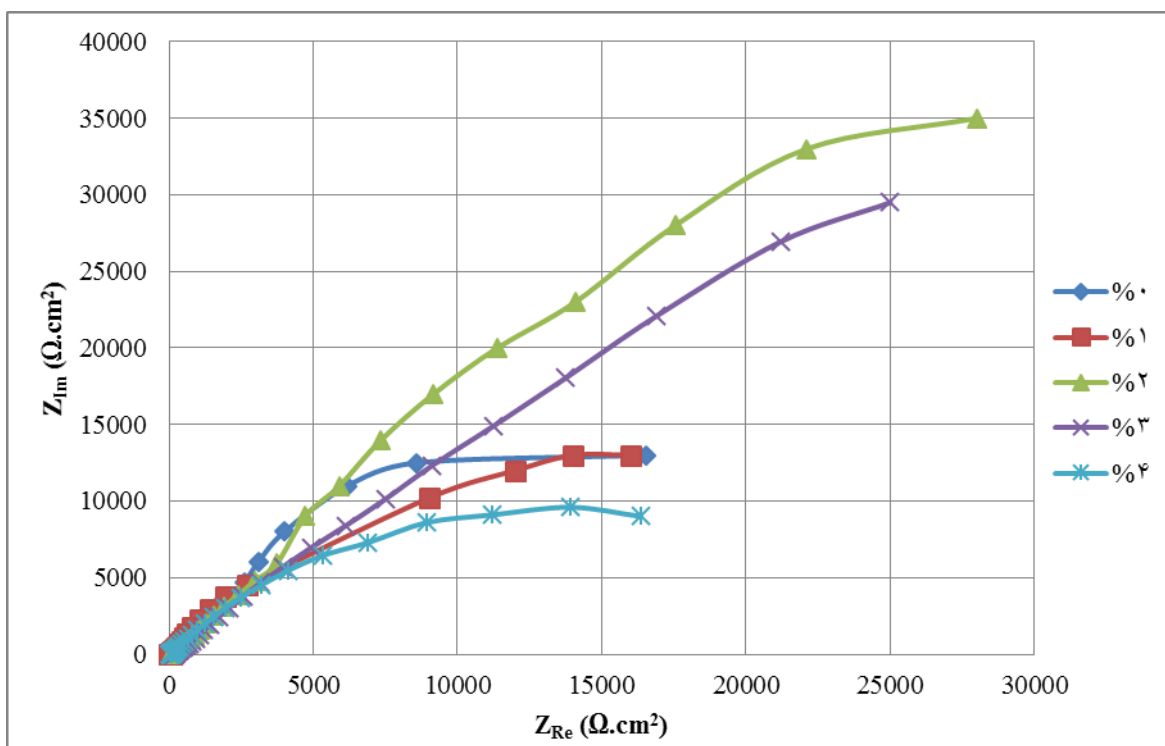
شکل ۵: نمودار نایکویستیک طیف EIS پس از ۷ روز قرارگیری نمونه در محلول ۳.۵ درصد وزنی NaCl



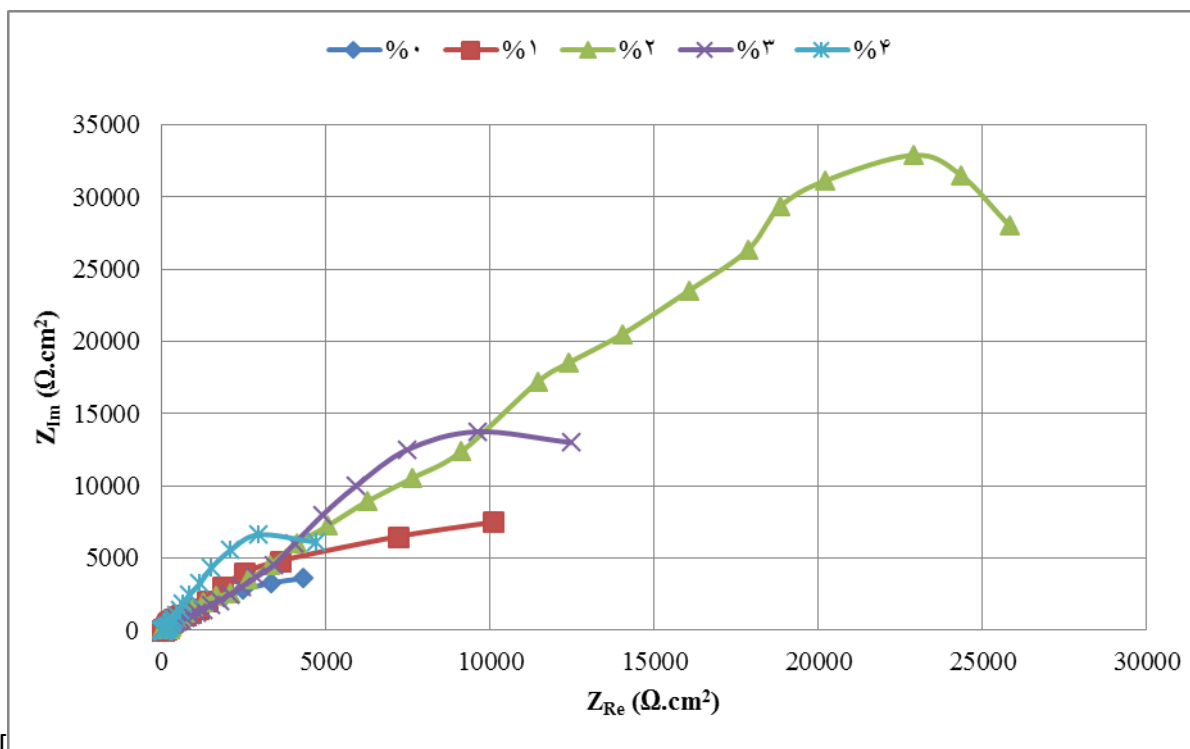
شکل ۶: نمودار نایکویستیک طیف EIS پس از ۲۱ روز قرارگیری نمونه در محلول ۳.۵ درصد وزنی NaCl



شکل ۷: نمودار نایکویستیک طیف EIS پس از ۳۰ روز قرارگیری نمونه در محلول ۳.۵ درصد وزنی NaCl



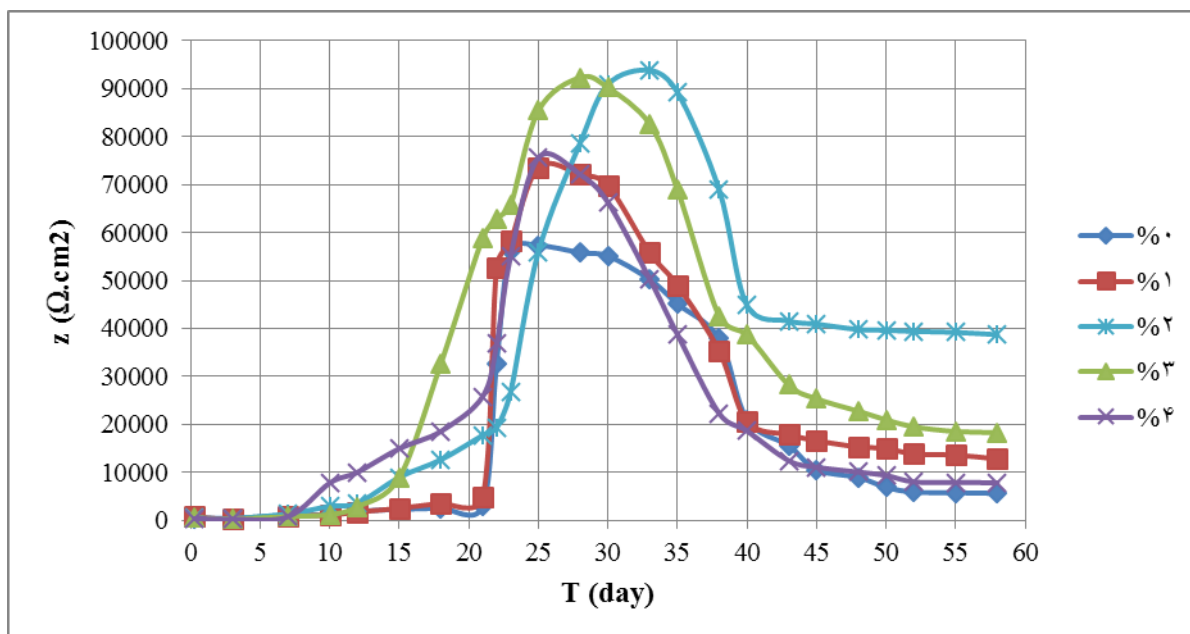
شکل ۸: نمودار نایکویستیک طیف EIS پس از ۴۰ روز قرارگیری نمونه در محلول ۳.۵ درصد وزنی NaCl



شکل ۹: نمودار نایکویستیک طیف EIS پس از ۶۰ روز قرارگیری نمونه در محلول ۳.۵ درصد وزنی NaCl



تغییرات امپدانس (درفرکانس 10mHz) نسبت به زمان قرارگیری نمونه‌ها که از نمودار Bode بدست آمده است در شکل نشان داده شده است.



شکل ۱۰: تغییرات امپدانس (درفرکانس ۱۰ میلی هرتز) نسبت به زمان قرارگیری نمونه‌ها که از نمودار Bode بدست آمده است.

همانطور که در شکل‌های بالا مشاهده می‌شود، با افزایش زمان ماند در روزهای نخست و در اثر فعال شدن ذرات روی در همه نمونه‌ها کاهش امپدانس مشاهده شده است (بخش I). پس از این دوره، مقاومت انتقال بار افزایش می‌یابد که می‌توان آن را ناشی از وجود اکسیداسیون ذرات روی دانست که باعث پر شدن تخلخل‌های موجود در پوشش می‌شود (بخش II). در نهایت بر اثر انحلال آهن مقاومت ذرات اکسیدی حاصل از خوردگی ذرات رس کاهش می‌یابد (بخش III).

با توجه به بررسی شکل‌های ارائه شده در بالا، محدوده مقاومت در بازه زمانی افزایش یافته است. محصولات ناشی از خوردگی با قرارگیری در تخلخل‌های موجود در پوشش منجر به بسته شدن راه‌های نفوذ به پوشش می‌شوند. امپدانس بیشتر پوشش‌های غنی از روی بصورت تدریجی با افزایش زمان تست تغییر می‌نماید از اینرو می‌توان گفت که خاصیت سدشوندگی پوشش‌های غنی از روی در برابر نفوذ ترکیبات خوردنده با زمان افزایش یافته است.

بخش‌های I، II و III برای رزین حاوی ۲ درصد از نانوذرات تیتانیوم اکسید و ۴ درصد نانوذرات رس طولانی‌تر است. این موضوع نمایانگر توزیع مناسب و موثر نانوذرات در ساختار رزین پلیمری است. این توزیع موثر سبب بهبود خاصیت سدشوندگی پوشش شده است. این بهبود ناشی از افزایش مسیر لازم برای رسیدن مواد خوردنده در داخل پوشش به سطح فلز می‌باشد. از دیگر



مزایای این افزایش مسیر، کاهش مصرف نرخ ذرات روی در پوشش است که خود نیز به معنی افزایش بازه حفاظت کاتدی این نانوذرات و در نتیجه افزایش طول عمر حفاظتی پوشش است.

براساس شکل امپدانس پوشش حاوی ۲ درصد از نانوذرات تیتانیوم اکسید و ۴ درصد نانوذرات رس در انتهای بازه آزمایش و پس از ۶۰ روز از اجرای تست دارای بیشترین مقدار امپدانس است. این موضع به وضوح نشانگر نفوذ کمتر آب و مواد خورنده به داخل این پوشش است که سبب شده تا بازدهی بهتری در طول این بازه زمانی را داشته باشد.

○ تست Pull-Off

نتایج تست چسبندگی انجام شده بر روی نمونه‌ها طبق جدول ارائه شده است. پیش از قرارگیری نمونه‌های پوشش داده شده توسط پوشش بیتومن غنی از روی حاوی نانوذرات در محیط خورنده، نمونه‌ها چسبندگی بسیار عالی به سطح فلز دارند. این موضوع می‌تواند موید آماده سازی و پاک سازی مناسب سطح از ناخالصی‌ها، گریس‌ها، اکسیدهای سطحی و همچنین چسبندگی ذاتی مناسب پوشش‌های بیتومن غنی از روی دانست. نتایج حاصل از این آزمایش در خصوص نیروی لازم جهت جداسدن پوشش از نمونه در محلول ۵ درصد وزنی NaCl (به مدت ۵ روز) در جدول زیر ارائه شده است. همه نمونه‌ها حاوی مقدار ثابت ۴ درصد وزنی از نانوذرات رس و درصد‌های متفاوتی از نانوذرات اکسید تیتانیوم هستند.

جدول ۱: نتایج تست چسبندگی Pull-off پیش و پس از تماس نمونه‌ها با محیط خورنده

درصد اکسید تیتانیوم	پیش از قرار گیری در محیط خورنده (MPa)	پس از تماس با محیط خورنده (MPa)
۰٪	۱۵.۲۳	۵.۳۲
۱٪	۱۵.۵۶	۷.۴۷
۲٪	۱۵.۶۲	۹.۵۶
۳٪	۱۵.۴۰	۸.۷۳
۴٪	۱۵.۳۷	۸.۲۳

همانطور که از نتایج جدول مشخص می‌شود، نانوکامپوزیت‌های بیتومن غنی از روی دارای چسبندگی خوبی به سطح پیش از قرارگیری در مجاورت محیط خورنده از خود نشان می‌دهند. میزان چسبندگی پوشش در همه نمونه‌ها تقریباً مقدار برابری دارند اما پس از قرارگیری در مجاورت محیط خورنده این مقدار به شدت کاهش می‌یابد. با اینحال میزان این کاهش در نمونه حاوی ۴ درصد نانوذره رس و ۲ درصد نانوذره اکسید تیتانیوم نسبت به سایر نمونه‌ها کمتر است. در واقع می‌توان این گونه نتیجه گرفت که توزیع مناسب و بهینه نانوذرات در این نمونه سبب افزایش مسیر لازم جهت نفوذ ترکیبات خورنده به پوشش و

سطح فلز شده و با حفاظت بیشتر از سطح مشترک بین پوشش و فلز سبب شده تا مقدار کاهش چسبندگی سطحی کمتر از سایر نمونه‌ها باشد.

بحث و نتیجه‌گیری :

نمونه‌های مختلفی از پوشش بیتومن غنی از روی حاوی مقدار ثابت ۴ درصد از نانوذرات رس و درصدهای مختلف ۱، ۲، ۳ و ۴ از نانوذرات اکسید تیتانیوم آماده گردید و تاثیر افزودن نانوذرات اکسید تیتانیوم در پوشش مورد مطالعه قرار گرفته شد. نتایج حاصل شده را می‌توان بصورت زیر بیان نمود:

- ۱- نتایج تست مدار باز بر روی صفحات پوشش داده شده به وسیله پوشش بیتومن غنی از روی حاوی نانوذرات رس و اکسید تیتانیوم نشان دهنده بازدهی بسیار بالای حفاظت کاتدی در پوشش حاوی ۲ درصد وزنی اکسید تیتانیوم و ۴ درصد وزنی رس دارد .
- ۲- نتایج تست EIS پوشش نماینگر این موضوع است که تشکیل محصولات خوردگی ناپایدار در ابتدای تماس پوشش با محیط خورنده سبب کاهش امپدانس مدار فرکانس‌های بالا شده است .
- ۳- در مجموع از نتایج تست EIS می‌توان به این نتیجه رسید که ترکیب حاوی ۴ درصد وزنی نانوذرات رس و ۲ درصد وزنی از نانوذرات اکسید تیتانیوم نسبت به رزین بیتومن غنی از روی دارای خواص حفاظتی بهتری نسبت به خوردگی می‌باشند که این موضوع ناشی از توزیع مناسب نانوذرات در پوشش است.
- ۴- نتایج تست چسبندگی سطح نشان دهنده افزایش میزان چسبندگی به سطح در پوشش‌های حاوی نانوذرات مخصوصا پس از مجاورت در برابر محیط خورنده، می‌باشند.

منابع

- L. Zhang, et Al., 'Anti-Corrosion Performance of Waterborne Zn-Rich Coating with Modified Silicon-Based Vehicle and Lamellar Zn (Al) Pigments,' Progress National Science, Vol. 22, No. 1, Pp. 326-333, 2012."
- Kalendova, A., Kalenda, P., and Veselý, D., 2006, "Comparison of the Efficiency of Inorganic Nonmetal Pigments with Zinc Powder in Anticorrosion Paints," Prog. Org. coatings, 57(1), pp. 1–10.
- Ramesh, D., and Vasudevan, T., 2012, "Evaluation of Corrosion Stability of Water Soluble Epoxy-Ester Primer through Electrochemical Studies," Mater. Sci. Appl., 3(06), p. 333.
- F. Tohidi Shirehjini, I. Danaee, H. Eskandari, D. Zarei, Effect of nano clay on corrosion protection of zinc-rich epoxy coatings on steel 37, J. Mater. Sci. Technol. 32 (2016) 1152–1160, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.08.017>.
- L. Shen, S. He, W. Xie, L. Miao, J. Liu, H. Zhou, B. Li, Y. Qiang, Corrosion protection of PPy-Ti3C2-modified epoxy zinc-rich coatings in dilute NaCl solution, Prog. Org. Coating 172 (2022), 107148.
- Karakasch, N., 2001, "Corrosion Management," Zinc Coat. Rev. beyond.



- A. Gergely, E. Pfeifer, I. Bertóti, T. Török, and E. Kálmán, 'Corrosion Protection of Cold-Rolled Steel by Zinc-Rich Epoxy Paint Coatings,' Corrosion Science, Vol. 53, Pp. 3486-3499, 2011."
- "R. Pedram and T. K. Ross, 'The Protection of Mild Steel by Zinc-Rich Paint in Flowing Aerated 0.5 M NaCl solution—III. The Effect of Zinc Content.,' Corros. Sci., Vol. 18, Pp. 519-522, 1978."
- E. Langer, M. Zubielewicz, H. Kuczynska, 'L. Komorowski, Anticorrosive effectiveness of coatings with reduced content of Zn pigments in comparison with zinc-rich primers, Corrosion Eng. Sci. Technol. 54 (2019) 627–635, <https://doi.org/10.1080/1478422X.2019.1652428>.
- Darmiani, E., Danaee, I., Rashed, G. R., and Zaarei, D., 2013, "Formulation and Study of Corrosion Prevention Behavior of Epoxy Cerium Nitrate–montmorillonite Nanocomposite Coated Carbon Steel," J. Coatings Technol. Res., 10(4), pp. 493–502.
- J. Huang, M. Yang, W. Zhu, K. Tang, H. Zhang, J. Chen, J.J. Noël, I. Barker, H. Zhang, J. Zhu, Extrusion-free fabrication of zinc-rich powder coatings: press bonding, Chem. Eng. J. 442 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135925>.
- A.R. Shahsavari, I. Danaee, F. Baniasad, N. Baharami Panah, H. Eskandari, S. Nikmanesh, Effect of nano cerium oxide on cathodic protection and barrier properties of zinc rich bitumen coatings, Protect. Met. Phys. Chem. Surface 58 (2022) 981–990.
- "C. M. Abreu, M. Izquierw, M. Keddah, X. R. Novo, and H. Takenouti, 'Electrochemical Behaviour of Zinc-Rich Epoxy Paints in 3% NaCl Solution.,' Electrochim Acta, Vol. 41, Pp. 2405-2415, 1996."

Synergistic effects of nano-titanium oxide and clay nano particles on anti corrosive properties of zinc-rich bitumen coatings

Salman Saliminasab

Abadan Faculty of Petroleum Engineering,
Petroleum University of Technology, Abadan, Iran

Iman Danaee

Abadan Faculty of Petroleum Engineering,
Petroleum University of Technology, Abadan, Iran

1-1-

1-2- Abstract

Today, Nanocomposite coatings have attracted much attention because of impressive enhancements of corrosion resistance properties and being environmentally friendly. In this work, different amounts of Titanium dioxide and optimum content of nano clay were added to zinc rich bitumen resin. Ultra-sonication process and effective mechanical technique were used to disperse Nano clay and Nano Titanium dioxide samples into the zinc rich bitumen composition which uniform distribution of nano-materials approved with the obtained results. Nano composite coatings containing 0, 1, 2, 3, and 4 wt. % of nano Titanium dioxide and 2 wt. % of nano clay were applied on steel panels. The corrosion resistant and adhesion properties of the coatings were evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), pull off. Open circuit potential (OCP) measurements were also carried out to generate supporting evidences and to deepen the understanding in the area of formulated zinc rich coatings. Results showed that zinc rich bitumen containing nano clay and nano Titanium dioxide nanocomposite coatings were superior to the neat zinc rich bitumen corrosion protection properties. So, clay and TiO₂ nanoparticle improved the corrosion protection performance of the zinc rich bitumen coating along with increasing its cathodic protection duration. This is due to better dispersion and delamination of Nano clays and TiO₂ Nano layers which effectively increases the length of the diffusion pathways for oxygen and water. Also, it was observed that the best corrosion protection was achieved with Nano composite coatings containing 4 wt. % clay and 2 wt. % Nano TiO₂.

1-3- Keywords: Corrosion, Coating, Cathodic Protection, Nano Particles