

بررسی خواص ضد خوردگی پوشش اپوکسی تقویت شده با نانوساختارهای کربنی با استفاده از پروب کلون روبشی (SKP)

علی جلالی ویرثق^۱، سعیدرضا اله کرم^{۲*}، جابر نشاطی^۳، اسمعیل اکبری نژاد^۴

^۱ کارشناسی ارشد، آزمایشگاه جنبه‌های مکانیکی خوردگی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشکدگان فنی، دانشگاه تهران.

^۲ استاد، آزمایشگاه جنبه‌های مکانیکی خوردگی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشکدگان فنی، دانشگاه تهران.

^۳ استاد، رییس پردیس انرژی و محیط زیست، پژوهشگاه صنعت نفت.

^۴ استادیار، گروه پژوهش پوشش، پژوهشگاه صنعت نفت.

* نویسنده مسئول: akaram@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۳۱

چکیده

هدف از پژوهش حاضر بررسی تاثیر نانوساختارهای کربن سیاه و اکسید گرافن بر افزایش خواص حفاظتی پوشش اپوکسی بر روی فولاد کربنی ساده است. نتایج آزمون پروب کلون روبشی (SKP) نشان داد، در نمونه حاوی نانوساختارهای کربن سیاه و اکسید گرافن در طول سه هفته قرارگیری در رطوبت ۱۰۰٪، میانگین ولتا پتانسیل سطح از 655mV- به 117mV- افزایش یافت در حالی که در نمونه بدون حضور نانوساختارهای در همین مدت زمان ولتا پتانسیل سطح از 329mV- به 506mV- کاهش پیدا کرد. حضور نانوساختارهای کربن سیاه و اکسید گرافن در پوشش باعث طولانی تر شدن مسیر حرکت نفوذ الکترولیت شامل آب، اکسیژن و یون‌های خورنده شده و تخریب پوشش اپوکسی را به تاخیر می‌اندازد.

کلیدواژه: اپوکسی، اکسید گرافن، کربن سیاه، پروب کلون روبشی، خوردگی.

Investigation of anti-corrosion properties of epoxy coating reinforced with carbon nanostructures using Scanning Kelvin Probe (SKP)

A. Jalali Viarsagh¹, S. R. Allahkaram^{*2}, J. Neshati³, E. Akbarinezhad⁴

¹ MSc, Mechanically Assisted Corrosion Lab. , School of Metallurgy and Materials Engineering, College Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran,

² Mechanically Assisted Corrosion Lab. , School of Metallurgy and Materials Engineering, College Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

³ Department of Environment and Biotechnology, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.

⁴ Coating Research group, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI) , Tehran, Iran

^{*} **Corresponding Author:** akaram@ut.ac.ir

Submission: 2023, 03, 21 **Acceptance:** 2023, 07, 22

Abstract

The purpose of this research is to investigate the effect of carbon black nanoparticles and graphene oxide on increasing the protective properties of epoxy coating on plain carbon steel. The results of the Kelvin scanning probe (SKP) test showed that in the sample containing carbon black nanoparticles and graphene oxide, exposure during three weeks in 100% humidity, the average surface voltage potential increased from -655 mV to -117 mV, while in the sample without the presence of nanoparticles, the surface voltage potential decreased from -329 mV to -506 mV in the same period of time. The presence of carbon black nanoparticles and graphene oxide in the coating prolongs the movement path of the electrolyte, including water, oxygen and corrosive ions, and delays the degradation of the epoxy coating.

Keywords: Epoxy, graphene oxide, carbon black, Kelvin scanning probe, corrosion.

۱- مقدمه

خوردگی پدیده‌ای مخرب و خسارات اقتصادی ناشی از خوردگی فلزات قابل توجه است. پوشش‌دهی فلزات با پلیمرهای آلی یکی از رایج‌ترین اقدامات برای مقابله با خوردگی است. پوشش‌های پایه اپوکسی حاوی رنگدانه‌های ضدخوردگی از جمله پوشش‌های مناسب برای این منظور هستند. رنگدانه‌های استفاده شده در این پوشش‌ها می‌توانند با مکانیزم‌های مختلف مانند سدکنندگی یا بازدارندگی مانع از برهمکنش سطح فولاد و محیط‌های خورنده شوند. رنگدانه‌های سدکننده به دلیل کاهش نفوذپذیری مایعات و گازها فولاد را در برابر خوردگی محافظت می‌کنند. این رنگدانه باید از لحاظ شیمیایی خنثی و همچنین در آب نامحلول باشند. این رنگدانه‌ها به واسطه افزایش مسیر نفوذ است که مقاومت پوشش در برابر عوامل خورنده را بالا می‌برند [۱-۲]

اخیرا از رنگدانه‌های کربنی برای تقویت مقاومت به خوردگی پوشش‌های اپوکسی استفاده می‌شود. کربن سیاه [۳] و اکسید گرافن [۴] جزء مهم‌ترین رنگدانه‌های مورد استفاده در تقویت این نوع پوشش‌ها است. کربن سیاه مورفولوژی شبه کره‌ای و اکسید گرافن نیز مورفولوژی صفحه‌ای شکل دارند. به نظر می‌رسد می‌توان با ترکیب کربن سیاه و اکسید گرافن و اثرات هم افزای این دو نانوساختار مقاومت به خوردگی پوشش‌های اپوکسی را بهبود بخشید.

آزمون پروب کلون روبشی (SKP)

پروب کلون روبشی یکی از آزمون‌های جدید الکتروشیمیایی است که به کمک آن می‌توان امکان خوردگی زیر پوشش را بدون تخریب و بدون نیاز به حضور الکترولیت بررسی نمود. این روش یکی از روش‌های نوین بررسی‌های الکتروشیمیایی به صورت ترمودینامیکی و اندازه‌گیری پتانسیل سطحی پروب کلون روبشی یا SKP است. مهم‌ترین ویژگی این روش اندازه‌گیری پتانسیل الکتروود به روش غیر تماسی پروب و نمونه از میان محیط‌های تقریباً عایق مانند هوا یا فیلم‌های پلیمری است. استفاده از روش‌های معمول

الکتروشیمیایی مانند پلاریزاسیون در الکترودهایی با هدایت کم امکانپذیر نیست. مبنای کار این دستگاه تعیین پتانسیل الکتروشیمیایی سطح براساس اندازه‌گیری اختلاف تابع کار سطح نمونه و سوزن پروب است. در این روش پتانسیل سطح در نقاط مختلف در دو بعد اندازه‌گیری می‌شود و نقشه پتانسیل سطح نمونه به دست می‌آید. روی این نقشه می‌توان نقاط با پتانسیل منفی‌تر یا مثبت‌تر نسبت به نقاط اطراف خود را مشاهده نمود و امکان یا عدم امکان خوردگی را در نقاط مختلف تعیین کرد. [5]

با بررسی نقشه پتانسیل سطح نمونه‌های فیلم اپوکسی تقویت شده با نانوساختارهای کربنی می‌توان اطلاعات مفیدی درباره نقاط مستعد به خوردگی، میزان یکنواختی سطح و همچنین میزان اثر نانوساختارهای کربنی بر پوشش اپوکسی را بدست آورد.

۲- مواد و روش تحقیق

مواد استفاده شده عبارتند از: رزین اپوکسی با اکی والان ۵۰۰ گرم، هاردنر پلی آمید با هیدروژن فعال ۱۸۵ گرم، نانوساختارهای کربن سیاه شرکت بایر و اکسید گرافن که به روش هامرز پیشرفته سنتز شد. مقدار ۱٪ وزنی نانوساختارهای کربن سیاه و ۱٪ وزنی اکسید گرافن به رزین اضافه شدند. برای توزیع و پخش یکنواخت نانوساختارهای کربن سیاه و اکسید گرافن در رزین از همزن مکانیکی و گلوله‌های شیشه‌ای استفاده شد. پس از یکنواخت شدن رزین و نانوساختارهای، هاردنر پلی آمید به مخلوط اضافه و مجدداً با استفاده از همزن مکانیکی و گلوله‌های شیشه‌ای مخلوط شد. در نهایت با استفاده از فرآیند اسپری هوا رنگ به صفحات فولادی شن پاشی و چربی زدایی شده، اعمال گردید. ضخامت پوشش‌ها در حدود ۶۰ تا ۷۰ میکرومتر اندازه‌گیری شد. و بعد از یک هفته پخت کامل پوشش‌ها در دمای محیط (۲۵ درجه) انجام شد. پس از آن برای بررسی ورود کربن سیاه و اکسید گرافن آزمون طیف سنجی رامان از نمونه‌های گرفته شد. برای بررسی خواص سطحی هم از دو آزمون زاویه تماس پایا و آزمون پروب کلون روبشی استفاده شد. برای آزمون پروب کلون روبشی سطح ۱۵ میلی متر در ۱۵ میلی متر (۲۲۵ نقطه) بررسی شد. آزمون

پروپ کلون روبشی در پنج زمان مختلف یعنی ۱روز، ۳روز، ۱هفته، ۲هفته و ۳هفته از نمونه ها به عمل آمد. در واقع متغیر ها در این پژوهش وجود تقویت کننده کربن سیاه و اکسید گرافن در اپوکسی و همچنین زمان است.

۳- نتایج و بحث

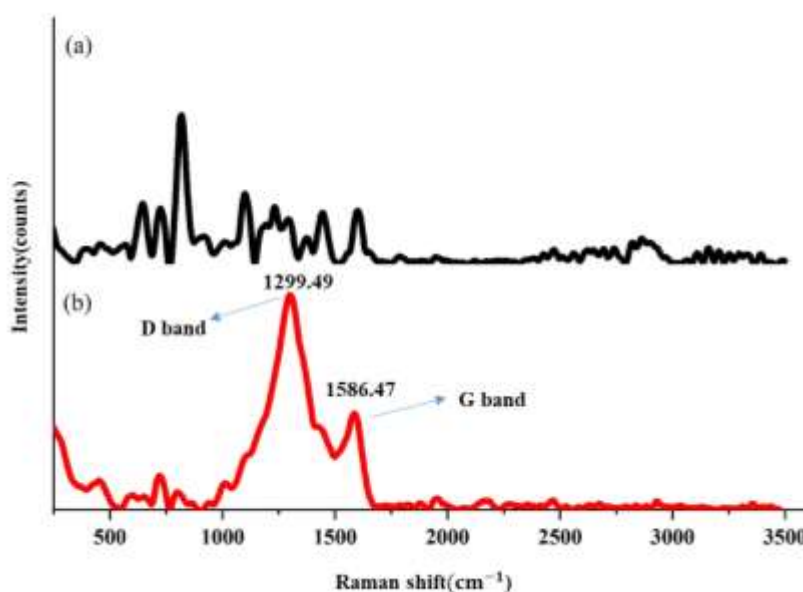
آزمون طیف سنجی رامان

آزمون طیف سنجی رامان برای بررسی رفتار کربن سیاه و اکسید گرافن در زمینه اپوکسی و میزان اتصال و پیوند گروه های عاملی هر یک با یکدیگر از نمونه گرفته شد. همان طور که در شکل ۱ مشخص است با اضافه شدن کربن سیاه و اکسید گرافن دو پیک در طیف رامان پدید آمده است. پیک اول در 1299.49cm^{-1}

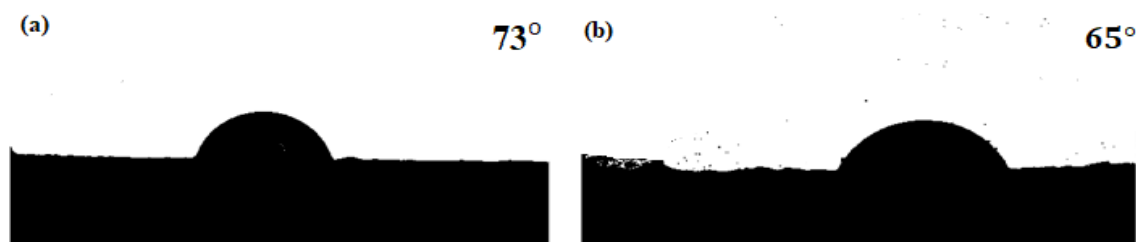
و پیک دوم در 1586.47cm^{-1} تشکیل شده است. این پیک ها به ترتیب نشان دهنده باندهای D و G می باشد. معمولاً این دو باند در طیف رامان کربن سیاه و اکسید گرافن مشاهده می شود. در واقع باند D نماینده بی نظم ساختاری و باند G نماینده نظم ساختاری است. با توجه به اینکه کربن سیاه از نظم پایینی برخوردار است بنابراین پیک باند D شدت بیشتری نسبت به پیک باند G دارد.

آزمون زاویه تماس پایا

برای بررسی میزان تغییرات ترشوندگی سطح، آزمون زاویه تماس پایا انجام پذیرفت. هرچه زاویه تماس بیشتر باشد سطح به سمت آبگریزی (تماس کمتر آب با سطح) و هرچه این زاویه کمتر باشد به معنای آبدوستی (تماس بیشتر آب با سطح) است.



شکل ۱- آزمون زاویه تماس پایا، (a): اپوکسی خالص، (b): اپوکسی حاوی ۲٪ وزنی کربن سیاه و اکسید گرافن.



شکل ۲ - آزمون زاویه تماس پایا، (a): اپوکسی خالص، (b): اپوکسی شامل ۲٪ وزنی کربن سیاه و اکسید گرافن.

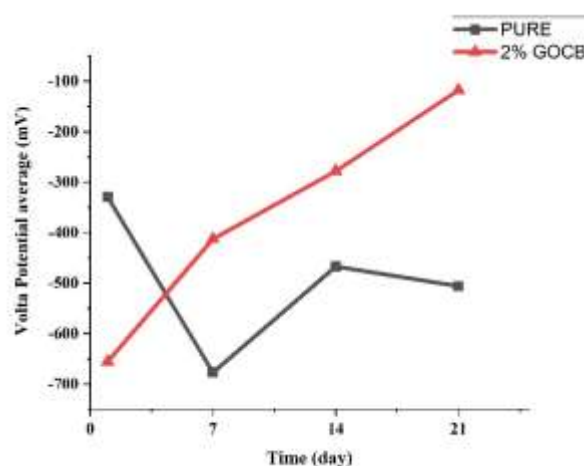
همان طور که در شکل ۲ مشخص است زاویه تماس نمونه اپوکسی خالص ۸ درجه بیشتر از نمونه دارای ۲٪ وزنی کربن سیاه و اکسید گرافن است و تفاوت عمده‌ای بین زاویه تماس این دو نمونه مشاهده نمی‌گردد.

نتایج آزمون پروب کلون روبشی (SKP)

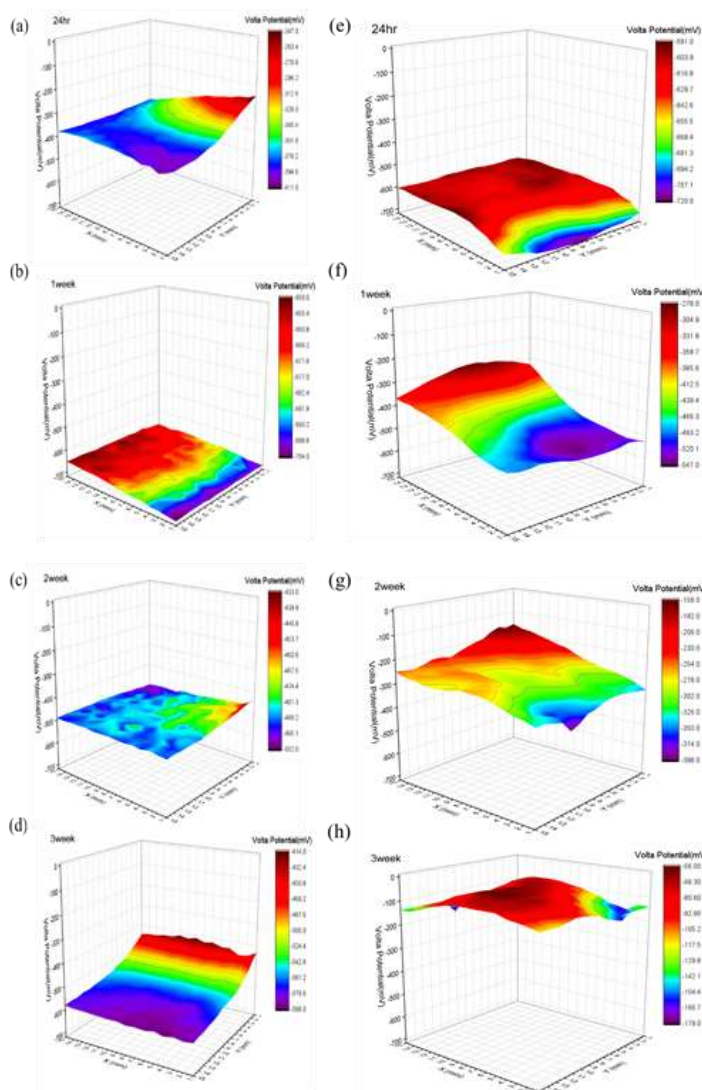
نتایج آزمون پروب کلون روبشی هر دو نمونه در شکل ۳ آورده شده است. این آزمون پس از قرارگیری در محیطی با ۱۰۰٪ رطوبت و پس از مدت زمان‌های ۲۴ ساعت، یک هفته، دو هفته و سه هفته انجام پذیرفته است. پس از ۲۴ ساعت قرار گرفتن در رطوبت ولتاژ پتانسیل نمونه اپوکسی خالص بین ۲۴۷- تا ۴۱۱- میلی‌ولت و نمونه دارای ۲٪ وزنی کربن سیاه و اکسید گرافن بین ۵۹۱- تا ۷۲۰- میلی‌ولت است. دو نکته مهم دیده می‌شود اول اینکه بازه پتانسیل نمونه اپوکسی خالص ۱۶۴ میلی‌ولت است ولی نمونه دارای ۲٪ وزنی کربن سیاه و اکسید گرافن ۱۲۹ میلی‌ولت است و این به این معنا است که اختلاف پتانسیل سطح اپوکسی خالص بیشتر از نمونه دارای ۲٪ وزنی کربن سیاه و اکسید گرافن است. علاوه بر این با توجه به شکل ۳(a,e) نقاطی که پتانسیل آن‌ها نزدیک به یکدیگر باشد در نمونه دارای ۲٪ وزنی کربن سیاه و اکسید گرافن (نقاط قرمز رنگ) بیشتر از نمونه اپوکسی خالص (نقاط آبی رنگ) است. پس از یک هفته ولتاژ پتانسیل نمونه اپوکسی خالص بین ۶۵۰- تا ۷۰۴- میلی‌ولت و نمونه دارای ۲٪ وزنی کربن سیاه و اکسید گرافن بین ۲۷۸- تا ۵۴۷- میلی‌ولت می‌رسد. منفی تر شدن نمونه

اپوکسی خالص بدین معناست که پروب دستگاه جریان تونل زنی را با فلز زیرلایه برقرار می‌کند و هرچه منفی تر باشد یعنی از پوشش عبور کرده و به فلز زیرلایه رسیده است. درباره نمونه دارای ۲٪ وزنی کربن سیاه و اکسید گرافن میزان ولتاژ پتانسیل مثبت تر شده است که این به معنای تشکیل لایه‌ای عایق بین پوشش و فلز با پروب دستگاه است. پس از پایان هفته دوم ولتاژ پتانسیل نمونه اپوکسی خالص بین ۴۳۳- تا ۵۰۲- میلی‌ولت و نمونه دارای ۲٪ وزنی کربن سیاه و اکسید گرافن بین ۱۵۸- تا ۳۹۸- میلی‌ولت می‌رسد. ولتاژ پتانسیل نمونه اپوکسی خالص مثبت تر شده و این به معنای تشکیل فیلم عایق و ولتاژ پتانسیل نمونه دارای ۲٪ وزنی کربن سیاه و اکسید گرافن هم همچنان مثبت تر شده است. پس از پایان هفته سوم ولتاژ پتانسیل نمونه اپوکسی خالص بین ۴۱۴- تا ۵۹۸- میلی‌ولت و نمونه دارای ۲٪ وزنی کربن سیاه و اکسید گرافن بین ۵۶- تا ۱۷۹- میلی‌ولت می‌رسد. ولتاژ پتانسیل نمونه اپوکسی خالص منفی تر و ولتاژ پتانسیل نمونه دارای ۲٪ وزنی کربن سیاه و اکسید گرافن همچنان مثبت تر شده است.

همان طور که در نمودار شکل ۳ مشخص است رفتار نمونه اپوکسی خالص در مدت سه هفته رفتار ناپایداری بوده است در حالی که نمونه دارای ۲٪ وزنی کربن سیاه و اکسید گرافن دارای رفتار پایدار و قابل پیش بینی تری است. معمولاً خوردگی‌های موضعی نسبت به خوردگی‌های یکنواخت خسارت‌های بیشتری را به وجود می‌آورند. با توجه به رفتار این دو نمونه به نظر می‌رسد در نمونه اپوکسی خالص شانس خوردگی موضعی بیشتر از نمونه دارای ۲٪ وزنی کربن سیاه و اکسید گرافن است.



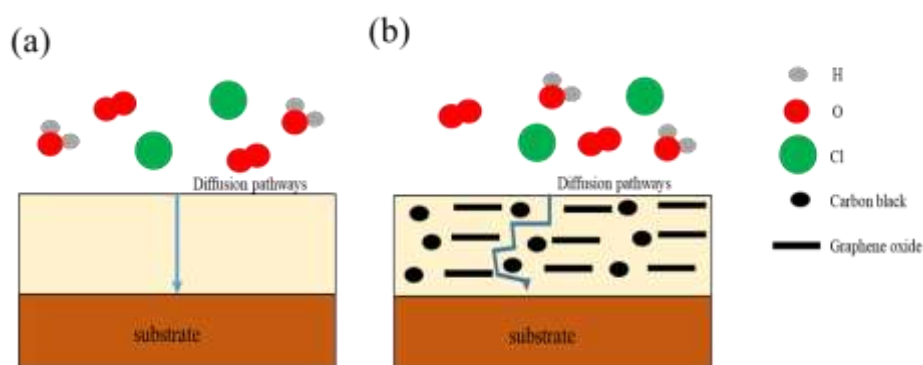
شکل ۳ - مقایسه میانگین ولتاژ پتانسیل دو نمونه اپوکسی خالص و اپوکسی شامل ۲٪ وزنی کربن سیاه و اکسید گرافن.



شکل ۴ - آزمون پروب کلورین روبشی، (a): اپوکسی خالص پس از ۲۴ ساعت، (b) ۱ هفته، (c) ۲ هفته، (d) ۳ هفته، (e): اپوکسی شامل ۲٪ وزنی کربن سیاه و اکسید گرافن پس از ۲۴ ساعت، (f) ۱ هفته، (g) ۲ هفته، (h) ۳ هفته.

میکروتخلخل‌های موجود در اپوکسی مسیر ورود مواد خورنده و آب را از پوشش به زیرلایه تا حدی بسته اند و با بسته شدن این میکروتخلخل ها سوزن میکروسکوپ کلوین روبشی به سطح زیر لایه راه نیافته و اعداد مثبت تر را نشان می‌دهد.

نکته بعدی این است که نمونه دارای ۲٪ وزنی کربن سیاه و اکسید گرافن با ایجاد سدکنندگی مانع عبور رطوبت به زیرلایه شده و به علت وجود کربن سیاه و اکسید گرافن ولتپتانسیل به سمت اعداد مثبت تر حرکت کرده است. شماتیکی این حالت در شکل ۵ نمایش داده شده است. نانوساختارهای کربن سیاه و اکسید گرافن با پر نمودن



شکل ۵ - شماتیک سدکنندگی نانوساختارهای کربنی، (a): اپوکسی خالص، (b): اپوکسی حاوی ۲٪ وزنی کربن سیاه و اکسید گرافن.

نتیجه‌گیری

نانوساختارهای کربن سیاه و اکسید گرافن با مکانیزم سدکنندگی و پر کردن تخلخل‌های موجود در اپوکسی می‌توانند با اضافه شدن به رزین اپوکسی مقدار ولتپتانسیل را به ۵۶- میلی ولت رسانده و مقاومت به خوردگی را افزایش داده و همچنین مسیر رسیدن یون‌های خورنده را به زیرلایه طولانی‌تر کنند. علاوه بر این، نانوذرات مقدار زاویه تماس پایا سطح را به میزان ۸ درجه کاهش می‌دهند. همچنین با استفاده از آزمون پروب کلوین روبشی می‌توان نقاط مستعد به خوردگی در پوشش‌های اپوکسی را به صورت موضعی یافته و آنها را اصلاح نمود.

تشکر و قدردانی

از پژوهشگاه صنعت نفت بابت حمایت‌های مادی و معنوی از این پژوهش تشکر و قدردانی می‌گردد.

مراجع

- [1] W. Yuan, Q. Hu, J. Zhang, F. Huang, and J. Liu, Hydrophobic modification of graphene oxide and its effect on the corrosion resistance of silicone-modified epoxy resin. *Metals*, Vol.11(1), 2021, Pp.89.
- [2] Y. Cui, S.I. Kundalwal, and S. Kumar, Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites. *Carbon*, Vol.98, 2016, Pp.313-333.
- [3] A. Ghasemi-Kahrizangi, H. Shariatpanahi, J. Neshati, and E. Akbarinezhad, Corrosion behavior of modified nano carbon black/epoxy coating in accelerated conditions. *Applied surface science*, Vol.331, 2015, Pp.115-126.
- [4] M. Rajabi, G.R. Rashed, and D. Zaarei, Assessment of graphene oxide/epoxy nanocomposite as corrosion

- resistance coating on carbon steel. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, Vol.50(7), 2015, Pp.509-516.
- [5] G. Ebrahimi, J. Neshati, and F. Rezaei, , Investigation of Anti-corrosion Properties of Epoxy Coating Containing Clay Nanoparticles Using EIS and Scanning Kelvin Probe. *Journal of Petroleum Research*, Vol.29(98-3), 2019., Pp.43-53.