

# بررسی نقش نانوالیاف اتیل سلولز در جدایش کاتدی پوشش پلی یورتان خطوط لوله فولادی

نرگس غفوری، علی اشرفی، مهشید خرازیها

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

علیرضا علافچیان

پژوهشکده نانو تکنولوژی و مواد پیشرفته، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۹۶/۰۶/۱۷ - پذیرش مقاله: ۹۷/۰۲/۳۱)

چکیده

پوشش‌های پلی‌یورتان بطور معمول بمنظور حفاظت از خطوط لوله انتقال نفت و گاز در برابر خوردگی استفاده می‌شود. بمنظور افزایش راندمان حفاظت و همچنین جلوگیری از مشکلات خوردگی، خطوط لوله مزبور تحت حفاظت کاتدی قرار می‌گیرند. مشکل عمده پوشش‌های پلیمری تحت حفاظت کاتدی، کاهش چسبندگی پوشش در فصل مشترک با سطح فلز و در نتیجه جدایش کاتدی پوشش است که به علت تشکیل محصولات خوردگی و همچنین تجمع هیدروژن در فصل مشترک ایجاد می‌شود. در تحقیق حاضر بمنظور بهبود مقاومت به جدایش کاتدی پوشش پلی‌یورتان از یک لایه پوشش نانوالیاف اتیل سلولز بر روی زیرلایه فولادی از جنس فولاد API X52 پیش از اعمال پوشش پلی‌یورتان بر روی سطح فلز، بهره گرفته شد. بمنظور مقایسه میزان جدایش کاتدی، پوشش نانوکامپوزیتی پلی‌یورتان/ نانوالیاف اتیل سلولز و پوشش پلی‌یورتان از روش استاندارد ASTM G8-96 در فواصل زمانی مختلف استفاده شد و سطح جدایش یافته پوشش‌ها محاسبه گردید. همچنین در زمان‌های مزبور، آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بر روی نمونه‌ها انجام گرفت. نتایج بدست آمده حاکی از بهبود عملکرد پوشش نانوکامپوزیتی بر پایه پلی‌یورتان/ نانوالیاف اتیل سلولز در برابر جدایش کاتدی نسبت به پوشش پلی‌یورتان بود.

واژه‌های کلیدی: پوشش پلی‌یورتان، جدایش کاتدی، نانوالیاف اتیل سلولز، پوشش نانوکامپوزیتی، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.

## Investigating the Effect of Ethylcellulose Nanofibres on Cathodic Disbondment of Polyurethane Coatings on Steel Pipelines

Narges Ghafouri, Ali Ashrafi, Mahshid Kharaziha

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

Alireza allafchian

Nanotechnology and Advanced Materials Institute, Isfahan University of Technology

(Received 8 September 2017, accepted 21 May 2018)

### Abstract

Typically polyurethane coatings are used to protect oil and gas transmission pipelines against corrosion. In order to increase the protection efficiency and prevent corrosion problems, the pipelines are cathodically protect. The major problem of the polymeric coatings under cathodic protection is reducing the adhesion of the coating at the interface with the metal surface, and as a result, the cathodic disbondment of the coating, due to the formation of corrosion products as well as the accumulation of hydrogen in the interface would be occurred. In this study, to improve the resistance against the cathodic disbondment of the polyurethane coating, before applying the polyurethane coating on the metal surface, a layer of ethylcellulose nanofibers has been applied on an API X52 steel substrates. In order to compare the cathodic disbondment of the ethylcellulose nanofibers /polyurethane nanocomposite coatings with polyurethane coating, ASTM G8-96 method at different time intervals has been used and the disbondment of the coatings has been calculated. In addition, electrochemical impedance spectroscopy analysis has been used at different interval times on coated specimens. The results obtained revealed that the ethylcellulose nanofibers /polyurethane nanocomposite coatings is more resistance to cathodic disbondment compared to polyurethane coating.

**Keywords:** Polyurethane coating, Cathodic disbondment, Ethylcellulose nanofiber, Nanocomposite coating, Electrochemical Impedance spectroscopy.

**E-mail of Corresponding author:** n.ghafouri@ma.iut.ac.ir.

## مقدمه

توجه و توانایی تشکیل فیلم است. سازگاری با مواد آلی امکان، استفاده از این ماده را به همراه سایر پلیمرها و سرامیک‌ها بعنوان اصلاح‌کننده فراهم ساخته است [۷-۹]. فرآیند الکترورسی روشی مناسب برای تولید الیاف پلیمری با قطر چندین میکرومتر تا ده‌ها نانومتر است [۱۰، ۱۱]. مزیت اصلی تولید نانوالیاف به روش الکترورسی، مقرون به صرفه بودن این روش و یکنواخت و پیوسته بودن نانوالیاف‌های تولیدی است [۱۲]. نانوالیاف‌های سلولز و مشتقات آن نظیر اتیل سلولز در الکترونیک، پارچه‌های هوشمند و منسوجات هادی جهت خود تمیزشوندگی پارچه‌ها و عدم ترشوندگی آن‌ها استفاده می‌شود [۱۳].

پوشش‌ها ممکن است تحت شرایط محیطی پیچیده به دلایل مختلفی نظیر تاول زدن، تخریب آندی و جدایش کاتدی تخریب و از زیرلایه فلزی جدا شوند. جدایش کاتدی یکی از مهم‌ترین انواع جدایش پوشش از سطح فلز است، که در زیرلایه‌های فلزی پوشش داده شده که تحت حفاظت پتانسیل کاتدی هستند، رخ می‌دهد. جدایش کاتدی یکی از مهم‌ترین دلایل شکست پوشش در زیرساخت‌های فلزی نظیر ساختارهای فلزی مدفون در خاک است که منجر به جدایش موضعی پوشش از سطح فلز می‌شود. بنابراین به دلیل جدایش موضعی پوشش، محلول خورنده به سطح فلز نفوذ کرده و در برخی از مواقع دسترسی جریان‌های حفاظت کاتدی به سطح فلز را در مناطق جدایش یافته کاهش می‌دهد. در نتیجه خوردگی در زیر پوشش‌های جدا شده یکی از بدترین شرایط خوردگی موضعی سطح فلز در صنایع مختلف بویژه صنعت خطوط لوله انتقال نفت و گاز است [۱۴].

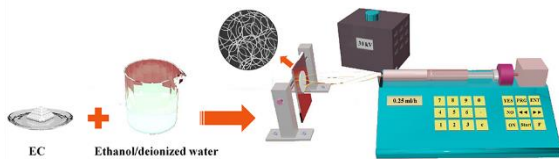
هدف اصلی از تحقیق حاضر، امکان بهبود مقاومت به جدایش کاتدی پوشش‌های خطوط لوله از جنس پلی یورتان بوده است. در صورت برآورده شدن این امر، خسارات ناشی از جدایش کاتدی در خطوط لوله و نیاز به تعمیرات و تعویض پوشش خطوط تا حد زیادی کاهش می‌یابد. مزیت روش بکارگرفته شده در این تحقیق آن

خطوط لوله فولادی رایجی که برای انتقال نفت و گاز استفاده می‌شوند، بطور معمول تحت محیط خورنده و شرایط نامناسب دریا قرار می‌گیرند که هزینه‌های اقتصادی زیادی را به دنبال دارد. بنابراین محافظت خطوط لوله امری ضروری به نظر می‌رسد. در حال حاضر پوشش‌های پلیمری نقش مهمی در محافظت از مواد ایفا می‌کنند. یکی از پوشش‌های پلیمری رایجی که برای پوشش‌دهی خطوط لوله استفاده می‌شود، پلی‌یورتان است. پلی‌یورتان دارای ویژگی‌های متنوعی از جمله سختی و مقاومت به ضربه بالا، انعطاف‌پذیری خوب، چسبندگی قوی به سطح فلز، مقاومت شیمیایی و مقاومت در برابر نفوذ آب و عوامل محیطی مناسب است [۱، ۲]. با این وجود پلی‌یورتان دارای نقاط ضعفی از جمله خواص مکانیکی ضعیف و نفوذپذیری عوامل خورنده درون پوشش در زمان‌های طولانی است. در سال‌های اخیر استفاده از مواد پوشش‌های نانوکامپوزیتی برای بهبود خواص مکانیکی و ویژگی‌های سدی پلیمرها مورد توجه زیادی قرار گرفته است. تلاش‌های زیادی برای بهبود خواص پلی‌یورتان از طریق افزودن مواد عالی و معدنی نظیر الیاف‌های طبیعی، نانولوله‌های کربنی و غیره صورت گرفته است [۳]. در سال‌های اخیر تحقیقات گسترده‌ای در زمینه استفاده از الیاف‌های مختلف از جمله الیاف‌های اتیل سلولز بمنظور بهبود خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی پوشش‌ها انجام شده است [۴].

سلولز و مشتقات آن جزو فراوان‌ترین پلیمرهای طبیعی و دارای منابع تجدید پذیر هستند [۵]. همچنین از سلولز و مشتقات آن به دلیل خواص سدی مناسب و عدم نفوذ آب و اکسیژن، برای بسته‌بندی مواد استفاده می‌شود [۶]. اتیل - سلولز جزو پلیمرهای آب‌گریز دسته بندی شده و دارای خواص متعددی نظیر انعطاف‌پذیری بالا، خواص الکتریکی مناسب، مقاومت حرارتی بالا، استحکام مکانیکی قابل

استاندارد ۲۳G استفاده شد. فاصله بین کلکتور فلزی و سر سوزن ۱۰ cm تنظیم گردید. الکتروود مثبت منبع تغذیه به سر سوزن و الکتروود پایه به کلکتور متصل شده و ولتاژ ۳۰ kv اعمال شد. همچنین نرخ تغذیه محلول پلیمری اتیل سلولز ۱۰ ml/h در نظر گرفته شد.

پودر اتیل سلولز با غلظت ۱۲٪ w/v در سیستم دوتایی اتانول و آب دوبار تقطیر با نسبت (۸۰:۲۰ v/v) بمدت ۱۲ در دمای ۲۵ °C بر روی همزن مغناطیسی حل شد. محلول پلیمری اتیل سلولز تهیه شده تحت شرایط ذکر شده الکترورسی شد و نانوالیاف های اتیل سلولز تشکیل شد. در شکل ۲ شمایی از فرآیند الکترورسی نشان داده شده است.



شکل ۲. شمایی از فرآیند الکترورسی.

### مشخصه یابی نانوالیاف های اتیل سلولز

مورفولوژی نانوالیاف های الکترورسی شده، پس از پوشش دهی طلا بوسیله Sputter coater (Bal-TEC SCD005) به مدت ۵ دقیقه بر روی نانوالیاف ها بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Philips XL30) در ولتاژ برانگیختگی ۱۵ KV بررسی شد. میانگین و توزیع قطر الیاف ها بوسیله اندازه گیری قطر ۱۰۰ نانوالیاف بر روی تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی با استفاده از نرم افزار ImageJ تعیین شد.

### پوشش دهی زیرلایه

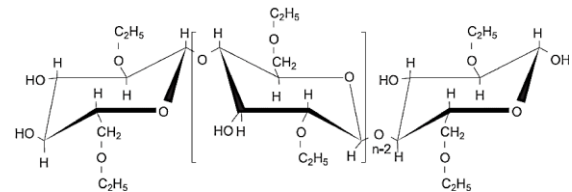
ابتدا بر روی زیرلایه فولادی API X52 مطابق شکل ۳، ۳ ml ۰/۵ محلول پلیمری اتیل سلولز الکترورسی شد و یک لایه نانوالیاف های اتیل سلولز بر روی زیرلایه پوشش دهی شد. در مرحله بعد رنگ پلی یورتان و هاردنر آن بمنظور ایجاد

است که علاوه بر بهبود مقاومت مکانیکی و مقاومت به خوردگی پوشش، می تواند به بهبود مقاومت در برابر جدایش کاتی نیز کمک نماید. در تحقیق حاضر بمنظور افزایش مقاومت به جدایش کاتدی پوشش پلی یورتان، لایه ای از نانوالیاف های آب گریز اتیل سلولز به روش الکترورسی بر روی زیرلایه فولادی API X52 پوشش دهی شد. بمنظور مقایسه مقاومت به جدایش کاتدی پوشش نانوکامپوزیتی پلی یورتان/ نانوالیاف اتیل سلولز و پوشش پلی یورتان از روش استاندارد ASTM G8-96 در فواصل زمانی مختلف استفاده شد. نمونه ها تحت ارزیابی بصری قرار گرفته و مقاومت پوشش ها بوسیله آزمون طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد مقایسه قرار گرفت. نوآوری تحقیق حاضر در خصوص استفاده از نانوالیاف اتیل سلولز درون پوشش پلی یورتان بعنوان یک عامل تقویت کننده و استحکام بخش پوشش و در نتیجه جلوگیری از نفوذ مایع خورنده به درون پوشش و در کنار آن افزایش مقاومت به جدایش کاتدی بوده است.

### مواد و روش ها

#### مواد اولیه

اتیل سلولز ویسکوزیته بالا مدل N300 و اتانول با خلوص ۹۹٪ از شرکت سیگما آلد ریچ تهیه شد. ساختار شیمیایی اتیل سلولز در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. ساختار شیمیایی اتیل سلولز [۷].

#### الکترورسی نانوالیاف های اتیل سلولز

در فرآیند الکترورسی از یک منبع تغذیه ولتاژ بالا برای تأمین ولتاژ با قابلیت تأمین ولتاژ از ۵۰-۰ kv استفاده شد. در این تحقیق از سرنگ با حجم ۱ ml و سوزن فلزی

NaCl قرار گرفت. نمونه‌ها بعنوان کاتد به قطب منفی منبع تغذیه متصل شده و از الکتروود پلاتین بعنوان آند استفاده شد، و ولتاژ ۱/۵ - ولت نسبت به الکتروود مرجع کالومل به نمونه‌ها اعمال شد.

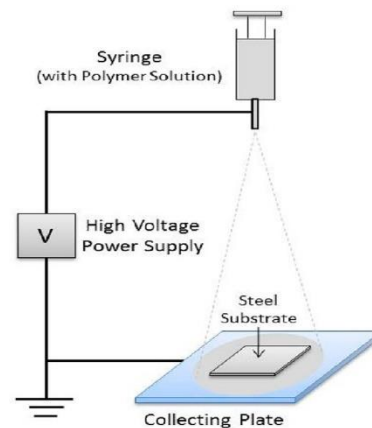
در بازه‌های زمانی مشخص، نمونه‌ها مورد ارزیابی بصری قرار گرفته و مساحت جدا شده پوشش‌ها بوسیله نرم افزار ImageJ محاسبه شد. مساحت ارایه شده میانگین مساحت بدست آمده از سه نمونه مورد آزمون در هر زمان است. همچنین مقاومت پوشش‌ها در بازه‌های زمانی مختلف بوسیله آزمون EIS اندازه گیری شد. این آزمون نیز بر روی هر سه نمونه انجام گرفت. الکتروود مرجع از نوع کالومل و الکتروود کمکی مورد استفاده در این آزمون از جنس پلاتین بود. محدوده فرکانس از ۱۰۰ KHz تا ۵۰ mHz و دامنه ولتاژ اعمالی ۱۰ mv انتخاب شد. بمنظور شبیه سازی داده‌های حاصل از آزمون EIS از نرم افزار Zview استفاده شد.

## نتایج و بحث

### ارزیابی مورفولوژی نانوالیاف‌های اتیل سلولز

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نانوالیاف‌های اتیل سلولز تهیه شده از محلول پلیمری حاوی ۱۲٪ w/v اتیل سلولز در دو بزرگنمایی مختلف ۲۰۰۰x و ۸۰۰۰x در شکل ۴-الف نشان داده شده است، که مطابق شکل مورفولوژی نانوالیاف‌های اتیل سلولز یکنواخت، پیوسته و بدون بید ارزیابی شد. نحوه توزیع اندازه قطر نانوالیاف‌های اتیل سلولز بوسیله نرم افزار ImageJ تعیین شد و نمودار توزیع آن‌ها در شکل ۴-ب مشخص شده است. میانگین قطر نانوالیاف‌های اتیل سلولز  $49 \pm 182$  نانومتر محاسبه شد.

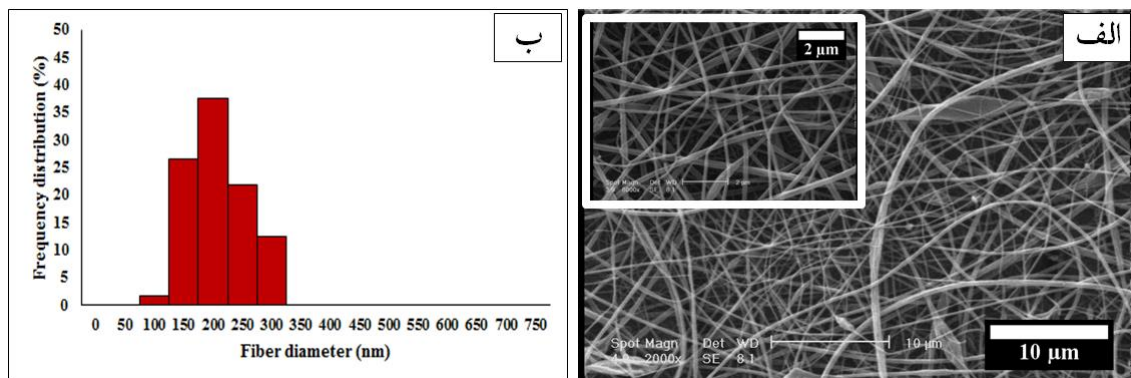
چسبندگی مناسب میان پوشش پلی یورتان و نانوالیاف‌های اتیل سلولز، با نسبت ۱:۱ بوسیله دستگاه Spin coater با ضخامت  $5 \mu\text{m}$  بر روی زیرلایه اعمال شد. پس از آن برای افزایش ضخامت پوشش و همچنین مقاومت مناسب آن، پوشش پلی یورتان در دو مرحله دیگر با استفاده از اپلیکاتور پوشش دهی بر روی زیرلایه اعمال شد، که در مرحله اول نسبت رنگ به هاردنر ۳:۲ و در مرحله دوم این نسبت ۲:۱ بود. بنابراین پوشش نانوکامپوزیتی پلی یورتان/ نانوالیاف اتیل سلولز (PU/EC) تولید شد. همچنین بمنظور مقایسه یک نمونه مرجع از زیرلایه فولادی تهیه گردید و پوشش پلی یورتان (PU) طی سه مرحله با نسبت‌های ذکر شده بر روی آن اعمال شد.



شکل ۳. شمایی از فرآیند پوشش دهی زیرلایه فولادی بوسیله الکتروزیسی نانوالیاف‌های اتیل سلولز [۱۵].

### آزمون جدایش کاتدی

آزمون جدایش کاتدی مطابق با استاندارد ASTM G8-96 R03 بر روی نمونه مرجع PU و نمونه دارای پوشش نانوکامپوزیتی (PU/EC) انجام شد. بدین منظور یک نقص مصنوعی دایره‌ای شکل به قطر ۶ میلی متر بر روی پوشش نمونه‌ها ایجاد شد. پس از آن نمونه‌ها در معرض محلول ۱ wt/ از هر کدام از نمک‌های  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ،  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

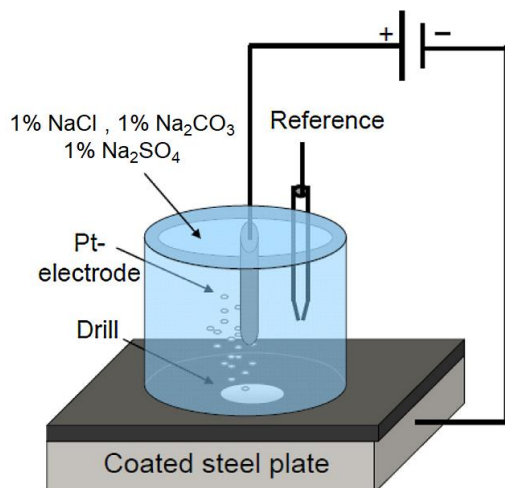


شکل ۴. الف) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و ب) توزیع قطر نانوالیاف‌های اتیل سلولوز.

#### ارزیابی مقاومت به جدایش کاتدی پوشش

در تحقیق حاضر، مطابق شکل ۵ از آزمون استاندارد ASTM G8-96 که بطور گسترده برای ارزیابی مقاومت به جدایش کاتدی پوشش‌ها استفاده می‌شود، بهره گرفته شد. در این استاندارد پوشش در معرض محلول الکتروشیمیایی قرار گرفته و ولتاژ یا جریان ثابت به نمونه اعمال می‌گردد. پس از طی زمان مشخص نمونه از سل آزمون جدا شده و میزان جدایش پوشش از سطح فلز محاسبه می‌شود. محلول الکتروشیمیایی مورد استفاده در این پژوهش، محلول حاوی ۱٪ از نمک‌های  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ،  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و  $\text{NaCl}$  بود.

بطور معمول از پوشش‌های آلی و پلیمری برای محافظت زیرلایه فلزی در برابر خوردگی و نفوذ عوامل خوردنده نظیر آب، یون‌ها و اکسیژن استفاده می‌شود. وقتی فلز پوشش داده شده، تحت پتانسیل حفاظت کاتدی قرار می‌گیرد، محصولات حفاظت کاتدی با مصرف اکسیژن، گاز هیدروژن، یون هیدروکسیل و محصولات خوردگی به صورت واسطه‌های اکسیدی غیر چسبنده تولید می‌کنند. این امر منجر به تشکیل سایت‌ها و مکان‌های نقص در پوشش و جدایش کاتدی پوشش از سطح فلز می‌گردد. روش‌های کاربردی مختلفی برای اجتناب از مسایل خوردگی مربوط به جدایش کاتدی پوشش‌ها وجود دارد که شامل ارزیابی اولیه مقاومت به جدایش کاتدی پوشش‌ها و ارزیابی و پایش محل جدایش کاتدی پوشش‌ها است. آزمون‌های اولیه بر روی پوشش‌ها، می‌تواند به انتخاب پوشش کمک شایان توجهی نماید. توانایی اندازه‌گیری جدایش کاتدی، عاملی مهم در درک مکانیزم این پدیده است. مؤثرترین و رایج‌ترین روش برای ارزیابی جدایش کاتدی پوشش‌ها، انجام آزمون‌های آزمایشگاهی اولیه به منظور ارزیابی مقاومت به جدایش کاتدی، اغلب به صورت بازرسی‌های بصری در زمان‌های خاص است [۱۴].



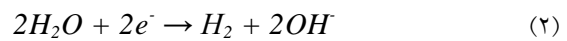
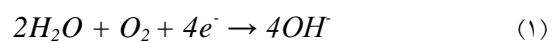
شکل ۵. شمایی از فرآیند و اجزای آزمون جدایش کاتدی [۱۴].

توسط فرآیند نفوذ کنترل می شود [۱۷]. نرخ جدایش کاتدی و افزایش مساحت ناحیه جدا شده پوشش های PU و PU/EC با استفاده از شیب نمودار آن ها در شکل ۶، در اثر گذشت زمان محاسبه شد و در جدول ۳ نمایش داده شده است. سطح جدا شده و همچنین نرخ جدایش کاتدی پوشش PU/EC نسبت به پوشش PU کمتر بوده که بیانگر عملکرد مناسب پوشش نانوکامپوزیتی پلی یورتان/ نانوالیاف اتیل سلولز است.

بنابراین با اعمال یک لایه پوشش نانوالیاف های اتیل سلولز و تشکیل پوشش نانوکامپوزیتی پلی یورتان/ نانوالیاف اتیل سلولز، مقاومت به جدایش کاتدی پوشش پلی یورتان بیش از دو برابر افزایش یافت. تحقیقات مشابه نشان می دهد با تبدیل پوشش پلیمری به پوشش کامپوزیتی، بعنوان مثال با استفاده از نانورقه های اکسید گرافن نیز می توان علاوه بر افزایش مقاومت به خوردگی این پوشش ها، مقاومت به جدایش کاتدی را نیز تا حد زیاد بهبود بخشید. در این تحقیقات، مکانیزم افزایش مقاومت به جدایش کاتدی، افزایش استحکام مکانیکی پوشش در اثر حضور مواد استحکام بخش و در نتیجه افزایش مقاومت پوشش در برابر تنش های ناشی از مکانیزم جدایش کاتدی عنوان شده است. همچنین جلوگیری از نفوذ بیشتر مواد خورنده به درون پوشش و بخصوص فصل مشترک پوشش با زیرلایه نیز در این امر موثر است [۱۸].

ارزیابی بصری مقاومت به جدایش کاتدی و محاسبه میزان جدایش پوشش از سطح فلز

مطابق رابطه (۱) و (۲) واکنش کاتدی احیای اکسیژن در فصل مشترک زیرلایه/ پوشش منجر به تولید یون های هیدروکسیل می شود. همچنین واکنش کاتدی محتمل دیگر علاوه بر تولید یون های هیدروکسیل منجر به آزادسازی هیدروژن می گردد. که آزادسازی گاز هیدروژن از مهم ترین دلایل تاول زدن پوشش است.



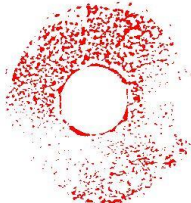
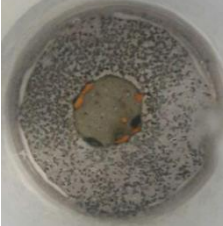






فرآیند مذکور با ادامه نفوذ آب و اکسیژن به زیر پوشش و یون های مثبت به داخل محلول ادامه می یابد. این پدیده می تواند پیوندهای بین پوشش و زیرلایه فلزی را با مکانیزم های مختلفی تضعیف کرده و منجر به جدایش پوشش از زیرلایه شود [۱۶].


جدایش کاتدی پوشش های PU و PU/EC در بازه های مختلف زمانی مورد ارزیابی قرار گرفت. در جدول ۱ و ۲ تصاویر نمونه ها و مناطق جدایش یافته پوشش ها در زمان های مختلف نشان داده شده است. همچنین در شکل ۶، نمودار سطح جدا شده پوشش بر حسب زمان مشاهده می شود. مطابق شکل سطح جدا شده پوشش ها به صورت خطی یا زمان قرارگیری نمونه ها در معرض محلول الکتروشیمیایی افزایش می یابد. بطور کلی جدایش پوشش

جدول ۱. میزان جدایش کاتدی پوشش PU

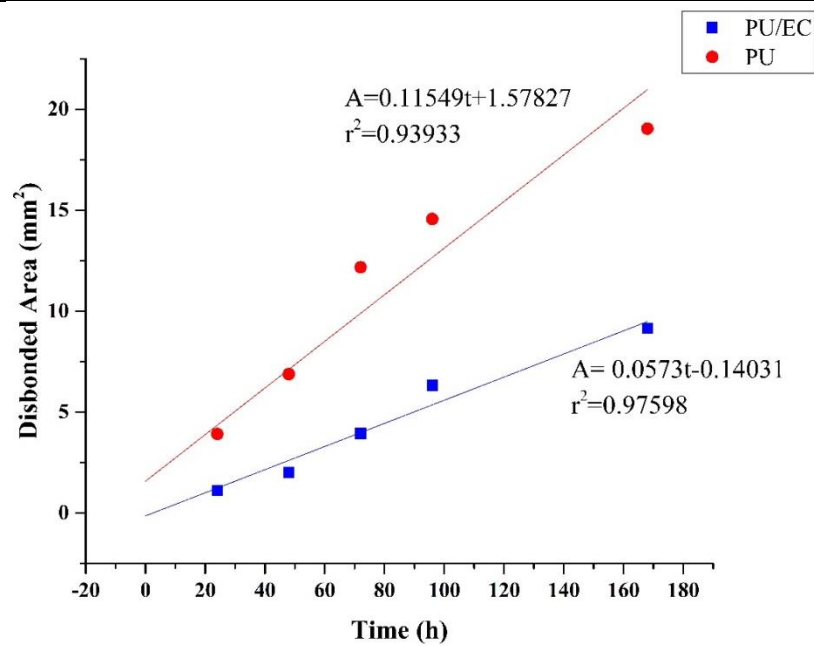
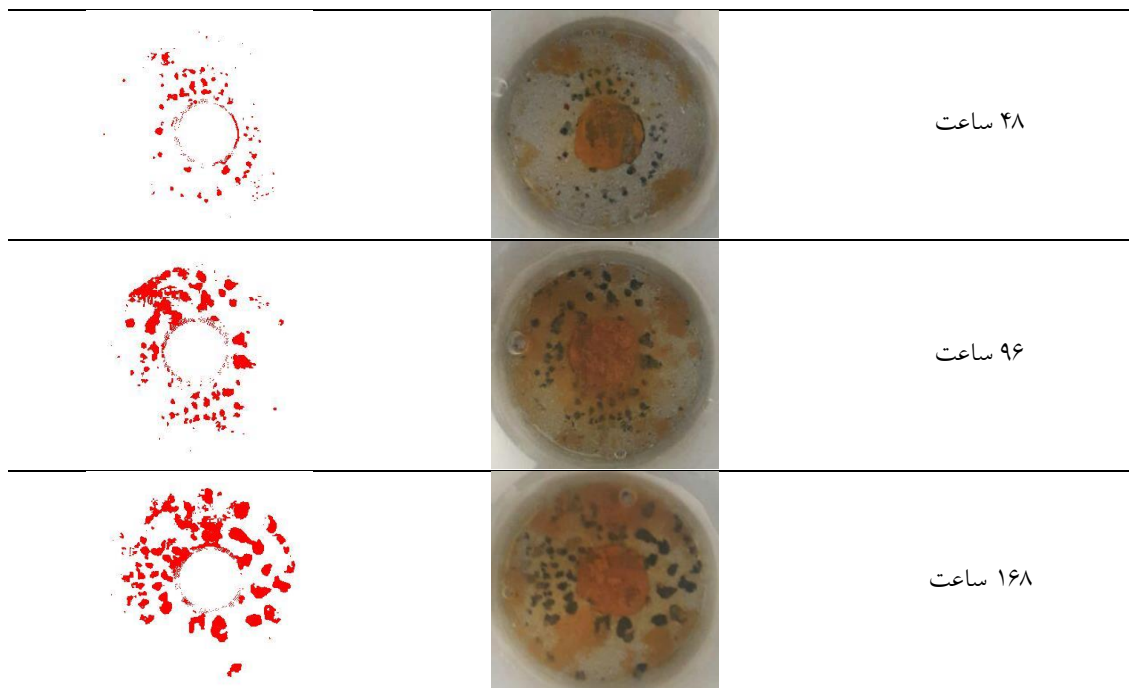
زمان قرارگیری نمونه در معرض محلول الکتروشیمیایی	نمونه	سطح جدا شده پوشش
زمان اولیه		

		۲۴ ساعت
		۴۸ ساعت
		۹۶ ساعت
		۱۶۸ ساعت

جدول ۲. میزان جدایش کاتدی پوشش PU/EC

زمان قرارگیری نمونه در معرض محلول الکتروشیمیایی	نمونه	سطح جدا شده پوشش
زمان اولیه		
۲۴ ساعت		





شکل ۶. مساحت ناحیه جدا شده پوشش ها و نرخ جدایش کاتدی با گذشت زمان در آزمون جدایش کاتدی.

جدول ۳. نرخ جدایش پوشش ها از سطح فلز.

نمونه	نرخ افزایش مساحت ناحیه جدا شده پوشش ها
PU	۰/۱۱۵۴۹
PU/EC	۰/۰۵۷۳

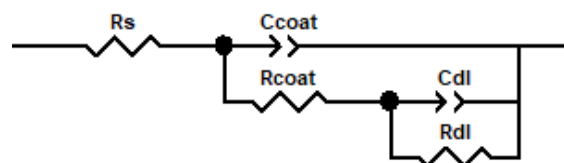


### ارزیابی مقاومت به خوردگی نمونه‌های تحت حفاظت کاتدی با استفاده از آزمون الکتروشیمیایی EIS

محدودیت عمده ارزیابی بصری جدایش کاتدی پوشش‌ها بویژه ساختارهای مدفون در خاک مانند خطوط لوله، این است که این روش نیازمند ارزیابی در محل است و نمی‌تواند روشی مناسب برای نظارت بر شروع و انتشار جدایش کاتدی پوشش‌ها محسوب شود. بنابراین استفاده از آزمون غیر مخرب طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در کنار ارزیابی بصری، روشی مناسب است [۱۹].

در تحقیق حاضر علاوه بر ارزیابی بصری نمونه‌ها، از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در بازه‌های زمانی مختلف برای مقایسه مقاومت به جدایش کاتدی پوشش‌های PU و PU/EC استفاده شد. بمنظور شبیه سازی داده‌های حاصل از آزمون EIS از مدار معادل شکل ۷ که مربوط به پوشش‌های دارای نقص است، استفاده شد [۱۸]. در این مدار  $R_s$  مقاومت محلول الکتروشیمیایی،  $R_{dl}$  مقاومت انتقال بار لایه دوگانه الکتریکی،  $CPE_{dl}$  ظرفیت خازنی مربوط به فصل مشترک بین سطح نمونه و الکترولیت و  $R_{coat}$  و  $CPE_{coat}$  به ترتیب مقاومت و ظرفیت خازنی پوشش است.

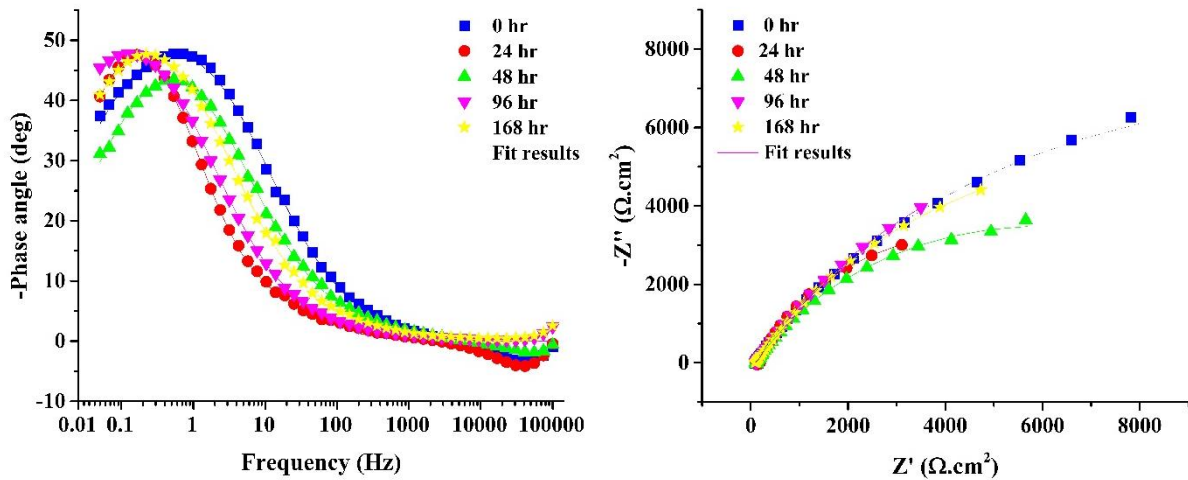
نمودارهای نایکوئیست و باد- فاز پوشش‌های PU و PU/EC تحت آزمون جدایش کاتدی در شکل ۸ و شکل ۹ نشان داده شده است.



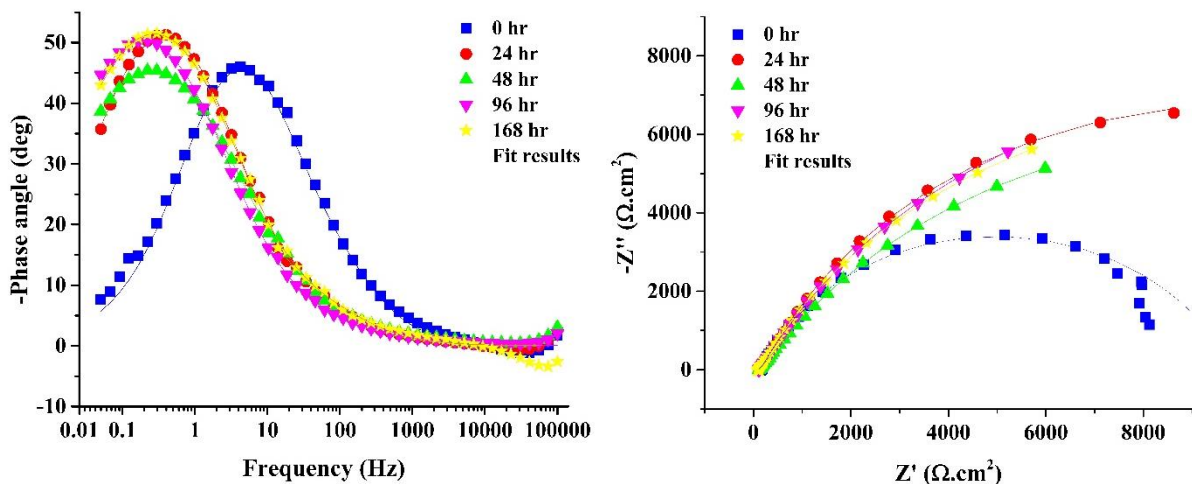
شکل ۷. مدار معادل پیشنهادی برای شبیه‌سازی نتایج حاصل از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی [۱۸].

مطابق شکل ۸ مقادیر امپدانس و مقاومت پوشش PU ابتدا با گذشت زمان و پس از ۲۴ ساعت چشم‌گیری کاهش یافته است، که به دلیل نفوذ محلول به درون پوشش و در نتیجه کاهش مقاومت به جدایش کاتدی پوشش و خوردگی موضعی سطح فلز است. همچنین زاویه فازی پوشش نیز کاهش یافته است و کاهش آن موجب کاهش خواص سدی پوشش می‌شود. با افزایش زمان غوطه‌وری تا ۹۶ ساعت مقاومت پوشش افزایش می‌یابد که دلیل این امر را می‌توان به تشکیل لایه اکسیدی در ناحیه نقص و فصل مشترک الکترولیت و سطح فلز مربوط دانست. با وجود افزایش مقادیر امپدانس، میزان مقاومت اولیه پوشش بیشتر است. پس از ۱۶۸ ساعت قرارگیری پوشش PU در معرض الکترولیت، مقاومت پوشش به دلیل نفوذ محلول به لایه اکسیدی و افزایش قابل توجه سطح جدا شده فلز مجدد کاهش می‌یابد.

مطابق شکل ۹ مقاومت اولیه پوشش PU/EC در زمان اولیه پایین بوده ولی با گذشت زمان تا ۹۶ ساعت به دلیل تشکیل فیلم آب‌گریز توسط نانوالیاف‌های اتیل سلولز و جلوگیری از نفوذ محلول به صورت قابل توجهی افزایش یافته است. همچنین با گذشت زمان بر روی ناحیه نقص لایه اکسیدی تشکیل شده که می‌توان افزایش مقادیر امپدانس پوشش PU/EC را به لایه اکسیدی تشکیل شده نیز نسبت داد. ولی علت اصلی افزایش مقادیر امپدانس، تشکیل فیلم آب‌گریز بر روی سطح فلز است که مانع نفوذ محلول به فصل مشترک فلز و پوشش می‌گردد. پس از ۱۶۸ ساعت قرارگیری پوشش PU/EC در معرض الکترولیت، مقاومت پوشش به دلیل نفوذ محلول به لایه اکسیدی و همچنین نفوذ الکترولیت از طرق تخلخل‌های احتمالی موجود میان نانوالیاف‌های اتیل سلولز به سطح فلز و افزایش سطح جدا شده فلز مجدد کاهش می‌یابد.



شکل ۸. نمودار الف) نایکوئیست و ب) باد- فاز پوشش PU



شکل ۹. نمودار الف) نایکوئیست و ب) باد- فاز پوشش PU/EC

است.

### نتیجه گیری

مقایسه رفتار مقاومت در برابر جدایش کاتدی پوشش ساده پلی یورتان و پوشش نانوکامپوزیتی پلی یورتان/ نانوالیاف اتیل سلولز به روش استاندارد و همچنین استفاده از روش امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که:

نتایج حاصل از شبیه سازی مقادیر امپدانس شکل های ۸ و ۹ بوسیله نرم افزار Zview در جدول ۴ نمایش داده شده است. مطابق جدول ۴ مقادیر مقاومت پوشش PU/EC نسبت به پوشش PU بیشتر بوده که این موضوع نشان دهنده عملکرد مناسب نانوالیاف های اتیل سلولز در تشکیل فیلم آب گریز بر روی سطح فلز و جلوگیری از نفوذ محلول و عوامل خوردنده به فصل مشترک پوشش و زیرلایه است. بنابراین عملکرد خوردگی و مقاومت به جدایش کاتدی پوشش PU/EC نسبت به پوشش PU بهبود یافته

جدول ۴. مقادیر المان‌های مدار الکتریکی مربوط منحنی‌های شبیه‌سازی شده شکل ۸ و ۹.

n	CPE <sub>coat</sub> ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$ )	R <sub>coat</sub> ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	CPE <sub>dl</sub> ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$ )	R <sub>dl</sub> ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	R <sub>s</sub> ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	نمونه	بازه زمانی آزمون جدایش کاتدی
۰/۶۲	۰/۰۰۰۱۵	۲۳۰۵۹	$۰/۳۸۸ \times ۱۰^{-۵}$	۴۸/۵۲	۸۹/۴۵	PU	۰ hr
۰/۶۸	۰/۰۰۰۰۲۶۱	۹۳۰۵	$۰/۶۵۳ \times ۱۰^{-۵}$	۴۱۳/۳۲	۱۲۴/۹	PU/EC	
۰/۵۵	۰/۰۰۰۰۴۱۶	۹۵۶۸	۰/۰۰۰۰۳۵۸	۸۷/۲۲	۱۰۵/۱	PU	۲۴ hr
۰/۶۰	۰/۰۰۰۰۱	۱۹۷۰۸	۰/۰۰۰۰۵۲۷	۲۴۳/۶۸	۱۱۹/۶	PU/EC	
۰/۶۸	۰/۰۰۰۰۲۰۲	۱۱۷۴۵	$۰/۸۴۵ \times ۱۰^{-۷}$	۹/۱۸	۹۷/۲۹	PU	۴۸ hr
۰/۶۴	۰/۰۰۰۰۸۸۲	۲۰۲۸۶	۰/۰۰۰۰۱۲۷	۲۷۷/۲۹	۱۱۲/۴	PU/EC	
۰/۵۰	۰/۰۰۰۰۲۱	۲۰۳۲۵	۰/۰۰۰۰۱۶۱	۱۰۲/۶۱	۱۰۳/۶	PU	۹۶ hr
۰/۵۶	۰/۰۰۰۰۱۳۶	۲۲۶۴۳	۰/۰۰۰۰۱۱۳	۱۴۵/۹۷	۱۰۴/۸	PU/EC	
۰/۵۰	۰/۰۰۰۰۹۵۷	۱۶۸۹۰	۰/۰۰۰۰۱۸۱	۳۲۸/۲۰	۹۰/۳۳	PU	۱۶۸ hr
۰/۶۰	۰/۰۰۰۰۱۹۴	۲۱۰۴۰	۰/۰۰۰۰۰۳۸۶	۱۱۰/۳۰	۸۳/۲۴	PU/EC	

می‌یابد و از تخریب این پوشش‌ها جلوگیری به عمل می‌آید.

#### مراجع

1. A. Samimi and S. Zarinabadi, *Application polyurethane as coating in oil and gas pipelines*, International Journal of science and investigations, France, 1 (2012) 43-45.
2. F. Lu, B. Song, P. He, Z. Wang, and J. Wang, *Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study on the degradation of acrylic polyurethane coatings*, RSC Advances, 7 (2017) 13742-13748.
3. J. Li, R. Hong, M. Li, H. Li, Y. Zheng, and J. Ding, *Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings*, Progress in Organic Coatings, 64 (2009) 504-509.
4. A. Tanvir, Y. H. El-Gawady, and M. Al-Maadeed, *Cellulose nanofibers to assist the release of healing agents in epoxy coatings*, Progress in Organic Coatings, 112 (2017) 127-132.
5. N. Grishkewich, N. Mohammed, J. Tang, and K. C. Tam, *Recent Advances in the Application of Cellulose Nanocrystals*, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 29 (2017) 32-45
6. J. A. Heredia- Guerrero, J. J. Benítez, P.

۱- استفاده از نانوالیاف‌های اتیل سلولز بعنوان تقویت کننده پوشش پلی یورتان می‌تواند مقاومت به جدایش کاتدی را تا دو برابر افزایش دهد.

۲- نانوالیاف اتیل سلولز علاوه بر بهبود چسبندگی پوشش، مسیرهای نفوذ محلول خورنده به درون پوشش را کاهش داده و از این طریق از تشکیل محصولات خورنده در فصل مشترک پوشش و زیرلایه جلوگیری به عمل می‌آورد.

۳- نانوالیاف اتیل سلولز از طریق افزایش استحکام مکانیکی و مسدود نمودن مسیرهای نفوذ الکترولیت علاوه بر بهبود مقاومت به خوردگی، باعث افزایش مقاومت به جدایش کاتدی شده است.

۴- استفاده از پوشش نانوکامپوزیتی پلی یورتان/ نانوالیاف اتیل سلولز می‌تواند جایگزین مناسبی برای پوشش‌دهی خطوط لوله با پوشش پلی یورتان باشد. بدین وسیله مقاومت در برابر جدایش کاتدی تا حد زیادی افزایش

*unpigmented epoxy coating on mild steel under semi-and full-immersion conditions*, Corrosion Science, 53 (2011) 3416-3425.

18. B. Ramezanzadeh, A. Ahmadi, M. Mahdavian, *Enhancement of the corrosion protection performance and cathodic delamination resistance of epoxy coating through treatment of steel substrate by a novel nanometric sol-gel based silane composite film filled with functionalized graphene oxide nanosheets*, Corrosion Science, 109, (2016) 182-205.

19. F. Mahdavi, M. Y. Tan, and M. Forsyth, *Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to measure cathodic disbondment on coated steel surfaces: Capabilities and limitations*, Progress in Organic Coatings, 88 (2015) 23-31.

Cataldi, U. C .Paul, M. Contardi, R. Cingolani, *et al.*, *All- Natural Sustainable Packaging Materials Inspired by Plant Cuticles*, Advanced Sustainable Systems, 1 (2017).

7. M. Davidovich-Pinhas, S. Barbut, and A. Marangoni, *Physical structure and thermal behavior of ethylcellulose*, Cellulose, 21 (2014) 3243-3255.

8. X. Y. Li, D. G. Yu, C. T. Fu, R. Wang, and X. Wang, *Ketoprofen/ethyl Cellulose Nanofibers Fabricated Using an Epoxy-coated Spinneret*, Modeling and Numerical Simulation of Material Science, 3 (2013) 6-10.

9. J. Y. Park, J. I. Kim, and I. H. Lee, *Fabrication and Characterization of Antimicrobial Ethyl Cellulose Nanofibers Using Electrospinning Techniques*, Journal of nanoscience and nanotechnology, 15 (2015) 5672-5675.

10. B. M. Min, S. W. Lee, J. N. Lim, Y. You, T. S. Lee, P. H. Kang, *et al.*, *Chitin and chitosan nanofibers: electrospinning of chitin and deacetylation of chitin nanofibers*, Polymer, 45 (2004) 7137-7142.

11. Z. M. Huang, Y. Zhang, S. Ramakrishna, and C .Lim, *Electrospinning and mechanical characterization of gelatin nanofibers*, Polymer, 45 (2004) 5361-5368.

12. M. Z. Elsabee, H. F. Naguib, and R. E. Morsi, "Chitosan based nanofibers, review," Materials Science and Engineering: C, 32 (2012) 1711-1726.

13. A. Thorvaldsson, P. Edvinsson, A. Glantz, K. Rodriguez, P. Walkenström, and P. Gatenholm, *Superhydrophobic behaviour of plasma modified electrospun cellulose nanofiber-coated microfibers*, Cellulose, 19 (2012) 1743-1748.

14. F. Mahdavi, M. Forsyth, and M. Y. Tan, *Techniques for testing and monitoring the cathodic disbondment of organic coatings: An overview of major obstacles and innovations*, Progress in Organic Coatings, 105 (2017) 163-175.

15. X. Luo and P .T. Mather, *Shape memory assisted self-healing coating*, ACS Macro Letters, 2 (2013) 152-156.

16. B. Ramezanzadeh, A. Ahmadi, and M. Mahdavian, *Enhancement of the corrosion protection performance and cathodic delamination resistance of epoxy coating through treatment of steel substrate by a novel nanometric sol-gel based silane composite film filled with functionalized graphene oxide nanosheets*, Corrosion Science, 109 (2016) 182-205.

17. H. Bi and J. Sykes, *Cathodic disbonding of an*