

# اثر تغییرات دما و پتانسیل اعمالی بر عملکرد جدایش کاتدی پوشش اپوکسی حاوی پیگمنت ضد خوردگی نسل دوم بر پایه فسفات

رضا نادری محمودی<sup>۱\*</sup> و محمدرضا محمدزاده عطار<sup>۲</sup>

۱- دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران،

۲- دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۰/۱ تاریخ پذیرش: ۹۳/۴/۱۱

## چکیده

افزودن پیگمنت‌های ضد خوردگی به فرمولاسیون پوشش‌ها یکی از روش‌های موثر بر مقاومت آنها در برابر جدایش کاتدی به حساب می‌آید. در این راستا، به کارگیری نسل‌های جدید پیگمنت‌های ضد خوردگی بر پایه فسفات به عنوان راهکاری قابل اعتنا برای کاهش اختلاف موجود بین سطح بازدارندگی ترکیبات سمی بر پایه کرومات و جایگزین سنتی شان (پیگمنت فسفات روی) به شمار می‌رود. در این پژوهش، علاوه بر مطالعه نقش فسفات روی آلومینیوم به عنوان پیگمنت ضد خوردگی نسل دوم بر پایه فسفات در عملکرد حفاظتی پوشش اپوکسی- پلی آمید با استفاده از تکنیک نوین الکتروشیمیایی، تاثیر اصلاح ساختار پیگمنت فسفات روی بر مقاومت پوشش در برابر جدایش کاتدی نیز مورد بررسی قرار گرفت. در حضور پیگمنت اصلاح شده، استحکام چسبندگی بیشتر و نرخ جدایش کاتدی کمتر پوشش، به کنترل pH به صورت موضعی در ناحیه جدایش و رسوب لایه‌ای محافظ بر روی سطح ارتباط داده شد که این مساله توسط پارامترهای مستخرج از تکنیک طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به اثبات رسید. اگرچه افزایش دما و پتانسیل کاتدی اعمالی به رشد بیشتر مناطق جدایش انجامید، اما پیگمنت فسفات روی آلومینیوم همچنان نقش موثرتری را در مقاوم نمودن پرایمر اپوکسی در برابر این پدیده مخرب ایفا نمود.

**کلمات کلیدی:** پوشش اپوکسی، پیگمنت ضد خوردگی، جدایش کاتدی، چسبندگی، نوین الکتروشیمیایی

## مقدمه

که پیامدهای جدی را به دنبال دارد. به عبارت دیگر، جدایش کاتدی<sup>۱</sup> فیلم پوشش از روی سطح در اثر اعمال حفاظت کاتدی از لبه مناطق تخریب شده آغاز می‌گردد [۱-۳]. یکی از روش‌های تاثیرگذار بر مقاومت پوشش‌ها در برابر جدایش کاتدی، اصلاح فرمولاسیون آنها به شیوه‌های مختلف از جمله افزودن پیگمنت‌های ضد خوردگی می‌باشد [۴-۶].

اهمیت پوشش‌ها در حفاظت از فلزات در برابر محیط‌های مهاجم و خورنده بر هیچ کس پوشیده نیست. اصولاً استفاده از پوشش مناسب در کنار حفاظت کاتدی، عمر طولانی و موثر را برای سازه‌های فلزی تضمین می‌نماید. پوشش‌ها بدون عیب نیستند و ایجاد تخریب و کاستی‌ها در سیستم پوششی امری اجتناب ناپذیر محسوب می‌گردد

پتانسیل کاتدی اعمالی مد نظر قرار گرفت. همچنین سعی گردید از پارامترهای حاصل از تکنیک طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی، در تخمین مناطق جداشده استفاده شود.

### روش تحقیق

#### مواد مصرفی

پیگمنت‌های ضد خوردگی فسفات روی (ZP) و فسفات روی آلومینیوم (ZPA) ساخت شرکت Heubach در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت که مشخصات آنها در جدول ۱ ارائه شده است. با افزودن ۲ gr از هر پیگمنت در ۱ lit محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ و اختلاط آن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ °C که به انجام دو مرحله فیلتراسیون ختم گردید، عصاره پیگمنت‌ها<sup>۲</sup> حاصل شد. لازم به ذکر است که برای تنظیم pH در مقادیر ۱۰ و ۱۲/۵ از سود (NaOH) استفاده گردید. پس از فرآیند ۲۴ ساعته تهیه عصاره از پیگمنت‌ها در pHهای مختلف، مجدداً مقادیر pH اندازه‌گیری شد که مقادیر آن در جدول ۲ ذکر شده است. با استفاده از آزمون ICP-OES، غلظت عوامل حل شده در محلول‌های ۳/۵٪ کلرید سدیم اشباع از پیگمنت‌های ZP و ZPA در دو pH طبیعی<sup>۴</sup> و ۱۰ تعیین گردید که نتایج آن در جدول ۳ آورده شده است. میزان حلالیت پیگمنت‌های ZP و ZPA در محلول کلرید سدیم با مشخصه pH=۱۲/۵ که از طریق توزین مواد باقی مانده پس از فیلتراسیون حاصل گردیده، به ترتیب ۰/۶۳۲ gr/lit و ۰/۷۰۷ gr/lit می‌باشد.

برای ساخت رنگ مایع از رزین اپوکسی ساخت شرکت Shell (۱۰۰۱ Epikote) با مشخصات درصد جامد ۷۵٪، چگالی ۰/۹۸ gr/cm<sup>۳</sup> و EEW در حدود ۴۷۵ استفاده گردید. عامل پخت مورد استفاده، رزین پلی آمید Cray amide با مشخصات درصد جامد ۷۰٪، دانسیته ۰/۹۷ gr/cm<sup>۳</sup> و پارامتر Hydrogen Equivalent حدود ۲۴۰ بود.

افزایش روزافزون نگرانی‌ها بابت حفظ محیط زیست و سلامتی انسان‌ها، موجب کاهش کاربرد پیگمنت‌های برپایه کرومات به‌عنوان مرسوم‌ترین و موثرترین ترکیبات ضدخوردگی مورد استفاده در فرمولاسیون پوشش‌ها شده و یافتن جایگزین‌های مناسب را ضروری ساخته است [۷ و ۸].

در ابتدا اکثر توجهات به پیگمنت فسفات روی معطوف گردید، اما اختلاف قابل توجه ترکیب ضدخوردگی مذکور در قیاس با پیگمنت‌های کرومات از لحاظ عملکرد بازدارندگی، پژوهش‌ها را به سمت اصلاح ساختار آن سوق داده است [۹ و ۱۰]. به‌منظور بهبود خواص ضدخوردگی، هر دو بخش آنیونی و کاتیونی فسفات روی در فرآیند اصلاح مد نظر قرار گرفته است. در بخش کاتیونی، ترکیب انواع کاتیون‌ها و در قسمت آنیونی، به‌کارگیری پلی‌فسفات‌ها یا ترکیب آنیون فسفات با دیگر انواع آنیون‌های ضدخوردگی موثر، نوعی از اصلاحات مذکور به‌شمار می‌رود [۱۱-۱۵].

تحلیل نوین الکتروشیمیایی به‌عنوان پدیده‌ای که اغلب به نوسانات یا تغییرات اتفاقی پتانسیل الکتروود یا جریان سل ارجاع داده می‌شود، روشی نسبتاً جدید است. تحلیل نوین، تکنیکی توسعه یافته در بسیاری از زمینه‌هاست و استفاده از این شیوه در سیستم‌های الکتروشیمیایی مخصوصاً در علوم و مهندسی خوردگی نیز رو به گسترش می‌باشد. کاربرد تکنیک نوین الکتروشیمیایی به منظور ارزیابی خواص حفاظتی پوشش‌ها که اولین بار توسط اسکری<sup>۱</sup> و ادن<sup>۲</sup> صورت گرفت [۱۶]، امروزه گسترش فراوانی یافته است و محققان بسیاری با استفاده از روش‌های مختلف برگرفته از این تکنیک به تحلیل پوشش‌های گوناگون پرداخته‌اند. بیشتر آنها معتقدند که استفاده از این روش به همراه برخی تکنیک‌های دیگر الکتروشیمیایی نظیر طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی نتایج بسیار مثبتی در پی دارد [۱۷-۲۱].

در این پژوهش، تاثیر اصلاح ساختار پیگمنت فسفات روی بر عملکرد حفاظتی پوشش اپوکسی با استفاده از تکنیک نوین الکتروشیمیایی و همچنین مقاومت آن در برابر جدایش کاتدی مورد بررسی قرار گرفت. در ارزیابی عملکرد جدایش کاتدی پوشش‌ها دو پارامتر درجه حرارت و

1. Skerry  
2. Eden  
3. Pigment Extracts  
4. Unadjusted pH

جدول ۱- برخی مشخصات پیگمنت‌های ضد خوردگی مورد استفاده

پیگمنت	نام تجاری	دانسیته (g/cm <sup>3</sup> )	جذب روغن (g/۱۰۰g)	متوسط اندازه ذرات (μm)
فسفات روی	Zink phosphate ZP ۱۰	۳/۷	۲۰	۲-۳/۵
فسفات روی آلومینیوم	HEUCOPHOS ZPA	۳/۱	۴۰	۲-۳/۵

جدول ۲- تغییرات pH پس از فرآیند ۲۴ ساعته تهیه عصاره از پیگمنت‌های فسفات روی و فسفات روی آلومینیوم

	محلول کلرید سدیم حاوی	
	ZP	ZPA
تنظیم نشده pH	۶/۴۸	۵/۹۶
pH=۱۰	۸/۲۱	۶/۷۴
pH=۱۲/۵	۱۲/۳۸	۱۲/۱۵

جدول ۳- غلظت عوامل حل شده در محلول‌های ۳/۵٪ کلرید سدیم اشباع از پیگمنت‌های فسفات روی و فسفات روی آلومینیوم در pH طبیعی

تنظیم نشده pH		[P] (mg/lit)	[Zn] (mg/lit)
		ZP	۱/۴۶
pH=۱۰	ZPA	۱۶	۳۸/۹۶
	ZP	۳/۱۳	۶/۹۳
	ZPA	۳۷/۰۱	۴۴/۰۸

با کمک سل الکتروشیمیایی شامل الکتروود مرجع از نوع Ag/AgCl و دو الکتروود کاری مشابه الکتروود (پلیت‌های رنگ آمیزی شده) صورت گرفت. در این آزمون الکترودهای مذکور به دستگاه Autolab متصل گردید. این آزمایش در محدوده زمانی ۱۰ تا ۲۴ ثانیه و نرخ نمونه‌گیری<sup>۳</sup> یک ثانیه با استفاده از نرم‌افزار GPES انجام شد.

آزمون استحکام چسبندگی با استفاده از دستگاه PosiTest® Pull-Off Adhesion Tester ساخت شرکت Defelsko انجام گرفت. بدین‌منظور نمونه‌ها در حالت خشک و پس از ۳۰ و ۱۷۵ روز غوطه‌وری در الکتروولیت کلرید سدیم ۳/۵٪ وزنی در معرض آزمون Pull-Off قرار داده شد. آزمون DMA بر روی Free Film های تهیه شده از پوشش‌های اپوکسی مایع حاوی پیگمنت‌های ZP و ZPA توسط Tritec ۲۰۰۰ DMA (Triton Technology, UK) جزئیات ارائه شده در جدول ۴ انجام پذیرفت.

علاوه بر پیگمنت‌های ضد خوردگی که در مقدار لامبدا<sup>۱</sup> (PVC/CPVC) حدود ۰/۶ به فرمولاسیون اضافه شد، از دیگر اجزاء پوشش‌ها می‌توان به افزودنی، (شامل عوامل ضدکف، دیسپرس کننده، غلظت دهنده و ترک‌کننده) و تینر اپوکسی اشاره نمود. به منظور تعیین PVC، مقدار CPVC از رابطه برپایه جذب روغن محاسبه گردید [۲۲]. پوشش ساخته شده بر روی سطوح فولاد نرمی<sup>۲</sup> که قبلاً پولیش و با استفاده از استن چربی‌گیری شده بود، اعمال گردید. پس از سپری شدن هفت روز به منظور تکمیل فرآیند پخت، ضخامت فیلم خشک پوشش‌ها در محدوده ۴۵ ± ۵ μm اندازه‌گیری شد.

### آزمون‌ها

به منظور انجام آزمون نویز الکتروشیمیایی، پشت و اطراف نمونه‌ها با استفاده از مخلوط بیژواکس و کولوفونی پوشانده شد، به طوری که تنها منطقه‌ای به مساحت ۴ cm<sup>2</sup> بدون پوشش باقی ماند. سپس پلیت‌های آماده شده در محلول ۳/۵٪ وزنی کلرید سدیم غوطه‌ور و طی ۱۷۵ روز در معرض این آزمون الکتروشیمیایی قرار گرفت. آزمون مذکور

1. Lambda  
2. Mild Steel  
3. Sampling Rate

جدول ۴- جزئیات آزمون DMA

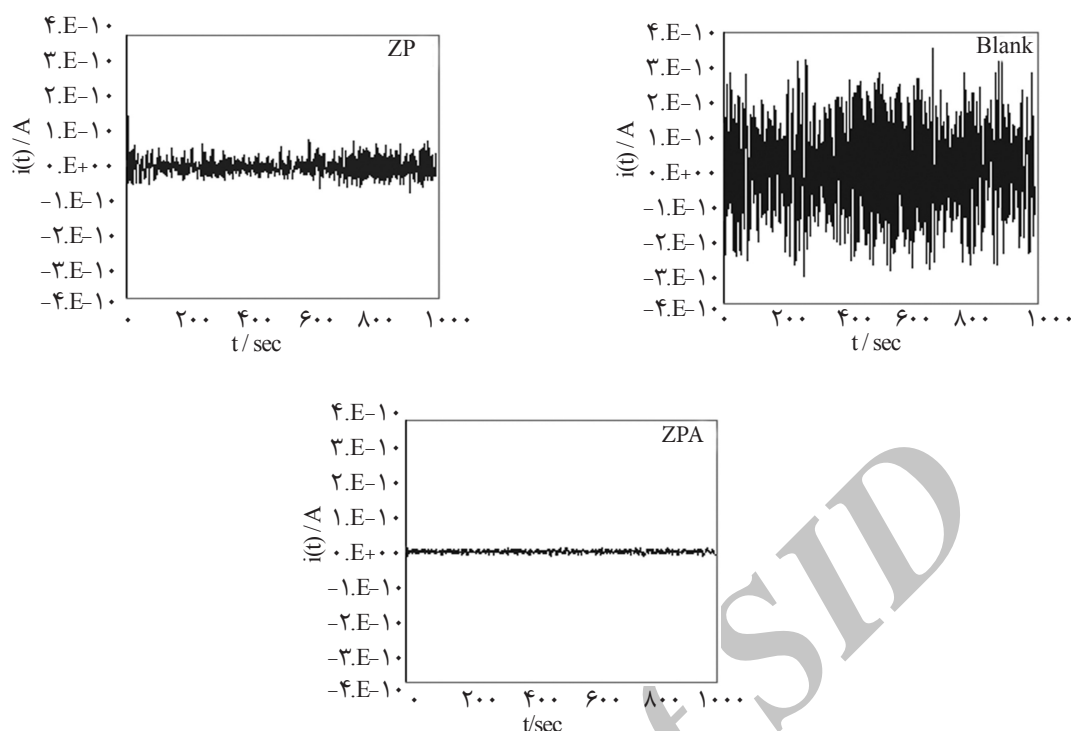
محدوده دمایی	فرکانس	نوع	نرخ حرارت دهی
-۴۰ تا ۱۰۰ °C	۱ Hz	Tension	۵ °C/min

که گاهی به دلیل نفوذ آب و یون‌ها به داخل فیلم، تشکیل حفرات جدید یا بزرگ‌تر شدن اندازه حفرات قبلی، رفتار ضد خوردگی کاهش می‌یابد. در برخی مواقع نیز مقاومت حائلی پوشش‌های حاوی پیگمنت‌های ضد خوردگی بر پایه فسفات افزایش می‌یابد که دلیل آن مسدود شدن بخشی از حفرات موجود در فیلم پوشش، در اثر تجمع محصولات واکنش‌های انجام شده در حضور ذرات پیگمنت می‌باشد [۲۳-۲۵]. در حضور پیگمنت اصلاح شده، کاهش شدید دامنه نوسانات نویز جریان الکتروشیمیایی که احتمالاً از محدود شدن فعالیت‌های الکتروشیمیایی در فصل مشترک نشات می‌گیرد، بیان‌گر عملکرد بهتر می‌باشد. به منظور تفسیر و کسب اطلاعات بیشتر از داده‌های نویز الکتروشیمیایی، مقادیر پارامتر مقاومت نویز (Rn) نیز در چهار نقطه از مدت زمان غوطه‌وری برای سیستم‌های مختلف پوششی پیگمنته شده محاسبه گردید که روند تغییرات آن در شکل ۲ آورده شده است. در محدوده زمانی، پارامتر مقاومت نویز الکتروشیمیایی که به صورت نسبت انحراف معیار نوسانات ولتاژ به نوسانات جریان تعریف می‌گردد، توجه بسیاری را در حوزه مطالعات خوردگی به خود جلب نموده است [۲۶-۲۸]. در این راستا نتایج ارائه شده در شکل ۲ که نمایان‌گر شیوه‌ای دیگر از تفسیر داده‌های آزمون نویز الکتروشیمیایی می‌باشد، پارامتر مقاومت نویز را به عنوان معیاری مناسب برای ارزیابی خواص ضد خوردگی پوشش‌های آلی غوطه‌ور در الکترولیت طی زمان معرفی نموده است. بر این اساس، بزرگی و روند تغییرات پارامتر مذکور در مورد سیستم پوششی حاوی پیگمنت فسفات روی آلومینیوم نشان از عملکرد حفاظتی مؤثرتر آن نسبت به پوشش حاوی پیگمنت ضد خوردگی رایج فسفات روی دارد. نفوذ یون‌ها به داخل پوشش یکی از عوامل تاثیرگذار بر مقاومت آن به شمار می‌رود. ورود یون‌ها به فیلم از دو مسیر الکترولیت و فصل مشترک پوشش/ فلز امکان‌پذیر است.

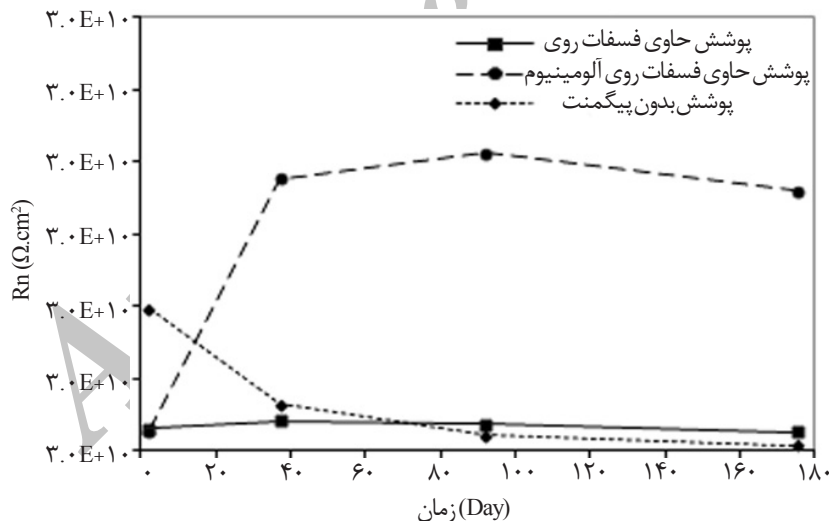
به منظور انجام آزمون جدایش کاتدی، نمونه‌های فلزی پوشش‌دار به همراه الکتروود مرجع از نوع Ag/AgCl و الکتروود کمکی از جنس پلاتین در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ غوطه‌ور گردید. این آزمون با اتصال سیستم سه الکتروودی مذکور به دستگاه Autolab مدل PGSTAT ۱۰ و تنظیم پتانسیل در مقادیر ۱- و ۱/۵ V در نرم‌افزار GPES انجام گرفت. درجه حرارت‌های انتخاب شده برای آزمون جدایش کاتدی ۲۵ و ۶۰ °C بود. پس از انجام آزمون جدایش کاتدی و پیش از ایجاد برش‌هایی بر روی پوشش، جهت بررسی مساحت مناطق جدا شده، آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بر روی نمونه‌ها صورت گرفت. این آزمون با استفاده از چیدمان سه الکتروودی شامل الکتروود مرجع (RE) از نوع Ag/AgCl، الکتروود کمکی (AE) از جنس پلاتین و الکتروود کاری (WE) که همان نمونه مورد نظر برای انجام آزمایشات می‌باشد، انجام شد. در این آزمون الکتروودهای مذکور به دستگاه Autolab متصل گردیدند. به منظور انجام این آزمایش، اغتشاشی در پتانسیل آزاد الکتروود کاری با دامنه ۱۰ mV در محدوده فرکانسی ۱۰ kHz تا ۱۰ mHz اعمال شد.

### نتایج و بحث

به منظور ارزیابی عملکرد پیگمنت‌های ضد خوردگی در داخل فیلم پوششی از تکنیک نویز الکتروشیمیایی بهره گرفته شد. شکل ۱ ثبت زمانی نویز جریان الکتروشیمیایی پس از اعمال روش MAR برای حذف DC Trend را برای سیستم‌های پوششی اپوکسی/ پلی‌آمید فاقد پیگمنت و همچنین حاوی پیگمنت‌های ZP و ZPA پس از ۱۷۵ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم نشان می‌دهد. دامنه نوسانات نویز جریان برای سیستم‌های مختلف پوششی به طور کلی بیان‌گر نقش قابل توجه پیگمنت‌ها در بهبود خواص حفاظتی پوشش اپوکسی می‌باشد. به طور کلی رفتار ضد خوردگی پوشش‌ها مخصوصاً آنهایی که حاوی پیگمنت می‌باشند، تغییرات زیادی داشته است. به این معنا



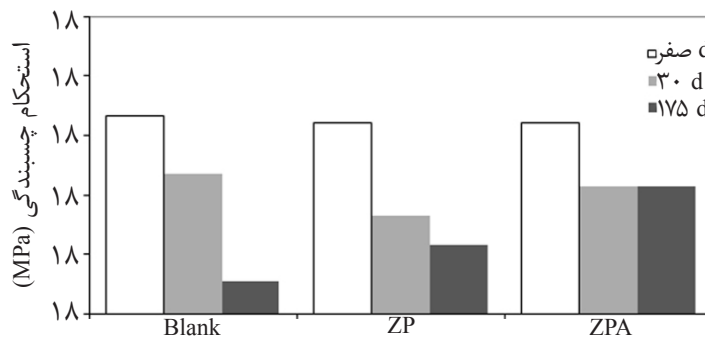
شکل ۱- نویز جریان الکتروشیمیایی ثبت شده برای سیستم‌های پوششی اپوکسی/پلی‌آمید فاقد پیگمنت (Blank) و همچنین حاوی پیگمنت‌های ZP و ZPA پس از ۱۷۵ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم (پس از اعمال روش MAR برای حذف DC Trend)



شکل ۲- مقاومت نویز الکتروشیمیایی محاسبه شده برای سیستم‌های پوششی اپوکسی/پلی‌آمید فاقد پیگمنت و حاوی پیگمنت‌های ZP و ZPA طی ۱۷۵ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم

نفوذ آن به فیلم پوشش کاهش می‌یابد [۳۰-۳۲]. شکل ۳ چگونگی تغییرات استحکام چسبندگی پوشش‌ها به سطح فولاد را با سپری شدن زمان غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم در صورت حضور یا فقدان پیگمنت نشان می‌دهد. اگرچه تمام سیستم‌های پوششی روندی نزولی دارند، اما نسبت تغییرات متفاوت است.

در صورت تشکیل لایه‌ای محافظ بر روی سطح زمینه زیر پوشش که در حضور پیگمنت اصلاح شده بر پایه فسفات محتمل است [۲۹]، مانعی در برابر دسترسی عوامل مهاجم به سطح ایجاد می‌گردد که به اختلال در واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌انجامد. بنابراین تولید یون به‌عنوان محصول واکنش الکتروشیمیایی محدود شده و احتمال

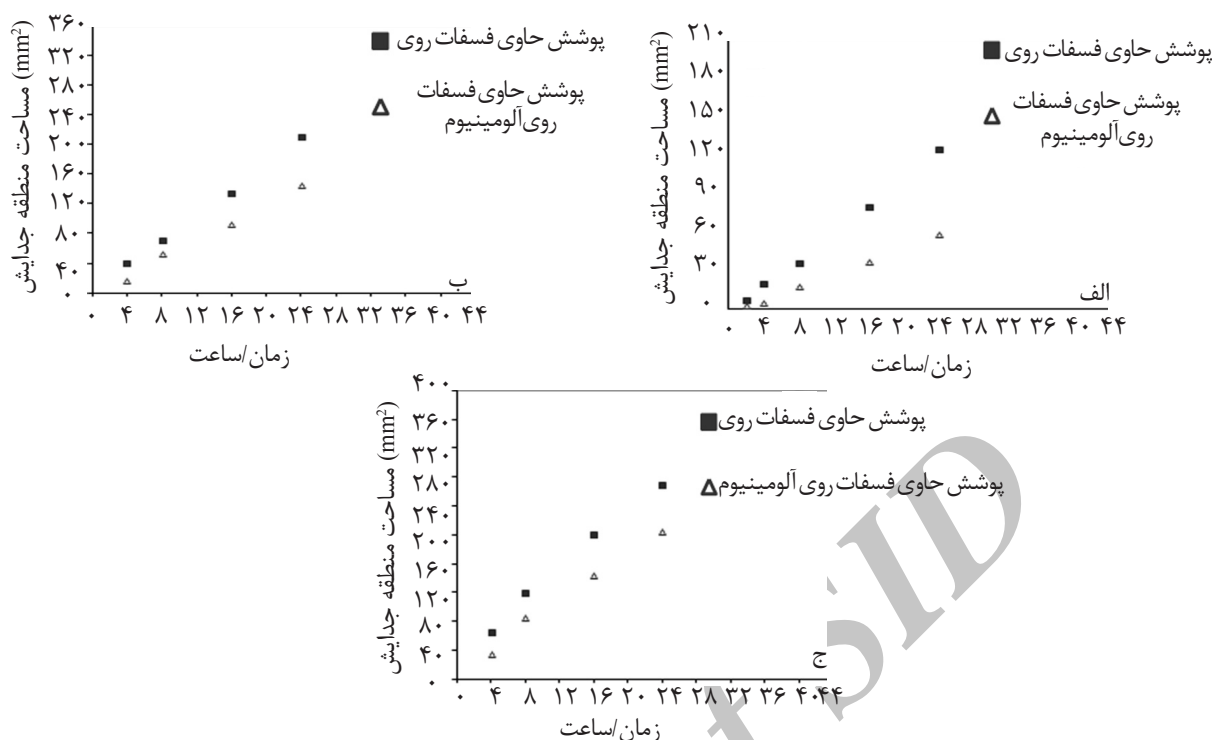


شکل ۳- استحکام چسبندگی سیستم‌های مختلف پوششی فاقد پیگمنت و همچنین حاوی پیگمنت‌های ضد خوردگی به سطح فولادی طی دوره غوطه‌وری ۱۷۵ روزه در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم

آلومینیوم باعث گردیده است. همچنین، نتایج حاصل از آزمون Pull-Off در حالت خشک حاکی از آن است که افزایش پیگمنت‌های برپایه فسفات به فرمولاسیون پوشش اثری بر چسبندگی آن به سطح زمینه ندارد. به عبارت دیگر، تاثیر حضور این ترکیبات تنها در اثر تماس با آب نفوذ کرده به پوشش نمایان می‌شود.

نتایج آزمون‌های جدایش کاتدی در شرایط گوناگون برای سیستم‌های مختلف پوششی به صورت مساحت مناطقی از سطح زمینه که پوشش از روی آنها جدا شده در شکل ۴ رسم شده است. با توجه به نمودارهای ارائه شده در تمامی شرایط، نرخ جدایش کاهش یافته در حضور پیگمنت ضد خوردگی نسل دوم برپایه فسفات نقش آن را در مقاومت سیستم پوششی اپوکسی/پلی آمید در برابر جدایش کاتدی نشان می‌دهد. به عبارت دیگر، شیب خطوط که بیان گر نرخ جدایش پوشش از روی سطح می‌باشد، در شرایط دمایی و پتانسیلی مختلف در حضور پیگمنت فسفات روی بیشتر است. چندین عامل از جمله حلالیت، کنترل pH و قابلیت تشکیل لایه‌ای بر روی سطح، در این مسأله مؤثر هستند. به طور کلی حلالیت بهبود یافته پیگمنت‌های اصلاح شده و روند صعودی آن با افزایش pH (جدول ۳)، احتمال دست‌یابی عوامل بازدارنده به فصل مشترک را بالا می‌برد که در نهایت به رسوب لایه‌ای محافظ بر روی سطح و تقویت لایه اکسیدی موجود می‌انجامد. بدین ترتیب انجام واکنش کاتدی دشوارتر شده و فرآیند احیای اکسیژن دچار اختلال می‌گردد [۲۹].

به‌طور کلی حضور پیگمنت ممکن است به ایجاد سیستم مویینه و افزایش تنش داخلی در پوشش منجر گردد [۳۳-۳۵]. از طرف دیگر، تشکیل رسوبات بر روی سطح زمینه، مسدود گردیدن حفرات موجود در پوشش در اثر تجمع محصولات واکنش‌های انجام شده در حضور ذرات پیگمنت و افزایش دانسیته شبکه‌ای شدن فیلم از جمله مزایای افزودن پیگمنت به فرمولاسیون به‌شمار می‌رود [۲۳ و ۲۵]. با توجه به موارد مذکور و در مقایسه با لاک اپوکسی این‌گونه به‌نظر می‌رسد که تا سی روز غوطه‌وری، مزایای فقدان پیگمنت به حضور آن برتری دارد، در حالی که مقادیر استحکام چسبندگی پس از ۱۷۵ روز غوطه‌وری، عکس این قضیه را نشان می‌دهد. در میان پیگمنت‌ها، بهترین عملکرد متعلق به ZPA می‌باشد. مطابق نتایج نوبز الکتروشیمیایی، این ترکیب اصلاح شده برپایه فسفات با تشکیل رسوبی محافظ بر روی سطح، مطلوب‌ترین حفاظت را در مورد نمونه فولادی از خود نشان می‌دهد. ایجاد محدودیت برای انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی در فصل مشترک و بهبود خواص چسبندگی پوشش به سطح زمینه را می‌توان جزء مزایای این لایه رسوب کرده برشمرد. اختلاف در میزان چسبندگی پوشش حاوی این پیگمنت نسبت به ZP پس از سی روز غوطه‌وری، به‌علاوه کاهش ناچیز استحکام چسبندگی این پوشش پس از حدود شش ماه گواه این مطلب می‌باشد. به عبارت دیگر، عدم رسوب لایه‌ای بر روی سطح در حضور ZP، افت چسبندگی پوشش حاوی این پیگمنت را پس از ۱۷۵ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم به مقادیر پایین‌تر از پیگمنت فسفات روی

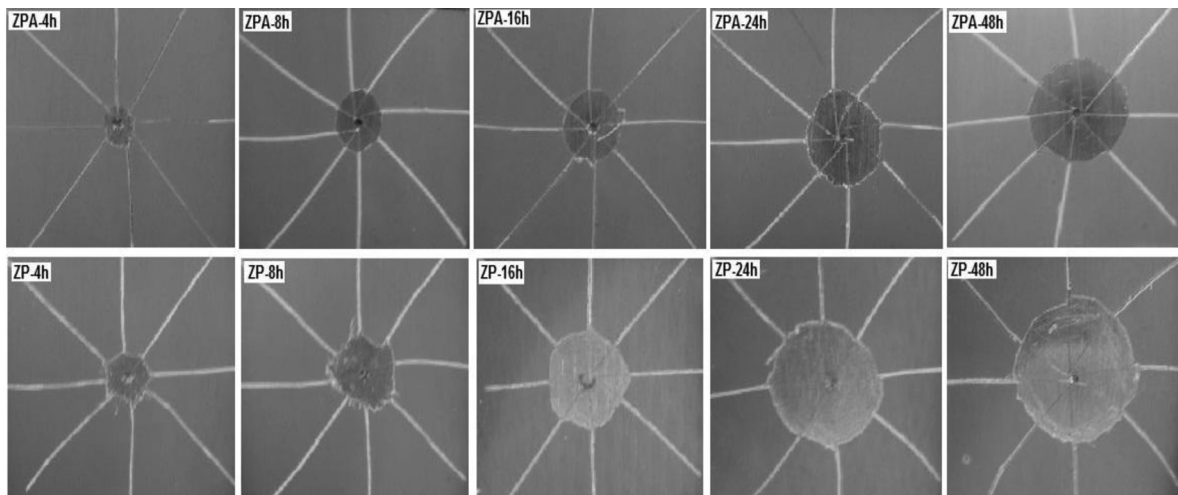


شکل ۴- نتایج آزمون جدایش کاتدی پوشش‌های اپوکسی مایع پیگمنته شده (الف) در پتانسیل ۱۰۰۰ mV و دمای ۲۵، (ب) در پتانسیل ۱۵۰۰ mV و دمای ۲۵ و (ج) در پتانسیل ۱۰۰۰ mV و دمای ۶۰ °C

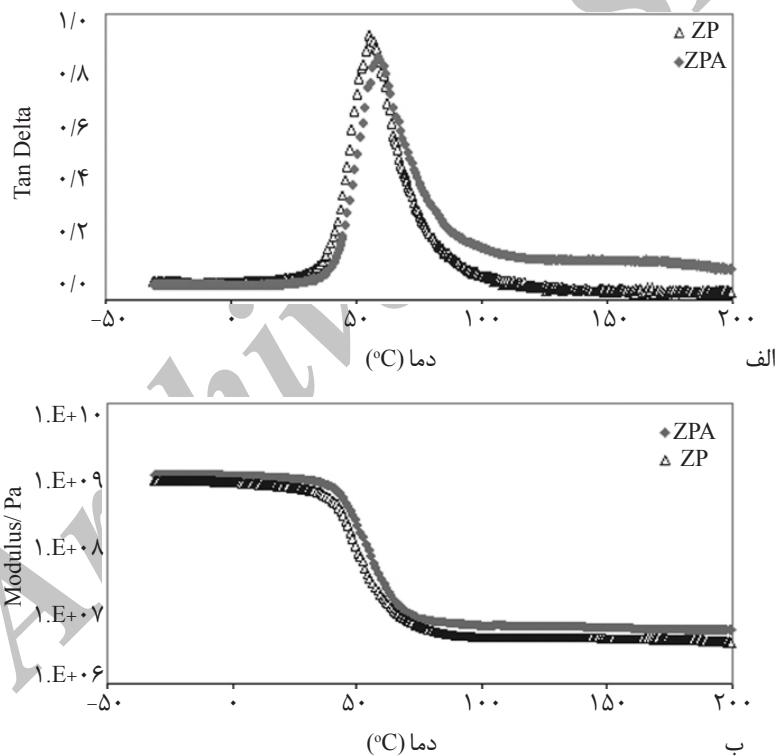
از طرف دیگر، کاهش pH در حضور پیگمنت اصلاح شده (جدول ۲) نیز نقش مهمی در کند نمودن سرعت پیشروی جدایش پوشش از سطح ایفا می‌نماید. علاوه بر آن با استناد به نتایج آزمون Pull-Off، سیستم پوششی حاوی پیگمنت نسل دوم بر پایه فسفات از استحکام چسبندگی تر بالاتری برخوردار است. تصاویر موجود در شکل ۵ به وضوح گویای برتری عملکرد پوشش‌های اپوکسی/پلی‌آمید حاوی پیگمنت ضد خوردگی اصلاح شده بر پایه فسفات در مدت زمان انجام آزمون جدایش کاتدی در پتانسیل ۱۰۰۰ mV و دمای ۲۵ °C می‌باشد. نکته جالب توجه دیگر، حضور اثربخش تر پیگمنت اصلاح شده بر پایه فسفات حتی در شرایط حادثه فرآیند جدایش کاتدی از لحاظ دما (۶۰ °C) یا پتانسیل (۱/۵ V) می‌باشد. یکی از نتایج کاهش پتانسیل تا حدود ۱۵۰۰ mV، تشکیل حباب‌های هیدروژن در زیر پوشش می‌باشد. همچنین افزایش تولید یون‌های هیدروکسیل در این شرایط دور از انتظار نیست. به عبارت دیگر، شیفت پتانسیل کاتدی به مقادیر منفی‌تر منتج به دسترسی بیشتر واکنش‌های کاتدی به الکترون‌ها، افزایش نرخ انجام واکنش‌ها، تولید بیشتر OH<sup>-</sup> و نهایتاً

افزایش خاصیت قلیایی موضعی در پایه نقایص زیر پوشش می‌گردد [۳۶]. به گفته سورنسون<sup>۱</sup> و همکارانش، یکی از دلایل تسریع واکنش جدایش با افزایش پتانسیل کاتدی، مهیا شدن شرایط انتقال یون‌ها از داخل پوشش می‌باشد [۳۷]. در شکل ۶ نتایج آزمون DMA مربوط به پوشش‌های پیگمنته شده به صورت نمودارهای Tan Delta و Modulus بر حسب دما رسم شده است. مطابق این شکل دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) در حدود ۵۵-۶۰ °C تخمین زده می‌شود (پیک منحنی‌های Tan Delta نسبت به درجه حرارت). با در نظر گرفتن تغییرات قابل ملاحظه در خواص پوشش پلیمری از جمله نفوذپذیری در Tg [۳۸] به دلیل تحرک بالای سگمنت‌ها و زنجیرهای پلیمری که افزایش حجم آزاد را به دنبال دارد، پیش‌بینی می‌شود مناطق جدایش در دمای ۶۰ °C نسبت به ۲۵ °C افزایش یابد. به عبارت دیگر، با افزایش حجم آزاد، شانس نفوذ عوامل مهاجم به ماتریس پلیمری و دست‌یابی آنها به سطح زیر پوشش بالاتر خواهد رفت که نتیجه آن تسهیل در انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی در فصل مشترک می‌باشد.

1. Glass Transition Temperature  
2. Sorensen



شکل ۵- تصاویر سیستم‌های پوششی اپوکسی حاوی پیگمنت‌های مختلف ضد خوردگی در مدت زمان انجام آزمون جدایش کاتدی در پتانسیل  $-1000 \text{ mV}$  و دمای  $25^\circ\text{C}$



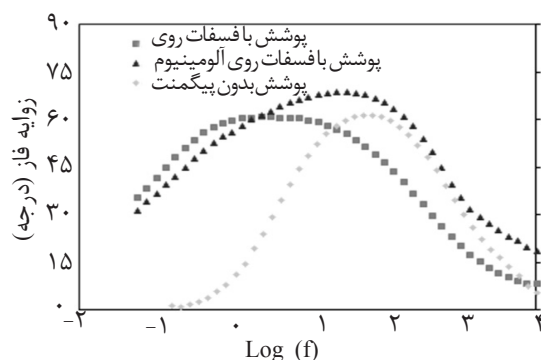
شکل ۶- نتایج آزمون DMA به صورت نمودارهای الف) Tan delta و ب) Modulus برحسب دما مربوط به Free Film های تهیه شده از پوشش‌های حاوی پیگمنت‌های ZPA و ZP در حالت خشک

می‌یابد و منجر به رشد مناطقی می‌گردد که پوشش از روی آنها جدا شده است. این گزارش مقاومت جدایش کاتدی ضعیف‌تر پوشش‌ها در شرایط مذکور را به انحلال بیشتر اکسیدهای فصل مشترک در دماهای بالا ارتباط داده است [۴۲].

نقش قابل توجه درجه حرارت بر نرخ جدایش کاتدی به دلیل تحت تاثیر قرار گرفتن خواص مکانیکی پوشش و سایر ویژگی‌ها نظیر نفوذ آب و هدایت الکتریکی، در بسیاری از تحقیقات مورد اشاره قرار گرفته است [۳۹-۴۱]. در گزارشی به این مساله پرداخته شده که به دلیل انبساط حرارتی، نفوذ آب در میان پوشش و تخلخل آن افزایش



بنابراین تمایل جریان AC به عبور از عنصر مقاومت موجود در مدار افت می‌نماید که این اثر در مقادیر بالاتر زاویه فاز در فرکانس ۱۰ kHz نمود یافته است. به عبارت دیگر همان گونه که در شکل مشاهده می‌گردد، مقادیر پایین‌تر این پارامتر در مورد نمونه‌های ZP و Blank بیان‌گر تمایل بیشتر جریان AC به عبور از مقاومت موجود در مدار می‌باشد. افزایش تمایل، نتیجه مستقیم کاهش مقاومت بوده و افت مقاومت، توسعه نواحی فعال سطح و به عبارتی رشد مساحت مناطق جدایش را به دنبال دارد. با توجه به ظاهر نمودارها، طیف‌ها تنها از یک ثابت زمانی برخوردارند. بنابراین مداری از نوع R(RC) برای مدل کردن آنها بهترین گزینه می‌باشد. در جدول ۵ تغییرات پارامترهای ظرفیت و مقاومت حاصل از مدل‌سازی طیف‌های امپدانس مربوط به پوشش‌هایی با فرمولاسیون‌های مختلف که مدت‌های مختلفی را در معرض آزمون جدایش کاتدی بوده‌اند، ارائه شده است. مانسفلد و تسای [۴۶] و هیرایاما و هارویاما [۴۷] گزارش نمودند که این تغییرات با جدایش پوشش‌ها در ارتباط می‌باشد. به اعتقاد ایشان، پارامترهای مقاومت و ظرفیت به ترتیب اثر عکس و مستقیم بر مساحت منطقه جدایش دارند. از این‌رو، مقاومت‌های بالاتر و ظرفیت‌های کمتر در حضور پیگمنت اصلاح شده، نشان‌گر مناطق جدایش کمتر می‌باشد که احتمالاً به دلیل تشکیل لایه‌ای محافظ در منطقه جدایش می‌باشد و انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی را دچار اختلال می‌نماید. این مساله موید داده‌های حاصل از آزمون جدایش کاتدی است که در شکل ۴ رسم شده است.



شکل ۷- نمونه‌ای از منحنی‌های بد-فاز مربوط به سیستم‌های پوششی مختلف پس از فرآیند جدایش کاتدی ۲۴ ساعته در پتانسیل ۱۷-۱ و دمای ۲۵ °C

مطالعات اسکار و استینسمو [۴۳] و لیدهایزر و وانگ [۴۴] نشان داد که مقدار انرژی اکتیواسیون حاصله برای فرآیند جدایش کاتدی معادل با مقادیر  $E_A$  برای هدایت‌پذیری مناطق D در پوشش می‌باشد. مناطق ضعیف پوشش عمدتاً مناطقی هستند که از مواد با دانسیته شبکه‌ای شدن کم یا وزن مولکولی پایین تشکیل شده‌اند. این مناطق مقادیر زیادی آب جذب کرده و دارای مقاومت یونی پایینی می‌باشند و در هنگام حمله آب مستعد هیدرولیز یا انحلال هستند. مناطق نوع D گونه‌ای از این مکان‌های موجود در پوشش می‌باشند. مناطق نوع D تنها بخش کوچکی از فیلم را تشکیل می‌دهند. این مناطق فقط در یک منطقه خاص قرار نداشته و در کل فیلم پراکنده شده‌اند. خواص فیزیکی و شیمیایی این مناطق با مکان‌های دیگر پوشش کاملاً متفاوت است. ضریب نفوذ یونی آنها در حدود  $(\text{cm}^2\text{s}^{-1}) 10^{-5}$  است، در حالی که ضریب نفوذ یونی پوشش‌های معمولی تقریباً  $(\text{cm}^2\text{s}^{-1}) 10^{-13}$  تا  $10^{-10}$  می‌باشد و این بدان معناست که مقاومت یونی مناطق با دانسیته شبکه‌ای شدن کم یا جرم مولکولی پایین نسبت به بقیه مکان‌های فیلم کمتر است [۴۵]. سیستم‌های پوششی مختلف پس از سپری شدن فرآیند جدایش کاتدی در معرض آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی قرار گرفت که نمونه‌ای از نتایج پس از ۲۴ ساعت به صورت نمودارهای بد<sup>۱</sup> در شکل ۷ آورده شده است. کاهش مساحت مناطق جدایش در حضور پیگمنت ZPA که همراه با احتمال تشکیل لایه‌ای بر روی سطح و تقویت لایه اکسیدی است، منجر به محدود شدن نواحی فعال سطح می‌گردد

جدول ۵- پارامترهای حاصل از مدل سازی طیف‌های امپدانس مربوط به پوشش‌ها با فرمولاسیون‌های مختلف که در معرض آزمون جدایش کاتدی قرار گرفته‌اند

	مدت زمان آزمون جدایش کاتدی (hr)	در حضور پیگمنت فسفات روی	در حضور پیگمنت فسفات روی آلومینیوم
مقاومت [kΩ]	۴	۱۵۷	۲۷۱
	۸	۱۲۷	۲۶۱
	۱۶	۱۰۷	۲۴۱
	۲۴	۶۴/۸	۲۰۶
	۴۰	۴/۷۷	۱۴۲
ظرفیت [μF]	۴	۰/۰۳۳۷	۰/۰۱۳۷
	۸	۰/۰۷/۸۲	۰/۰۲۶۱
	۱۶	۰/۱۹۶	۰/۰۴۸
	۲۴	۰/۳۱۴	۰/۰۷۴۲
	۴۰	۰/۶۷۳	۰/۰۹۳۱

### نتیجه‌گیری

محدودیت برای انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی در فصل مشترک، بهبود استحکام چسبندگی پوشش حاوی این پیگمنت ضد خوردگی را در پی داشت. با توجه به نتایج حاصل از آزمون Pull-Off، کاهش ناچیز استحکام چسبندگی پوشش مذکور پس از حدود شش ماه گواه این مطلب می‌باشد. نرخ جدایش کاتدی کمتر پوشش حاوی ZPA، به عواملی نظیر حلالیت بالاتر این پیگمنت نسل دوم بر پایه فسفات، کنترل pH به صورت موضعی در ناحیه جدایش و رسوب لایه‌ای محافظ بر روی سطح بستگی دارد. این وابستگی توسط مقادیر بالاتر زاویه فاز امپدانس در فرکانس ۱۰ kHz به اثبات رسید. پیگمنت ضد خوردگی ZPA حتی در شرایط حادثه فرآیند جدایش کاتدی از لحاظ دما (۶۰ °C) یا پتانسیل (۱/۵ V-) نقش موثرتری را نسبت به ZP ایفا نمود.

در این طرح پژوهشی تاثیر اصلاح ساختار پیگمنت ضد خوردگی فسفات روی بر خواص حفاظتی پوشش اپوکسی-پلی آمید و مقاومت آن در برابر جدایش کاتدی مورد بررسی قرار گرفت. کاهش قابل ملاحظه دامنه نوسانات نوین جریان الکتروشیمیایی در حضور پیگمنت اصلاح شده که احتمالاً از محدود شدن فعالیت‌های الکتروشیمیایی در فصل مشترک نشأت می‌گیرد، عملکرد موثرتر آن را به اثبات رساند. همچنین، مقدار و روند تغییرات پارامتر مقاومت نوین در مورد سیستم پوششی حاوی پیگمنت فسفات روی آلومینیوم نشان از عملکرد حفاظتی موثرتر آن نسبت به پوشش حاوی پیگمنت ضد خوردگی رایج فسفات روی داشت. تشکیل رسوبی محافظ بر روی سطح در حضور ZPA که مطابق نتایج آزمون نوین الکتروشیمیایی مطلوب‌ترین حفاظت را برای نمونه فولادی دارد و ایجاد

### مراجع

- [1]. Leidheiser H., "The mechanism for the cathodic delamination of organic coatings from a metal surface", *Prog. Org. Coat*, Vol. 11, No. 1, pp. 19-40, 1983.
- [2]. Sørensen P., Dam-Johansen K., and Weinell C., Cathodic delamination: "Quantification of ionic transport rates along coating-steel interfaces", *Prog. Org. Coat*. Vol. 68, No. 1-2, pp. 70-78, 2010.
- [3]. Martinez S., Zulj L., and Kapor F., "Disbonding of underwater-cured epoxy coating caused by cathodic protection current", *Corros*, Sci., Vol. 51, No. 10, pp. 2253-2258, 2009.
- [4]. Nikravesh B., Ramezanzadeh B., and Sarabi A., "Evaluation of the corrosion resistance of an epoxy-polyamide coating containing different ratios of micaceous iron oxide/Al pigments", *Corros. Sci.* Vol. 53, No. 4, pp. 1592-1603, 2011.

- [5]. Ahmeda N. and Tawfik H., "Corrosion studies on tailored Zn•Co aluminate/kaolin core-shell pigments in alkyd based paints," *Prog. Org. Coat.* Vol. 73, No. 1, pp. 76–87, 2012.
- [6]. Naderi R. and Attar M., "Cathodic disbondment of epoxy coating with zinc aluminum polyphosphate as a modified zinc phosphate anticorrosion pigment," *Prog. Org. Coat.*, Vol.69, No. 4, pp. 392–395, 2010.
- [7]. Deya M. and Romagnoli R., "A New Pigment for Smart Anticorrosive Coatings", *J. Coat. Technol.*, Vol. 4, No. 2, pp. 167-175, 2007.
- [8]. Hernandez M. and Genesca J., "Effect of an inhibitive pigment zinc-aluminum-phosphate (ZAP) on the corrosion mechanisms of steel in waterborne coatings", *Prog. Org. Coat.*, Vol. 56, No. 2-3, pp. 199–206, 2006.
- [9]. Sakhri A., Perrin F.X., Aragon E. and Lamouric S., "Chlorinated rubber paints for corrosion prevention of mild steel: A comparison between zinc phosphate and polyaniline pigments," *Corros. Sci.*, Vol. 52, No. 3, pp. 901–909, 2010.
- [10]. Bastos A., Ferreira M. and Simoes A., "Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET", *Corros. Sci.*, Vol 48, No. 6, pp. 1500–1512, 2006.
- [11]. Qing-hua L. and Yue-hua H., "Synthesis of aluminum tri-polyphosphate anticorrosion pigment from bauxite tailings", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, Vol. 22, No. 2, pp. 483–488, 2012.
- [12]. Mahdavian M. and Naderi R., "Corrosion inhibition of mild steel in sodium chloride solution by some zinc complexes", *Corros. Sci.*, Vol. 53, No. 4, pp. 1194–1200, 2011.
- [13]. Bauxbaum G. and Pfaff G. (Eds.), "Industrial Inorganic Pigments", 3<sup>rd</sup> ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [14]. Forsgren A., "Corrosion Control through Organic Coatings", CRC Press, Boca Raton, 2006.
- [15]. De Lima-Neto P. and De Araujo A., "Study of the anticorrosive behaviour of epoxy binders containing non-toxic inorganic corrosion inhibitor pigment", *Prog. Org. Coat.* Vol. 62, No. 3, pp. 344–350, 2008.
- [16]. Kreans J., Eden D., in: Kreans J., Scully J., Roberge P., and Reichert D. (Eds.) "Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Application", ASTM, Philadelphia, 1996, p. 427.
- [17]. Sanchez-Amaya J., Osuna R., Bethencourt M., "Monitoring the degradation of a high solids epoxy coating by means of EIS and EN", *Prog. Org. Coat.*, Vol. 60, No. 3, pp. 248-254, 2007.
- [18]. Zhao B., and Li J., "Study on the corrosion behavior of reinforcing steel in cement mortar by electrochemical noise measurements", *Electrochim. Acta*, Vol. 52, No. 12, pp. 3976-3984, 2007.
- [19]. Mills D. J., Broster M., and Razaq I., "Continuing work to enable electrochemical methods to be used to monitor the performance of organic coatings in the field", *Prog. Org. Coat.*, Vol. 63, No. 3, pp. 267-271, 2008.
- [20]. De Rosa R., Earl D., and Bierwagen G. P. "Statistical evaluation of EIS and ENM data collected for monitoring corrosion barrier properties of organic coatings on Al-2024-T3", *Corros. Sci.*, Vol. 44, No. 7, pp. 1607-1620, 2002.
- [21]. Bierwagen G., Battocchi D., and Simoes A., "The use of multiple electrochemical techniques to characterize Mg-rich primers for Al alloys", *Prog. Org. Coat.*, Vol. 59, No. 3, pp. 172-178, 2007.
- [22]. Marrion A., "The Chemistry and Physics of Coatings, Royal Society of Chemistry", Paperbacks, 1994.
- [23]. Rodriguez M. and Gracenea J., "The influence of the critical pigment volume concentration (CPVC) on the properties of an epoxy coating: Part II. Anticorrosion and economic properties", *Prog. Org. Coat.*, Vol. 50, No. 1, pp. 68-74, 2004.

- [24]. Guenbour A., Benbachir A. and Kacemi A., "Evaluation of the corrosion performance of zinc-phosphate-painted carbon steel", *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 113, No. 1-2, pp. 36-43, 1999.
- [25]. Zhang Y., Xu L., Lu M. and Zhang P., "Anticorrosion performance of the coating/metal system by electrochemical impedance spectra", *J. Univ. Sci. Technol. B.*, Vol. 15, No. 4, pp. 457-460, 2008.
- [26]. Cottis R. A. "Interpretation of Electrochemical Noise Data," *Corrosion*, Vol. 57, No. 3, pp. 265-285, 2001.
- [27]. Deyá M., del Amo B., and Spinelli E., "The assessment of a smart anticorrosive coating by the electrochemical noise technique", *Prog. Org. Coat.*, Vol. 76, No. 4, pp. 525-532, 2013.
- [28]. Mills D., Broster M., and Razaq I., "Continuing work to enable electrochemical methods to be used to monitor the performance of organic coatings in the field", *Prog. Org. Coat.*, Vol. 63, No. 3, pp. 267-271, 2008.
- [29]. Naderi R. and Attar M. M., "EIS and ENM as tools to evaluate inhibitive performance of second generation of phosphate-based anticorrosion pigments", *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 39, pp. 2353-2358, 2009.
- [30]. Van Westing E., Ferrari G., and De Wit J., "The determination of coating performance with impedance measurements—III. in situ determination of loss of adhesion", *Corros. Sci.*, Vol. 36, No. 6, pp. 979-994, 1994.
- [31]. Naderi R., Attar M. M., and Moayed M. H., "EIS examination of mill scale on mild steel with polyester-epoxy powder coating", *Prog. Org. Coat.*, Vol. 50, No. 3, pp. 162-165, 2004.
- [32]. Naderi R., Attar M. M. and Moayed M. H. "Investigation on the effect of various surface preparations on corrosion performance of powder coated steel by EIS, Mater", *Corros.*, Vol. 56, No. 5, pp. 325-328, 2005.
- [33]. Mahdavian M. and Attar M. M., "Investigation on zinc phosphate effectiveness at different pigment volume concentrations via electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim*", *Acta*, Vol. 50, No. 24, pp. 4645-4648, 2005.
- [34]. De Lima-Neto P. and De Araujo A., "Study of the anticorrosive behaviour of epoxy binders containing non-toxic inorganic corrosion inhibitor pigments", *Prog. Org. Coat.*, Vol. 62, No. 3, pp. 344-350, 2008.
- [35]. Perera D. Y., "Effect of pigmentation on organic coating characteristics, *Prog. Org. Coat.*," Vol. 50, No. 4, pp. 247-262, 2004.
- [36]. Donga C., Fu A., Li X., and Cheng Y., "Localized EIS characterization of corrosion of steel at coating defect under cathodic protection, *Electrochim*", *Acta*, Vol. 54, No. 2, pp. 628-633, 2008.
- [37]. Sorensen P., Dam-Johansen K., Weinel C., and Kiil S., "Cathodic delamination of seawater-immersed anti-corrosive coatings: Mapping of parameters affecting the rate", *Prog. Org. Coat.*, Vol. 68, No. 4, pp. 283-292, 2010.
- [38]. Massey L. K., "Permeability Properties of Plastics and Elastomers", 2<sup>nd</sup> ed., William Andrew, 2002.
- [39]. Knudsen O. and Brende K., "Gundersen H., Cathodic Disbonding at High Temperature", *Corrosion* 2011, paper 11023 (Houston, TX: NACE 2011).
- [40]. Melve B. and Ali D., "Corrosion Coatings for High Temperature", *Water Immersion Service, Corrosion* 2006, Paper 06021 (Houston, TX: NACE 2006)
- [41]. Steinsmo U. and Skar J. I., "Factors Influencing the Rate of Cathodic Disbonding of Coatings", *Corrosion* Vol. 50, No. 12, pp. 934-939, 1994.

- [42]. Holub J., Wong D., and Tan M., "Analysis Of Cdt Methods And Factors Affecting Cathodic Dis bondment", Corrosion 2007, Paper 07022 (Houston, Texas: nace 2006)
- [43]. Skar J. I. and Steinsmo U., "Corros. Sci.," Vol. 35, No. 5-8 , pp. 1385-1389, 1993.
- [44]. Leidheiser H. and Wang W., "in Corrosion Control by Organic Coatings" (Natl.Assocn. Corrosion Engrs.), Leidheiser J. H. (Editor), 1981: Houston, Texas. p.70.
- [45]. Nguyen T., Hubbard J., and Pommersheim J., "Unified Model for the Degradation of Organic Coatings on Steel in a Neutral Electrolyte", J. Coat. Technol., Vol. 68, No.855, pp. 45-56, 1996.
- [46]. Mansfeld F. and Tesai C. H., "Determination of Coating Deterioration with EIS: I. Basic Relationships," Corrosion, Vol. 47, pp. 958-963, 1991.
- [47]. Hirayama R. and Haruyama S., "Electrochemical Impedance for Degraded Coated Steel Having Pores", Corrosion Vol. 47, pp. 952-958, 1991.

Archive of SID