

## ارزیابی رفتار حفاظتی الکتروپوشش‌های کاتدی به روش‌های AC/DC/AC اصلاح شده، EIS و مه نمکی

سپهر لاجوردی اصفهانی<sup>۱</sup>، زهرا رنجبر<sup>۲\*</sup>، سعید رستگار<sup>۳</sup>

- ۱- کارشناس ارشد، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و فناوری‌های نوین، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴  
۲- استاد، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و فناوری‌های نوین، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴  
۳- قطب علمی رنگ، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴  
۴- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۹۱۴  
تاریخ دریافت: ۹۲/۲/۷ تاریخ پذیرش: ۹۲/۸/۲۹ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۳/۶/۲۰

### چکیده

در این تحقیق، یک آزمون الکتروشیمیایی شتابیده تحت عنوان آزمون AC/DC/AC اصلاح شده معرفی شد به طوری که ترکیبی از چرخه‌های تر و خشک و پلاریزاسیون کاتدی است. پوشش مورد بررسی الکتروپوشش کاتدی با ضخامت متوسط ۲۰ میکرون اعمال شده بر روی فولاد معمولی پخت شده در شرایط دمایی مختلف بود. در این تحقیق عملکرد حفاظتی الکتروپوشش کاتدی توسط آزمون‌های AC/DC/AC اصلاح شده، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و مه نمکی ارزیابی شد. نتایج نشان داد الکتروپوشش‌های کاتدی با چگالی شبکه‌ای کمتر به دلیل انعطاف پذیری بیشتر مقاومت بهتری در مقابل تنش‌های مکانیکی در آزمون AC/DC/AC اصلاح شده دارند اما به دلیل مقاومت کمتر در مقابل تنش‌های الکتروشیمیایی، افت خواص حفاظتی آنها بیشتر از سایر نمونه‌ها است. نتایج این تحقیق نشان دهنده همبستگی کامل آزمون AC/DC/AC اصلاح شده با آزمون EIS غوطه‌وری و آزمون مه نمکی پیوسته متداول در صنعت خودرو برای الکتروپوشش‌های کاتدی می‌باشد؛ اما میزان شتاب یافتگی و سرعت تخریب الکتروشیمیایی در آزمون AC/DC/AC بیشتر از آزمون‌های EIS و مه نمکی است.

واژه‌های کلیدی: AC/DC/AC اصلاح شده، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، مه نمکی، الکتروپوشش کاتدی.

## Investigation of Protective Behavior of Different Cathodic Electrocoatings Using Different Anti-Corrosive Tests (Modified AC/DC/AC Test, EIS and Salt Spray)

S. Lajevardi Esfahani<sup>1</sup>, Z. Ranjbar<sup>\*1,2</sup>, S. Rastegar<sup>3</sup>

<sup>3</sup> Department of Surface Coatings, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Center of Excellence for color Science technology, Institute for color and coating Science technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran-Iran

<sup>3</sup> Department of Polymer Engineering and Color Technoloty, Amirkabir University of Technology, P.O.Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 27-04-2013

Accepted: 20-11-2013

Available online: 11-09-2014

### Abstract

In this study, an accelerated electrochemical test was introduced as modified AC/DC/AC test. This test consists of D.C. polarization, soaking and dry cycles. The evaluated coating was cathodic electrocoating that electrodeposited on phosphated mild steel substrate with an average thickness of 20 microns and cured in three different conditions. In this research, the protective behavior of cathodic electrocoatings was investigated using the modified AC/DC/AC test, EIS and salt spray tests. Results showed that cathodic electrocoatings with low crosslinking density have better resistance against mechanical stresses during the modified AC/DC/AC test because of their more flexibility. On the other hand, due to the poor resistance against electrochemical stresses, final loss of protective properties of low-crosslinked electrocoatings are notable. The study manifests good correlation between the results of carried tests which the acceleration of coating degradation under the modified AC/DC/AC test conditions is the most. *J. Color Sci. Tech.* 8(2014), 117-128©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Modified AC/DC/AC test, EIS, Salt spray test, Cathodic electrocoating.

## ۱- مقدمه

بررسی تغییرات جریان اعمال شده برای تنظیم پتانسیل سینوسی در فرکانس‌های مختلف انجام شود، به این روش، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)<sup>۳</sup> گفته می‌شود. روش EIS اطلاعات مفید و مهمی پیرامون سازوکار فرآیند خوردگی و خواص پوشش نظیر ظرفیت خازنی پوشش ( $C_p$ ) و مقاومت حفره‌ای پوشش ( $R_{po}$ ) فراهم می‌کند [۱۵-۱۳].

هولایندر<sup>۴</sup> و همکارانش [۱۶-۱۸] برای اولین بار در سال ۱۹۷۰ یک روش سریع برای ارزیابی خواص حفاظتی فلزات پوشش داده شده مورد استفاده در بسته‌بندی‌های مواد غذایی به‌کار گرفتند که این روش ترکیبی از اعمال جریان مستقیم (DC) و اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی بر مبنای جریان متناوب (AC) بود و تحت فرآیند AC/DC/AC شناخته شد. پس از نخستین طیف‌سنجی الکتروشیمیایی بر مبنای جریان متناوب (AC)، نمونه مورد آزمون به مدت کوتاهی طی یک پتانسیل کاتدی ثابت (DC) قرار می‌گیرد که در این مرحله به نمونه تنش اعمال می‌شود. پتانسیل انتخابی در مرحله DC به صورت تجربی به دست می‌آید اما معمولاً ۱- ولت کمتر از پتانسیل الکترو مرجع کالومل اشباع می‌باشد تا پتانسیل لازم برای آبکافت آب و تشکیل گاز هیدروژن فراهم شود [۱۸، ۱۷]. پس از اعمال پتانسیل مستقیم، نمونه وارد مرحله آسودگی<sup>۵</sup> می‌شود که در این مرحله پتانسیل مدار باز (OCP) نمونه به صورت تابعی از زمان تغییر می‌کند تا به مقداری پایدار برسد.

تاکنون تحقیقات بسیاری جهت ارزیابی عملکرد حفاظتی پوشش‌های مختلف انجام گرفته است که در برخی از آنها نتایج آزمون‌های ضد خوردگی غیرالکتروشیمیایی با آزمون‌های الکتروشیمیایی مقایسه شده است [۳۴-۱۹]. گارسیا و سوای<sup>۶</sup> [۱۹] آزمون الکتروشیمیایی AC/DC/AC را برای پوشش‌های پودری اعمال شده بر روی زیرآیندهای فولادی استفاده کردند. نتایج این تحقیق نشان داد استفاده از آزمون AC/DC/AC برای ارزیابی رفتار حفاظتی پوشش‌های پودری پخت شده در دماهای زیاد نتایج ضد خوردگی مشابه آزمون EIS اما در زمان کوتاه‌تری ارائه می‌دهد. پولمن<sup>۷</sup> و همکارانش [۲۰] چند آزمون شتاب‌یافته مختلف (آزمون مه‌نمکی نمونه‌های بدون خراش و کاملاً چسبیده به زیرآیند و خراش داده شده، آزمون EIS و آزمون AC/DC/AC) را برای بررسی سازوکار سدگری و میزان چسبندگی آسترپوشه اپوکسی کاتدی بر روی آلومینیم به‌کار گرفتند. گارسیا و سوای [۲۱] آسترپوشه اپوکسی را به روش الکتروپوشانش کاتدی طی پتانسیل‌های اعمالی مختلف در محدوده ۲۲۰ تا ۳۴۵ ولت بر سطح فولاد کم کربن اعمال کردند و نتایج

برای ارزیابی خواص حفاظتی پوشش‌های حفاظتی روش‌های مختلفی وجود دارد. از آنجا که امروزه سرعت تولید و مصرف این نوع پوشش‌ها افزایش یافته است، ارزیابی دقیق‌تر و سریع‌تر خواص حفاظتی آنها اهمیت ویژه‌ای دارد. تاکنون تحقیقات بسیاری در جهت ارائه روش‌های مختلف ارزیابی مقاومت به خوردگی پوشش‌های حفاظتی ارائه شده است که در بیشتر آنها شرایط شتاب یافته اعمال شده به پوشش با شرایط خوردگی در طبیعت شبیه‌سازی شده است ولی زمان ارائه نتایج نسبتاً طولانی است. امروزه صنعت خودروسازی یکی از مهم‌ترین صنایع دنیا به‌شمار می‌آید. فلز مورد استفاده در ساخت خودرو باید در برابر خوردگی حفاظت شود. روش‌های ارزیابی میزان مقاومت به خوردگی فلزات پوشش داده شده به دو گروه کلی تقسیم‌بندی می‌شود: روش‌های غیرالکتروشیمیایی و الکتروشیمیایی [۳-۱]. در روش‌های غیرالکتروشیمیایی سرعت فرآیند تخریب پوشش‌ها با تشدید تنش‌های فیزیکی و شیمیایی افزایش می‌یابد که این شرایط در این نوع آزمون‌ها، در محفظه‌های مخصوصی تعبیه شده و پس از انجام آزمون نتایج آن معمولاً به شکل چشمی مورد ارزیابی قرار می‌گیرد [۴]. روش‌های الکتروشیمیایی به‌طور گسترده برای ارزیابی چگونگی و میزان خوردگی و درک بهتر چگونگی حفاظت فیلم ماده پوششی نظیر پوشش از سطح فلز، مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵]. آزمون‌های الکتروشیمیایی به دو بخش کلی تقسیم می‌شوند: روش‌های بر مبنای جریان مستقیم (DC)<sup>۱</sup> و روش‌های بر مبنای جریان متناوب (AC)<sup>۲</sup> [۶، ۷]. یکی از آزمون‌های شتاب یافته غیرالکتروشیمیایی بسیار مرسوم آزمون مه‌نمکی است. آزمون مه‌نمکی برای اولین بار در سال ۱۹۰۰ میلادی به کار گرفته شد و فرآیند آن تحت عنوان ASTM B117 در سال ۱۹۳۹ میلادی استاندارد شد [۸]. در آزمون مه‌نمکی محلول نمکی از یک محفظه مخصوص به یک نازل خاص پمپ می‌شود و سپس به یک جت هوای فشرده مرطوب رسیده و افشانش قطره‌ای ایجاد می‌کند. pH محلول، خنثی و مطابق استانداردهای ASTM B117 و ISO 9227 تعیین می‌شود و نمونه‌ها به‌طور پیوسته در معرض مه‌نمکی (محلول ۵ درصد وزنی NaCl) در دمای معین ۳۵ °C قرار می‌گیرند [۹]. از آنجا که در این آزمون میزان تنش نمونه ثابت است، نمی‌توان میزان کارایی پوشش و مقاومت تحت شرایط حاد خوردگی را برآورد کرد. در این آزمون مرحله آسودگی از تنش نظیر مرحله خشک‌کردن در بیرون از محفظه آزمون وجود ندارد و به همین دلیل نمی‌تواند شرایط خوردگی طبیعی را کاملاً شبیه‌سازی کند [۱۰-۱۲]. اساس آزمون‌های الکتروشیمیایی بر مبنای جریان متناوب (AC)، تغییر پتانسیل به صورت سینوسی و در نتیجه تغییر شدت جریان اعمال شده برای تنظیم پتانسیل به صورت سینوسی است. اگر

3- Electrochemical impedance spectroscopy

4- Hollaender

5- Relaxation step

6- Garcia and Suay

7- Poelman

1- Direct current

2- Alternating current

A دارای گروه آمینو و ایزوسیانات بلوکه شده و خمیر رنگدانه مربوطه بوده است. در جدول ۱ مشخصات فیزیکی الکتروپوشش مورد استفاده ارائه شده است.

جدول ۱: مشخصات فیزیکی الکتروپوشش مورد استفاده [۳۵].

مشخصات فیزیکی	رزین (FT23-0510)	خمیر رنگدانه (FT24-7380)
رنگ	شیری	خاکستری
درصد رنگدانه (در دمای °C ۱۰۵)	-	۷۲٫۵±۱٫۵٪
درصد خاکستر (در دمای °C ۶۰۰)	-	۵۸٫۵±۱٫۵٪
pH	۵٫۹-۶٫۳	-
چگالی در دمای °C ۲۰ (gr/cm <sup>3</sup> )	۱٫۰۷±۰٫۰۳٪	۱٫۵۵±۰٫۰۳٪
گرانروی بروک فیلد در دمای °C ۲۵ (mPaS)	<۲۰۰	۱۰۰۰-۱۶۰۰
درصد حلال	۲٫۳±۰٫۵٪	<۰٫۵٪

حمامی از الکتروپوشش با فرمولاسیون زیر تهیه گردید.

نسبت رنگدانه به رزین: ۰٫۱۶

درصد جامد رزین: ۴۰٫۰٪

درصد جامد خمیر رنگدانه: ۶۷٫۵٪

درصد جامد حمام پوشش: ۲۰٪

حجم حمام پوشش: ۶۰۰۰ میلی‌لیتر

## ۲-۲- روش کار

با توجه به طراحی آزمایش انجام شده، برای تأیید تکرارپذیری آزمون‌های انجام شده که در بخش‌های بعدی توضیح داده می‌شوند، هر آزمون برای هر سه نوع نمونه، سه بار تکرار گردید و در نتیجه تعداد کل آزمون‌های انجام گرفته ۳۶ بود.

## فرآیند الکتروپوشش کاتدی

در این فرآیند قطعات فولاد معمولی<sup>۷</sup> تهیه شده از شرکت POSCO با نام تجاری KD36 در ابعاد (۲۰ × ۱۰ × ۰٫۲ cm) آمایش شده با مواد فسفات‌ساز کاتیونی (کاتیون‌های روی، نیکل و منگنز) تهیه شده از شرکت کیافرین به‌عنوان کاتد و یک ورق فولاد ضدزنگ به‌عنوان آند مورد استفاده قرار گرفت. فاصله‌ی کاتد و آند ۱۹ cm و نسبت سطح آند به سطح کاتد ۱ به ۳ بود. فرآیند الکتروپوشش فولاد معمولی جهت

7- Mild steel

عملکرد حفاظتی این نوع پوشش توسط روش‌های EIS و AC/DC/AC تحلیل شد. بیرواگن<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۲، ۲۳] آزمون شتاب یافته AC/DC/AC را با استفاده از الکتروده‌های کاشته‌شده مورد ارزیابی الکتروشیمیایی قرار دادند. پوشش مورد استفاده در تحقیق آنها یک آسترپوشه اپوکسی به همراه پوشش نهایی پلی‌یورتان بود. عملکرد حفاظتی این نوع پوشش توسط آزمون‌های الکتروشیمیایی AC/DC/AC، EIS، غوطه‌وری در محلول نمکی کلرید سدیم و روش اندازه‌گیری نوین الکتروشیمیایی (ENM)<sup>۲</sup> بررسی گردید. نتایج این تحقیق نشان دهنده همبستگی کامل هر سه آزمون بود با این تفاوت که سرعت تخریب الکتروشیمیایی در روش AC/DC/AC از دو روش دیگر بیشتر است اما سازوکار تخریب مشابه است.

آلاهار<sup>۳</sup> و همکارانش [۲۴] مرحله آسودگی و تغییرات پتانسیل مدار باز را طی آزمون شتاب یافته AC/DC/AC مورد ارزیابی قرار دادند. در تحقیق آنها تغییرات پتانسیل در مرحله آسودگی توسط یک مدل ریاضی برای دستیابی به مشخصه‌های زمانی آنالیز شد. در تحقیق آنها آنالیز کمی پروفایل پتانسیل انتقالی نشان داد که بیشترین میزان انطباق مربوط به مدل ریاضی است که دارای هر سه مشخصه زمانی انتقال بار<sup>۴</sup>، آسودگی دی‌الکتیک<sup>۵</sup> پوشش و انتقال گونه‌های یونی<sup>۶</sup> به خارج از پوشش پس از اعمال پتانسیل DC در مرحله آسودگی است؛ به عبارت دیگر هر سه فرآیند مذکور برای یک پوشش حفاظتی در مرحله آسودگی پس از اعمال پتانسیل DC رخ می‌دهد.

در این تحقیق الکتروپوشش کاتدی با ضخامت متوسط ۲۰ میکرون بر روی فولاد معمولی اعمال و در سه دمای ۱۴۵، ۱۶۵ و °C ۱۹۰ پخت شده است. هدف از انجام این تحقیق مقایسه عملکرد حفاظتی الکتروپوشش‌های کاتدی پخت شده در شرایط مختلف بوده است و ارائه یک روش الکتروشیمیایی که سازوکار خوردگی نمونه‌ها در این روش مشابهت زیادی با سازوکار خوردگی در طبیعت داشته باشد، سپس نتایج این آزمون با یک آزمون الکتروشیمیایی متداول جهت تحقیقات علمی (آزمون EIS) و یک آزمون غیرالکتروشیمیایی متداول در صنعت خودرو (آزمون مه‌نمکی) مقایسه گردیده و تطابق آن مشخص شده است.

## ۲- بخش تجربی

### ۱-۲- مواد

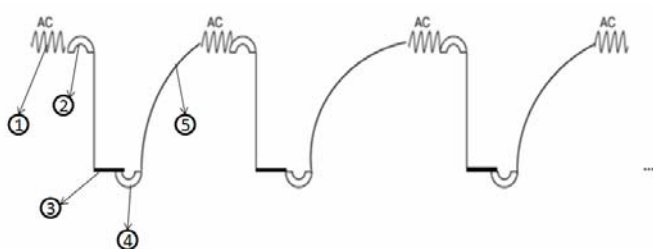
الکتروپوشش مورد استفاده با نام تجاری CathoGuard 500 تهیه شده از شرکت BASF آلمان شامل رزین اپوکسی بر پایه بیس فنل

- 1- Bierwagen
- 2- Electrochemical noise measurement
- 3- Allahar
- 4- Charge transfer
- 5- Die electric relaxation
- 6- Transport of ionic species

استفاده گردید. الکتروود Ag/AgCl به عنوان الکتروود مرجع، الکتروپوشش با مساحت ۱ سانتی متر مربع به عنوان الکتروود کاری و گرافیت به عنوان الکتروود کمکی استفاده شد و الکتروولیت مورد استفاده، محلول ۰.۳، ۵٪ وزنی NaCl بود. فرکانس اعمالی در این آزمون، در محدوده ۱۰۰ kHz تا ۱ mHz توسط دستگاه Iviumstat با سرعت نوسان ۱۰ mV به نمونه‌ها اعمال گردید. سپس نتایج آزمون EIS توسط نرم افزار Zview بررسی شدند

### آزمون الکتروشیمیایی AC/DC/AC اصلاح شده

آزمون مورد نظر با لحاظ کردن چرخه‌های تر و خشک و اعمال پتانسیل ثابت DC طراحی شده است. انتخاب چرخه تر به منظور پایداری نمونه در محلول کلرید سدیم قبل از اعمال پتانسیل DC و اعمال تنش در مرحله غوطه‌وری در محلول نمکی است؛ انتخاب چرخه خشک به منظور آسودگی نمونه از تنش در مرحله خشک و شبیه‌سازی بیشتر با پدیده خوردگی در طبیعت است و انتخاب مرحله DC و اعمال پتانسیل مستقیم به نمونه، به منظور شتاب دادن به فرآیند خوردگی و تخریب پوشش از طریق پلاریزاسیون کاتدی نمونه در این مرحله است. در شکل ۱ به صورت نمادین آزمون الکتروشیمیایی AC/DC/AC اصلاح شده نمایش داده شده است.



شکل ۱: تصویر نمادین از آزمون AC/DC/AC اصلاح شده (۱: آزمون EIS، ۲: ۲۴ ساعت نمونه داخل محلول ۰.۳، ۵٪ وزنی NaCl قرار می‌گیرد، ۳: اعمال پتانسیل DC (۴- ولت) به مدت ۲۰ دقیقه، ۴: ۲۴ ساعت نمونه به طور کامل داخل دسیکاتور خشک می‌شود، ۵: مرحله آسودگی و ارزیابی OCP به مدت ۱ تا ۳ ساعت).

آزمون AC/DC/AC اصلاح شده به صورت چرخه‌ای بر روی نمونه‌ها انجام شد تا در آزمون EIS، افت مشخصی در خواص حفاظتی مشاهده گردید که معیار این افت مقدار  $10^{-5}$  اهم در اندازه امپدانس کلی نمودار باد در نظر گرفته شد؛ سپس شماره چرخه به عنوان تعداد چرخه مقاومت نمونه مورد آزمون گزارش شد.

### آزمون مه‌نمکی پیوسته

برای انجام آزمون مه‌نمکی، ابتدا سطح نمونه‌های الکتروپوشان شده به جز نمونه U توسط ایزوپروپیل الکل چربی‌گیری شد، سپس توسط

حصول الکتروپوشش با ضخامت متوسط ۲۰ میکرون در پتانسیل ثابت ۲۸۰ ولت به مدت ۲ دقیقه انجام گرفت. در طول فرآیند الکتروپوشان دمای حمام  $28-30^{\circ}\text{C}$  ثابت نگه داشته شد. سپس نمونه‌های الکتروپوشیده در سه شرایط دمایی مختلف پخت شدند.

با توجه به پنجره پخت الکتروپوشش مورد استفاده و استاندارد فرانسوی ECC1- D172028 سه دمای پخت مختلف برای بررسی خواص الکتروپوشش‌های کاتدی انتخاب شده است. پخت الکتروپوشش در دمای  $145 \pm 2^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۵ دقیقه کاملاً خارج از پنجره پخت و برای شبیه‌سازی با قسمت‌هایی از بدنه خودرو که سنگین‌تر بوده و دیرتر به شرایط پخت بهینه رسیده مانند کف خودرو انتخاب شده است. پخت الکتروپوشش در دمای  $165 \pm 2^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۰ دقیقه داخل پنجره پخت بود و برای شبیه‌سازی با قسمت‌هایی از بدنه خودرو که وزن و موقعیت بهینه در کوره پخت داشته و به صورت بهینه پخت می‌شوند انتخاب شده است. پخت الکتروپوشش در دمای  $190 \pm 2^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۰ دقیقه داخل پنجره پخت بوده و برای شبیه‌سازی با قسمت‌هایی از بدنه خودرو که وزن کمتری داشته و پخت بیشتری نسبت به سایر قسمت‌ها دارند مانند سقف انتخاب شده است. در جدول ۲ مشخصات و کد نمونه‌های تهیه شده و شرایط پخت آنها نشان داده شده است.

جدول ۲: مشخصات نمونه‌های فولاد معمولی الکتروپوشان شده با ضخامت  $20 \pm 2$  میکرون تهیه شده و شرایط پخت آنها.

نام اختصاری نمونه	شرایط پخت
U	۱۵ دقیقه در دمای $145 \pm 2^{\circ}\text{C}$
N	۲۰ دقیقه در دمای $165 \pm 2^{\circ}\text{C}$
O	۲۰ دقیقه در دمای $190 \pm 2^{\circ}\text{C}$

### آزمون DSC

آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی<sup>۱</sup> (DSC) برای اندازه‌گیری دمای گذار از حالت شیشه‌ای<sup>۲</sup> ( $T_g$ ) نمونه‌های الکتروپوشان شده توسط دستگاه Perkin Elmer مدل pysis انجام گرفت. نمونه در محفظه مخصوص دستگاه DSC قرار گرفت. آزمون DSC همه نمونه‌ها با یک‌بار گرمادهی در بازه  $0-400^{\circ}\text{C}$  و سپس سرد کردن از دمای  $400^{\circ}\text{C}$  تا دمای  $0^{\circ}\text{C}$  انجام گرفت.

### آزمون‌های ارزیابی مقاومت به خوردگی

#### آزمون الکتروشیمیایی EIS

برای انجام آزمون EIS، از یک سل الکتروشیمیایی سه الکتروودی

- 1- Differential scanning calorimetry
- 2- Glass transition temperature

جدول ۴: نتایج آزمون DSC الکتروپوشش‌های کاتدی.

نمونه	$T_g$ (°C)
الکتروپوشش پخت‌شده در دمای ۱۴۵ °C به مدت ۱۵ دقیقه	۵۹
الکتروپوشش پخت‌شده در دمای ۱۶۵ °C به مدت ۲۰ دقیقه	۹۰
الکتروپوشش پخت‌شده در دمای ۱۹۰ °C به مدت ۲۰ دقیقه	۲۲۸

نتایج آزمون DSC نشان می‌دهد میزان دمای گذار از حالت شیشه‌ای ( $T_g$ ) الکتروپوشش پخت شده در دمای ۱۴۵ °C به مدت ۱۵ دقیقه کمتر از دو نمونه دیگر است و علت این امر پخت ناقص در این شرایط بوده است به طوری که گروه‌های ایزوسیانات در ساختار به میزان کمتری از حالت مسدود خارج شده و ساختار الکتروپوشش به میزان کمتری شبکه‌ای شده است.  $T_g$  نزدیک‌تر به دمای محیط آن باعث انعطاف‌پذیری بیشتر آن نسبت به سایر نمونه‌ها شده است.

نتایج آزمون DSC برای الکتروپوشش‌های پخت شده در دمای ۱۶۵ °C و ۱۹۰ °C به مدت ۲۰ دقیقه نشان می‌دهد پخت این دو الکتروپوشش کامل‌تر بوده و با توجه به افزایش میزان  $T_g$  (به ترتیب ۹۰ °C و ۲۲۸ °C) احتمال حضور حجم آزاد در این دو نمونه کمتر است.

تیغه مناسب فولادی دو خراش به شکل علامت X بر روی نمونه‌ها کشیده شد، به طوری که طول هر خراش ۸ cm و زاویه بین دو خراش ۶۰ درجه باشد. سپس نمونه‌های خراش داده شده در محفظه دستگاه مه‌نمکی Votsch مدل SC450 قرار گرفتند. مدت زمان انجام آزمون برای همه الکتروپوشش‌های تهیه شده مطابق استاندارد PSA D171058 (مربوط به شرکت خودروسازی پژو-سیتروئن)، ۱۰۰۰ ساعت در نظر گرفته شد.

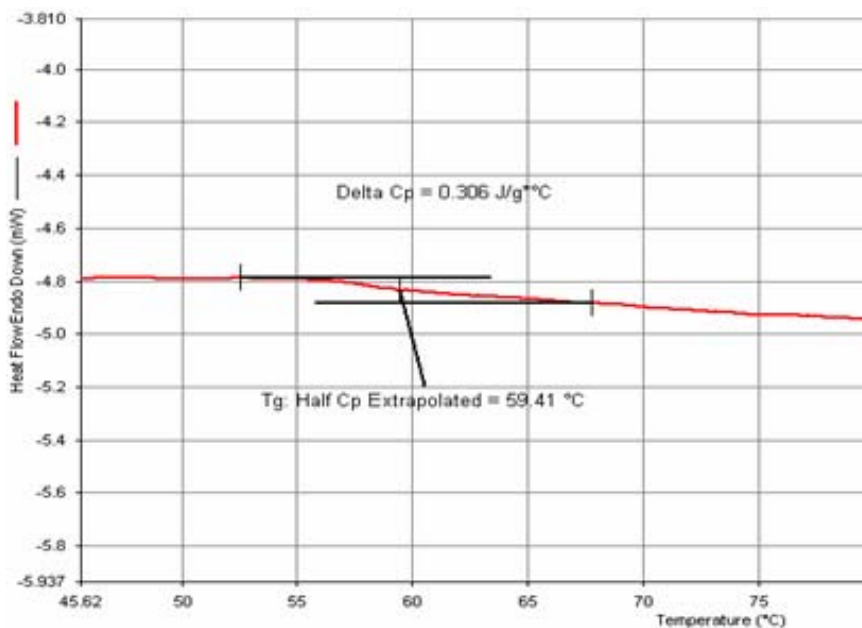
پس از ۱۰۰۰ ساعت، نمونه‌ها از داخل محفظه مه‌نمکی خارج و شسته شدند تا رسوب نمکی روی آنها از بین برود؛ سپس در هوای آزاد به مدت ۳ ساعت بدون عملیات مکانیکی خشک شدند. بعد از خشک شدن نمونه‌ها، نوار چسب روی دو ضلع خراش چسبانده و به سرعت کشیده شد و عرض پوشش کنده شده و پیوستگی و عدم پیوستگی آن بررسی گردید.

## ۳- نتایج و بحث

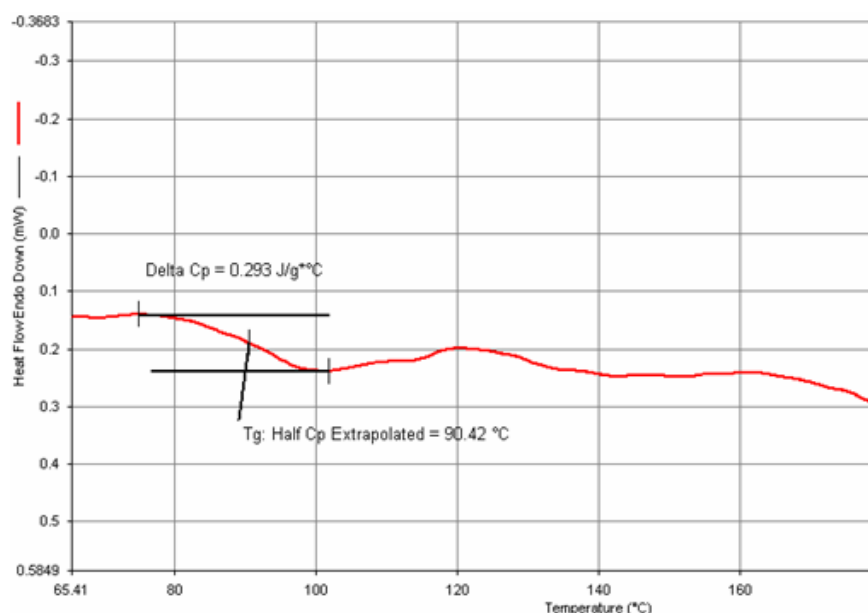
### ۳-۱- نتایج آزمون DSC

نتایج آزمون DSC نمونه‌های مورد مطالعه در شکل‌های ۲ تا ۴ ارائه شده است.

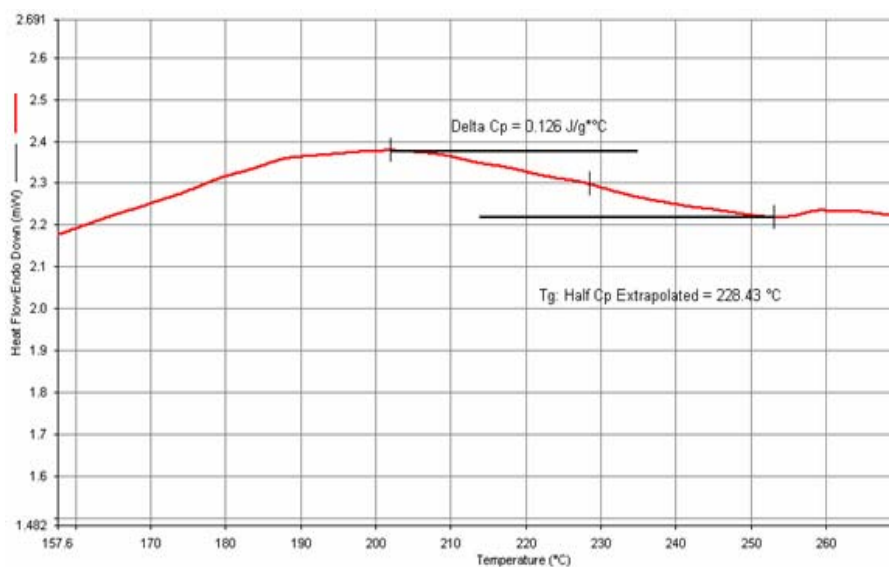
دمای گذار از حالت شیشه‌ای ( $T_g$ ) الکتروپوشش‌های کاتدی تهیه شده در سه دمای پخت مختلف حاصل از آزمون DSC در جدول ۴ نشان داده شده است.



شکل ۲: نتیجه آزمون DSC نمونه U.



شکل ۳: نتیجه آزمون DSC نمونه N.



شکل ۴: نتیجه آزمون DSC نمونه O.

پتانسیل DC در چرخه اول دارد. قبل از اعمال پتانسیل DC نفوذ الکترولیت در پوشش بر اثر پدیده اسمز و از طریق حجم آزاد موجود در الکتروپوشش اتفاق افتاده است. پس از اعمال پتانسیل DC به دلیل اعمال پتانسیل مستقیم به سطح زیرآیند، تنش الکتریکی بزرگی (۴- ولت) به نمونه اعمال شده است، بنابراین نفوذ الکترولیت در پوشش بر اثر پدیده الکترواسمز انجام یافته و الکترولیت و یون‌های دارای بار مخالف بار الکتریکی پتانسیل اعمالی (یون‌های  $Na^+$  و غیره) به مقدار بیشتری در پوشش نفوذ کرده است و به نزدیک فصل مشترک فلز/پوشش رسیده‌اند [۲۷-۲۴]. قبل از اعمال پتانسیل DC پوشش خاصیت سدگری خود را حفظ کرده است و در برابر نفوذ

### ۳-۲- نتایج آزمون AC/DC/AC اصلاح شده

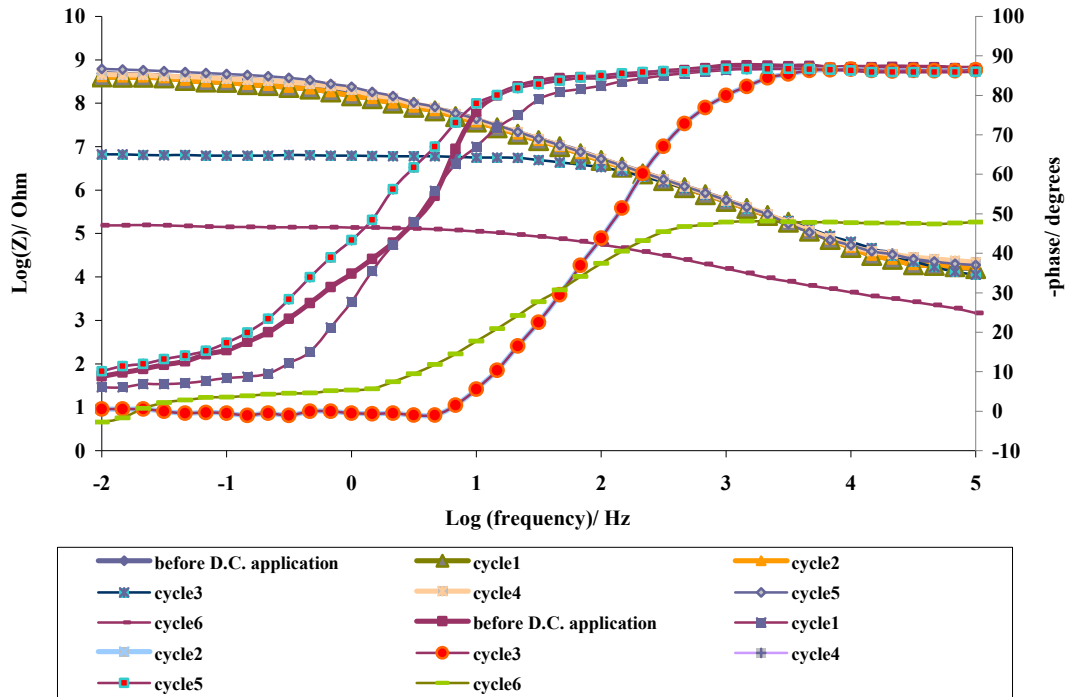
در شکل‌های ۵ الی ۷ نتایج نمودارهای باد آزمون AC/DC/AC اصلاح شده نمونه‌های مورد مطالعه نشان داده شده است.

نتایج تغییرات پتانسیل نهایی مدار باز پس از ۱ ساعت، تغییرات مقاومت کلی در کمترین فرکانس نمونه‌های U، N و O برحسب تعداد چرخه آزمون AC/DC/AC اصلاح شده در شکل‌های ۸ و ۹ به ترتیب نشان داده شده است.

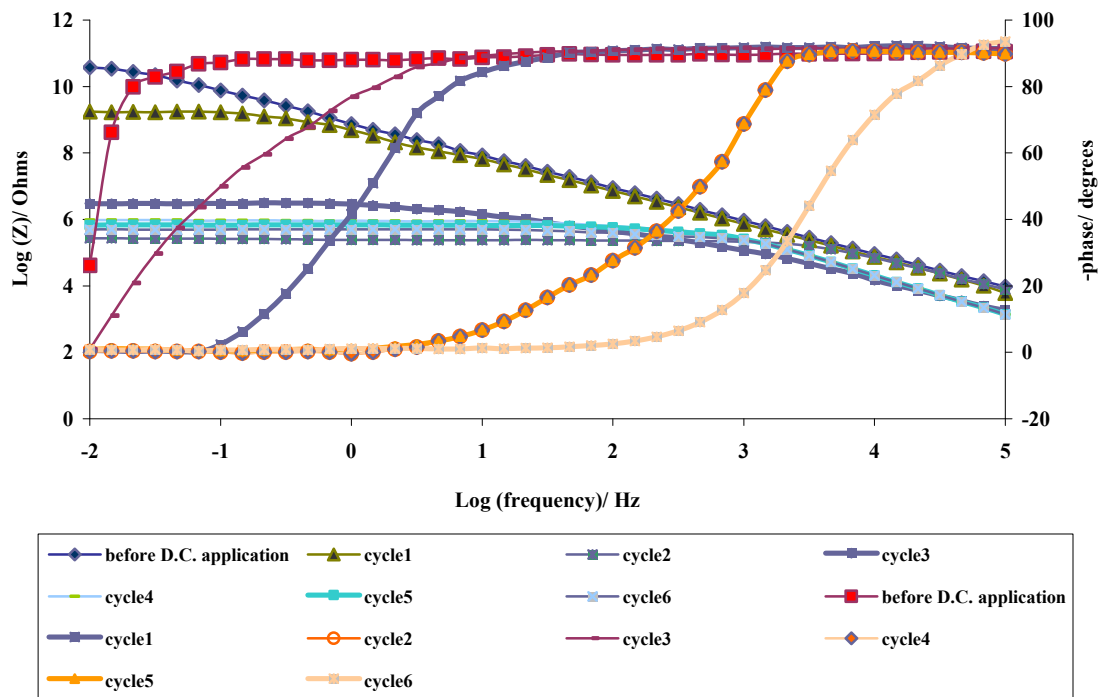
همان‌طور که در شکل ۸ مشخص است میزان پتانسیل نهایی مدار باز همه نمونه‌ها قبل از اعمال پتانسیل DC در چرخه اول مقدار بیشتری نسبت به پتانسیل نهایی مدار باز نمونه‌ها بعد از اعمال

قبل از اعمال پتانسیل DC دارند که این امر نشان دهنده خاصیت حفاظتی بهتر این دو نمونه و وجود حفره‌های کمتر در این دو نمونه می‌باشد.

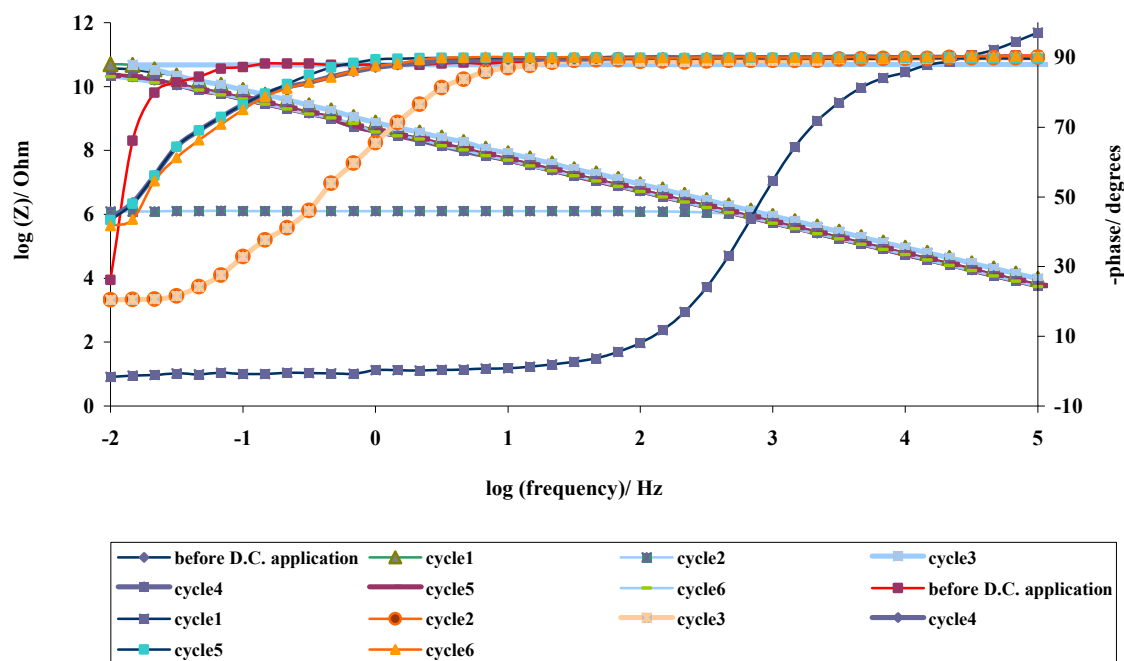
الکترولیت به عنوان یک سد قوی عمل کرده و پتانسیل نهایی مدار باز، مقدار مثبت‌تری نسبت به بعد از اعمال پتانسیل DC دارد. نمونه‌های O و N مقدار پتانسیل نهایی مدار باز مثبت‌تری نسبت به نمونه U تا



شکل ۵: نمودارهای باد نمونه U حاصل از آزمون AC/DC/AC اصلاح شده.

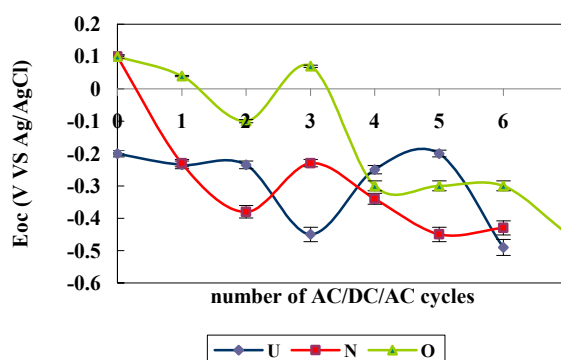


شکل ۶: نمودارهای باد نمونه N حاصل از آزمون AC/DC/AC اصلاح شده.

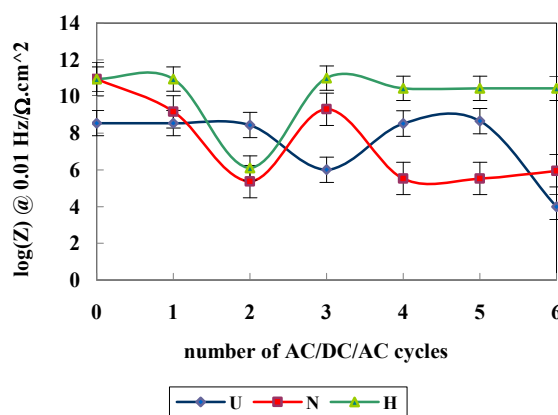


شکل ۷: نمودارهای باد نمونه O حاصل از آزمون AC/DC/AC اصلاح شده.

میزان پتانسیل نهایی مدار باز (پتانسیل خوردگی) نمونه U در چرخه دوم برابر  $-0,235$  ولت شده است؛ همچنین میزان مقاومت کلی در فرکانس  $0,01 \text{ Hz}$  نمونه U نیز نسبت به چرخه اول تغییری نکرده است. این امر نشان دهنده مقاومت نمونه U طی دو چرخه از آزمون اصلاح AC/DC/AC شده است. در چرخه سوم میزان پتانسیل نهایی مدار باز نمونه U به میزان  $0,22$  ولت کاهش یافته و از طرف دیگر میزان بزرگی مقاومت کلی در فرکانس  $0,01 \text{ Hz}$  نمونه U حدود ۲ مرتبه کاهش یافته است. این مشاهده نشان دهنده افت خواص حفاظتی نمونه U در چرخه سوم بوده به طوری که حفره‌هایی در پوشش تشکیل شده است. انجام واکنش آندی اکسایش فولاد در سطح فلز و از طرف دیگر واکنش‌های کاتدی احیای اکسیژن و تشکیل هیدروژن در فصل مشترک فلز/پوشش می‌تواند منجر به خوردگی فولاد شده و یون‌های  $\text{Fe}^{2+}$  تشکیل دهد که این امر منجر به کاهش پتانسیل خوردگی در نتایج تغییرات پتانسیل در مرحله آسودگی شده است. همچنین طی الکترولیز آب، حباب‌های گاز هیدروژن نیز تشکیل شده که با توجه به تخلخل زیاد نمونه U احتمالاً حباب‌های تشکیل شده امکان خروج از فیلم پوشش را داشته و تنش‌های مکانیکی کمتری را زیر فیلم ماده پوششی توسعه داده‌اند (به عبارت دیگر نمونه U نسبت به عبور گاز هیدروژن تراواست). مقدار پتانسیل نهایی مدار باز نمونه U در چرخه سوم برابر  $-0,43$  ولت (به سمت پتانسیل تعادلی اکسایش آهن مطابق جدول پتانسیل کاهش استاندارد سوق یافته است) می‌شود و در این چرخه از آزمون محصولات خوردگی فولاد (مانند FeO) شروع به تشکیل می‌کنند.



شکل ۸: تغییرات پتانسیل نهایی مدار باز الکتروپوشش‌ها در آزمون AC/DC/AC اصلاح شده.



شکل ۹: تغییرات مقاومت کلی الکتروپوشش‌ها در فرکانس  $0,01 \text{ Hz}$  در آزمون AC/DC/AC اصلاح شده.



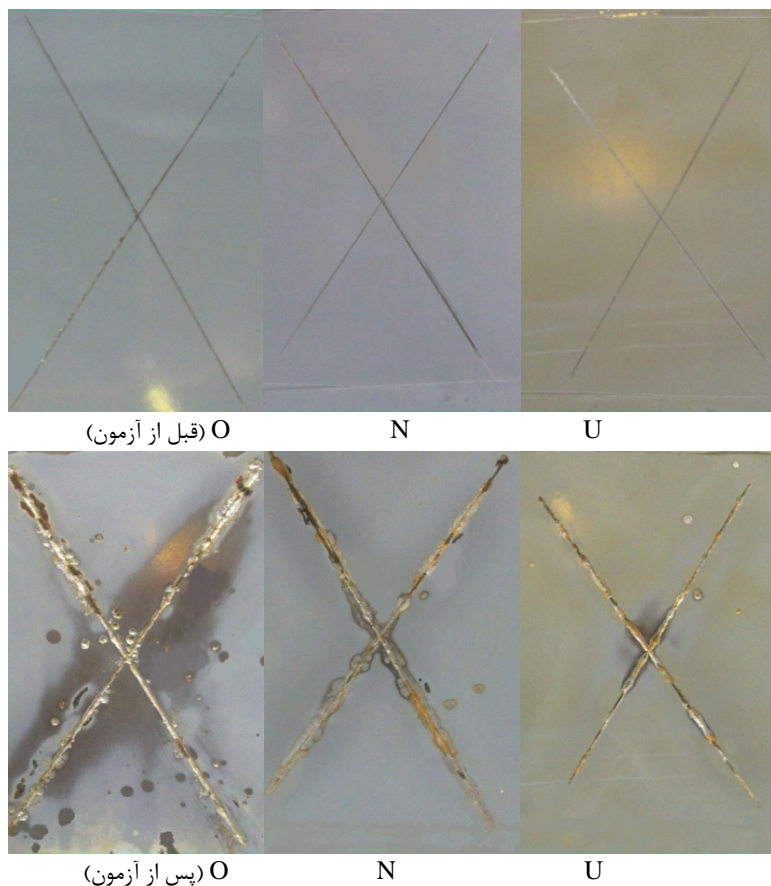
بوده است، آزمون AC/DC/AC اصلاح شده برای نمونه U پس از ۶ چرخه متوقف شده است.

سازوکار تخریب الکتروشیمیایی نمونه‌های N و O در آزمون AC/DC/AC اصلاح شده نیز مشابه نمونه U می‌باشد با این تفاوت که نمونه‌های N و O دارای  $T_g$  بزرگ‌تر و انعطاف‌پذیری کمتری نسبت به نمونه U می‌باشند. میزان کمتر تخریب الکتروشیمیایی این دو نمونه پس از شش چرخه به دلیل حجم آزاد کمتر آنها نسبت به نمونه U و نفوذ کمتر الکترولیت به داخل فیلم ماده پوششی است. اما از طرف دیگر به دلیل انعطاف‌پذیری کمتر فیلم آنها در برابر تنش‌های مکانیکی حاصل از تشکیل حباب گاز هیدروژن در نزدیکی فصل مشترک فلز/ ماده پوششی و تنش‌های حاصل از تشکیل محصولات خوردگی در محل حفره‌های موجود در فیلم ماده پوششی بر اثر خشک‌شدن آنها در چرخه خشک آزمون AC/DC/AC اصلاح شده، افت خواص حفاظتی و مقاومت کلی در فرکانس  $0.01 \text{ Hz}$  در چرخه دوم رخ داده است.

### ۳-۳- نتایج آزمون مه‌نمکی پیوسته

شکل ۱۰ تصویر الکتروپوشش‌های مورد مطالعه را قبل و پس از ۱۰۰۰ ساعت آزمون مه‌نمکی نشان می‌دهد.

در مرحله خشک اعمال شده به نمونه U در چرخه چهارم محصولات خوردگی تشکیل شده به علت خشک‌شدن ایجاد تنش‌های مکانیکی داخل فیلم پوششی نمونه U می‌کنند اما به دلیل  $T_g$  کم نمونه U و انعطاف‌پذیری بالای آن، نمونه U در برابر تنش‌های مکانیکی نسبت به نمونه‌های N و O مقاومت بیشتری می‌کند. با پرشدن حفره‌های تشکیل شده در نمونه U توسط محصولات خوردگی در چرخه چهارم مجدداً مقاومت کلی در فرکانس  $0.01 \text{ Hz}$  نمونه U افزایش یافته و محصولات خوردگی فولاد به صورت یک لایه اکسیدی غیرفعال عمل کرده و پتانسیل خوردگی در مرحله آسودگی چرخه چهارم به میزان  $0.2$  ولت افزایش یافته است. با اعمال پتانسیل DC به نمونه U در چرخه پنجم، پیش‌بینی می‌شود حفره‌های بیشتری در پوشش تشکیل شود اما به دلیل پر بودن حفره‌های قبلی توسط محصولات خوردگی میزان مقاومت کلی در فرکانس  $0.01 \text{ Hz}$  نمونه U تغییری نکرده است. با ادامه آزمون و توسعه تنش‌های مکانیکی داخل فیلم پوششی نمونه U و حل شدن محصولات خوردگی فولاد داخل الکترولیت در چرخه ششم میزان پتانسیل نهایی مدار باز و بزرگی مقاومت کلی در فرکانس  $0.01 \text{ Hz}$  نمونه U کاهش یافته و نمونه U خواص حفاظتی خود را به‌طور مشخصی از دست داده است که با توجه به مشاهده امپدانس کل در آزمون EIS چرخه ششم که برابر  $10^5$  اهم



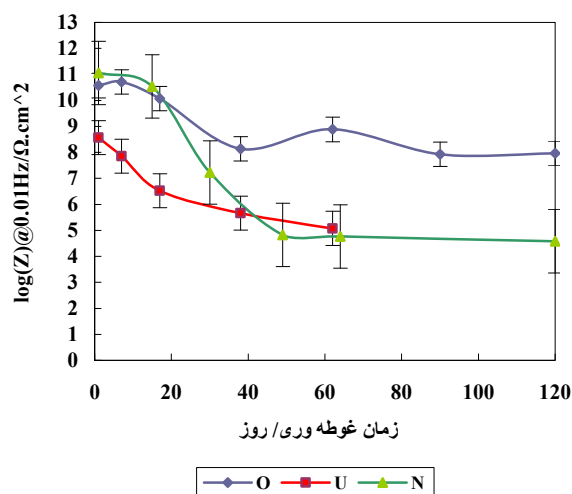
شکل ۱۰: تصویر الکتروپوشش‌ها قبل و پس از ۱۰۰۰ ساعت آزمون مه‌نمکی.

جدول ۵: نتایج آزمون مهنمکی پس از ۱۰۰۰ ساعت مطابق استاندارد ASTM D1654.

نمونه	میزان سطح تخریب سایر نواحی (%)	مقیاس تخریب سطح	میزان جداسدگی در محل خراش (mm)	مقیاس تخریب به صورت جداسدگی
U	۲۱-۳۰	۴	۶,۲۰	۴
N	۲-۳	۸	۲,۸۴	۶
O	۰-۱	۹	۱,۳۰	۷

در جدول ۵ نتایج آزمون مهنمکی پیوسته الکتروپوشش‌های مورد مطالعه مطابق استاندارد ASTM D1654 مشخص شده است. در این استاندارد، مقیاس تخریب درمورد میزان جداسدگی در محل خراش از ۰ تا ۱۰ است که عدد ۱۰ بهترین حالت (میزان جداسدگی = میلی‌متر) و عدد ۰ بدترین حالت (میزان جداسدگی بیشتر از ۱۶ میلی‌متر) می‌باشد. همچنین طبق استاندارد ASTM D1654، مقیاس تخریب درمورد میزان تخریب در سایر نواحی که به شکل تشکیل تاول است نیز از ۰ تا ۱۰ است که عدد ۱۰ بهترین حالت (میزان تخریب = ۰٪) و عدد ۰ بدترین حالت (میزان تخریب بیشتر از ۷۵٪) می‌باشد.

با توجه به نتایج آزمون مهنمکی، میزان جداسدگی در محل خراش و تخریب سایر نواحی (به شکل تشکیل تاول) نمونه U از دو نمونه دیگر بیشتر است؛ علت این امر کم بودن میزان چگالی شبکه‌ای شدن و وجود حفره‌ها و حجم آزاد بیشتر در این نمونه به دلیل پخت ناکامل آن می‌باشد. یون‌های خورنده کلراید به مقدار بیشتر و با نفوذ عمیق‌تری به داخل پوشش و فصل مشترک ماده پوششی/ فلز رسیده‌اند و لذا میزان خوردگی در نمونه U بیشتر از دو نمونه N و O بوده است. شرایط مرطوب پیوسته بر میزان چسبندگی پوشش‌های حفاظتی اثر گذاشته و آن را کاهش می‌دهد. این میزان اثرگذاری به دلیل ضعف خواص حفاظتی نمونه U نسبت به دو نمونه دیگر بیشتر است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نتیجه آزمون مهنمکی جهت نمونه O از دو نمونه دیگر بهتر است که نشان دهنده رفتار حفاظتی بهتر نمونه O می‌باشد. چگونگی و میزان تخریب الکتروپوشش‌های مورد مطالعه در آزمون مهنمکی، همبستگی آزمون AC/DC/AC اصلاح شده را با آزمون مهنمکی پیوسته نشان می‌دهد.



شکل ۱۱: تغییرات کلی الکتروپوشش‌ها در فرکانس ۰,۰۱ Hz در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول ۳,۵٪ وزنی NaCl.

### ۳-۴- نتایج آزمون EIS نمونه‌های غوطه‌ور در محلول ۳,۵٪

#### وزنی کلرید سدیم

تغییرات مقاومت کلی در فرکانس ۰,۰۱ Hz فیلم پوششی به صورت تابعی از زمان غوطه‌وری در محلول ۳,۵٪ وزنی NaCl برای نمونه‌های U، N و O در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

همان‌طور که در نتایج نمودار شکل ۱۱ مشخص است طی ۷ روز اول غوطه‌وری نمونه U در محلول ۳,۵٪ وزنی NaCl میزان مقاومت

پس از ۱۲۰ روز غوطه‌وری خواص حفاظتی نمونه‌های N و O کاهش یافته است؛ به طوری که بزرگی مقاومت کلی در فرکانس ۰.۰۱ Hz نسبت به روز اول غوطه‌وری حدود ۲ مرتبه کاهش یافته است و این در حالی است که برای نمونه U پس از ۶۲ روز غوطه‌وری حدود ۴ مرتبه کاهش یافته است که نشان‌دهنده ضعف خواص حفاظتی این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها است.

**۴- نتیجه‌گیری**

اثر عوامل اصلاحی (حضور چرخه‌های تر و خشک) در آزمون AC/DC/AC اصلاح شده و استفاده از آن برای ارزیابی خواص حفاظتی الکتروپوشش‌های کاتدی با ضخامت و شرایط پخت مختلف و مقایسه نتایج آن با آزمون الکتروشیمیایی EIS و مهنمکی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون DSC برای الکتروپوشش‌های پخت شده در سه دمای مختلف نشان داد الکتروپوشش‌هایی که به صورت ناقص پخت شده‌اند میزان  $T_g$  کمتری داشته و احتمال حضور حجم آزاد در آنها بیشتر است. نتایج آزمون AC/DC/AC اصلاح شده برای نمونه U نشان داد که میزان امیدانس کلی این نمونه پس از ۶ چرخه آزمون

پس از ۱۲۰ روز غوطه‌وری خواص حفاظتی نمونه‌های N و O کاهش یافته است؛ به طوری که بزرگی مقاومت کلی در فرکانس ۰.۰۱ Hz نسبت به روز اول غوطه‌وری حدود ۲ مرتبه کاهش یافته است و این در حالی است که برای نمونه U پس از ۶۲ روز غوطه‌وری حدود ۴ مرتبه کاهش یافته است که نشان‌دهنده ضعف خواص حفاظتی این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

اثر عوامل اصلاحی (حضور چرخه‌های تر و خشک) در آزمون AC/DC/AC اصلاح شده و استفاده از آن برای ارزیابی خواص حفاظتی الکتروپوشش‌های کاتدی با ضخامت و شرایط پخت مختلف و مقایسه نتایج آن با آزمون الکتروشیمیایی EIS و مهنمکی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون DSC برای الکتروپوشش‌های پخت شده در سه دمای مختلف نشان داد الکتروپوشش‌هایی که به صورت ناقص پخت شده‌اند میزان  $T_g$  کمتری داشته و احتمال حضور حجم آزاد در آنها بیشتر است. نتایج آزمون AC/DC/AC اصلاح شده برای نمونه U نشان داد که میزان امیدانس کلی این نمونه پس از ۶ چرخه آزمون

#### ۵- مراجع

- Z. W. Wicks, F. N. Jones, S.P. Pappas, D. A. Wicks, Organic coatings, Science and Technology (3<sup>rd</sup> Ed.), John Wiley and sons Inc, New Jersey, 2007, 50-90.
- D. Wang, D. Battocchi, K. N. Allahar, S. Balbyshev, G. P. Bierwagen, In situ monitoring of a Mg-rich primer beneath a topcoat exposed to Prohesion conditions. *Corros. Sci.* 52(2010), 441-448.
- S. Fujita, Perforation corrosion and its mechanism of galvanized steel sheets on vehicles. *Corros.* 98(1998), 233-242.
- T. Bos, Prediction of coating durability, Gildeprint drukkerijen B.V., Enschede, The Netherlands, 2008, 13-36.
- J. R. Davis, corrosion: understanding the basics, ASM International Date Published, New York, 2000, 20-40.
- L. Fedrizzi, A. Bergo, F. Deflorian, L. Valentinelli, Assessment of protective properties of organic coatings by thermal cycling. *Prog. Org. Coat.* 48(2003), 271-280.
- W. Walter, A critical review of DC electrochemical tests for painted metals. *Corros. Sci.* 26(1986), 39-47.
- H. Bi, J. Sykes, Cathodic disbonding of an unpigmented epoxy coating on mild steel under semi- and full-immersion conditions. *Corros. Sci.* 53(2011), 3416-3425.
- Q. Zhou, Y. Wang, G. P. Bierwagen, Influence of the composition of working fluids on flow-accelerated organic coating degradation: Deionized water versus electrolyte solution. *Corros. Sci.* 55(2012), 97-106.
- G. P. Bierwagen, D. Tallman, J. Li, L. Hea, C. Jeffcoate, EIS studies of coated metals in accelerated exposure. *Prog. Org. Coat.* 46(2003), 148-157.
- A. Forsgren, Corrosion control through organic coatings, CRC Press, New York, 2006, ISBN:9780849372780, 50-80.
- B. J. Carlozzo, J. Andrews, F. Anwari, M. DiLorenzo, R. Glover, S. Grossman, C. Harding, J. McCarthy, B. Mysza, R. Raymond, B. Skerry, P. M. Slifko, W. Stipkovich, J. C. Weaver, G. Wilson, Correlation of accelerated exposure testing and exterior exposure sites. *Coat. Tech.* 68(1996), 47-61.
- J. Wolstenholme, Electrochemical methods of assessing the corrosion of painted metals- A review. *Corros. Sci.* 13(1973), 521-530.
- X. Liu, J. Xiong, Y. Lv, Y. Zuo, Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS. *Prog. Org. Coat* 64(2009), 497-503.
- F. D. Wall, M. A. Martinez, N. A. Missert, R. G. Gpeland, A. C. Kilgo, Characterizing corrosion behavior under atmospheric conditions using electrochemical techniques. *Corros. Sci.* 47(2005), 17-32.
- J. Hollaender, E. Ludwig, S. Hillebrand, Proceedings of the 5th International Tinplate Conference, London, (1992).
- J. Hollaender, Rapid assessment of food/package interactions by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). *Food Addit. Contam.* 14(1997), 617-626.
- J. Hollaender, C. A. Schiller, W. Strunz, Proceedings of the EIS, Marilleva, Italy, 2001, 12-30.
- S. J. Garcia, J. J. Suay, Influence on the anticorrosive properties of the use of erbium (III) trifluoromethanesulfonate as initiator in an epoxy powder clearcoat. *Corros. Sci.* 49(2007), 3256-3275.
- M. Poelman, M. G. Olivier, N. Gayarre, J. P. Petitjean, Electrochemical study of different ageing tests for the evaluation of a cathaphoretic epoxy primer on aluminium. *Prog. Org. Coat.* 54(2005), 55-62.
- S. J. Garcia, J. Suay, A comparative study between the results of different electrochemical techniques (EIS and AC/DC/AC) application to the optimisation of the cathaphoretic and curing parameters of a primer for the

- automotive industry. *Prog. Org. Coat.* 59(2007), 251–258.
22. G. P. Bierwagen, K. N. Allahar, Q. Su, V. J. Gelling, Electrochemically characterizing the ac-dc-ac accelerated test method using embedded electrodes. *Corros. Sci.* 51(2008), 95–101.
  23. Q. Su, K. Allahar, G. Bierwagen, Embedded electrode electrochemical noise monitoring of the corrosion beneath organic coatings induced by AC-DC-AC conditions, *Electrochem. Act.* 53 (2008), 2825–2830.
  24. N. Allahar, G. P. Bierwagen, V. J. Gelling, Understanding AC-DC-AC accelerated test results. *Corros. Sci.* 52(2010), 1106–1114.
  25. M. T. Rodriguez, J. J. Gracenea, J. J. Saura, J. J. Suay, Testing the influence of the plasticizers addition on the anticorrosive properties of an epoxy primer by means of electrochemical techniques. *Prog. Org. Coat* 50(2004), 123–131.
  26. M. T. Rodriguez, J. J. Gracenea, J. J. Saura, J. J. Suay, 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.* 50(2004), 68-74.
  27. K. N. Allahar, V. Upadhyay, G. P. Bierwagen, Characterizing the relaxation of the open circuit potential during an AC-DC-AC accelerated test. DOD Corrosion Conference, London, 2009.
  28. S. A. Lindqvist, Theory of dielectric properties of Heterogeneous substances applied to water in a paint film. *Corros.* 41(1985), 69-75.
  29. F. Bellucci, L. Nicodemo, T. Monetta, A study of corrosion inhibition on polyamide coatings. *Corros. Sci.* 33(1992), 1203-1226.
  30. E. P. M. Van Westing, G. M. Ferrari, J. H. W. De Wit, The determination of coating performance with impedance measurements II: water uptake of coatings. *Corros. Sci.* 36(1994), 957-977.
  31. W. Strunz, C. A. Schiller, J. Vogelsang, The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings in frequency and time domain. *Electrochem. Act.* 51(2006), 1437-1442.
  32. M. Bethencourt, F. J. Botana, M. J. Cano, R. M. Osuna, M. Marcos, Lifetime prediction of waterborne acrylic paints with the AC-DC-AC method. *Prog. Org. Coat.* 49(2004), 275–281.
  33. M. Rashvand, Z. Ranjbar, Study of the effect of nano Zinc oxide and nano Titania particles as UV stabilizer in the waterborne coatings in accelerated weathering conditions, *J. Color Sci. Tech.* 7(2013), 69-74.
  34. S. Kheirabadi, M. Khorassani, A. A. Sarabi, Investigation on the effect of physical properties on adhesion and corrosion of latex paints applied on ferrous substrates. *J. Color Sci. Tech.* 7(2013), 53-59.
  35. [http //:www.basf.com/group/products-and-industries/index](http://www.basf.com/group/products-and-industries/index)