



بررسی عملکرد بازدارندگی خوردگی رنگدانه فسفات روی پتاسیم سنتز شده در دو شرایط مختلف طی زمان غوطه‌وری

ایمان علی بخشی^۱، ابراهیم قاسمی^{۲*}، محمد مهدویان احدی^۳

۱- دانشجوی دکترا، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- استادیار، گروه پژوهشی رنگدانه و لعاب پژوهشکده مواد رنگزا، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- استادیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۴- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۹۳۹۵-۳۶۹۷

تاریخ دریافت: ۹۳/۶/۳ تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۰/۲۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۴/۶/۲۰

چکیده

در این تحقیق، تاثیر تغییر شرایط سنتز برای رنگدانه فسفات روی پتاسیم بر روی خواص ضد خوردگی آن بررسی شد. عواملی نظیر زمان کلسینه، زمان خاموشی، سرعت اختلاط و نسبت مولی $KOH/ZnCl_2$ به عنوان عوامل موثر در سنتز انتخاب گردید. از روش هم رسوبی برای سنتز رنگدانه‌ها استفاده شد و عملکرد بازدارندگی خوردگی آن‌ها در محلول کلرید سدیم ۳.۵٪ طی زمان غوطه‌وری (۱، ۴ و ۲۴ ساعت) مطالعه گردید. از آزمون‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی رامان برای شناسایی این رنگدانه‌ها استفاده گردید. جهت ارزیابی عملکرد بازدارندگی خوردگی رنگدانه‌های سنتز شده در مقایسه با فسفات روی تجاری، از آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، پلاسمای کوپل شده القا شده (ICP)، اندازه‌گیری pH و پردازش سطح استفاده شد. نتایج آزمون‌ها، عملکرد بهتر بازدارندگی خوردگی فسفات روی پتاسیم نسبت به رنگدانه فسفات روی تجاری را نشان می‌دهد. همچنین، ارزیابی عملکرد بازدارندگی خوردگی درون محلول اشباع نشان داد که با افزایش زمان، مقاومت انتقال بار نمونه‌های سنتز شده افزایش یافته و با افزایش سرعت اختلاط و کاهش نسبت هیدروکسید پتاسیم به کلرید روی در سنتز، عملکرد بازدارندگی خوردگی تا حد زیادی بهبود می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: فسفات روی پتاسیم، عملکرد بازدارندگی خوردگی، شناسایی طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، سنتز.

Evaluation of Corrosion Inhibition Performance of Synthesized Potassium Zinc Phosphate Pigments in two Different Conditions During Immersion Time

E. Alibakhshi^{1,3}, E.Ghasemi^{2*}, M. Mahdavian¹

¹ Department of Surface Coatings and Corrosion, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

² Inorganic Pigment and Glazes Department, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

³ Department of Chemical Engineering, Payame Noor University, P.O. Box 19395-3697, Tehran, Iran

Received: 25-08-2014

Accepted: 10-01-2015

Available online: 11-09-2015

Abstract

In this research, the effects of changing in synthesis conditions on corrosion inhibition properties of the potassium phosphate pigment were studied. Processing parameters, including calcinations time, quiescent time, mixing rate and $KOH/ZnCl_2$ mole ratio are selected as the influential parameters. Potassium zinc phosphate (PZP) pigments were prepared via co-precipitation method and their corrosion inhibition performance in a 3.5% NaCl solution was investigated during immersion time (1, 4 and 24 h). The synthesized pigments were characterized by x-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. Different analytical techniques including electrochemical impedance spectroscopy (EIS), inductively coupled plasma (ICP), pH measurement and surface analysis tests were employed in order to evaluate the corrosion inhibition performance of synthesized pigments in comparison with conventional zinc phosphate. The results revealed that the corrosion inhibitive performance of the PZP pigments is higher than that of the commercial zinc phosphate pigment. The evaluation of inhibition behavior in test solutions showed that by increasing the immersion time from 1 to 24 h charge transfer resistance of synthesized pigments increases. Considerable improvement in corrosion inhibition performance was observed by increasing the mixing rate and reducing the $KOH/ZnCl_2$ mole ratio. J. Color Sci. Tech. 9(2015), 113-123©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Potassium zinc phosphate, Corrosion inhibition performance, Characterization, EIS, Synthesis.

۱- مقدمه

با توجه به امکان خوردگی سازه‌های فلزی، راه‌های مختلفی برای محافظت از آن‌ها وجود دارد که شامل حفاظت کاتدی، حفاظت آنودی، پوشش‌دهی سطوح با پوشش‌های آلی و استفاده از بازدارنده‌ها می‌باشد [۱]. برای بهبود عملکرد پوشش‌های آلی، استفاده از رنگدانه‌های بازدارنده به عنوان یک راهکار مطرح است [۲]. برای چندین دهه از رنگدانه‌های بر پایه ترکیبات کرم شش ظرفیتی استفاده شده است. از آنجا که این ترکیبات سمی هستند به میزان بالایی با ترکیبات دیگر جایگزین شده‌اند [۳، ۴]. از این ترکیبات می‌توان به فسفات روی اشاره نمود که استفاده از آن در سال‌های اخیر گسترش فراوانی یافته و کاربرد فراوانی در صنایعی از قبیل سرامیک و کاتالیست دارد [۵]. از آنجا که این رنگدانه عملکرد بازدارندگی ضعیف‌تری نسبت به ترکیبات بر پایه کرم از خود نشان داده است، محققان تغییراتی را در قسمت‌های آنیونی، کاتیونی یا هر دو قسمت این رنگدانه به وجود آورده و خواص آن را ارتقا داده‌اند [۶، ۷]. عوامل مختلفی از قبیل اندازه ذرات و توزیع آن، مقدار فسفات، کنترل pH، نوع یون‌ها، نوع رزین مورد استفاده، فرمولاسیون، غلظت حجمی رنگدانه و حلالیت بر عملکرد بهتر این نوع رنگدانه‌ها اثرگذار است [۸، ۹]. از تغییرات آنیونی می‌توان به اضافه نمودن مولیبدن [۱۰] و برای کاتیونی‌ها می‌توان به آهن [۱۱]، آلومینیم [۶]، لیتیم [۱۲] و سدیم [۹] اشاره نمود. اخیراً وی^۱ و همکارانش، تاثیر پتاسیم بر روی عملکرد بازدارندگی خوردگی فسفات روی را مورد مطالعه قرار داده‌اند [۱۳]. نتایج این مطالعه، افزایش حلالیت را به عنوان عامل اصلی در عملکرد بهتر بازدارندگی خوردگی فسفات روی پتاسیم در مقایسه با فسفات روی تجاری معرفی کرده است. در کاری مشابه، نتیجه مشابهی گزارش شده است [۱۴]. علاوه بر این، آن‌ها اعتقاد داشتند که حضور عنصر قلیایی پتاسیم بر روی سطح نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول کلرید سدیم ۳٫۵٪ نیز در عملکرد بهتر رنگدانه فسفات روی پتاسیم موثر است. تفاوت این دو مطالعه، استفاده از رنگدانه فسفات روی پتاسیم با فازهای متفاوت (با توجه به نتایج XRD) بود.

گروه ما در تحقیقی دیگر، به بررسی تاثیر عوامل موثر سنتز بر خواص بازدارندگی خوردگی رنگدانه فسفات روی پتاسیم به وسیله روش طراحی آزمایش تاگوچی (L_۹) پرداخته است [۱۵]. با توجه به نتایج آزمون EIS در محلول و کدورت سنجی، دو رنگدانه با شرایط سنتزی که در زیر مشاهده می‌گردد به عنوان بهترین رنگدانه‌ها از لحاظ عملکرد بازدارندگی خوردگی و پایداری انتخاب گردید. رنگدانه A: زمان کلسینه: ۱۲ ساعت، بدون زمان خاموشی، سرعت اختلاط: ۹۰۰ rpm و ۱۰۰٪ اضافه‌تر از نسبت مولی KOH/ZnCl₂.

رنگدانه B: زمان کلسینه: ۲۴ ساعت، بدون زمان خاموشی، سرعت اختلاط: ۱۳۵۰ rpm و ۵۰٪ اضافه‌تر از نسبت مولی KOH/ZnCl₂. در این مقاله با لحاظ کردن شرایط بالا، رنگدانه فسفات روی پتاسیم با دو روش مختلف تهیه (رنگدانه با شرایط A: PZP_A و رنگدانه با شرایط B: PZP_B) و با آزمون پراش پرتو ایکس و طیف‌سنجی رامان به شناسایی ساختار رنگدانه‌های سنتز شده پرداخته شده است. در ادامه با به کارگیری روش EIS، ICP، بررسی pH و همچنین پردازش سطح (SEM-EDS و FTIR) عملکرد بازدارندگی خوردگی رنگدانه‌های مورد نظر مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مواد کلرید روی، هیدروکسید پتاسیم، تری اتانل آمین، متانل و اسید فسفریک (۸۵٪) از شرکت مرک تهیه شد. همچنین، رنگدانه فسفات روی تجاری از شرکت هیوباخ^۲ تهیه گردید.

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- سنتز رنگدانه فسفات روی پتاسیم

برای تهیه فسفات روی پتاسیم، محلول آبی از کلرید روی (۰٫۰۶ مول) و اسید فسفریک (۰٫۰۶ مول) به همراه آب (۱۰۰ میلی‌لیتر) با نسبت استوکیومتری مشخص تهیه و اختلاط تا زمان حل شدن کامل ادامه یافت. سپس مقداری تری اتانل آمین (۳٫۵ میلی‌لیتر) به عنوان تنظیم‌کننده pH (تقریباً برابر ۲٫۵) به محلول اضافه و ۱۵ دقیقه هم زده شد. در مرحله بعد هیدروکسید پتاسیم و آب به محلول اول اضافه گردید. پس از مشاهده رسوب سفید رنگ، عملیات اختلاط به مدت ۳ ساعت ادامه یافت. سپس مخلوط به مدت زمان مشخصی (۱۲ و ۲۴ ساعت) در دمای ۱۰۰ درجه در داخل خشک‌کن آزمایشگاهی نگاه‌داشته شد. در ادامه، عملیات صاف کردن، شست‌وشو در pH خنثی و خشک کردن انجام پذیرفت. جدول ۱ عوامل موثر در سنتز دو رنگدانه را نشان می‌دهد.

جدول ۱: عوامل لحاظ شده برای سنتز رنگدانه‌های فسفات روی پتاسیم.

کد نمونه	زمان کلسینه (ساعت)	سرعت اختلاط (rpm)	نسبت استوکیومتری KOH/ZnCl ₂
PZP _A	۱۲	۹۰۰	۲
PZP _B	۲۴	۱۳۵۰	۱٫۵

2- Heubach

1- Wei

۲-۲-۲- آزمون‌ها

XRD

پودرهای تهیه شده به وسیله آزمون XRD شناسایی گردید. این آزمون به کمک دستگاه فیلیپس^۱ با مدل PW180 (ساخت کشور هلند) و بر روی نمونه پودری تهیه شده انجام گرفت. در این آزمون، ولتاژ و جریان اعمالی به ترتیب ۴۰ کیلوولت و ۱۲۵ میلی آمپر و لامپ مولد پرتو ایکس از نوع مس انتخاب گردید. زاویه پراش برابر با ۴ تا ۶۰ درجه با گام‌های ۰.۰۲ درجه بر ثانیه می‌باشد.

طیف‌سنجی رامان

آزمون فوق، به وسیله دستگاه طیف‌سنجی رامان شرکت آلمگا^۲ بر روی پودرهای تهیه شده انجام پذیرفت. در این آزمون، برای سالم نگه داشتن نمونه‌ها، شدت لیزر ۳۰ میلی‌ولت انتخاب شده است.

EIS

برای مقایسه عملکرد بازدارندگی خوردگی، محلول اشباعی از رنگدانه‌های فسفات روی پتاسیم و فسفات روی تجاری در محلول ۰.۳، ۰.۵٪ کلرید سدیم تهیه و قطعات فولادی بدون پوشش در آن غوطه‌ور شدند و در زمان‌های ۱، ۴ و ۲۴ ساعت مورد آزمایش قرار گرفتند. به منظور آماده‌سازی محلول اشباع رنگدانه‌های مذکور، عمل اختلاط بر روی ۱ گرم از هریک در داخل یک لیتر محلول کلرید سدیم ۰.۳، ۰.۵٪ به مدت ۲۴ ساعت صورت گرفت که به دنبال آن، فرآیند صاف کردن انجام پذیرفت.

به منظور انجام آزمون EIS، نمونه‌های فولادی با مشخصاتی که در جدول ۲ آورده شده است به صورت قطعاتی با ابعاد ۱×۱ سانتی‌متر در آورده شد. در ادامه به یک طرف قطعه فولادی، یک سیم افشان به وسیله لحیم کاری وصل گردید و طرف دیگر با مخلوط پلی‌استر غیراشباع پوشانده شد. سپس وجه خارجی مانده شده با پلی‌استر و قطعه فلزی به وسیله سمباده شماره ۴۰۰ و ۸۰۰ آماده‌سازی شد. در نهایت، نمونه توسط متانل چربی‌گیری شد. برای انجام طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی از سل سه الکترودی شامل Ag/AgCl به عنوان الکتروود مرجع (RE)، الکتروود کمکی از جنس پلاتین (AE) و نمونه‌های فولادی آماده‌سازی شده به عنوان الکتروود کار (WE) استفاده شد. سل مذکور به دستگاه Ivium مدل Compactstat متصل شد.

آزمون EIS در پتانسیل OCP و با به کارگیری دامنه ۱۰ mV در محدوده فرکانسی ۱۰ mHz - ۱۰ kHz انجام گرفت. داده‌های حاصل با استفاده از نرم‌افزار Iviumsoft پردازش شد.

جدول ۲: مشخصات نمونه فولادی.

عنصر	آهن	کربن	سیلیسیم	منگنز	فسفر
درصد وزنی	۹۷،۷	۰،۱۹	۰،۴۱۵	۱،۳۹	<۰،۰۰۵
عنصر	گوگرد	کروم	مولیبدن	کبالت	مس
درصد وزنی	<۰،۰۰۵	۰،۰۲۶	۰،۰۱۸	۰،۰۴۲۹	۰،۰۴۸۱

ICP

آزمون ICP (برای تعیین حلالیت رنگدانه‌ها) با دستگاه مدل ویستا^۳، ساخت شرکت واریان^۴ استرالیا انجام پذیرفت. برای این منظور، از محلول‌های اشباع تهیه شده نمونه‌برداری شد و مقادیر روی، فسفری که درون محلول‌ها موجود است به دست آمد.

اندازه‌گیری pH

برای تعیین pH محلول‌های اشباع از دستگاه pH متر دیجیتالی متروهم^۵ ۷۴۴ ساخت سوئیس و با دقت ۳ رقم اعشار استفاده شد تا رفتار محلول‌های اشباع با هم مقایسه گردد. این آزمون در ۱±۲۴ °C انجام شد و pH محلول‌ها قبل و بعد از غوطه‌وری به مدت ۲۴ ساعت، به دست آمد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی - طیف‌سنجی پراش انرژی (SEM-EDS)

شناسایی عناصر شیمیایی و آنالیز عنصری یعنی تعیین درصد وزنی و اتمی عناصر موجود روی سطح نمونه‌های فولادی (با ابعاد ۱×۱ سانتی‌متر) غوطه‌ور شده در محلول‌های اشباع رنگدانه‌های تهیه شده، توسط آزمون EDS انجام گرفت. نمونه‌های آماده‌سازی شده پس از غوطه‌وری در محلول‌های مورد نظر، با آب معمولی و سپس با آب مقطر شسته شده و بلافاصله با باد گرم خشک و آماده انجام آزمون شدند. این آزمون با دستگاه ساخت شرکت فیلیپس (XL30) انجام گرفت.

طیف‌سنجی زیر قرمز

همانند بخش قبل، پس از غوطه‌وری نمونه‌های فولادی در محلول اشباع رنگدانه‌ها طیف‌سنجی زیر قرمز توسط دستگاه پراکین المر^۶ انجام گرفت.

3- Vista-PRO
4- Varian
5- Metrohm 744
6- FT-IR Perkinelmer Spectrum One

1- Philips
2- Almega Thermo Nicolet Dispersive Raman Spectrometer

جدول ۳: تعیین اندازه بلورک و فازهای تشکیل شده برای نمونه‌های سنتز شده.

نام رنگدانه	اندازه بلورک (nm)	فاز اصلی	فاز فرعی
PZP _A	۲۵,۲۱۸۴	KZnPO ₄	KZn ₂ (PO ₄)(HPO ₄), ZnO
PZP _B	۴۰,۳۵۱۷	KZn ₂ (PO ₄)(HPO ₄)	ZnO, KZnPO ₄

۳-۲- طیف‌سنجی رامان

برای تایید فازهای تشکیل شده به وسیله آزمون XRD، از طیف‌سنجی رامان استفاده گردید. شکل ۲ و جدول ۴، پیک‌های مختلف و شناسایی فازها برای هر دو رنگدانه سنتز شده را نشان داده است. تشخیص پیک‌های K-O، Zn-O، POP، PO₂ و PO₃، حضور عنصر قلیایی پتاسیم را به همراه عناصر Zn، P و O درون ساختار رنگدانه‌های سنتز شده را تایید می‌نماید. این نتایج صحت آزمون XRD را نشان می‌دهد و بیانگر این است که هیچ ناخالصی در رنگدانه‌های سنتز شده وجود ندارد.

1- Debye-Scherrer

۳- نتایج و بحث

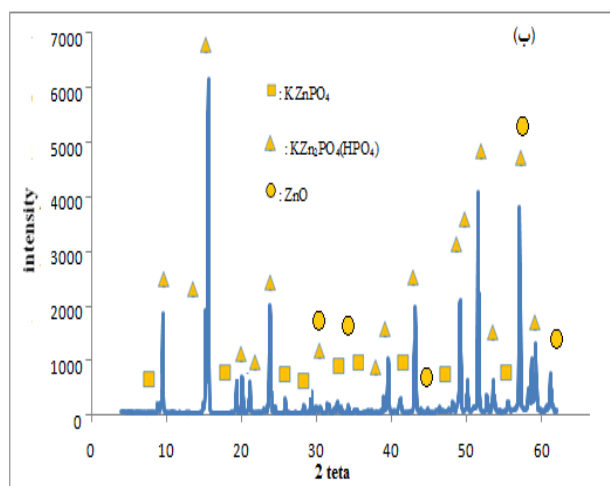
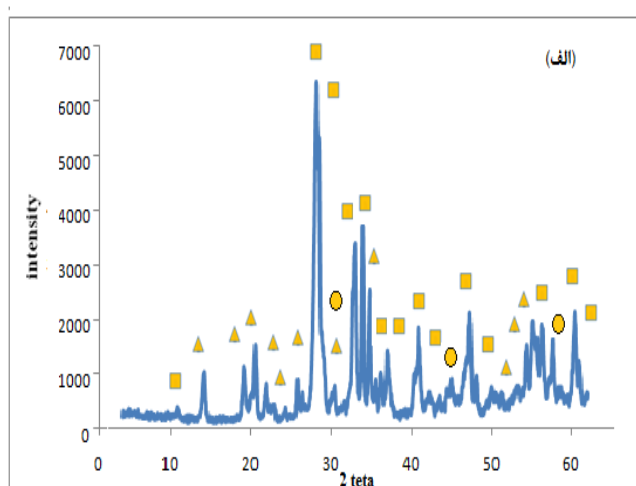
۳-۱- پراش پرتو ایکس

شکل ۱ نتایج آنالیز XRD را نشان می‌دهد. در این شکل رنگدانه فسفات روی پتاسیم به دو شکل KZnPO₄ و KZn₂(PO₄)(HPO₄)، به ترتیب مطابق با شماره کارت‌های JCPDC، ۰۱-۰۸۱-۱۰۳۴ و ۰۰-۰۲۰-۱۴۴۵ نشان داده شده است. در شکل الف که مربوط به نمونه A می‌باشد، فاز اصلی تشکیل شده KZnPO₄ است. همچنین در شکل ب (مربوط به نمونه B)، فاز اصلی تشکیل شده KZn₂(PO₄)(HPO₄) می‌باشد. در کنار این دوفاز، فاز متعلق به اکسید روی هم مشاهده گردید.

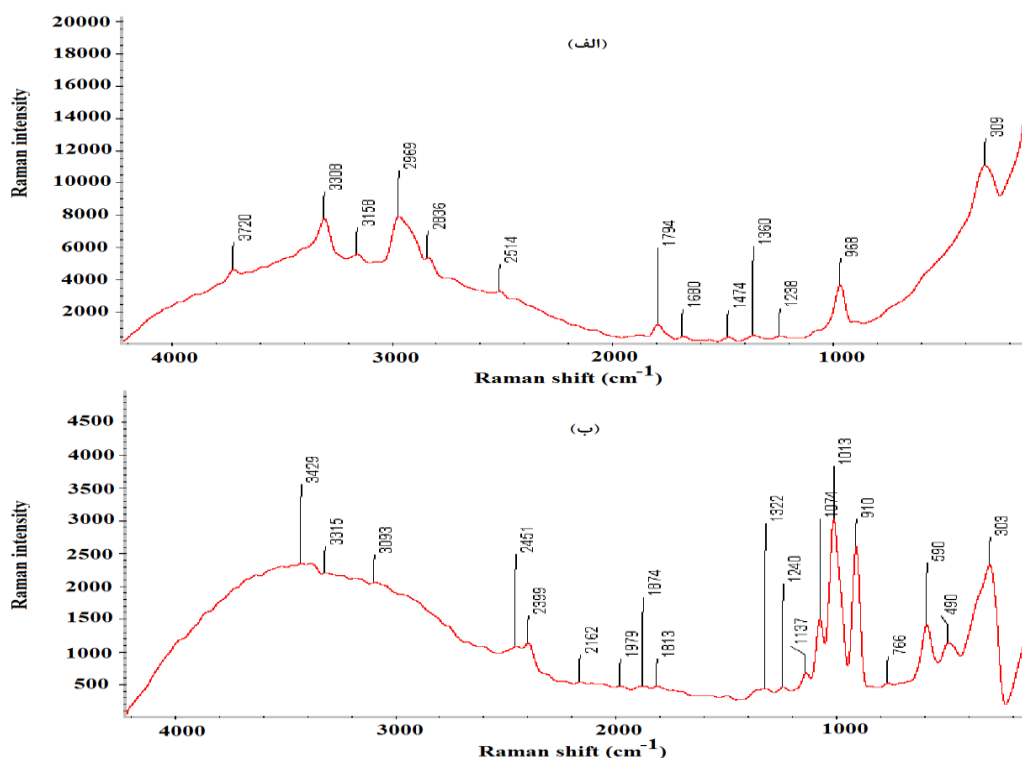
با استفاده از رابطه دبی - شرر^[۱۶] (رابطه ۱)، می‌توان به اندازه بلورک (D_p) دست یافت.

$$DP = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

که در این رابطه، β عرض در نصف ارتفاع پیک اصلی (پیک تفرق در زاویه ۲θ)، λ طول موج پرتو ایکس و θ زاویه تفرق است. اندازه بلورک نمونه‌های مختلف در جدول ۳ آورده شده است. برای رنگدانه فسفات روی پتاسیم، نوع سنتز شماره A اندازه بلورک کوچک‌تری نسبت به سنتز شماره B دارد.



شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های شماره A (الف) و شماره B (ب).



شکل ۲: طیف‌سنجی رامان برای رنگدانه‌های فسفات روی پتاسیم A (الف) و B (ب).

جدول ۴: شناسایی فازها و پیک‌های تشکیل شده برای رنگدانه‌های سنتز شده به وسیله طیف‌سنجی رامان [۱۴].

توضیحات	فاز تشکیل شده	عدد موجی (cm ⁻¹)
مربوط به هر دو رنگدانه	PO ₂ K-O, δ*	۳۰۹, ۳۰۳
مربوط به تمامی رنگدانه‌ها	Zn-O, δ _{PO2}	۴۹۰
مربوط به PZP _B	δ _{PO2}	۵۹۰
مربوط به PZP _B	V _{POP} (sym)	۷۶۶
مربوط به تمامی رنگدانه‌ها	V _{POP} (asym)	۹۱۰, ۹۶۸
مربوط به PZP _B	V _{PO3} (sym)	۱۰۰۵-۱۰۷۴
مربوط به تمامی رنگدانه‌ها	v** _{PO3} (asym)	۱۱۳۷-۱۳۳۲
مربوط به تمامی رنگدانه‌ها	δ _{OH}	۱۴۷۴-۳۸۰۰

** کشش پیوندها

* خمش پیوندها داخل صفحه

EIS-۳-۳

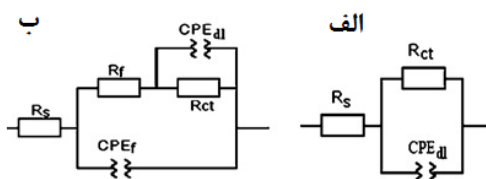
نمودار، حضور رنگدانه‌های سنتز شده در محلول می‌تواند امپدانس در فرکانس‌های پایین را به مقادیر بالاتری در مقایسه با فسفات روی تجاری افزایش دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، دو نوع رفتار الکتروشیمیایی متفاوت در فصل مشترک^۲ الکترولیت/الکتروود دیده می‌شود. نمونه‌های غوطه‌ور شده در محلول اشباع فسفات روی و محلول کلرید سدیم ۰.۵٪ در زمان ۲۴ ساعت دارای یک ثابت زمانی می‌باشند و این بدان معنی است که تنها توانسته بر روی فرآیند انتقال بار اثرگذار باشند.

برای مقایسه عملکرد بازدارندگی خوردگی، محلول اشباعی از رنگدانه‌های سنتز شده و فسفات روی تجاری در محلول ۰.۵٪ کلرید سدیم تهیه و قطعات فولادی بدون پوشش در آن غوطه‌ور شدند و در زمان‌های ۱، ۴ و ۲۴ ساعت مورد آزمایش قرار گرفتند. شکل ۳ نمودار بد^۱ حاصل از غوطه‌وری فولاد نرم در محلول اشباع رنگدانه‌های سنتز شده، محلول کلرید سدیم ۰.۵٪ و محلول اشباع رنگدانه فسفات روی تجاری طی زمان غوطه‌وری ۲۴ ساعت را نشان می‌دهد. با توجه به

$$C = (Y_0 R^{1-n})^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

در این رابطه، Y_0 ادمیتانس المان فازی ثابت و n ثابت مرتبط با ناهمگونی سطح است.

بیشتر محققین از CPE برای مدل کردن رفتار فرکانسی خازن غیرایده‌آل که به سبب ناهمگونی سطح ناشی از زبری سطح، ناخالصی‌ها، جابه‌جایی‌ها، شرایط مرزی، توزیع مکان‌های فعال سطح، فلز، جذب بازدارنده‌ها و شکل‌گیری لایه متخلخل ایجاد می‌شود، استفاده می‌کنند [۱۲]. در رابطه ۲، ارزش (مقدار) n به معنای تغییر فاز است و می‌تواند به پدیده‌های سطحی مختلف نسبت داده شود. مقادیر پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از برازش با ۳ بار تکرار برای زمان‌های ۴،۱ و ۲۴ ساعت محاسبه شد که میانگین نتایج آن در جدول ۵ آورده شده است.



شکل ۴: مدارهای معادل الکتریکی شامل یک (الف) و دو ثابت زمانی (ب).

1- Dislocation

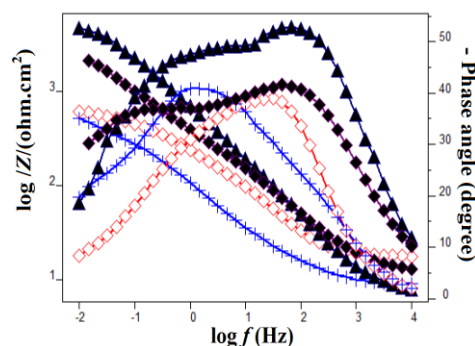
جدول ۵: پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از نتایج آزمون EIS بر روی فولاد نرم غوطه‌ور در محلول‌های اشباع کلرید سدیم ۳،۵٪ حاوی رنگدانه طی زمان‌های غوطه‌وری ۴،۱ و ۲۴ ساعت.

محل اشباع	زمان (ساعت)	R_{ct}^* ($\Omega.cm^2$)	$Y_{0,dl}^{**}$ ($\mu s^{\frac{1}{n}}.\Omega^{-1}.cm^2$)	n_{dl}^{***}	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	R_f^* ($\Omega.cm^2$)	$Y_{0,f}^{**}$ ($\mu s^{\frac{1}{n}}.\Omega^{-1}.cm^2$)	n_f^{***}	C_f ($\mu F/cm^2$)
PZP _A	۱	۳۰۶۰،۵	۱،۶	۰،۵۴	۰،۰۱	-	-	-	-
	۴	۳۷۴۷	۶،۲	۰،۶۴	۰،۷۴	-	-	-	-
	۲۴	۵۸۲۰	۴،۵۱	۰،۶۶	۰،۶۹	۳۹۳،۸	۶،۶۵	۰،۷۲	۰،۶۵
	۱	۹۰۴،۷	۵۴،۲۱	۰،۶۲	۸،۵	-	-	-	-
PZP _B	۴	۲۹۵۴،۵	۴،۱۲	۰،۶۲	۰،۲۷	-	-	-	-
	۲۴	۹۰۱۶،۵	۱،۶۴	۰،۵۴	۰،۰۴	۹۵۰،۵	۲،۶	۰،۶۳	۰،۰۷
فسفات روی تجاری کلرید سدیم ۳،۵٪	۱	۱۲۷۲،۵	۳۰،۷	۰،۵۹	۳،۲	-	-	-	-
	۴	۱۰۳۰،۴	۷۰،۳	۰،۵۸	۱۰،۵	-	-	-	-
	۲۴	۷۵۵،۶	۴۱،۵۹	۰،۵۳	۱،۹۳	-	-	-	-
	۱	۱۱۲۷،۳	۵۵۸،۱	۰،۷۱	۴۴۶،۲	-	-	-	-
	۴	۶۸۱،۴	۹۲،۱	۰،۶۵	۲۰،۸	-	-	-	-
	۲۴	۵۲۹	۵۴۴،۵	۰،۶۴	۲۷۰،۳۵	-	-	-	-

** محدوده انحراف معیار داده‌ها بین ۰،۲۸ تا ۱۰،۴۴٪ است.

* محدوده انحراف معیار داده‌ها بین ۱،۷۲ تا ۱۱،۶۸٪ است.

*** محدوده انحراف معیار داده‌ها بین ۰،۱۱ تا ۸،۲۱٪ است.



شکل ۳: نمودار Bode برای نمونه‌های فولادی بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول اشباع ۳،۵٪ کلرید سدیم رنگدانه‌های فسفات روی پتاسیم A (▲)، فسفات روی پتاسیم B (◆)، فسفات روی تجاری (◇) و فاقد رنگدانه (+).

در حالی که نمونه‌های غوطه‌ور در محلول اشباع فسفات روی پتاسیم A و B در زمان ۲۴ ساعت دو ثابت زمانی را نشان می‌دهند. وجود دو ثابت زمانی، نشانگر دو فرآیند انتقال بار و تشکیل فیلم محافظ بر روی سطح است.

به منظور استخراج اطلاعات، نمودارهای پاسخ فرکانسی توسط مدارهای الکتریکی معادل مدل شدند. شکل ۴، مدارهای معادل الکتریکی مورد استفاده برای برازش نقاط به دست آمده از آزمون EIS را نشان می‌دهد. در این مدارها، R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار، CPE_{dl} المان فازی ثابت لایه دوگانه و R_f و CPE_f نیز به ترتیب مقاومت و المان فازی ثابت فیلم بازدارنده هستند. ظرفیت لایه دوگانه ظرفیت فیلم بازدارنده از رابطه ۲ به دست می‌آید.

می‌باشد. جدول ۶ بازده بازدارندگی، بزرگی امپدانس (در فرکانس ۱۰ میلی‌هرتز) و زاویه فازی (در فرکانس ۱۰ کیلوهرتز) را برای تمامی محلول‌های اشباع کلرید سدیم ۳٫۵٪ حاوی رنگدانه‌ها نمایش داده است.

با توجه به جدول ۶، ملاحظه می‌گردد که، با گذشت زمان بهترین بازده بازدارندگی متعلق به PZP_B می‌باشد؛ اگرچه رنگدانه PZP_A در زمان‌های ۱ و ۴ ساعت، به بازده بالاتری در قیاس با سایر رنگدانه‌ها رسیده است. همچنین، دو رنگدانه سنتز شده بازدارندگی مناسب‌تری نسبت به فسفات روی تجاری دارند.

رنگدانه‌های سنتز شده امپدانس بالاتر و زاویه فازی منفی‌تری نسبت به رنگدانه فسفات روی تجاری از خود نشان می‌دهند که موید خواص بازدارندگی خوردگی بهتر این رنگدانه‌ها نسبت به رنگدانه تجاری می‌باشد. افزایش میزان امپدانس در فرکانس‌های پایین نمودار باد تأییدکننده افزایش تدریجی مقاومت کل (مجموع مقاومت محلول و انتقال بار) می‌باشد. به علاوه، منفی‌تر شدن زاویه فازی در فرکانس‌های بالا با افزایش زمان غوطه‌وری نشان‌دهنده افزایش نزدیکی به رفتار الکتروشیمیایی خازنی طی غوطه‌وری است. این مقادیر برای رنگدانه PZP_B عملکرد بهتری در مقایسه با PZP_A را گزارش می‌نماید.

جدول ۶: ضرایب بازده بازدارندگی، بزرگی امپدانس و زاویه فازی برای تمامی محلول‌ها.

محلول اشباع کلرید سدیم ۳٫۵٪ حاوی	زمان (ساعت)	IE%	log Z ₁₀ mHz (Ω.cm ²)	θ ₁₀ kHz (degree)
PZP _A	۱	۶۳٫۲	۳٫۴۲	-۹٫۹۹
	۴	۸۱٫۸	۳٫۴۷	-۷٫۰۳
PZP _B	۲۴	۹۰٫۹	۳٫۶	-۹٫۴۶
	۱	-	۲٫۸۸	-۳٫۸۵
فسفات روی تجاری	۴	۷۶٫۹	۳٫۲۶	-۵٫۸۸
	۲۴	۹۴٫۱	۳٫۵۵	-۱۴٫۴۵
فسفات روی تجاری	۱	۱۱٫۴	۲٫۹۳	-۳٫۲
	۴	۳۳٫۸	۲٫۸۹	-۳٫۱
	۲۴	۳۰	۲٫۷۶	-۲٫۵

۴-۳- بررسی حلالیت با آزمون ICP

عملکرد بازدارندگی رنگدانه‌های ضدخوردگی به عواملی از قبیل حلالیت رنگدانه، بررسی عناصر موجود در محلول، بررسی مقدار pH و خواص زیرآیند بستگی دارد [۹]. برای بررسی حلالیت از آزمون ICP استفاده می‌گردد [۱۸، ۱۷]. ترکیب شیمیایی موجود در محلول اشباع کلرید سدیم ۳٫۵٪ حاوی رنگدانه‌ها با استفاده از آزمون ICP در جدول ۷ آورده شده است. با مقایسه این جدول، مقدار روی برای رنگدانه

در جدول ۵، نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان مقادیر مقاومت انتقال بار برای تمامی محلول‌های اشباع رنگدانه‌های سنتز شده افزایش می‌یابد؛ در حالی که برای محلول فسفات روی تجاری و کلرید سدیم ۳٫۵٪ در حال کاهش است. این افزایش مقاومت انتقال بار می‌تواند تمایل جریان برای عبور از خازن را در مدار افزایش دهد.

با گذشت ۲۴ ساعت، مقدار مقاومت انتقال بار برای PZP_B بیشتر از PZP_A و فسفات روی تجاری می‌باشد که موید خواص بازدارندگی خوردگی بهتر آن می‌باشد. با مقایسه مقاومت انتقال بار در زمان‌های ۱ و ۴ ساعت متوجه می‌شویم که PZP_A مقادیر مقاومت انتقال بار بالاتری نسبت به PZP_B دارد. این نتایج بیانگر تاثیر زمان بر عملکرد بازدارندگی خوردگی است و نشان می‌دهد که با افزایش زمان مقادیر برای PZP_B بیشتر از PZP_A می‌باشد.

آنچه در این تحقیق مورد توجه ما بوده است بررسی برهم‌کنش بین رنگدانه و سطح فلز است. دلیل انتخاب زمان‌های ۱، ۴ و ۲۴ ساعت به این دلیل بوده است که از زمان‌های ابتدایی غوطه‌وری تا زمان شکل‌گیری زنگ بهترین زمان برای چنین مطالعه‌ای ۱، ۴ و ۲۴ ساعت است. از طرفی در زمان‌های کمتر از ۱ ساعت نتایج چندان قابل اعتماد نیست چون پتانسیل فلز کاملاً به ثبات نمی‌رسد، از طرف دیگر با توجه به این که تشکیل زنگ در دراز مدت می‌تواند حائلی بین محیط و سطح فلز ایجاد کند انجام آزمون‌ها در زمان‌های بیشتر از ۲۴ ساعت (زمانی که تشکیل زنگ بر روی اغلب نواحی سطح تشکیل شده است) چندان مفید نمی‌باشد.

کاهش ظرفیت لایه دوگانه (*C_{dl}*) در نمونه‌های غوطه‌ور در محلول اشباع رنگدانه‌های سنتز شده نسبت به محلول اشباع رنگدانه فسفات روی تجاری و کلرید سدیم ۳٫۵٪، می‌تواند به علت افزایش ضخامت لایه دوگانه الکتریکی طی غوطه‌وری باشد. همچنین بعد از گذشت ۲۴ ساعت، ادیتمانس المان فازی ثابت برای محلول‌های اشباع سنتز شده کمتر از محلول‌های اشباع رنگدانه فسفات روی تجاری و کلرید سدیم ۳٫۵٪ می‌باشد. کاهش ادیتمانس المان فازی ثابت می‌تواند به افزایش ضخامت لایه دوگانه الکتریکی یا تشکیل فیلم دی الکتریکی فشرده^۱ مرتبط باشد.

به نظر می‌رسد که با داشتن تصاویر SEM/EDS و میزان رهاسازی فسفات و عنصر روی بر روی سطح می‌توان نتیجه‌گیری کامل‌تری نمود که در قسمت‌های بعد به آنها پرداخته خواهد شد. بازده بازدارندگی از طریق رابطه ۳ محاسبه می‌شود [۱۷].

$$IE \% = 100 \left(1 - \frac{R_{ct,b}}{R_{ct,i}} \right) \quad (3)$$

که $R_{ct,i}$ و $R_{ct,b}$ به ترتیب مقاومت انتقال بار در غیاب و حضور بازدارنده

1- Compact dielectric film

نمونه‌ها نسبت به محلول کلرید سدیم ۳٫۵٪ قلیایی‌تر شده است. این شیفت pH می‌تواند دلیل خوبی برای افزایش مقاومت خوردگی در تمامی نمونه‌ها باشد. همچنین شیفت pH برای رنگدانه PZP_B از نمونه‌های PZP_A و فسفات روی تجاری است که نشان از مقاومت خوردگی بهتر این رنگدانه است. این نتایج، در تایید آزمون‌های EIS و ICP می‌باشد.

جدول ۸: بررسی میزان pH قبل و بعد از غوطه‌وری قطعه فلزی در محلول اشباع کلرید سدیم ۳٫۵٪ حاوی رنگدانه‌های مختلف.

نام ماده	pH قبل از غوطه‌وری	pH بعد از غوطه‌وری و خارج نمودن فلز
PZP _A	۷٫۲۵	۷٫۲۵
PZP _B	۶٫۸۲	۷٫۳۱
فسفات روی تجاری	۷٫۹	۷٫۹
کلرید سدیم ۳٫۵٪	۷٫۰۵	۷٫۲۲

۳-۶- آنالیز سطح

الف) SEM-EDS

نتایج آزمون EDS فلز آهن را به عنوان عنصر اصلی سطح فلز شناسایی کرد (جدول ۹). در محلول کلرید سدیم ۳٫۵٪ تنها عناصر کلر و سدیم وجود دارد، در حالی که در سایر محلول‌ها هیچ گونه کلر و سدیمی بر روی سطح وجود ندارد که بیانگر تشکیل فیلم محافظ خنثی می‌باشد و نشان می‌دهد که هیچ‌گونه نمکی (شسته نشده) بر روی سطح وجود ندارد.

در تمامی محلول اشباع کلرید سدیم ۳٫۵٪ حاوی رنگدانه‌های سنتز شده و فسفات روی، مقدار قابل توجهی از عناصر روی و فسفر وجود دارد که می‌تواند مربوط به تشکیل لایه محافظ Zn(OH)₂ و Fe₃(PO₄) باشد. حضور عنصر قلیایی پتاسیم بر روی سطح نمونه‌ها باعث افزایش حلالیت گردیده و می‌تواند به رسوب مستقیم فسفات روی پتاسیم بر روی سطح نسبت داده شود. این رسوب توسط رنگدانه‌های مورد نظر، دلیل خوبی برای عملکرد بهتر این رنگدانه‌ها در مقایسه با فسفات روی تجاری است.

جدول ۹: تعیین درصد وزنی عناصر پس از غوطه‌وری نمونه‌های فولادی در محلول اشباع کلرید سدیم ۳٫۵٪ حاوی رنگدانه‌های با EDS.

نام محلول	آهن	روی	فسفر	سدیم	پتاسیم	کلر
PZP _A	۹۸٫۴۴	۱٫۲	۰٫۱۵	۰	۰٫۲۲	۰
PZP _B	۹۹٫۱۶	۰٫۵۷	۰٫۱۵	۰	۰٫۱۲	۰
فسفات روی تجاری	۹۸٫۱۷	۱٫۵۱	۰٫۳۲	۰	۰	۰
کلرید سدیم ۳٫۵٪	۹۹٫۶۵	۰	۰	۰٫۱۸	۰	۰٫۱۷

فسفات روی تجاری بیشتر از سایر نمونه‌هاست. وجود روی در محلول‌ها دلیل خوبی برای بازدارندگی مناسب رنگدانه‌ها می‌باشد. مقدار فسفر برای هر دو رنگدانه سنتز شده بیشتر از فسفات روی تجاری است. بیشتر بودن مقدار فسفر [۷] و همچنین وجود عناصر قلیایی در رنگدانه‌های سنتز شده می‌تواند دلیل مناسبی برای افزایش بازدارندگی مشاهده شده در آزمون EIS باشد. همچنین مقدار فسفر و عنصر قلیایی رنگدانه PZP_B بیشتر از سایر نمونه‌هاست که می‌تواند دلیلی بر بازدارندگی بهتر این رنگدانه باشد.

جدول ۷: تعیین غلظت روی، فسفر و پتاسیم در محلول اشباع کلرید سدیم ۳٫۵٪ حاوی رنگدانه‌های مختلف.

نام رنگدانه	مقدار روی (ppm)	مقدار فسفر (ppm)	مقدار پتاسیم (ppm)
PZP _A	۰٫۴۸۷۰۲	۱٫۶۷۰۸	۱۳٫۸۷۷
PZP _B	۰٫۶۵۹۷۳	۳٫۱۳۳۹	۴۱٫۴۵۳
فسفات روی تجاری	۲٫۶۶	۰٫۴۹	۱٫۳۶

۳-۵- بررسی pH

مقدار pH برای محلول اشباع رنگدانه‌های سنتز شده، فسفات روی تجاری و کلرید سدیم ۳٫۵٪ قبل و بعد از زمان غوطه‌وری (۲۴ ساعت) در جدول ۸ گزارش شده است. میزان pH محلول کلرید سدیم ۳٫۵٪ و PZP_B بعد از زمان غوطه‌وری افزایش یافته است که می‌تواند دلیلی برای تشکیل پیوند OH بر روی سطح فلز باشد. برای رنگدانه PZP_B، پیوندهای OH می‌تواند به تشکیل لایه محافظتی هیدروکسید روی یا آهن بر روی سطح آهن مرتبط باشد. به عبارت دیگر، در اولین مرحله از حمله الکترولیت‌های خوردگی به فلز، در مناطق کاتدی OH آزاد می‌گردد. هیدروکسید آزاد شده با فلز آهن یا کاتیون روی رها شده از رنگدانه واکنش داده و منجر به تشکیل لایه محافظ بر روی سطح می‌گردد. مقدار pH در محلول‌های اشباع فسفات روی تجاری و PZP_A ثابت است که این نشانگر کاهش خوردگی بر روی قطعات فلزی است. نکته حائز اهمیت در بررسی میزان pH اینست که مقدار pH برای تمامی

برای همگی نمونه‌ها، پیکی در محدوده 1380 cm^{-1} نمایان می‌شود که به جذب دی‌اکسید کربن بر روی سطح مربوط است [۱۹]. پیک در محدوده 475 cm^{-1} متعلق به فروکسیت ($\delta\text{-FeOOH}$) می‌باشد که برای نمونه‌های خورده شده در حضور PZP_B وجود دارد. جالب توجه است که $\delta\text{-FeOOH}$ به‌طور کلی در طبیعت بی‌شکل است. گزارش شده است که تشکیل $\delta\text{-FeOOH}$ به عنوان یک لایه پیوسته به سطح فلز با حضور فسفر، مس و کرم در مواد کاتالیز شده است [۹]. تشکیل یک لایه محافظ بی‌شکل فشرده از $\delta\text{-FeOOH}$ مورد علاقه است و این به مقاومت خوردگی بهتر اشاره دارد [۹]. حضور $\delta\text{-FeOOH}$ در PZP_B که مطابق نتایج EIS، بهترین خواص بازدارندگی خوردگی را دارد جالب توجه است. علاوه بر این که وجود شکل‌هایی از اکسید آهن بر روی سطح مهم است، ممکن است دیگر شکل‌ها از قبیل فسفات آهن و هیدروکسید روی نیز بر نتایج EIS موثر باشد. باند گسترده جذب قوی مشاهده شده در محدوده 3860 cm^{-1} - 2800 ، از ویژگی‌های ارتعاشات کششی OH گروه‌های آزاد و هیدروژن پیوند خورده با محصولات خوردگی است که برای تمامی محلول‌ها وجود دارد و در جدول ۹ به آنها اشاره‌ای نشده است. همچنین، باندهای جذب در 1630 - 1615 cm^{-1} به خمش آب اختصاص دارد [۹].

- 1- Lepidocrocite
- 2- Goethite
- 3- Feroxyhyte

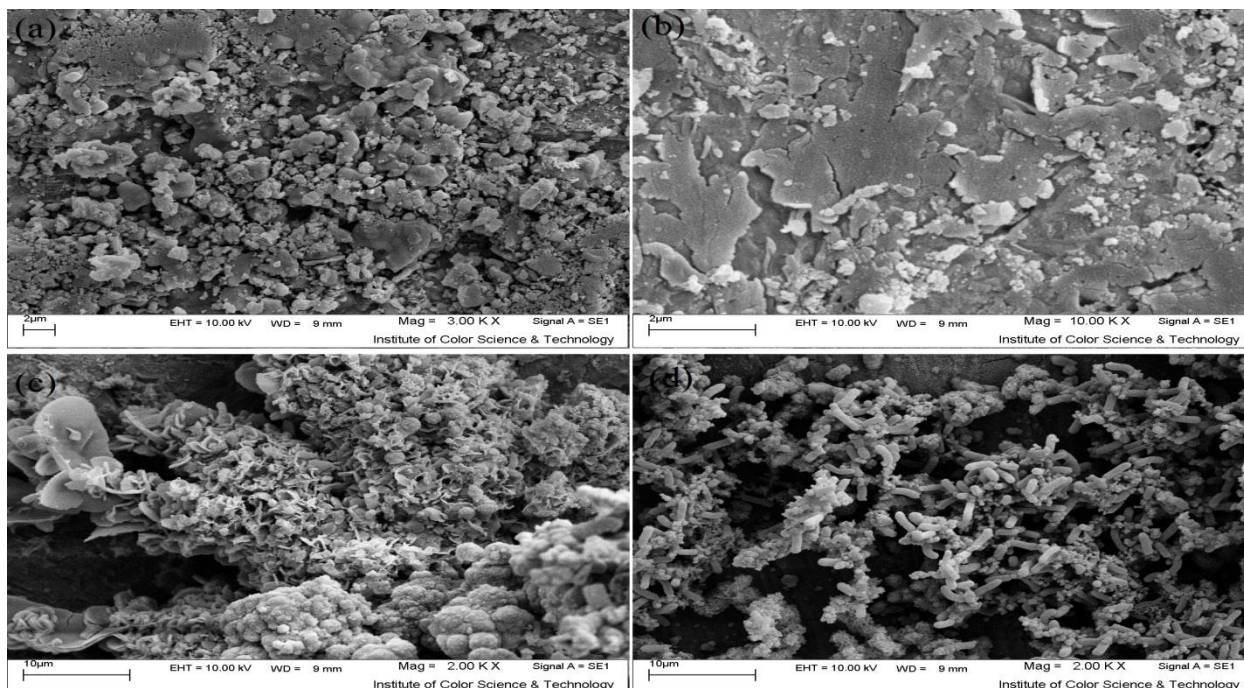
شکل ۵، به بررسی ریخت‌شناسی محلول اشباع رنگدانه‌ها پرداخته است. با مشاهده شکل، برای فسفات روی تجاری تشکیل فیلم همراه با حفرات مشهود است در حالی که سایر رنگدانه‌ها فیلم یکنواختی بر روی سطح از خود نشان می‌دهند. در بررسی با آزمون EIS، تشکیل فیلم محافظ برای هر دو رنگدانه فسفات روی پتاسیم به اثبات رسید و در تایید این مطلب، تصاویر SEM نیز نشانگر تشکیل فیلم برای رنگدانه‌های سنتز شده است.

FTIR (ب)

طیف‌سنجی زیر قرمز، یک روش بسیار سریع برای شناسایی محصولات خوردگی و اکسید آهن است [۹]. شکل ۶، نتایج FTIR برای محصولات خوردگی چسبیده به سطح فولاد را نشان داده است. شکل بلورین محصولات خوردگی برای رنگدانه‌ها با یکدیگر تفاوت‌هایی دارد که جدول ۱۰ به این موضوع پرداخته است.

همان‌گونه که در جدول ۱۰ مشاهده می‌شود، همه نمونه‌ها دارای شکل بلورین لپیدوکروسیت ($\gamma\text{-FeOOH}$) هستند. این شکل برای محلول کلرید سدیم ۳٫۵٪ در پیک $705,52 \text{ cm}^{-1}$ ، فسفات روی تجاری در $690,24 \text{ cm}^{-1}$ و $1023,96$ ، PZP_A در $687,57 \text{ cm}^{-1}$ و $1019,31 \text{ cm}^{-1}$ در PZP_B در $1035,27 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده گردید [۹].

شکل بلورین چئوتیت ($\alpha\text{-FeOOH}$)، در محلول‌های کلرید سدیم ۳٫۵٪، فسفات روی تجاری در حوالی پیک 925 cm^{-1} وجود دارد [۹].



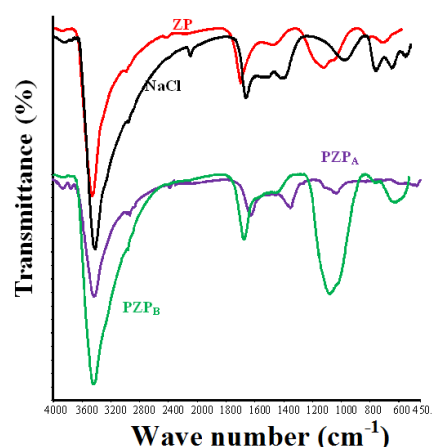
شکل ۵: بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌های غوطه‌ور شده در محلول‌های (a) کلرید سدیم ۳٫۵٪، (b) اشباع فسفات روی، (c) اشباع فسفات روی پتاسیم (A)، (d) اشباع فسفات روی پتاسیم (B).

جدول ۹: محصولات خوردگی شناسایی شده با IR.

دی‌اکسید کربن	(δ -FeOOH)	(α -FeOOH)	(γ -FeOOH)	محلول اشباع کلرید سدیم ۳,۵٪ حاوی
†	-	-	†	فسفات روی پتاسیم (A)
†	†	-	†	فسفات روی پتاسیم (B)
†	-	†	†	فسفات روی تجاری
†	-	†	†	کلرید سدیم ۳,۵٪

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق دو نوع رنگدانه بازدارنده خوردگی فسفات روی پتاسیم با توجه به تغییر عوامل مختلف از جمله سرعت اختلاط و نسبت مولی KOH/ZnCl_2 تهیه و عملکرد بازدارندگی خوردگی آن‌ها طی زمان غوطه‌وری، مورد مطالعه قرار گرفت. با مقایسه فازهای تشکیل شده برای رنگدانه‌های فسفات روی پتاسیم در دو شیوه سنتز متفاوت، فازهای اصلی تشکیل شده در نمونه A و B تفاوت دارد. نتایج به‌دست آمده بیانگر این است که روش سنتز و عوامل موثر در تهیه آن، عملکرد بازدارندگی خوردگی رنگدانه فسفات روی پتاسیم را تحت تاثیر قرار می‌دهد. با افزایش سرعت اختلاط و کاهش نسبت هیدروکسید پتاسیم به کلرید روی در سنتز عملکرد بازدارندگی خوردگی بهتر شد. همچنین، با توجه به آزمون EIS و مقایسه ضرایب مقاومت انتقال بار، ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی، بزرگی امپدانس و زاویه فازی، دو رنگدانه فسفات روی پتاسیم سنتز شده عملکرد بازدارندگی بهتری نسبت به رنگدانه فسفات روی تجاری دارند. بررسی عملکرد بازدارندگی محلول‌های اشباع رنگدانه‌های سنتز شده به‌وسیله EIS، بیانگر افزایش چشمگیر بازدارندگی خوردگی و تشکیل فیلم محافظ برای PZP_B است که می‌تواند به حلالیت و یا رسوب بیشتر لایه‌های فسفات روی سطح که منطبق با نتایج ICP و SEM-EDS است، مربوط باشد.



شکل ۶: بررسی محصولات خوردگی نمونه‌های غوطه‌ور شده در محلول‌های NaCl: کلرید سدیم ۳,۵٪، ZP: اشباع فسفات روی، PZPA: اشباع فسفات روی پتاسیم (A)، PZPB: اشباع فسفات روی پتاسیم (B).

۵- مراجع

- G. Williams, S. Geary, H. N. McMurray, Smart release corrosion inhibitor pigments based on organic ion-exchange resins. *Corros. Sci.* 57(2012), 139–147.
- J. Sinko, Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings. *Prog. Org. Coat.* 42(2001), 267–282.
- A. C. Bastos, M. G. S. Ferreira, M. Simões, Comparative electrochemical studies of zinc chromate and zinc phosphate as corrosion inhibitors for zinc. *Prog. Org. Coat.* 52(2005), 339–350.
- M. Mahdavian, M. M. Attar, Evaluation of zinc phosphate and zinc chromate effectiveness via AC and DC methods. *Prog. Org. Coat.* 53(2005), 191–194.
- G. Buxaum, G. Pfaff, Industrial inorganic pigments, 2005.
- R. Naderi, M. M. Attar, Cathodic disbondment of epoxy coating with zinc aluminum polyphosphate as a modified zinc phosphate anticorrosion pigment. *Prog. Org. Coat.* 69(2010), 392–395.
- R. Naderi, M. Attar, The inhibitive performance of polyphosphate-based anticorrosion pigments using electrochemical techniques. *Dye. Pigm.* 80(2009), 349–354.
- A. Sakhri, F. X. Perrin, E. Aragon, S. Lamouric, A. Benaboura, Chlorinated rubber paints for corrosion prevention of mild steel: A comparison between zinc phosphate and polyaniline pigments. *Corros. Sci.* 52(2010), 901–909.
- E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, Sodium zinc phosphate as a corrosion inhibitive pigment. *Prog. Org. Coat.* 77 (2014), 1155–1162.
- L. Veleva, J. Chin, B. del Amo, Corrosion electrochemical behavior of epoxy anticorrosive paints based on zinc molybdenum phosphate and zinc oxide. *Prog. Org. Coat.*

- 36(1999), 211–216.
11. M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos, R. M. Osuna, J. M. Sanchez-Amaya, Inhibitor properties of green pigments for paints. *Prog. Org. Coat.* 46(2003), 280–287.
 12. E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, Corrosion inhibition by lithium zinc phosphate pigment. *Corros. Sci.* 77(2013), 222–229.
 13. D. Wei, S. Ma, Z. Zhou, Z. Huang, A. Yuan, Electrochemical behavior of potassium zinc phosphates extract and coating. *Appl. Mech. Mat.* 154(2012), 64–67.
 14. E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, A comparison study on corrosion behavior of zinc phosphate and potassium zinc phosphate anticorrosive pigments. *J. Prog. Color Colorants Coat.* 5 (2012) 91–99.
 15. E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, Optimization of potassium zinc phosphate anticorrosion pigment by Taguchi experimental design. *Prog. Org. Coat.* 76(2013), 224–230.
 16. E. H. Nezhad, M. Ghorbani, M. Zeinalkhani, A. Heidari, A new technique to absorb yellow GX anionic pigments. *American J. Chem.* 3(2013), 6–9.
 17. B. N. Zand, M. Mahdavian, Corrosion and adhesion study of polyurethane coating on silane pretreated aluminum. *Surf. Coat. Technol.* 203(2009), 1677–1681.
 18. E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, The influence of surface modification of lithium zinc phosphate pigment on corrosion inhibition of mild steel and adhesion strength of epoxy coating. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 72(2014), 359–368.
 19. R. Naderi, M. Mahdavian, M. M. Attar, Electrochemical behavior of organic and inorganic complexes of Zn(II) as corrosion inhibitors for mild steel: Solution phase study. *Electrochim. Acta.* 54(2009), 6892–6895.