



## بررسی اثر پیگمنت‌های اکسید آهن میکایی و آلومینیوم ورقه‌ای بر افزایش مقاومت پوشش با روش EIS و آزمون مه‌نمکی

بابک نیک‌روش<sup>۱</sup>، علی اصغر سرابی<sup>۲\*</sup>، سید محمود کشیریها<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۲- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۳- مربی، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۱۰/۱۱ تاریخ پذیرش: ۸۷/۱۲/۲۶ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۷/۱۲/۲۸

### چکیده

رنگدانه‌های ضد خوردگی به منظور بهبود مقاومت پوشش در برابر خوردگی به آن اضافه می‌شوند. روش امیدانس الکتروشیمیایی (EIS) و آزمون مه‌نمکی روش‌های متداولی برای ارزیابی عملکرد ضد خوردگی پوشش‌ها محسوب می‌گردند. در این تحقیق، مخلوطی از دو رنگدانه اکسید آهن میکایی و آلومینیوم ورقه‌ای در نسبت‌های مختلف به پوششی بر پایه رزین اپوکسی استفاده شد و مقاومت پوشش با روش امیدانس الکتروشیمیایی و آزمون مه‌نمکی بررسی گردید. برای مقایسه از پنج نسبت مختلف رنگدانه در غلظت حجمی ثابت ۲۰٪ به همراه نمونه بدون رنگدانه استفاده شد و آزمون‌های کابین مه‌نمکی و EIS در طول زمان بر روی آنها انجام گرفت. نحوه جایگیری رنگدانه‌ها نسبت به هم با میکروسکوپ الکترونی پویشی بررسی شد. نتایج این تحقیق نشان داد که نوع جهت‌گیری رنگدانه‌ها عامل مهمی بر عملکرد ضد خوردگی پوشش است. اگرچه هر کدام از رنگدانه‌ها به تنهایی در بهبود خواص محافظتی پوشش اثر قابل ملاحظه‌ای دارند ولی دو رنگدانه در حالت مخلوط خواص ضد خوردگی بهتری دارند نسبت به وقتی که به تنهایی استفاده شوند. بهترین مقاومت پوشش در نمونه‌ای با نسبت ۹۰٪ حجمی از رنگدانه آلومینیوم نسبت به مخلوط دو رنگدانه مشاهده گردید.

واژه‌های کلیدی: رنگدانه ضد خوردگی، امیدانس الکتروشیمیایی، مه‌نمکی، اکسید آهن میکایی، رنگدانه آلومینیوم.

## Evaluation of the Synergetic Effect of MIO and Aluminum Flake Pigments on Coating Resistance by EIS and Salt Spray

B. Nikraves, A.A. Sarabi\*, S. M. Kasiriha

Polymer Engineering Department, Amirkabir University of Technology, P.O.Box: 15875-4413, Tehran, Iran

### Abstract

Anti-corrosive pigments are added to coatings to improve the coating resistance against corrosion. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and salt spray are two common methods for evaluation of the anticorrosion performance of coatings. In this study, a mixture of aluminum flake and micaceous iron oxide pigments with different proportions were employed in epoxy based coatings and their corrosion resistances were studied with EIS and salt spray tests. The alignment of the pigments was evaluated with a scanning electron microscope (SEM). The results indicated that the alignment of the pigments is an important factor in anti-corrosive performance of the coatings and although both of the pigments individually have a considerable effect on the improvement of the anti-corrosive performance of the coatings, but when a mixture of the pigments was employed the results were better than each of them singly. The best corrosion resistance was observed in the sample which the ratio of the aluminum pigment to MIO pigment was 9 to 1. *J. Color Sci. Tech.* 1(2009), 227-236. © Institute for Colorants, Paint and Coatings.

**Keywords:** Anticorrosion pigment, Electrochemical impedance spectroscopy, Salt spray, Micaceous iron oxide, Aluminum pigment

## ۱- مقدمه

نتایج این آزمون به دلیل منطبق نبودن شرایط آزمون با شرایط محیطی واقعی مورد تردید قرار گرفته است. این عدم انطباق به دلیل تفاوت‌های احتمالی عملکرد پوشش در شرایط واقعی محیطی و شرایط تسریع شده آزمون مهنمکی است که در آن دما، غلظت نمک و بخار آب بیشتر از شرایط متداول محیطی می‌باشد. آزمون امیدانس الکتروشیمیایی نیز علی‌رغم محبوبیت در تحقیقات آزمایشگاهی به دلیل دشواری در تفسیر نتایج و پراکندگی زیاد داده‌ها نفوذ کمی در صنعت پیدا کرده است زیرا از سویی تفسیر نتایج آزمون امیدانس الکتروشیمیایی نیاز به دانش و مهارت علمی بالایی دارد و از سوی دیگر در بعضی موارد تکرارپذیری خوبی در آزمون‌های الکتروشیمیایی مشاهده نمی‌شود و پیشنهاد شده است که ترکیب آزمون امیدانس الکتروشیمیایی با دیگر آزمون‌های الکتروشیمیایی می‌تواند منجر به تفسیر قابل اعتمادتری از نتایج شود [۱۷-۱۱]. در این تحقیق از دو رنگدانه اکسید آهن میکایی و آلومینیوم ورقه‌ای با نسبت‌های مختلف به هم در فرمولاسیونی بر پایه رزین اپوکسی پلی‌آمید استفاده شد و تأثیر آنها بر مقاومت پوشش با آزمون‌های امیدانس الکتروشیمیایی و کابین مهنمکی بررسی و نتایج حاصل از این دو آزمون با هم مقایسه گردید و در خاتمه نسبت مناسب دو رنگدانه به هم برای داشتن بهترین خواص ضد خوردگی به دست آمد.

## ۲- روش تجربی

## ۱-۲- مواد شیمیایی و وسایل

در این تحقیق از رزین اپوکسی Epikote 1001-x-75 با محتوی هیدروکسیل ۲۰۰۰ و محتوی گروه اپوکسی ۴۷۶ mmol/kg و درجه پلیمریزاسیون دو استفاده شد. سخت کننده مورد استفاده، پلی‌آمید Versamid 115 با عدد آمینی ۲۳۸ و ویسکوزیته Pa.s ۴۰۰۰ در دمای ۲۵ درجه و درصد جامد ۹۸٪ بود. رنگدانه آلومینیوم ورقه‌ای استفاده شده در این تحقیق به شکل خمیر آلومینیوم و محصول Hempel بود. شرکت سازنده متوسط اندازه ذرات این رنگدانه را ۱۰ μm و درصد آلومینیوم موجود در خمیر رنگدانه را ۶۵٪ و چگالی آن را ۱,۴۰ gr/cm<sup>3</sup> ذکر کرده است. سایر اجزاء خمیر رنگدانه کمتر از ۴٪ اسید استاریک و مابقی حلال وایت اسپریت می‌باشد. رنگدانه اکسید آهن میکایی به کار رفته در این تحقیق نام تجاری MIOX SG را دارا می‌باشد. این رنگدانه دارای چگالی ۴,۸ gr/cm<sup>3</sup> و جذب روغن ۱۸ است. درصد باقی‌مانده بر روی غربال با مش ۶۵ میکرون نیز توسط سازنده ۱۵٪-۵٪ اعلام شده است.

همچنین دستگاه‌های دستگاه عددی اندازه‌گیری پروفایل سطح مدل الکومتر ۳۲۳، ضخامت‌سنج عددی مدل الکومتر ۳۴۵، کابین مهنمکی مدل CSS.114، دستگاه AUTOLAB G12 و میکروسکوپ

هر ساله مبالغ زیادی برای تعمیر و تعویض قطعات و سازه‌های فلزی که دچار خوردگی می‌شوند، صرف می‌گردد. تحقیقی که اوایل دهه ۱۹۹۰ انجام شد، نشان داد که خسارات مستقیم و غیرمستقیم ناشی از خوردگی در کشورهای صنعتی بالغ بر ۴ درصد تولید ناخالص ملی می‌باشد. بیش از ۴۰ درصد از خوردگی فلزات به دلیل انتخاب نامناسب مواد، طراحی غیر اصولی و استفاده نکردن از پوشش‌های کارآمد و بادوام رخ می‌دهد که تمام این موارد قابل برطرف کردن و خوردگی ناشی از آن قابل پیشگیری می‌باشد [۱]. یکی از متداول‌ترین روش‌های محافظت در برابر خوردگی اعمال پوشش آلی است، به گونه‌ای که ۹۰ درصد تمام سطوح فلزی در جهان با پوشش‌های آلی پوشش داده شده‌اند [۲].

استفاده از رنگدانه‌های ضد خوردگی در پوشش آلی مقاومت آن را در برابر خوردگی به میزان قابل توجهی افزایش می‌دهد. رنگدانه‌های سدکننده دسته‌ای از رنگدانه‌های ضد خوردگی هستند که به صورت فیزیکی به اثر ممانعتی فیلم رنگ می‌افزایند. بدین معنی که میزان نفوذپذیری فیلم رنگ در برابر عوامل خوردنده را کم می‌کنند. این رنگدانه‌ها عموماً از نظر شیمیایی خنثی بوده و غیر فعال محسوب می‌شوند، با این حال رنگدانه‌هایی که علاوه بر اثر سدکنندگی از نظر شیمیایی هم فعال باشند وجود دارد. مثالی از این نوع رنگدانه‌ها، رنگدانه آلومینیوم ورقه‌ای است. رنگدانه‌های سدکننده معمولاً به اشکال ورقه‌ای، صفحه‌ای و لایه‌ای هستند. این اشکال خاص رنگدانه، دیواره‌ای در مقابل نفوذ عوامل خوردنده تشکیل داده و به افزایش طول مؤثر نفوذ عوامل خوردنده مثل آب و اکسیژن به سطح فلز منجر می‌گردند [۳-۵]. رنگدانه اکسید آهن میکایی یکی از متداول‌ترین رنگدانه‌های سدکننده در یک قرن گذشته بوده و کارایی خود را در لایه‌های مختلف رنگ به اثبات رسانده است. احتمالاً معروف‌ترین سازه‌ای که در آن از رنگدانه اکسید آهن میکایی استفاده شده، برج ایفل در پاریس می‌باشد. از زمان برپاشدن این برج در سال ۱۸۸۹ تا کنون برای نگهداری این برج، پوششی محتوی رنگدانه اکسید آهن میکایی به کار رفته است [۶]. رنگدانه آلومینیوم ورقه‌ای نیز برای بهبود خواص ضد خوردگی پوشش کاربرد دارد. مکانیسم‌های مختلفی برای نحوه عمل این رنگدانه در افزایش مقاومت پوشش‌ها در برابر خوردگی پیشنهاد شده است که اثر سدکنندگی فیزیکی اثر غیرفعال کردن سطح فلز [۷-۹]، حفاظت کاتدی و مسدود کردن خلل و فرج پوشش [۱۰] از جمله این مکانیسم‌ها می‌باشند.

در عمل برای بررسی مقاومت پوشش‌ها در برابر خوردگی از دو آزمون کاملاً متفاوت امیدانس الکتروشیمیایی (EIS) و کابین مهنمکی استفاده می‌شود. سال‌هاست که آزمون مهنمکی برای ارزیابی مقاومت پوشش‌ها کاربرد دارد ولی در بسیاری از مقالات تحقیقی استناد به

الکترونی پوششی مدل MV2300 استفاده شدند.

## ۲-۲- روش کار

فولاد نرم با درجه ST 37 در ابعاد  $90 \times 70 \times 20$  mm سند بلاست شده و پس از شستشو با پارچه سفید بدون پرز در محلول استن، با جریان هوا خشک گردید. سپس پروفایل سطحی آن با دستگاه عددی اندازه‌گیری پروفایل سطح اندازه‌گیری شد که مقدار آن  $R_a = 12 \mu m$  و  $R_z = 47 \mu m$  بود ( $R_a$  یا زبری سطح بیانگر نصف میانگین فاصله قله‌ها تا دره و  $R_z$  نشان دهنده فاصله بلندترین قله‌ها تا دره در پروفایل سطح است).

شش فرمولاسیون با نسبت‌های مختلف از دو رنگدانه ساخته شد. نسبت دو رنگدانه به هم در فرمولاسیون‌ها در جدول ۱ ارائه شده است. برای بررسی تأثیر نسبت دو رنگدانه به هم و حذف اثر سایر عوامل، غلظت حجمی رنگدانه در ۲۰٪ ثابت نگه داشته شد و از سایر اجزاء فرمولاسیون یعنی نوع و مقدار اپوکسی، پلی‌امید، حلال و مواد افزودنی به یک میزان استفاده گردید. پوشش‌ها با فیلم‌کش  $120 \mu m$  اعمال و به مدت یک هفته در محیط عاری از گرد و غبار خشک و سخت شدند. ضخامت فیلم خشک با استفاده از ضخامت‌سنج عددی مقدار  $10 \pm 65 \mu m$  اندازه‌گیری شد. آزمون مه‌نمکی بر اساس استاندارد ASTM B117 انجام گرفت. بر اساس این استاندارد، نمونه‌ها در دمای  $35^\circ C$  و با زاویه ۱۵ تا ۳۰ درجه نسبت به عمود و فشار حدود ۱۵ psi تحت پاشش غیرمستقیم محلول ۵ درصد کلرید سدیم قرار گرفتند. برای اطمینان از تکرارپذیری از هر فرمولاسیون سه نمونه در کابین مه‌نمکی قرار داده شد. جهت انجام آزمون، حاشیه‌ها و پشت ورقه فلزی با نوار چسب پهن به خوبی پوشانده شد و بر روی سطح پوشش دو خراش متقاطع در امتداد قطر مستطیل پوشش ایجاد گردید. نمونه‌ها تا ۱۵۰۰ ساعت در کابین مه‌نمکی قرار داده شد و در طی زمان ارزیابی شدند و در نهایت طبق استاندارد و بر اساس میزان جدایش، تاول زدگی و میزان زنگ‌زدگی پوشش و فلز درجه‌بندی گردیدند. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در یک سیستم سه الکترودی شامل الکتروود مرجع، الکتروود کمکی و نمونه مورد آزمون به عنوان الکتروود کار انجام گرفت. الکتروود مرجع استفاده شده نقره-کلرید نقره و الکتروود کمکی از جنس پلاتین و با سطح  $1 \text{ cm}^2$  بوده است. مربعی از سطح پوشش با ابعاد  $2 \times 2$  سانتی‌متر که از نظر ظاهری بدون عیب و ضخامت آن در حدود ۶۲ میکرون بود، انتخاب و بقیه سطح نمونه با مخلوط مذاب بی‌زواکس و کلوفونی با نسبت ۳ به ۱،۲ پوشانده شد. فقط قسمتی از بالای نمونه جهت اتصال الکتریکی، عایق‌کاری نشد. در ادامه، نمونه‌های ذکر شده را در محلول ۰،۳٪ کلرید سدیم غوطه‌ور و در زمان‌های مشخص از شروع غوطه‌وری، آزمون EIS بر روی آنها انجام گردید. تعداد سه نمونه از هر فرمولاسیون جهت اطمینان از

تکرارپذیری استفاده شد. این آزمون با استفاده از دستگاه AUTOLAB G12 و در پتانسیل خوردگی انجام گرفت. دامنه اغتشاش پتانسیل اعمالی ۱۰ mV و محدوده فرکانس ۱۰ میلی‌هرتز تا ۱۰ کیلوهرتز بوده است. برای بررسی نحوه جایگیری دو رنگدانه، فیلم آزاد از پوشش‌ها تهیه و مقطع عرضی آنها توسط میکروسکوپ الکترونی پوششی مشاهده گردید.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- آزمون مه‌نمکی

برای ارزیابی عملکرد پوشش در آزمون مه‌نمکی، ابتدا وضع ظاهری پوشش، میزان زنگ‌زدگی خراش، تاول‌زدگی و آثار زنگ در سایر نقاط پوشش مورد بررسی قرار گرفت. سپس بعد از جدا کردن پوشش از فلز زیرآیند، میزان جدا شدن پوشش در اطراف خراش و زنگ‌زدگی در زیر پوشش مشخص گردید. برای مقایسه نمونه‌ها مطابق استاندارد ASTM D 1654 عمل شد. در این استاندارد به پوشش، عددی بین صفر تا ۱۰ نسبت داده می‌شود که عدد ۱۰ بیانگر پوششی بدون نقص و عدد صفر نمایانگر پوششی است که بیش از ۷۵٪ سطح آن دچار نقص شده باشد. نتایج این ارزیابی در جدول ۲ ارائه شده است. ارزیابی بر اساس میانگین ۳ نمونه از هر فرمولاسیون انجام شد. در این جدول میزان تخریب بر حسب مساحتی از پوشش که دچار زنگ‌زدگی و تاول‌زدگی شده است محاسبه گردید.

در جدول ۲ ملاحظه می‌شود که نمونه B و سپس نمونه A بهترین عملکرد را در آزمون مه‌نمکی داشته‌اند. پس از آن به ترتیب نمونه‌های C و D عملکرد بهتری را دارا بودند. نمونه E که حاوی رنگدانه اکسید آهن میکایی است در مقایسه با نمونه بدون رنگدانه O عملکرد پوشش را در این آزمون بهبود بخشید ولی در مقایسه با سایر نمونه‌های رنگدانه‌دار شده عملکرد به مراتب ضعیف‌تری داشته است. در جدول ۲ مشاهده می‌شود که جایگزین کردن تنها ۱۰٪ از رنگدانه اکسید آهن میکایی در نمونه E با رنگدانه اکسید آلومینیوم ورقه‌ای که به نمونه D منجر می‌شود، موجب افزایش قابل توجه مقاومت پوشش در برابر خوردگی و تخریب در آزمون مه‌نمکی می‌گردد.

جدول ۱: درصد حجمی هر رنگدانه نسبت به کل رنگدانه در نمونه‌های مختلف

رنگدانه	A	B	C	D	E	O
آلومینیوم ورقه‌ای	۱۰۰٪	۹۰٪	۵۰٪	۱۰٪	۰٪	—
اکسید آهن میکایی	۰٪	۱۰٪	۵۰٪	۹۰٪	۱۰۰٪	—

پراکنده نیز در سطح پوشش مشاهده می‌شود. این امر نشان می‌دهد که عوامل خوردنده در این نمونه‌ها در طی زمان آزمون علاوه بر خراش از طریق پوشش هم نفوذ کرده و موجب خوردگی در زیر پوشش شده‌اند [۱۳]. بنابراین می‌توان استنباط کرد که احتمالاً نفوذپذیری پوشش‌های مربوط به نمونه‌های E و O بسیار بیشتر از سایر نمونه‌ها می‌باشد. پوشش نمونه C دارای سطحی نسبتاً عاری از زنگ‌زدگی و تاول می‌باشد ولی در اطراف خراش تا شعاع ۲ میلی‌متر زنگ‌زدگی وجود دارد. در نمونه A چند تاول در فاصله چند میلی‌متری سطح خراش و مقدار کمی زنگ‌زدگی خراش مشاهده می‌شود و سایر نقاط پوشش بی‌عیب است. تنها نقص مشاهده شده در نمونه B، اندکی زنگ‌زدگی خراش می‌باشد. با توجه به کم شدن زنگ‌زدگی خراش با افزایش درصد رنگدانه آلومینیوم ورقه‌ای، می‌توان مکانیسم غیرفعال کردن سطح و یا حفاظت کاتدی توسط این رنگدانه را متصور شد [۱۰]. تصاویر نمونه‌ها بعد از ۱۵۰۰ ساعت قرار گرفتن در کابین مهنمکی در شکل ۱ ارائه شدند.

**جدول ۲:** درصد مساحت تخریب شده و درجه‌بندی نمونه‌ها بعد از ۱۵۰۰ ساعت قرار گرفتن در کابین مهنمکی

A	B	C	D	E	O	
۲.۶	۲.۲	۵.۱	۱۲.۶	۲۲.۶	۳۴.۷	درصد تخریب
۸	۸	۷	۵	۴	۳	درجه‌بندی

علاوه بر درصد تخریب، نوع نقص ایجاد شده در پوشش نمونه‌های مختلف اندکی متفاوت است. پوشش نمونه D بعد از ۱۵۰۰ ساعت قرار گرفتن در کابین مهنمکی از نظر ظاهری سالم و عاری از زنگ‌زدگی و تاول‌زدگی است ولی زنگ‌زدگی بر روی خراش این نمونه شدید می‌باشد. نقص عمده در این نمونه جدا شدن پوشش از زیرآیند به فاصله ۵ میلی‌متر از خراش می‌باشد. میزان جدایش در اطراف خراش در سایر نمونه‌ها قابل ملاحظه نیست. پوشش‌های E و O دچار زنگ‌زدگی پراکنده در تمام نقاط پوشش شدند. در نمونه O تاول‌های



A



B



C



D



E



O

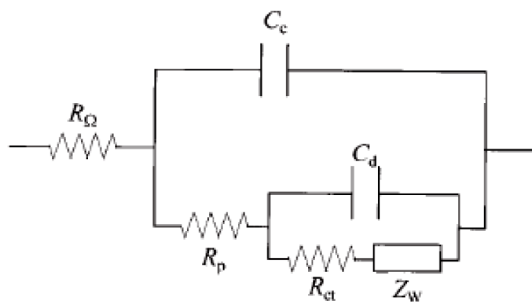
شکل ۱: تصاویر نمونه‌ها بعد از ۱۵۰۰ ساعت قرار گرفتن در کابین مهنمکی.

### ۳-۲- امپدانس الکتروشیمیایی

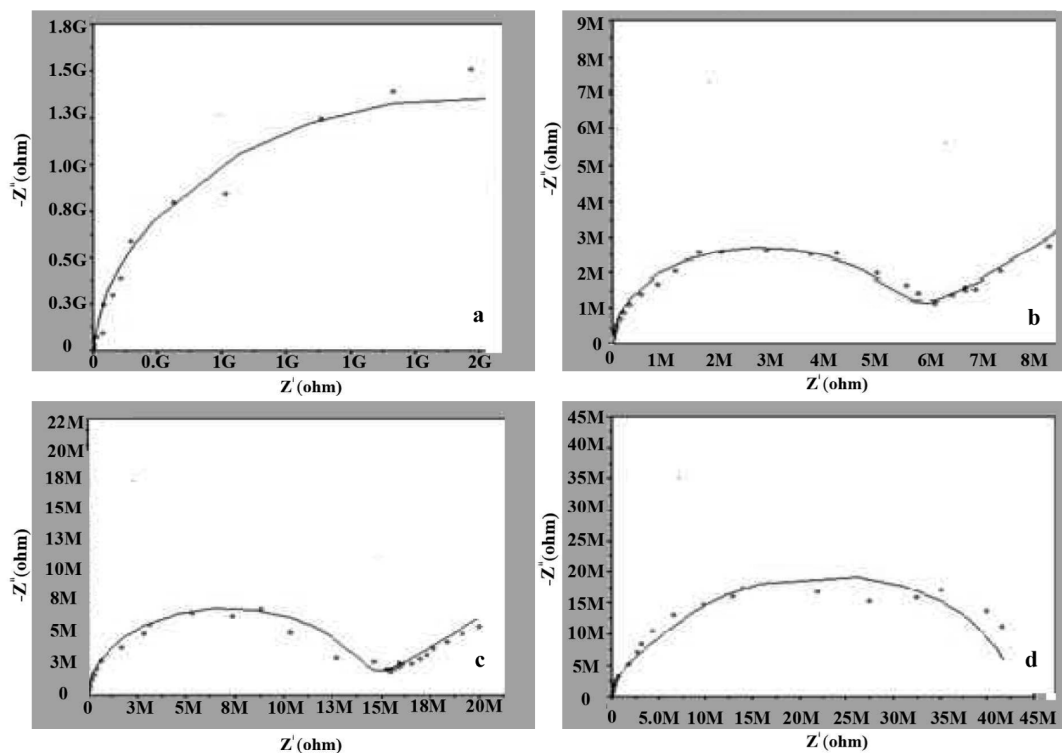
آزمون EIS برای تمام نمونه‌ها در روزهای بیستم و پنجاهم غوطه‌وری مورد انجام شد و سپس برای نمونه‌هایی که دارای مقاومت پوشش بیش از  $50 \cdot k$  بودند تا ۱۱۰ روز ادامه پیدا کرد. بعد از انتخاب مدل مناسب، نمودارها با نرم‌افزار نسخه FRA v 4.9.005 تحلیل شدند. مدار معادل استفاده شده کلی برای تحلیل طیف نایکویست به دست آمده از آزمون EIS مطابق شکل ۲ می‌باشد. در مدارهای معادل استفاده شده  $R_p$  مقاومت پوشش و  $C_c$  ظرفیت پوشش است که از نیم دایره اول نمودار نایکویست در فرکانس‌های بالا به دست می‌آیند.  $R_{ct}$  و  $C_d$  ظبه ترتیب مقاومت انتقال بار و ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی هستند که از نیم‌دایره دوم نمودار نایکویست در فرکانس‌های پایین به دست می‌آیند و بعد از نفوذ آب و شروع واکنش خوردگی در فصل مشترک فلز-پوشش ظاهر می‌گردند [۱۴].  $Z_w$  امپدانس واربرگ است. امپدانس واربرگ فقط وقتی که واکنش‌ها در فصل مشترک تحت کنترل نفوذ باشند ظاهر شده و در فرکانس‌های پایین مشاهده می‌شود زیرا در فرکانس‌های پایین واکنش‌ها مجبور به نفوذ می‌شوند [۱۵]. مدار

معادل استفاده شده با افزایش زمان غوطه‌وری تغییر کرده و مدار معادل شکل ۲ مربوط به کلی‌ترین حالت است. در مراحل ابتدایی غوطه‌وری مدار شکل ساده‌تری دارد و عناصر مربوط به فصل مشترک یعنی  $R_{ct}$ ،  $C_d$  و  $Z_w$  وجود ندارند.

شکل ۳ نمودار نایکویست نمونه A را در زمان‌های مختلف غوطه‌وری نشان می‌دهد. خطی که در شکل نقاط نمودار را به هم متصل کرده است حاصل از برازش عناصر مدار توسط نرم‌افزار FRA می‌باشد.



شکل ۲: مدار الکتریکی معادل پوشش در حالت کلی.

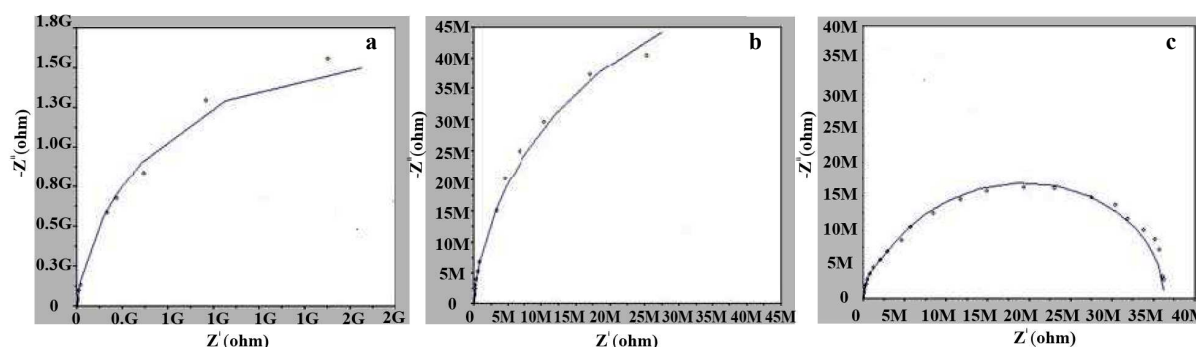


شکل ۳: نمودار نایکویست نمونه A بعد از غوطه‌وری در محلول ۳.۵٪ کلرید سدیم در زمانهای مختلف: (a) ۲۰ روز، (b) ۴۰ روز، (c) ۵۰ روز، (d) ۱۱۰ روز.

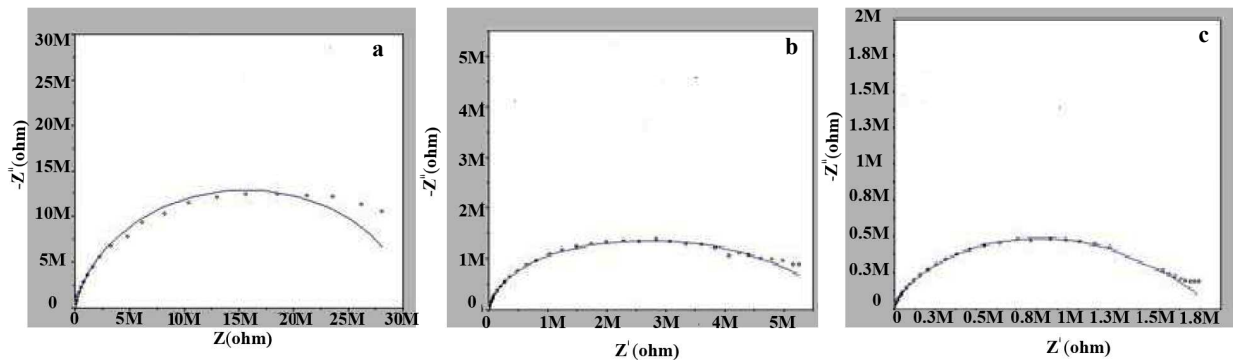
در شکل ۴ مشاهده می‌گردد که نمونه B بعد از ۵۰ روز غوطه‌وری همچنان رفتار غالب ظرفیتی و مقاومتی بسیار بالا (در حدود چند گیگا اهم) دارد و نسبت به نمونه A زمان بیشتری طول می‌کشد تا مقاومت پوشش افت کند. این امر نشان می‌دهد که جایگزین کردن ۱۰٪ از رنگدانه آلومینیوم در نمونه A که به نمونه B منجر می‌شود، نفوذپذیری اولیه پوشش در برابر عوامل خورنده را به میزان زیادی افزایش دهد. این افزایش مقاومت در پوشش B نسبت به پوشش A، احتمالاً به دلیل کاهش تخلخل پوشش با اثرات فیزیکی متقابل دو رنگدانه و نحوه جایگیری آنها نسبت به هم رخ داده است. تصاویر میکروسوپ الکترونی که در ادامه آورده می‌شود نیز این فرضیه را تأیید می‌نماید. با ادامه غوطه‌وری مقاومت نمونه B به طور منظم کاهش می‌یابد و ضمناً نمودارهای مربوط به مقاومت انتقال بار و ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی از نمودار مربوط به پوشش قابل تفکیک می‌شود که نشان‌دهنده اهمیت واکنش‌های خوردگی در فصل مشترک فلز-پوشش است. مقاومت پوشش در انتهای زمان غوطه‌وری فقط کمی بیشتر از نمونه A در انتهای غوطه‌وری بود. در این نمونه، بر خلاف نمونه A مکانیسم بسته شدن خلل و فرج با محصولات خوردگی و افزایش  $R_p$  مشاهده نشد. البته با توجه به این که مقاومت پوشش B بعد از ۱۱۰ روز غوطه‌وری مشابه روز چهل‌م غوطه‌وری نمونه A بود و از شروع واکنش‌های خوردگی در فصل مشترک نمونه B زمان زیادی نمی‌گذشت، تجمع محصولات خوردگی و مسدود شدن منافذ پوشش و افزایش مقاومت در صورت ادامه غوطه‌وری محتمل است.

شکل‌های ۵ و ۶ نمودارهای نایکویست مربوط به نمونه‌های C، D و E را در زمان‌های مختلف غوطه‌وری را نشان می‌دهند. در تمام نمودارها با افزایش نسبت رنگدانه اکسید آهن میکابی در فرمولاسیون، مقاومت پوشش‌ها در زمان‌های غوطه‌وری برابر کاهش می‌یابد (مقاومت نمونه‌ها در شکل ۷ نشان داده شده است). از سوی دیگر با افزایش زمان غوطه‌وری ظرفیت پوشش از خازن ایده‌آل به سمت خازن غیر ایده‌آل میل می‌کند. در این حالت در مدار معادل به جای C از Q استفاده شده است.

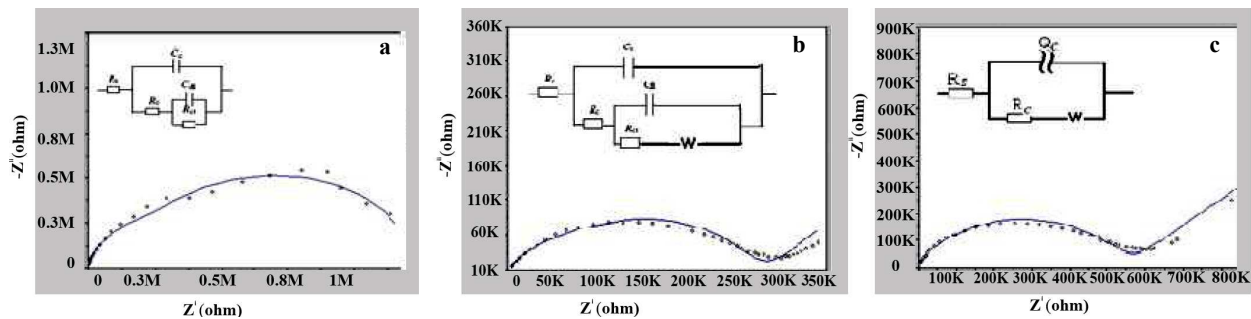
در نمودار نایکویست شکل ۳a مشاهده می‌شود که رفتار پوشش نمونه A بعد از ۲۰ روز غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم به صورت یک منحنی است که نشان‌دهنده رفتار ظرفیتی پوشش و مقاومت بالای آن و نفوذ کم آب تا این مرحله می‌باشد [۱۶]. در این مرحله مدار پوشش از یک مقاومت و خازن ساده تشکیل شده است. با افزایش زمان غوطه‌وری و باز شدن مسیرهای نفوذ آب به داخل پوشش، در روز چهل‌م، نمودار نایکویست حاصل از پوشش به شکل یک نیم‌دایره در فرکانس‌های بالا و خطی با زاویه  $45^\circ$  در فرکانس‌های پایین ظاهر می‌گردد (شکل ۳b). در این زمان مقاومت پوشش کاملاً افت می‌کند و نمودار در فرکانس‌های پایین نشان‌دهنده شروع واکنش‌های خوردگی در فصل مشترک فلز - پوشش است [۱۷]. نمودار شکل ۳c کاملاً شبیه نمودار شکل ۳b است ولی تفاوت جالب توجه، افزایش میزان مقاومت پوشش با افزایش زمان غوطه‌وری در این مرحله است. به طور معمول انتظار می‌رود که با افزایش زمان غوطه‌وری قطر و تعداد منافذ پوشش افزایش پیدا کرده و مقاومت پوشش کم شود. افزایش مقاومت پوشش در طول زمان می‌تواند از طرفی نشانگر ثابت ماندن تعداد خلل و فرج‌ها و تخریب نشدن پوشش و داشتن چسبندگی خوب پوشش به فولاد [۱۸] و از سوی دیگر نشانگر بسته شدن منافذ پوشش با محصولات خوردگی ناشی از زمینه و یا رنگدانه آلومینیوم باشد (رنگدانه اکسید آهن میکابی بی‌اثر است و فرض می‌شود که در واکنش‌های خوردگی وارد نمی‌شود) [۱۹]. این روند افزایش مقاومت تا انتهای زمان آزمون مشاهده می‌شود. شکل ۳d نمودار نایکویست مربوط به نمونه A را پس از ۱۱۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳٫۵٪ کلرید سدیم نشان می‌دهد. ناپدید شدن واربرگ در این نمودار نشان‌دهنده غالب شدن امپدانس انتقال بار است. این امر می‌تواند به دلیل غیرفعال شدن سطح توسط رنگدانه آلومینیوم و یا تجمع محصولات خوردگی در فصل مشترک فلز و پوشش آلی باشد [۲۰]. مشاهده می‌شود که میزان امپدانس کلی پوشش نسبت به زمان‌های ۴۰ و ۵۰ روز افزایش یافته است و مقاومت پوشش در حدی است که محافظت خوبی از فلز در برابر خوردگی به عمل آید.



شکل ۴: نمودار نایکویست نمونه B بعد از غوطه‌وری در محلول ۳٫۵٪ کلرید سدیم در زمان‌های مختلف: (a) ۵۰ روز، (b) ۷۰ روز، (c) ۱۱۰ روز.



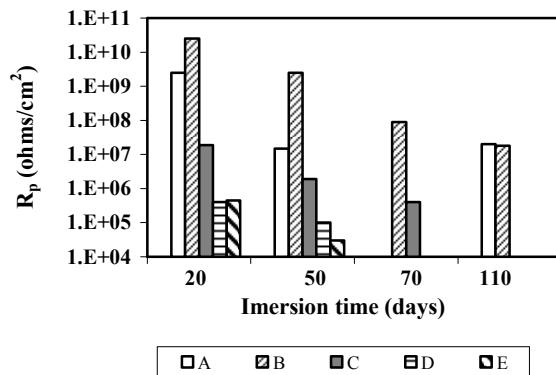
شکل ۵: نمودار نایکویست نمونه C بعد از غوطه‌وری در محلول ۰.۳٪ کلرید سدیم در زمان‌های مختلف: (a) ۲۰ روز، (b) ۵۰ روز، (c) ۷۰ روز.



شکل ۶: نمودار نایکویست نمونه D بعد از غوطه‌وری در محلول ۰.۳٪ کلرید سدیم در زمان‌های (a) ۲۰ روز، (b) ۵۰ روز و نمونه E بعد از غوطه‌ور به مدت ۲۰ روز (c).

و سطح مقطع خلل و فرج‌ها در پوشش است.

مشاهده می‌شود که با تغییر نوع و درصد نسبی رنگدانه‌ها در پوشش، مقاومت پوشش هزاران برابر تغییر کرده است. نمونه B دارای بهترین مقاومت در طول زمان می‌باشد و نمونه E مقاومت نسبتاً ضعیفی در مقایسه با سایر نمونه داشته است. این نتیجه با نتایج حاصل از آزمون مهنکی کاملاً هم‌خوانی دارد. دلیل مقاومت خوب نمونه B را می‌توان جهت‌گیری مناسب رنگدانه‌های اکسید آهن میکایی در بین رنگدانه‌های آلومینیوم ورقه‌ای دانست. کارایی مناسب نمونه B احتمالاً ناشی از اثر سدکنندگی مناسب مخلوط دو رنگدانه

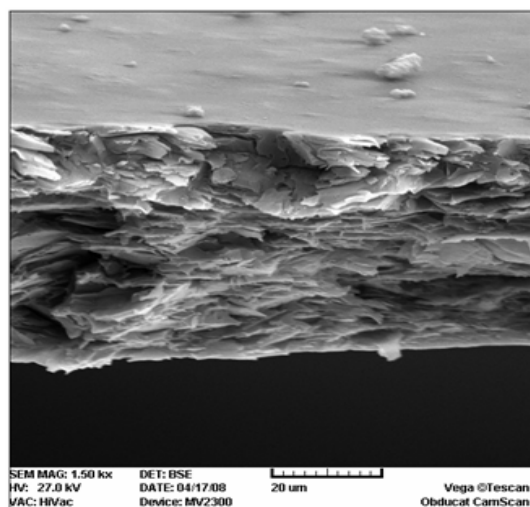


شکل ۷: تغییر مقاومت پوشش ( $R_p$ ) در نمونه‌های مختلف بر حسب زمان غوطه‌وری.

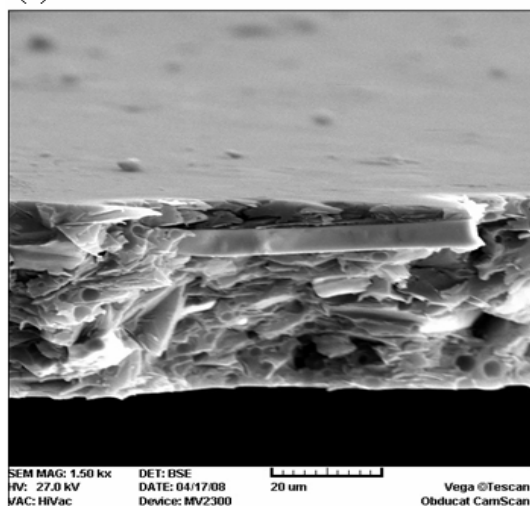
Q عنصر فاز ثابت یا CPE است. امپدانس CPE از معادله  $Z = Z_0(j\omega)^{-n}$  محاسبه می‌گردد. در این معادله  $\omega$  فرکانس زاویه‌ای و n توان CPE برای انحراف از خازن ایده‌آل است که هرچه n مربوط به CPE از یک کمتر شود پوشش از خازن ایده‌آل فاصله بیشتری می‌گیرد [۱۴]. دلیل غیر ایده‌آل شدن خازن پوشش در این نمونه‌ها نفوذ آب به طور غیریکنواخت و ناهمگونی‌های پوشش است. رنگدانه اکسید آهن میکایی استفاده شده در این تحقیق دارای متوسط اندازه ذراتی بسیار بزرگ‌تر از رنگدانه آلومینیوم ورقه‌ای می‌باشد. بنابراین می‌توان انتظار داشت که با افزایش درصد این رنگدانه در پوشش، نایکنواختی پوشش افزایش یابد. در این نمونه‌ها با افزایش زمان غوطه‌وری n مربوط به عنصر فاز ثابت و مقاومت پوشش  $R_p$  کاهش می‌یابد. در نمودار نایکویست مربوط به نمونه C، نیم‌دایره دوم در فرکانس‌های پایین که مربوط به فرآیند خوردگی در فصل مشترک است، قابل تفکیک نیست و با نمودار اول همپوشانی دارد. دلیل این امر نزدیک بودن ثابت زمانی فصل مشترک با ثابت زمانی مربوط به پوشش است. در نمونه‌های D و E از روز بیستم، نمودار مربوط به خواص فصل مشترک قابل تفکیک است که نشان‌دهنده نفوذ سریع‌تر آب و اکسیژن و شروع فرآیند خوردگی در این نمونه‌ها می‌باشد. نمودارهای ستونی شکل ۷ مقاومت پوشش‌ها را در طول زمان غوطه‌وری نشان می‌دهد. همان‌گونه که قبلاً اشاره شد مقاومت پوشش معیاری از مقاومت پوشش در برابر عبور یون‌ها و همچنین میزان تخلخل پوشش و تعداد

همراه با عمل کردن رنگدانه آلومینیوم به عنوان رنگدانه فعال و جلوگیری از گسترش خوردگی با عمل حفاظت کاتدی است. از سوی دیگر افزایش مقاومت پوشش A در طول زمان غوطه‌وری نشانگر مسدود کردن خلل و فرج پوشش با محصولات خوردگی است. از دلایل محتمل برای کم بودن مقاومت در نمونه‌های حاوی درصد بیشتری از رنگدانه اکسید آهن میکایی، احتمال بیرون زدن این رنگدانه از پوشش به دلیل اندازه نسبتاً بزرگ رنگدانه‌ها و یا بالا بودن درصد مواد محلول در پیگمنت مورد استفاده می‌باشد که موجب باز شدن منافذ در پوشش می‌شود. بررسی این تئوری‌ها به تحقیقات بیشتری احتیاج دارد.

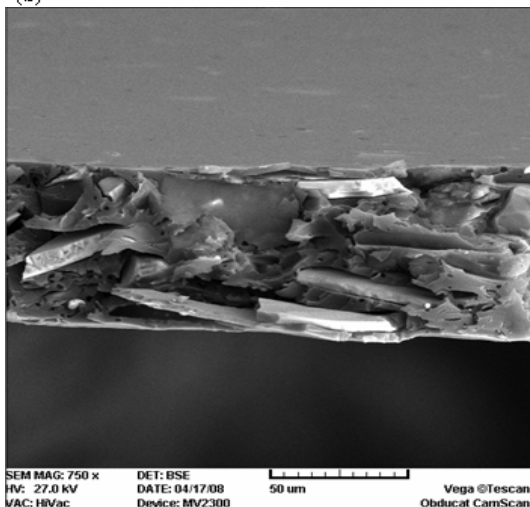
به منظور بررسی نحوه قرار گرفتن دو رنگدانه نسبت به یکدیگر در پوشش و نحوه جهت گیری رنگدانه‌ها، برش عرضی پوشش‌ها با میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۸ تصاویر برش عرضی نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. رنگدانه‌های اکسید آهن میکایی با رنگ روشن‌تر در تصاویر مشخص می‌باشند. در شکل ۸a رنگدانه‌های آلومینیوم که به صورت ورقه‌های موازی با سطح، در عرض پوشش قرار گرفته‌اند مشاهده می‌شود. این شکل قرار گرفتن رنگدانه‌ها نقش ممانعت فیزیکی آنها در برابر نفوذ آب، اکسیژن و کاتیون‌ها را تأیید می‌کند. در شکل ۸b ملاحظه می‌گردد که علاوه بر رنگدانه‌های آلومینیوم، رنگدانه‌های اکسید آهن میکایی نیز در پوشش به صورت موازی با سطح جهت گیری کرده‌اند. اندازه بزرگ‌تر رنگدانه‌های اکسید آهن میکایی در مقایسه با آلومینیوم ورقه‌ای در شکل مشخص است. قرار گرفتن تعداد کمی رنگدانه اکسید آهن میکایی در بین رنگدانه‌های آلومینیوم ورقه‌ای موجب افزایش مقاومت شبکه پلیمری فیلم و افزایش میزان سدکنندگی فیزیکی پوشش می‌گردد.



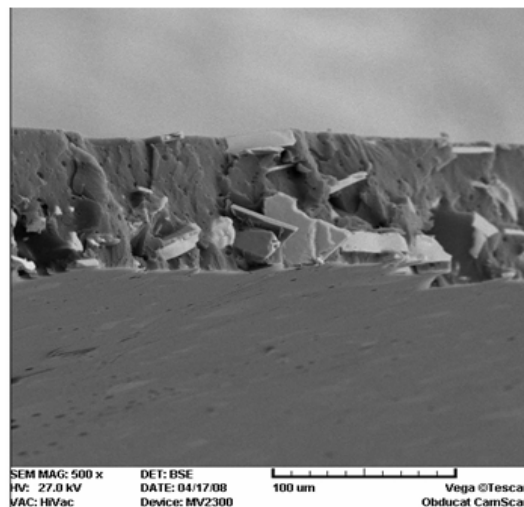
(a)



(b)



(c)



(d)

شکل ۸: تصاویر مقطع عرضی نمونه‌های مختلف با میکروسکوپ الکترونی پوششی: (a) A، (b) B، (c) D و (d) E.



آنهاس. بنابراین نمونه D به دلیل جابجایی بهتر رنگدانه‌ها و فعال بودن رنگدانه آلومینیوم از نظر شیمیایی، نسبت به نمونه E مقاومت به مراتب بهتری در برابر خوردگی و نفوذ عوامل خوردنده دارد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

مقایسه نتایج آزمون‌های مهنمکی و EIS نشان داد اگرچه ترتیب عملکرد ضد خوردگی نمونه‌ها در هر دو آزمون مشابه است ولی با آزمون EIS اطلاعات بیشتری در مورد واکنش‌های خوردگی مربوط به فصل مشترک و نوع فرآیند خوردگی حاصل می‌گردد در حالی که اطلاعات حاصل شده از آزمون مهنمکی تا حد زیادی کیفی است همچنین تفاوت عملکرد نمونه‌ها در آزمون EIS واضح‌تر و قابل تشخیص‌تر از آزمون مهنمکی است. نمونه‌های رنگدانه‌دار شده در غلظت حجمی رنگدانه ۲۰٪ با رنگدانه‌های اکسید آهن میکایی و آلومینیوم ورقه‌ای، در تمام آزمون‌های انجام شده عملکرد بهتری نسبت به نمونه بدون رنگدانه داشتند. نمونه‌های حاوی مخلوط دو رنگدانه نسبت به نمونه‌هایی که حاوی یکی از دو رنگدانه هستند عملکرد بهتری داشته‌اند. افزودن مقدار کمی از هر کدام از رنگدانه‌ها به فرمولاسیونی که فقط حاوی رنگدانه دیگر باشد موجب بهبود قابل ملاحظه عملکرد پوشش از نظر مقاومت در برابر خوردگی شده است. نمونه B، که حاوی ۹۰ درصد حجمی رنگدانه آلومینیوم ورقه‌ای و ۱۰٪ رنگدانه اکسید آهن میکایی است در بین نمونه‌های مورد ارزیابی بیشترین مقاومت پوشش در برابر خوردگی را دارا بوده است.

بنابراین جایگزین کردن ۱۰٪ از رنگدانه آلومینیوم ورقه‌ای با رنگدانه اکسید آهن میکایی نتیجه محافظتی بهتری نسبت به حالتی که رنگدانه آلومینیوم ورقه‌ای به تنهایی در فرمولاسیون قرار بگیرد، خواهد داشت. بدین ترتیب نفوذپذیری کمتر نمونه B نسبت به نمونه A در آزمون EIS توجیه می‌گردد. در آزمون EIS نمونه D در مقایسه با نمونه E عملکردی به مراتب بهتر داشت و نفوذپذیری نمونه E بسیار زیاد بود. یکی از دلایل این امر نحوه قرارگیری رنگدانه‌های اکسید آهن میکایی در پوشش نمونه‌های D و E است.

در تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به شکل ۸d مشاهده می‌گردد که رنگدانه‌های اکسید آهن میکایی به صورت نسبتاً نامنظم در قسمت پایینی پوشش تجمع پیدا کرده‌اند. دلیل این تجمع، بالا بودن چگالی رنگدانه اکسید آهن میکایی نسبت به رزین است. این نحوه قرار گرفتن رنگدانه‌ها موجب می‌شود که نتوانند اثر مانعیت فیزیکی خوبی در برابر نفوذ آب و اکسیژن به سطح فلز داشته باشند و در برخی موارد با عمود قرار گرفتن نسبت به سطح فلز موجب افزایش نفوذپذیری و باز شدن مسیرهای جدید نفوذ به پوشش نیز شوند. ولی در شکل ۸c مشاهده می‌شود که با جایگزین کردن ۱۰٪ از رنگدانه اکسید آهن میکایی در نمونه E با رنگدانه آلومینیوم ورقه‌ای که به نمونه D منجر می‌شود، رنگدانه‌های اکسید آهن میکایی جایگیری بهتری پیدا کرده و بنابراین به میزان بیشتری با سطح موازی هستند و رنگدانه‌های اکسید آهن میکایی در نمونه D در قسمت پایین پوشش تجمع نکردند که دلیل این امر احتمالاً قرار گرفتن رنگدانه‌های آلومینیوم بین رنگدانه‌های اکسید آهن میکایی و جلوگیری از تجمع

#### ۵- مراجع

1. L. K. Aggarwal, P.C. Thapliyal, Anticorrosive properties of the epoxy-cardanol resin based paints. *Prog. Org. Coat.* 59 (2007), 76-80.
2. K. Barton, Protection against Atmospheric Corrosion. Wiley, (1976).
3. S. G. Fannin, Specification of coatings containing micaceous iron oxide pigments. *JPCL* July (1999).
4. P. D. L. Neto, W. S. Araujo, A. N. Correia, Study of the anticorrosive behavior of epoxy binders containing non-toxic inorganic corrosion inhibitor pigments. *Prog. Org. Coat.* 62(2008), 344-350.
5. A. Kalendova, D. Vesely, J. Stejskal, Organic coatings containing polyaniline and inorganic pigments as corrosion inhibitors. *Prog. Org. Coat.* 62(2008), 105-116.
6. A. Smith, Inorganic Primer Pigments", Federation Series On Coating Technology, (1988).
7. O. Ø. Knudsen, E. Bardal, U. Steinsmo, Effect of Barrier Pigments on Cathodic Disbonding Part 1: Aluminium and Glass Pigments. *JCSE.* 2(1999), Paper 13.
8. O. Ø. Knudsen, U. Steinsmo, Effect of Barrier Pigments on Cathodic Disbonding Part 2: Mechanism of the Effect of Aluminium Pigments. *JCSE.* 2(1999), Paper 37.
9. E. P. M. Van Westing, G. M. Ferrari, J. H. W. De Wit, The determination of coating performance with impedance measurements-IV. Protective mechanisms of anticorrosion pigments. *Corros. Sci.* 36(1994), 1323-1346.
10. S. González, F. Cáceres, V. Fox, R. M. Souto, Resistance of metallic substrates protected by an organic coating containing aluminum powder. *Prog. Org. Coat.* 46(2003), 317-323.
11. B. Tepe, B. Gunay, Evaluation of pre-treatment processes for HRS (hot rolled steel) in powder coating. *Prog. Org. Coat.* 62(2007), 134-144.
12. F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi, P. L. Bonora, Statistical analysis of salt spray and EIS testing data concerning organic coated metals. *JCSE.* 2(1999), paper 11.
13. C. Pérez, A. Collazo, M. Izquierdo, P. Merino, X. R. Nóvoa, Characterisation of the barrier properties of different paint systems: Part II. Non-ideal diffusion and water uptake kinetics. *Prog. Org. Coat.* 37(1999), 169-177.
14. A. Amirudin, D. Thiery, Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. *Prog. Org. Coat.* 26(1995), 1-28.

- 15.V. B. Miskovic-Stankovic, Z. Z. Lazarevic, Electrochemical properties and thermal stability of epoxy coatings electrodeposited on aluminium and modified aluminium surfaces. *J. Serb. Chem. Soc.* 66(2001), 871-880.
- 16.K. Bonnel, C. Le Pen, N. PeÂbeÂre, E.I.S. characterization of protective coatings on aluminium alloys. *Electrochim. Acta.* 44(1999), 4259-4267.
- 17.L. F. Vesga, E. Vera, J.H. Panqueva, Use of the electrochemical impedance spectroscopy to evaluate the performance of a primer applied under different surface preparation methods. *Prog. Org. Coat.* 39(2000), 61-65.
- 18.P. L Bonora, F. Deflorian, L. Fedrizzi, Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. *Electrochim. Acta.* 41(1996), 1073-1082.
- 19.A. C. Bastos, M. G. Ferreira, Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET. *Corros. Sci.* 48(2006), 1500-1512.
- 20.J. M. Hu, J. T. Zhang, J. Q. Zhang, C. N. Cao, Corrosion electrochemical characteristics of red iron oxide pigmented epoxy coatings on aluminum alloys. *Corros. Sci.* 47(2005), 2607-2618.