



ارزیابی جدایش کاتدیک پوشش پلی یورتان حاوی رنگدانه نسل جدید بر پایه فسفات

ابوالفضل درویش^۱، محمدرضا محمدزاده عطار^{۲*}، رضا نادری^۳

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

۲- دانشیار، دانشکده پلیمر، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۳- شرکت ملی صنایع پتروشیمی، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، تهران، صندوق پستی: ۴۵۸-۱۴۱۸۵

تاریخ دریافت: ۸۹/۵/۲۴ تاریخ پذیرش: ۸۹/۱۱/۱۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰/۳/۲۰

چکیده

غیر سمی بودن رنگدانه‌های فسفات روی آنها را به عنوان جایگزینی مناسب برای رنگدانه‌های بر پایه کرومات، جهت استفاده در پوشش‌های محافظ سطح مطرح ساخت. ولی عدم کارایی مناسب رنگدانه فسفات روی باعث به وجود آمدن نسل‌های جدیدی از این رنگدانه‌ها، با حفظ غیر سمی بودن و افزایش کارایی شد. این تحقیق با هدف ارزیابی عملکرد بازدارندگی رنگدانه فسفات روی آلومینیم (ZPA)، به عنوان نسل دوم از رنگدانه‌های فسفات روی اصلاح یافته، انجام پذیرفت. بدین منظور خواص جدایش کاتدیک و چسبندگی مربوط به پوشش‌های پلی یورتان، حاوی غلظت‌های حجمی‌های مختلف از رنگدانه‌های فسفات روی و فسفات روی آلومینیم، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمون چسبندگی Pull-Off، در دو حالت تر و خشک نشان داد که با تغییر نوع و مقدار درصد حجمی رنگدانه استفاده شده در پوشش، میزان افت چسبندگی نمونه‌ها پس از غوطه‌وری در محلول ۳،۵٪ کلرید سدیم، از یکدیگر متفاوت خواهد بود. همچنین در آزمون جدایش کاتدی مشاهده شد که پوشش‌هایی که از افت چسبندگی کمتری برخوردار بودند، میزان جدایش کمتری، نسبت به مابقی پوشش‌ها داشتند. لذا عملکرد مناسب پوشش‌های حاوی درصد حجمی‌های بهینه از رنگدانه‌های فسفات روی (ZP) و فسفات روی آلومینیم (ZPA) در آزمون‌های انجام شده، احتمال تشکیل لایه‌ای محافظ در فصل مشترک فلز/پوشش را توسط رنگدانه‌های مذکور را مطرح ساخت.

واژه‌های کلیدی: جدایش کاتدی، آزمون چسبندگی Pull-Off، رنگدانه ضد خوردگی، فسفات روی آلومینیم، فسفات روی، غلظت حجمی رنگدانه.

An Investigation on the Cathodic Disbonding Behavior of Polyurethane Coating Containing a New Generation Phosphate-based Pigment

A. Darvish¹, M. M. Attar^{2*}, R. Naderi²

¹ Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

² National Petrochemical Company (NPC), Petrochemical Research and Technology Company (NPC-RT), P.O. Box: 14185-458, Tehran, Iran

Abstract

In recent years, attempts have been done to replace toxic materials like chromate based pigments by phosphate pigments having less toxicity properties. However, the anticorrosive performance of zinc phosphate pigment has been proven not to be comparable to chromate type pigments. Regarding this, attempts have done to produce second generation of phosphate pigments. This study aims to investigate and compare the properties of a polyurethane coating, containing zinc phosphate (ZP: first generation pigments) and zinc aluminum phosphate (ZPA: second generation), at different pigment volume concentrations (PVC) of each pigment. Effect of pigment type as well as PVC on the adhesion of coating to steel panels were investigated before and after 90 days immersion in 3.5 wt% NaCl solution using pull-off test. Cathodic disbonding (CD) was done according to ASTM G8 to investigate the disbonding behavior of coatings. Results obtained in pull-off and Cathodic disbonding (CD) tests revealed that, greater adhesion loss can be observed on the samples showing lower resistance against disbonding. Evaluation of coating resistances against disbonding were examined at each of the PVCs. It was found that, the solved components of each pigment, at their optimum PVCs, can produce protective layer at coating/metal interface which lead to increase resistance of coated layer to disbonding. J. Color Sci. Tech. 5(2011), 61-68 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Cathodic Disbonding, Pull-Off adhesion test, Anti corrosion pigment, Zinc-Aluminum-Phosphate (ZPA), Zinc Phosphate (ZP), Pigment Volume Concentration (PVC).

۱- مقدمه

بر پایه کرومات و سرب باشند. در میان ترکیبات پیشنهادی برای جایگزین رنگدانه‌های بر پایه کرومات و سرب، رنگدانه فسفات روی اکثر توجهات را به خود جلب کرد. امروزه استفاده از این رنگدانه در بسیاری از پوشش‌های ضد خوردگی مرسوم است. به طوری که سمی بودن و آثار جانبی این ترکیبات، در مقایسه با رنگدانه‌های کرومات بسیار ناچیز گزارش شده است. ساز و کار عملکرد رنگدانه فسفات روی بدین نحو است که در اثر آبکافت جزئی این ترکیب در آب نفوذ کرده به داخل پوشش و تشکیل یون‌های فسفات، لایه‌ای محافظ که کمپلکسی است از یون‌های فسفات و آهن، بر سطح شکل گرفته و سطح آهن را از طریق ایجاد مانع در مسیر رسیدن عوامل خوردنده به سطح فلز، محافظت می‌کند [۹].

رنگدانه فسفات روی گرچه سمی نمی‌باشد ولی کارایی آن در بازدارندگی از سطح، در مقایسه با رنگدانه‌های کرومات پائین‌تر است. به همین دلیل تحقیقات به سمت اصلاح رنگدانه فسفات روی جهت بهبود کارایی آنها در پوشش و در عین حال حفظ خواص زیست سازگاری، سوق پیدا کرد. با توجه به این نکته که رنگدانه فسفات روی از دو قسمت کاتیونی (Zn^{2+}) و آنیونی (PO_4^{3-}) تشکیل شده است، انواع اصلاح یافته این رنگدانه‌ها، با ایجاد تغییر در قسمت کاتیون یا آنیون و یا هر دو قسمت، صورت گرفته است [۱۰]. نتیجه این تحقیقات تا امروز پیدایش نسل دوم و سوم رنگدانه‌های بهبود یافته فسفات روی است.

نسل دوم رنگدانه‌های فسفات

اولین اصلاحاتی که روی رنگدانه فسفات روی انجام گرفت، منجر به افزایش حلالیت این رنگدانه‌ها شد. این تغییرات با اضافه کردن برخی بازدارنده‌های معدنی به رنگدانه فسفات روی، صورت گرفت. جدول ۱ میزان یون‌های محلول در آب را که ناشی از آبکافت رنگدانه فسفات روی می‌باشد با انواع بهبود یافته‌اش مقایسه کرده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود رنگدانه‌های اصلاح یافته فسفات، در هنگام آبکافت یون‌های بیشتری آزاد می‌کنند. [۱۱، ۱۲].

وجود حفاظت کاتدی همراه با اعمال پوشش‌های آلی بطور وسیعی جهت حفاظت از سازه‌های فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. سیستم مذکور علاوه بر مزایای ارزشمند، از محدودیت‌هایی نیز رنج می‌برد که مهم‌ترین و شایع‌ترین آنها جدایش کاتدی می‌باشد. در صورت وجود حفره و یا نقص بر سطح پوشش و با توجه به دسترسی آسان عوامل واکنش کاتدی به این مناطق، این قسمت‌ها به مناطق کاتدی تبدیل می‌شوند. اعمال پتانسیل کاتدی در پی اعمال حفاظت کاتدی، باعث فعال تر شدن واکنش‌های کاتدی در قسمت‌های حفره و به طور کلی فصل مشترک پوشش/ فلز می‌شود که محصولات این واکنش‌ها می‌توانند چسبندگی پوشش به سطح فلز را کاهش دهند که در این صورت جدایش کاتدی و یا تاول زدگی به وقوع می‌پیوندد. عموماً در مناطق کاتدی واکنش‌های احیای اکسیژن و احیای آب (واکنش‌های ۱ و ۲)، اتفاق می‌افتد که این واکنش‌ها، نیروی محرکه لازم برای پیشبرد فرآیند جدایش کاتدی را محقق می‌سازند [۵-۱].



حضور رنگدانه‌های ضد خوردگی در پوشش‌های آلی می‌تواند باعث بهبود عملکرد خواص ضد خوردگی پوشش شود [۶، ۷]. همچنین رنگدانه‌های ضد خوردگی، می‌توانند بر مقاومت پوشش آلی به جدایش از سطح، در شرایطی که تحت حفاظت کاتدی هستیم نیز تأثیرگذار باشد [۸]. این امر یعنی بررسی تأثیر رنگدانه‌های ضد خوردگی بر خواص چسبندگی و جدایش کاتدی پوشش، در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته است.

رنگدانه‌های ضد خوردگی بر پایه سرب و کرمات سال‌های متمادی برای بهبود خواص ضد خوردگی پوشش‌های آلی به کار گرفته می‌شد. ولی آثار زیان‌بار یون Cr^{6+} بر پوست بدن و همچنین محیط زیست، محققان را ترغیب کرد تا به دنبال جایگزینی مناسب برای رنگدانه‌های

جدول ۱: میزان انحلال برخی رنگدانه‌ها مختلف بر پایه فسفات در آب (mg/lit) [۶].

رنگدانه	مجموع یون‌های آزاد شده (mg/l)	Zn^{2+} (mg/l)	PO_4^{3-} (mg/l)	MoO_4^{2-} (mg/l)
فسفات روی	۴۰	۵	-	-
فسفات روی بهبود یافته با مواد آلی	۳۰۰	۸	-	-
فسفات روی آلومینیم	۴۰۰	۸	۲۵۰	-
فسفات روی مولیبدیم	۲۰۰	۴۰	۰٫۳	۱۷

نسل سوم رنگدانه‌های فسفات

ترکیبات این نسل از رنگدانه‌های بهبود یافته فسفات روی، شامل گروه‌های فسفات به بیشتری نسبت به قبل است. این گروه‌های اضافه به صورت P_2O_5 ، در فرمول شیمیایی ظاهر می‌شوند به همین دلیل این گروه تحت عنوان پلی فسفات یا پلی فسفات سیلیکات شناخته می‌شوند. پلی فسفات‌ها از متراکم کردن اسید فسفریک دردمای بالا (بالتر از دمای تشکیل ارتو فسفریک اسید) تشکیل می‌شوند. در مرحله بعد با تشکیل پیوند نمکی بین پلی فسفات‌ها و کاتیون‌های فلزی، ترکیبات نسل پلی فسفات روی به وجود می‌آیند. [۱۳، ۶]

در این تحقیق تلاش بر این بوده است تا تأثیر حضور رنگدانه‌های ضد خوردگی فسفات روی و فسفات روی آلومینیم (به عنوان نسل دوم رنگدانه‌های فسفات روی اصلاح یافته)، بر خواص چسبندگی و جدایش کاتدی پوشش پلی یورتان مورد مقایسه و بررسی قرار گیرد.

۲- بخش تجربی

پوشش‌های پلی یورتان در چهار غلظت حجمی مختلف از رنگدانه‌های فسفات روی (ZP) و فسفات روی آلومینیم (ZPA) تهیه شد. این رنگدانه‌ها از شرکت heubach تهیه شدند که برخی مشخصات آنها در جدول ۲ ارائه شده است. همچنین پوشش پلی یورتان فاقد رنگدانه

به عنوان نمونه شاهد تهیه شد.

غلظت حجمی بحرانی مربوط به هر رنگدانه توسط رابطه جذب روغن (رابطه ۱) محاسبه شد. با توجه به رابطه λ با غلظت حجمی رنگدانه ($\lambda = PVC/CPVC$)، فرمولاسیون مربوط به چهار λ انتخاب شده، تعیین شد. پس از تهیه رنگ‌های مایع، اعمال رنگ‌های مذکور بر روی ورق‌های فولادی St-37 که قبلاً توسط استون چربی‌گیری شده بودند، انجام شد. عناصر به کار رفته در فولاد St-37 در جدول ۳ ارائه شده است. جدول ۴ نیز مقادیر مربوط به غلظت حجمی هر یک از رنگدانه‌ها را در λ مربوطه نشان می‌دهد

$$CPVC = \frac{1}{1 + \frac{\rho OA}{93,5}} \quad (1)$$

جذب روغن OA gr/100gr وزن مخصوص: ρ gr/cm³

بعد از طی شدن فرآیند پخت رنگ‌ها، (به مدت ۴۵ دقیقه در ۸۰ °C)، نمونه‌ها جهت انجام آزمون چسبندگی تر و جدایش کاتدی، توسط مخلوط بیژوکس/کلوفونی به نسبت ۳ به ۱،۲ آب‌بندی شدند. برای آزمون جدایش کاتدی یک سطح 3×3 cm² از پوشش انتخاب شد و در وسط این سطح مربع شکل، حفره‌ای به قطر ۴ mm ایجاد شد.

جدول ۲: مشخصات رنگدانه‌های مورد استفاده قرار گرفته.

رنگدانه	نام تجاری	Zn%	Al%	PO ₄ ³⁻ %	چگالی (gr/cm ³)	جذب روغن (gr/100gr)	متوسط اندازه ذرات (μ)
فسفات روی	Zink phosphate ZP10	۵۰٫۵-۵۲	-	۴۷-۴۹	۳٫۷	۲۰	۲٫۵-۳
فسفات روی آلومینیم	HEUCOPHOS ZPA	۳۸٫۵-۴۰٫۵	۴٫۵-۵	۵۳-۵۶	۳٫۱	۴۰	۲٫۵-۳

جدول ۳: مشخصات نمونه فولادی.

عنصر	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Co	Cu	Nb
درصد وزنی	۹۷٫۷	۰٫۱۹	۰٫۴۱۵	۱٫۳۹	<۰٫۰۰۵۰	<۰٫۰۰۵۰	۰٫۰۲۶	۰٫۰۱۸	۰٫۰۵۵۹	۰٫۰۴۲۹	۰٫۰۴۸۱

جدول ۴: غلظت حجمی مربوط به λ های مختلف از هر رنگدانه.

رنگدانه	$\lambda_1=۰٫۵$	$\lambda_2=۰٫۵۵$	$\lambda_3=۰٫۶$	$\lambda_4=۰٫۶۵$
غلظت حجمی رنگدانه				
فسفات روی (ZP)	۲۷٫۹۱	۳۰٫۷	۳۳٫۴۹۲	۳۶٫۲۸۳
فسفات روی آلومینیم (ZPA)	۲۱٫۴۹	۲۳٫۶۳۹	۲۵٫۷۸۸	۲۷٫۹۳۷

۳- نتایج و بحث

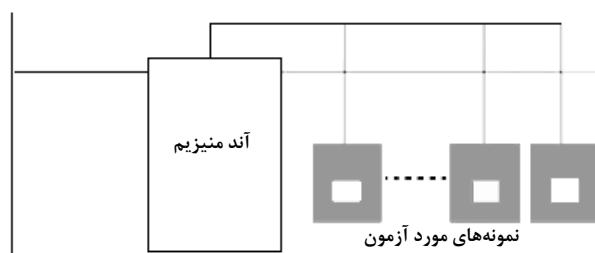
چسبندگی

مقایسه چسبندگی تر و خشک نمونه توسط نتایج آزمون Pull-Off، در نمودارهای شکل ۲ و ۳ ارائه شده است. چنان که در نمودارها مشاهده می‌شود چسبندگی پوشش‌ها به سطح، قبل از غوطه‌وری در محلول الکترولیت، با افزودن رنگدانه روندی نزولی دنبال می‌کند. به طوری که بیشترین نیرو برای کندن دالی‌ها از سطح پوشش فاقد رنگدانه، اعمال شده است. تأثیر حضور هر دو رنگدانه ZPA و ZP در کاهش چسبندگی پوشش‌های غوطه‌ور در الکترولیت، می‌تواند دو دلیل عمده داشته باشد که عبارتند از:

۱. با افزایش درصد حجمی رنگدانه در پوشش، متعاقباً حضور پیونده^۱ در سیستم کاهش می‌یابد. کاهش حضور پیوند دهنده می‌تواند بر چسبندگی پوشش به سطح، تأثیر منفی بگذارد.
۲. دلیل دیگری که برای کاهش چسبندگی پوشش‌ها در اثر افزایش λ می‌توان برشمرد توسعه تنش داخلی در فیلم تشکیل شده بر سطح، به واسطه حضور رنگدانه است [۱۳]. محدود شدن تحرک زنجیرهای پلیمری که متأثر از حضور رنگدانه می‌باشد در هنگام پخت می‌تواند به صورت تنش داخلی در سیستم باقی بماند که نیروی آزاد سازی این تنش‌ها در جهت مخالف نیروی چسبندگی، تضعیف پیوندهای پوشش و سطح را به همراه خواهد داشت.

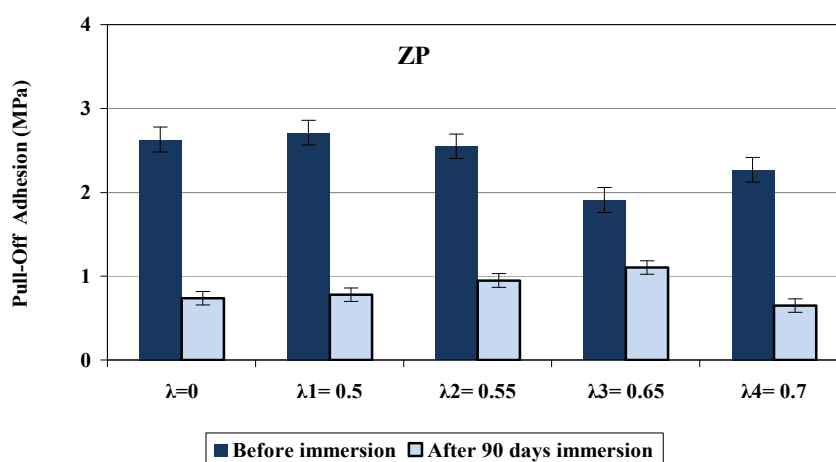
1- Binder

در مرحله بعد نمونه‌ها در محلول الکترولیت حاوی نمک‌های کلرید سدیم، سولفات سدیم و کربنات سدیم - به ترتیب هر یک به مقدار ۱٪ وزنی - مطابق استاندارد ASTM G8 غوطه‌ور شدند و تحت اعمال پتانسیل توسط آند فداشونده‌ی منیزیم قرار گرفتند. شکل ۱ طرح‌واره نحوه قرار گرفتن نمونه‌ها و آند فداشونده را نشان می‌دهد.

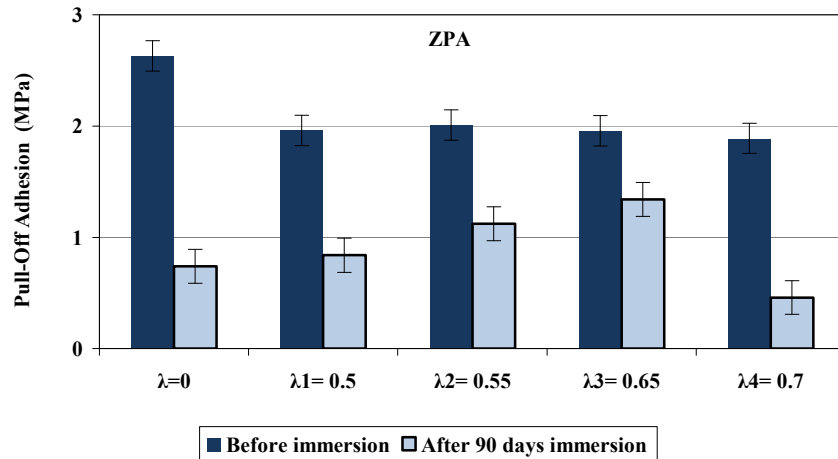


شکل ۱: چیدمان نمونه‌ها در آزمون جدایش کاتدی.

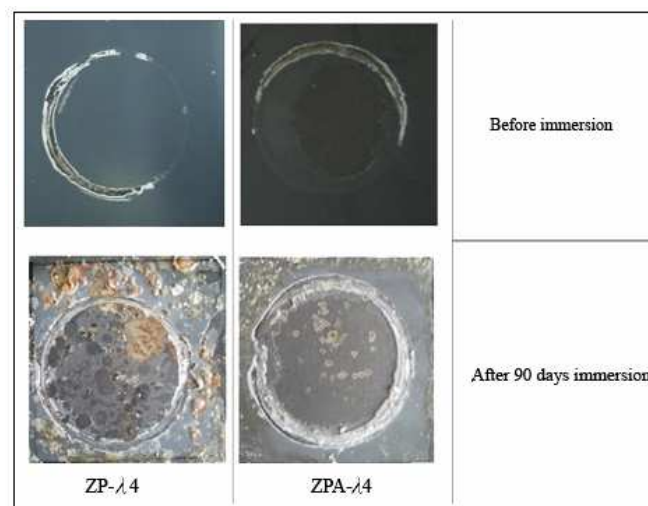
میزان پتانسیل اعمالی به نمونه‌ها به کمک الکتروود مرجع $Ag/AgCl$ و توسط یک ولت‌متر با مقاومت درونی بالا اندازه‌گیری شد. که در ابتدای زمان غوطه‌وری این مقدار $Ag/AgCl - 1,43 V$ بود. بدین ترتیب مساحت جدایش در نمونه‌های مربوط به هر λ در سه زمان ۵، ۱۵ و ۳۰ ساعت پس از غوطه‌وری اندازه‌گیری شد. همچنین آزمون چسبندگی در دو حالت خشک (قبل از غوطه‌وری) و تر (بعد از ۹۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳,۵٪ کلرید سدیم) توسط دستگاه Posi Test - Pull Off Adhesion Tester ساخت شرکت Defelsko انجام پذیرفت.



شکل ۲: مقایسه چسبندگی پوشش‌های پلی‌یورتان حاوی درصد‌های حجمی مختلفی از رنگدانه ZP در حالت خشک و پس از ۹۰ روز غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳,۵٪.



شکل ۳: مقایسه چسبندگی پوشش‌های پلی‌یورتان حاوی درصد‌های حجمی مختلفی از رنگدانه ZPA در حالت خشک و پس از ۹۰ روز غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳٫۵٪.



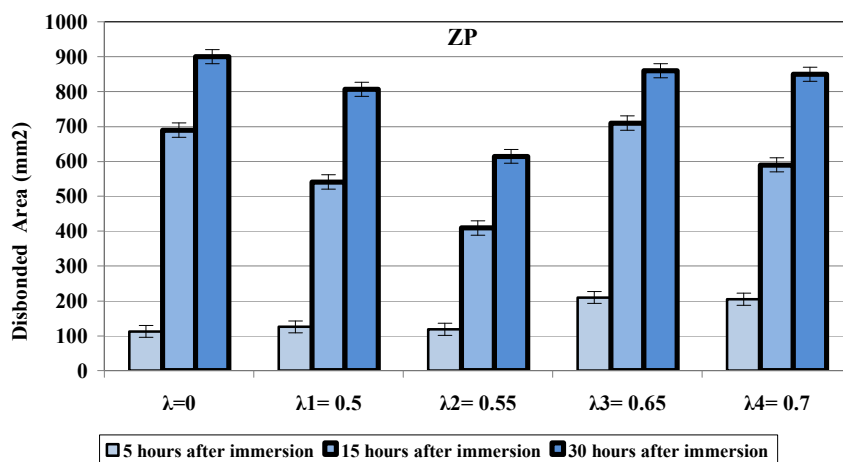
شکل ۴: تصاویر مربوط به سطح نمونه‌ها بعد از انجام آزمون چسبندگی خشک و تر.

و ZPA اغلب کمتر از افت چسبندگی پوشش فاقد رنگدانه می‌باشد، که این مسئله استحکام چسبندگی پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های ضد خوردگی ZP و ZPA را در هنگامی که پوشش در معرض الکترولیت واقع می‌شود نشان می‌دهد.

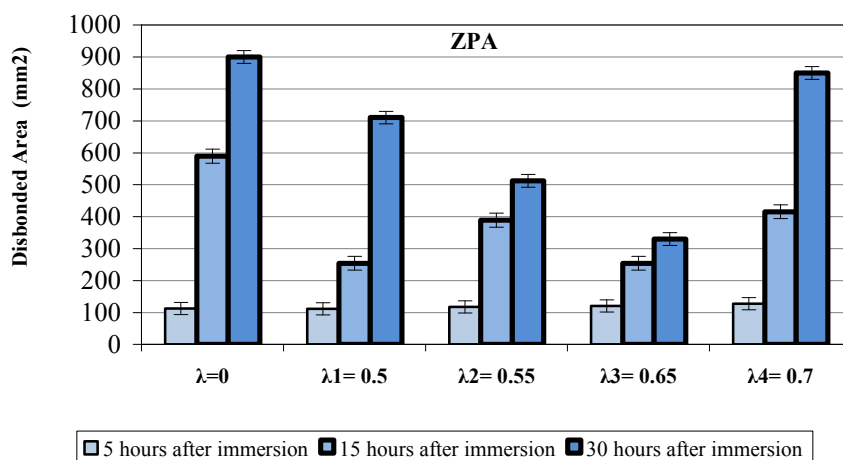
مقایسه افت چسبندگی در نمونه‌ها نشان می‌دهد دو نمونه ZP- $\lambda 4$ و ZPA- $\lambda 4$ از بیشترین افت چسبندگی در میان پوشش‌ها برخوردار هستند. دلیل این امر می‌تواند مقاومت کم این پوشش‌ها در مقابل نفوذ الکترولیت به فصل مشترک باشد به طوری که یون‌ها به آسانی به زیر پوشش نفوذ کرده و باعث تخریب اتصالات پوشش/فلز می‌شوند. مشاهده محصولات خوردگی بعد از کنده شدن دالی، در زیر پوشش نمونه‌های ZP- $\lambda 4$ و ZPA- $\lambda 4$ ، که تصاویر آن در شکل ۴ مشاهده می‌شود، بر دسترسی آسان یون‌های موجود در محیط، به فصل مشترک تأکید دارد.

همان‌طور که در شکل‌های ۲ و ۳ مشاهده می‌شود چسبندگی همه پوشش‌ها پس از ۹۰ روز غوطه‌وری در الکترولیت کاهش یافته است. که دلیل عمده آن را می‌توان نفوذ آب و یون‌های موجود در الکترولیت به داخل پوشش و فصل مشترک پوشش/فلز دانست. نفوذ آب و یون‌ها به فصل مشترک، هم می‌تواند به تخریب پیوندهای اتصال‌دهنده پوشش پلیمری به سطح، بیانجامد که در پی آن کاهش چسبندگی اتفاق می‌افتد. هم با تشکیل محصولات خوردگی زیر پوشش، چسبندگی را تحت تأثیر منفی قرار دهند. دلیل دیگر کاهش چسبندگی در اثر نفوذ آب، می‌تواند افزایش تنش‌های موجود در فیلم به واسطه‌ی اضافه شدن تنش رطوبتی باشد. به طوری که نیروی آزاد سازی این تنش در جهت مخالف نیروی چسبندگی وارد شده و چسبندگی را کاهش می‌دهد.

با این وجود افت چسبندگی در پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های ZP



شکل ۵: مقایسه سطح جدا شده پوشش در آزمون جدایش کاتدی طی زمان‌های ۵، ۱۵ و ۳۰ ساعت غوطه‌وری مربوط به پوشش فاقد رنگدانه و پوشش‌های حاوی غلظت حجمی‌های مختلف از رنگدانه ZP



شکل ۶: مقایسه سطح جدا شده پوشش در آزمون جدایش کاتدی طی زمان‌های ۵، ۱۵ و ۳۰ ساعت غوطه‌وری در پوشش فاقد رنگدانه و پوشش‌های حاوی غلظت حجمی‌های مختلف از رنگدانه ZPA

۳۰ ساعت پس از غوطه‌وری، نشان می‌دهد که روند تغییرات سطح جدا شده با افزایش λ به کلی متفاوت شده است.

شکل ۵ نشان دهنده آن است که در زمان‌های ۱۵ و ۳۰ ساعت پس از غوطه‌وری، افزودن غلظت حجمی رنگدانه ZP تا مقدار $\lambda=0.55$ باعث کاهش سطح جدا شده پوشش شده است. ولی با افزایش غلظت حجمی رنگدانه بیش از $\lambda=0.55$ افزایش سطح جدا شده را شاهد هستیم. به طوری که بعد از گذشت ۳۰ ساعت بیشترین سطح جدا شده مربوط به نمونه $\lambda=0.7$ و کمترین سطح جدا شده مربوط به $\lambda=0.55$ می‌باشد.

رفتار پوشش‌های حاوی ZPA نیز کم و بیش مشابه پوشش‌های حاوی ZP است. به طوری که در نمودار شکل ۶ شاهد هستیم با افزایش حضور رنگدانه تا $\lambda=0.3$ شاهد بهبود نتایج آزمون جدایش کاتدی هستیم ولی افزایش غلظت حجمی رنگدانه بیش از $\lambda=0.3$ ، افزایش سطح جدا شده را به همراه داشته است. و بهترین و بدترین پوشش‌های حاوی

و همچنین در بررسی مقایسه‌ای، میزان افت چسبندگی در پوشش‌های حاوی ZP با پوشش‌های حاوی ZPA، برتری رنگدانه فسفات روی اصلاح شده، در استحکام چسبندگی مشهود می‌باشد.

جدایش کاتدی

سطوح جدا شده از پوشش بدون رنگدانه و پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های ZP و ZPA در سه زمان ۵، ۱۵ و ۳۰ ساعت پس از قرار گرفتن نمونه‌ها در شرایط جدایش کاتدی، ثبت گردیدند که نتایج آن در شکل‌های ۵ و ۶ ارائه شده است.

همان‌طور که در شکل‌های ۵ و ۶ پیداست، گذشت زمان تغییرات قابل توجهی را در سطح جدا شده پوشش‌ها به وجود آورده است. به طوری که بعد از گذشت ۵ ساعت روند افزایشی ناچیزی در سطح جدا شده پوشش‌ها، با افزایش غلظت حجمی هر دو رنگدانه ZP و ZPA مشاهده می‌شود. ولی نتایج آزمون جدایش بعد از گذشت ۱۵ و

دارند می‌تواند دلیل افزایش سطوح پوشش جدا شده در نمونه‌های مذکور باشد. هنگامی که پیوند بین پوشش و سطح ضعیف باشد یون‌های موجود در محیط به راحتی به فصل مشترک نفوذ کنند که این مسئله منجر به تشکیل محصولات خوردگی شده و تورم پوشش را به همراه دارد و در نهایت جدایش پوشش از سطح اتفاق می‌افتد.

با مقایسه یک به یک پوشش‌های حاوی ZP با پوشش‌های حاوی ZPA در هر یک از λ ها، افزایش نسبی سطح جدا شده در پوشش‌های حاوی ZP مشهود است. که این امر عملکرد بهتر رنگدانه فسفات روی اصلاح یافته‌ی ZPA را در شرایط آزمون جدایش کاتدی نشان می‌دهد. به طوریکه نمونه‌های ZPA- λ 3 بهترین نتیجه را از میان کلیه پوشش‌ها حاصل کرده است.

از عوامل این برتری می‌توان به بالاتر بودن میزان حلالیت ZPA نسبت به ZP، حلالیت بیشتر ZPA در محیط‌های قلیایی و نقش رنگدانه ZPA در کاهش بیشتر pH محیط اشاره کرد. مقادیر مربوط به میزان حلالیت این رنگدانه‌ها در جدول ۵ آورده شده است [۱۲]. همه این عوامل باعث شکل‌گیری لایه‌ای محافظ با کارایی بالا در سطح فلز شده که افزایش مقاومت پوشش را در آزمون جدایش کاتدی به همراه دارد.

جدول ۵: میزان حلالیت (mg/l) رنگدانه‌های فسفات روی (ZP) و فسفات روی آلومینیم (ZPA) در محلول ۰.۳٪ کلرید سدیم [۱۲].

فسفات روی آلومینیم (ZPA)	فسفات روی (ZP)	میزان حلالیت mg/l
۳۸,۹۶	۷,۸۹	[Zn]
۱۶	۱,۴۶	[P]

۴- نتیجه‌گیری

حضور رنگدانه ZP در λ 2= ۰,۵۵ و رنگدانه ZPA در λ 3= ۰,۶ در پوشش‌های پلی یورتان باعث به وجود آمدن بهترین عملکرد در شرایط جدایش کاتدی نسبت به پوشش‌های حاوی درصد حجمی‌های دیگر از رنگدانه‌های مذکور شده است. این نتایج با میزان افت چسبندگی نمونه‌ها در غلظت حجمی‌های مذکور در ارتباط مستقیم قرار دارد. به طوری که هر چه نقش رنگدانه در استحکام چسبندگی بیشتر باشد، مقاومت پوشش در شرایط جدایش کاتدی نیز افزایش یافته است.

تأثیر مثبت اصلاح ساختار رنگدانه فسفات روی آلومینیم در استحکام بیشتر چسبندگی پوشش‌های حاوی رنگدانه‌های مذکور و همچنین مقاومت پوشش‌ها به جدایش در شرایط آزمون جدایش کاتدی، مشاهده شد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله به دلیل حمایت مالی در انجام این طرح تحقیقاتی از شرکت ملی گاز ایران تشکر و قدردانی می‌نمایند.

ZPA در آزمون جدایش کاتدی به ترتیب مربوط به نمونه‌های ZPA- λ 3 و ZPA- λ 4 می‌باشد.

همان‌طور که گفته شد نفوذ یون‌های OH^- حاصل از واکنش‌های احیا، به فصل مشترک پوشش/فلز، می‌تواند با تأثیرات منفی بر چسبندگی پوشش به سطح و یا با تخریب پوشش موجب جدایش پوشش از روی سطح فولادی شود.

بر اساس نتایج مشاهده شده در شکل‌های ۵ و ۶، کاهش یافتن سطح جدا شده در حضور میزان معینی از رنگدانه‌های ZP و ZPA، عملکرد مثبت رنگدانه‌های مذکور را در آن غلظت حجمی‌های معین، نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل‌های ۵ و ۶ مشاهده می‌شود نتایج آزمون جدایش کاتدی بعد از ۵ ساعت قرارگیری نمونه‌ها در شرایط آزمون، افزایش ناچیزی را در سطح جدا شده از پوشش‌ها، با افزایش غلظت حجمی هر دو رنگدانه ZP و ZPA، نشان می‌دهد. در توجیه این مسأله می‌توان گفت با توجه به اینکه انحلال جزئی رنگدانه‌ها فرآیندی زمان‌بر می‌باشد لذا ۵ ساعت نمی‌تواند زمان کافی برای عملکرد رنگدانه‌ها تلقی شود به همین دلیل تغییرات چندانی در میزان جدایش پوشش‌های حاوی درصد‌های حجمی مختلف از رنگدانه‌های ZP و ZPA مشاهده نمی‌شود. لیکن افزایش ناچیز سطح جدا شده با افزایش λ در هر دو مورد ZP و ZPA می‌تواند با کم بودن چسبندگی در حالت خشک پوشش‌هایی که از درصد حجمی بالایی از رنگدانه برخوردار هستند، مرتبط باشد. بطوری که استحکام ضعیف چسبندگی پوشش در نمونه‌هایی که بیشترین λ از رنگدانه‌های ZP و ZPA را دارند (λ 4 = ۰,۶۵) می‌تواند عاملی برای افزایش سطح جدا شده در این نمونه‌ها باشد. کما اینکه نتایج آزمون چسبندگی Pull-Off در حالت خشک هم مؤکد همین مسئله بود که افزایش حضور رنگدانه‌های ZP و ZPA، باعث کاهش چسبندگی نمونه‌های مذکور شده است.

افزایش حضور رنگدانه ZP تا λ 2 و رنگدانه ZPA تا λ 3 که موجب کمتر شدن سطح جدایش پوشش‌های مذکور در میان سایر پوشش‌ها شده است، می‌تواند به دلیل آزاد شدن مقدار بیشتر مواد بازدارنده با انحلال جزئی این رنگدانه‌ها در شرایط قلیایی باشد که این مواد بازدارنده می‌توانند با تشکیل لایه‌ای محافظ بر فصل مشترک، نفوذ یون‌ها و عوامل کاتدی را به فصل مشترک با مشکل مواجه سازند. این مسئله می‌تواند دلیلی دیگری در عملکرد خوب پوشش‌های ZP- λ 2 و ZPA- λ 3 در شرایط آزمون جدایش کاتدی باشد.

روند بهبود عملکرد رنگدانه‌های ZP و ZPA در آزمون جدایش کاتدی که در مورد ZP تا λ 2 و رنگدانه ZPA تا λ 3 ادامه داشت، در غلظت حجمی‌های بالاتر حفظ نشده است. به طوری که بیشترین سطح جدایش در میان پوشش‌ها به نمونه‌های ZP- λ 4 و ZPA- λ 4 مربوط می‌شود که دارای بیشترین غلظت حجمی رنگدانه نیز هستند. استحکام کم چسبندگی در این پوشش‌ها هنگامی که در معرض الکترولیت قرار

۵- مراجع

1. H. Leidheiser, Mechanism for the cathodic delamination of organic coatings from a metal surface. *Croat. Chem. Acta.* 53(1980), 197-205.
2. H. Leidheiser, W. Wang, Model for the quantitative interpretation of cathodic delamination. *J. Coat. Technol.* 53(1981), 77-94.
3. A. Leng, H. Streckel, M. Stratmann, The delamination of polymeric coatings from steel. Part 1: Calibration of the Kelvinprobe and basic delamination mechanism. *Corros. Sci.* 41(1999), 547-558.
4. W. Fürbeth, M. Stratmann, Investigation of the delamination of polymer films from galvanized steel with the Scanning Kelvinprobe, Fresenius. *J. Analytical Chem.* 3533-4(1997), 337-341.
5. S. Tsuru, K. Takao, K. Mochizuki, Effect of primer composition on cathodic disbonding resistance and adhesion durability of three layer polyethylene coated steel pipe. *CORROSION 98*, Houston, TX, *NACE Int.* 497 (1998), 236-251.
6. A. Forsgren, Corrosion control through organic coatings. CRC Press. 2006, 123-189.
7. B. del Amo, R. Romagnoli, C. Deyá, J. A. González, High performance water-based paints with non-toxic anticorrosive pigments. *Prog. Org. Coat.* 45(2002), 389-397.
8. L. S. Hernández, B. del Amo, R. Romagnoli, Accelerated and EIS tests for anticorrosive paints pigmented with ecological pigments. *Anti-Corros. Methods Mater.* 46(1999), 194-204.
9. M. Mahdavian A., M. M. Attar, Investigation on zinc phosphate effectiveness at different pigment volume concentrations via electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta.* 50(2005), 45-48.
10. de Lima-Neto P, de Araujo A, Study of the anticorrosive behaviour of epoxy binders containing non-toxic inorganic corrosion inhibitor pigments. *Prog. Org. Coat.* 62(2008), 344-350.
11. M. Hernández, J. Genescá, J. Uruchurtu, F. Galliano, D. Landolt, Effect of an inhibitive pigment zinc-aluminum-phosphate (ZAP) on the corrosion mechanisms of steel in waterborne coatings. *Prog. Org. Coat.* 56(2006), 199-206.
12. R. Naderi, M. M. Attar, The role of zinc aluminum phosphate anticorrosive pigment in protective performance and cathodic disbondment of epoxy coat. *Corros. Sci.* 52(2010), 1291-1296.
13. R. Naderi, M. M. Attar, Electrochemical assessing corrosion inhibiting effects of zinc aluminum polyphosphate (ZAPP) as a modified zinc phosphate pigment. *Electrochimica Acta.* 53(2008), 5692-5696.