

Optimization of the Measurement Method for Zinc Content in Zinc-Rich Epoxy Coatings Using Differential Scanning Calorimetry

Sahar Abdollahi Baghban^{*1}, Shadi Montaeri²

1- Department of Environmental Research, Dyes and Pigments Faculty, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

2- Department of Surface Coating and Corrosion, Surface Coating and Novel Technologies Faculty, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 13-09-2025

Accepted: 28-12-2025

Available online: 05-01-2026

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOI: 10.30509/jcst.2025.167660.1270

Keywords:

Zinc-rich coating

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Zinc content measurement

Measurement error reduction

Free-film

ABSTRACT

The performance of zinc-rich coatings, widely used as primers for cathodic protection of steel structures against corrosion, depends on their zinc content in the dry film. This study aimed to optimize the method for measuring zinc content in zinc-rich epoxy-polyamide coatings using Differential Scanning Calorimetry (DSC) in accordance with ASTM D6580. Two coatings with zinc contents of 80% and 85% by weight were prepared, and sampling methods from the dry coating film (scraping-grinding from glass vs. free-film detached from polypropylene surface) were investigated as key factors. The measured zinc contents for the 85 % coating were 85.01 and 78.78 % for the free-film and ground powder methods, respectively, while for the 80% coating, the values were 80.19 and 73.70 %, respectively. Results from free-film samples showed lower standard deviation and were closer to the actual formulation values. This discrepancy was mainly attributed to the settling of zinc particles, oxidation probability, and the inhomogeneity of the samples selected for DSC testing. Therefore, using free films is recommended for measuring zinc content via DSC analysis.

*Corresponding author: * abdollahi-s@icrc.ac.ir



بهینه‌یابی روش اندازه‌گیری محتوای روی در پوشش‌های اپوکسی غنی از روی با استفاده از دستگاه گرماسنجی روبشی تفاضلی

سحر عبدالهی باغبان^{۱*}، شادی منتظری^۲

۱- استادیار، گروه پژوهشی محیط زیست و رنگ، پژوهشکده مواد رنگزا، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵۴
۲- استادیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشکده پوشش‌های سطح و فناوری‌های نوین، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵۴

چکیده

عملکرد پوشش‌های غنی از روی که به‌طور گسترده به‌عنوان آستر برای حفاظت کاتدی از سازه‌های فولادی در برابر خوردگی استفاده می‌شوند، به محتوای روی در فیلم خشک وابسته است. هدف از این مطالعه، بهینه‌یابی روش اندازه‌گیری محتوای روی در پوشش‌های اپوکسی-پلی‌آمید غنی از روی با استفاده از روش گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) مطابق با استاندارد ASTM D6580 است. دو پوشش با محتوای ۸۰ و ۸۵ درصد وزنی روی ساخته شدند و روش نمونه‌برداری از فیلم خشک پوشش (تراشیدن-آسیاب کردن از روی شیشه) و فیلم آزاد جداشده از سطح پلی‌پروپیلن) به‌عنوان یک عامل کلیدی مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر روی برای پوشش ۸۵ درصد از طریق فیلم آزاد و پودر آسیاب‌شده به‌ترتیب ۱/۸۵ و ۷۸/۷۸ درصد و برای پوشش ۸۰ درصد به‌ترتیب ۱۹/۸۰ و ۷۳/۷۰ درصد به‌دست آمد. نتایج حاصل از نمونه‌های فیلم آزاد انحراف معیار کم‌تری نشان‌دهنده و به مقادیر واقعی فرمول‌بندی نزدیک‌تر بودند. این اختلاف ناشی از ته‌نشین ذرات روی، نایک‌نواختی و اکسایش احتمالی نمونه انتخاب شده برای آزمون DSC نسبت داده شد. از این رو استفاده از فیلم آزاد برای اندازه‌گیری محتوای روی با استفاده از DSC پیشنهاد می‌گردد.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:
تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۶/۲۲
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۰/۰۷
در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۴/۱۰/۱۵
شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹
شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOI: 10.30509/jcst.2025.167660.1270

واژه‌های کلیدی:

پوشش غنی از روی
گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)
اندازه‌گیری محتوای روی
کاهش خطای اندازه‌گیری
فیلم آزاد.

*Corresponding author: * abdollahi-s@icrc.ac.ir



۱- مقدمه

خوردگی یکی از مباحث مهم مرتبط با اقتصاد و محیط‌زیست در دنیاست که بسیاری از محققان و صنعتگران سعی در به تاخیر انداختن و جلوگیری از هزینه‌های ناشی از آن را دارند. خوردگی در انواع قطعات فلزی و سازه‌های اسکلتی و یا بتنی مسلح به وفور رخ می‌دهد (۱، ۲). خوردگی در سازه‌های بتنی عمدتاً به دلیل حمله یون کلرید و کربن‌دار کردن از طریق منافذ مویینه بتن به سمت میلگرد جاسازی‌شده در داخل سازه رخ می‌دهد. با رسیدن یون کلریدها به میلگرد و یا کاهش pH بتن در اثر کربن‌دار کردن، لایه محافظ اکسیدی پیرامون فولاد از بین رفته و در حضور رطوبت و اکسیژن، واکنش الکتروشیمیایی خوردگی آغاز می‌گردد. محصولات حاصل از خوردگی که حجمی بسیار بیشتر از فولاد اصلی دارند، باعث ایجاد تنش‌های کششی داخلی و در نهایت ترک‌خوردگی، پوسته‌پوسته شدن و ایجاد ترک در ساختار بتن می‌شوند. این پدیده یکی از متداول‌ترین و پرهزینه‌ترین عوامل تخریب در سازه‌های بتنی در سراسر جهان محسوب می‌شود (۳-۲). از این رو برای حفظ فلزات در برابر خوردگی از روش‌های مختلفی استفاده می‌شود. یکی از راه‌های محافظت از خوردگی فلزات، استفاده از بازدارنده‌های ضدخوردگی^۱ است. انواع بازدارنده‌های ضدخوردگی، با تشکیل فیلم و شرکت در واکنش‌های آندی، کاتدی و یا هر دو، از خورده شدن سطح فلز جلوگیری می‌کنند (۷-۵). از دیگر روش‌های محافظت از سطح در برابر خوردگی، می‌توان به استفاده از پوشش‌های آلی حاوی رنگ‌دانه‌های ضدخوردگی مانند روی^۲ اشاره کرد که وظیفه این سامانه‌ها طولانی‌تر کردن مسیر عبور اکسیژن و انتقال الکترولیت به سطح مشترک پوشش و فلز است. در روش حفاظت از نوع فداشوندگی (گالوانی)، حفاظت توسط فلزات فعالی که یا به صورت یک پوشش فلزی و یا بصورت پوشش آلی حاوی رنگدانه فعال، فراهم می‌شود. در این نوع از پوشش‌ها با سازوکار گالوانی، از یک رنگدانه هادی جریان و با پتانسیل الکتروشیمیایی منفی‌تر از فلز زمینه استفاده می‌شود. پوشش‌های غنی از روی^۳ از مهم‌ترین پوشش‌های آلی حاوی رنگدانه فعال هستند که با هدف جلوگیری از خوردگی کاربرد گسترده‌ای در صنعت پوشش دارند، به شرطی که غلظت رنگدانه‌ی روی در آنها از غلظت بحرانی رنگدانه (CPVC) بالاتر باشد. در این روش به علت کمتر بودن پتانسیل الکتروشیمیایی رنگدانه روی نسبت به فلز زمینه، رنگدانه اکسید شده و الکترون‌های لازم برای واکنش‌های کاتدی را فراهم می‌کند و بدین ترتیب فلز زمینه (آهن و یا فولاد) حفاظت می‌گردد. به عبارت دیگر در حفاظت

کاتدی^۴، روی به عنوان آند فداشونده عمل می‌کند و از فلز پایه در برابر خوردگی محافظت می‌کند. اما با گذشت زمان و مصرف رنگدانه‌ی روی، محصولات خوردگی و اکسیدها/هیدروکسیدهای فلزی مابین رنگدانه‌ها تشکیل می‌شوند که این امر اتصال الکتریکی آنها و نقش فداشوندگی را از بین برده و اثر سدکنندگی آنها افزایش می‌یابد (۹، ۸). همان‌طور که گفته شد، غلظت پودر روی در پوشش‌های غنی از روی، عامل بسیار مهمی است، به‌طوری‌که در غلظت‌های زیر CPVC، پوشش کارایی مطلوبی برای جلوگیری از خوردگی سطح را نخواهد داشت. از این رو، محتوای مناسب روی در پوشش‌های غنی از روی برای ایجاد مسیرهای هدایت الکتریکی بین ذرات روی و فلز پایه، یک عامل حیاتی برای تضمین عملکرد مقاومت به خوردگی، پایداری و تطابق با استانداردهای صنعتی است. به عبارت دیگر CPVC یک عامل کلیدی در طراحی پوشش‌های غنی از روی است، زیرا نقطه‌ای است که در آن فضاها بین ذرات رنگدانه کاملاً توسط محمل پر می‌شود و شبکه‌ای پیوسته از ذرات هادی تشکیل می‌گردد. مطابق نظر خالید حسین برای پوشش‌های غنی از روی، CPVC معمولاً در محدوده ۶۰-۵۲ درصد حجمی (معادل تقریبی ۸۵-۷۷ درصد وزنی روی فلزی است. زیر این حد، پوشش فاقد مسیرهای هدایت الکتریکی کافی برای حفاظت کاتدی مؤثر است. از سوی دیگر، فراتر رفتن از CPVC منجر به کاهش یکپارچگی مکانیکی، چسبندگی و افزایش تخلخل می‌شود (۱۰، ۸). حداقل محتوای روی در پوشش‌های آلی، ۷۷ درصد وزن خشک فیلم و در پوشش‌های غیرآلی، ۹۲ درصد وزن خشک فیلم است (۱۱، ۱۰). لازم به ذکر است که حداقل محتوای روی در پوشش‌های آلی غنی از روی، بسته به نوع استاندارد و سطح عملکرد مورد انتظار متغیر است. برای مثال، استاندارد صنعتی SSPC-Paint 20 حداقل مقدار ۶۵ تا ۶۹ درصد وزن خشک را برای دستیابی به حفاظت کاتدی تعریف می‌کند. در مقابل، بسیاری از مطالعات و استانداردهای دیگر، برای اطمینان از تشکیل شبکه رسانای پیوسته و عملکرد بهینه و بادوام، حداقل مقدار را در محدوده حدود ۷۷ درصد وزن خشک در نظر می‌گیرند (۱۱، ۱۰). چسبندگی^۵، مقاومت سایشی^۶ و انعطاف‌پذیری^۷ پوشش متاثر از مقدار روی در پوشش است. لازم به ذکر است که روی جزو گران‌ترین اجزای فرمول‌بندی پوشش‌های غنی از روی است و با افزایش بیش از حد محتوای روی، هزینه‌های تولید افزایش می‌یابد. همچنین محتوای بیش از حد روی در پوشش سبب ترک‌خوردگی^۸، جدایش^۹ و یا سایش سریع آن می‌شود.

5. Cathodic Protection

6. Adhesion

7. Abrasion Resistance

8. Flexibility

9. Cracking

10. Delamination

1. Corrosion inhibitors

2. Zinc

3. Zinc rich coatings

4. Critical pigment volume concentration

خطر شکست عملکردی را به حداقل می‌رساند. غفلت از این امر، علاوه بر خسارات مالی، ممکن است به فجایع ایمنی (مثل تخریب پل‌ها یا خطوط لوله) منجر شود (۱۰، ۱۱). به همین دلیل بهینه‌یابی روش اندازه‌گیری محتوای روی در پوشش‌های غنی از روی مانند آسترهای اپوکسی پخت‌شونده با پلی‌آمید از اهمیت بالایی برخوردار است. از روش‌های شیمیایی و دستگاهی مختلفی برای اندازه‌گیری محتوای روی در پوشش‌های غنی از روی استفاده می‌شود (۱۱، ۱۲). روش‌های شیمیایی عموماً بر اساس حجم‌سنجی یا تیتراژ بر اساس استانداردهای ISO 13858 و ASTM D521 تعریف شدند که دقت این روش‌ها کمی پایین‌تر از روش‌های دستگاهی است و بسیار زمان‌بر هستند. روش‌های دستگاهی اندازه‌گیری محتوای روی شامل طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF)، طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS/ICP) و پلاسما جفت‌شده القایی هستند، اما هر یک محدودیت‌ها و چالش‌های خاص خود را دارند. در جدول ۱، مقایسه کمی و کیفی میان روش‌های اندازه‌گیری محتوای روی در پوشش‌های غنی از روی گزارش شده است.

این روش‌ها عموماً نسبی هستند و برای دستیابی به دقت بالا، نیاز به کالیبره کردن دقیق برای هر نوع پوشش و ضخامت خاص دارند، به‌طوری‌که اگر ضخامت فیلم پوشش پایین باشد، خوانش ممکن است نادرست باشد. به عبارتی XRF اگرچه سریع و غیرمخرب است،

به‌علاوه، با افزایش محتوای روی در پوشش‌های حاوی پودر روی، امکان رسوب ذرات و افزایش گرانش روی طی انبارداری افزایش می‌یابد. از طرفی نیز با کاهش بیش از حد محتوای روی، عمر مفید پوشش کاهش و هزینه‌های تعمیر و نگهداری افزایش می‌یابد (۹-۱۱-۷). به عبارتی دیگر از دیدگاه اقتصادی-عملکردی، بهینه‌سازی محتوای روی در پوشش‌های غنی از روی یک موازنه حیاتی بین هزینه مواد اولیه و عمر خدمت‌دهی پوشش ایجاد می‌کند. روی فلزی به‌طور معمول ۶۰-۴۰ درصد از کل هزینه فرمول‌بندی پوشش‌های غنی از روی را تشکیل می‌دهد. افزایش محتوای روی از ۷۷ به ۸۵ درصد می‌تواند هزینه مواد اولیه را تا ۲۵ درصد افزایش دهد، اما در عین حال عمر حفاظت کاتدی را ۲ تا ۳ برابر در محیط‌های خورنده (مانند محیط دریایی) می‌کند (۱۲).

با این حال، افزودن بیش از حد روی (مثلاً فراتر از ۹۰ درصد وزنی) نه تنها از نظر اقتصادی به‌صرفه نیست، بلکه می‌تواند منجر به کاهش چسبندگی، افزایش شکنندگی و تشکیل ترک‌های ریز در فیلم خشک شود. از این‌رو، اندازه‌گیری دقیق محتوای روی با روشی قابل اطمینان مانند DSC نه تنها یک الزام کنترل کیفیت، بلکه یک ضرورت اقتصادی برای بهینه‌سازی فرمول‌بندی و کاهش هزینه‌های چرخه عمر سازه‌های فولادی محسوب می‌شود. از این رو ارزیابی دقیق و اندازه‌گیری صحیح محتوای روی، تعادل بهینه بین عملکرد و هزینه را ممکن می‌سازد. ارزیابی صحیح روی در پوشش‌های غنی از روی، پایه‌ای برای تضمین عمر طولانی، ایمنی و مقرون‌به‌صرفه بودن سازه‌های فولادی است و

1. Settling

جدول ۱: مقایسه روش‌های اندازه‌گیری محتوای روی در پوشش‌های غنی از روی (۶-۱۲).

Table 1: Comparative analysis of methods for measuring zinc content in zinc-rich coatings (6-12).

Feature / Method	DSC	XRF	Chemical Titration	AAS / ICP
Accuracy	High (direct, based on melting enthalpy)	Medium to high (depends on calibration)	Medium (susceptible to human error)	High (high sensitivity, low systematic error)
Sensitivity	Good (depends on sample purity and homogeneity)	Good (non-destructive, surface analysis)	Good (depends on operator skill)	Very high (capable of ppm-level detection)
Limitations	Requires homogeneous sampling, sensitive to oxidation	Dependent on film thickness and matrix, it requires specific calibration	Time-consuming, requires chemical digestion, volumetric error	Requires sample digestion, expensive equipment, skilled operator
Cost	Moderate (equipment, consumables)	High (instrument purchase, maintenance)	Low (inexpensive chemicals)	Very high (instrument, specialty gases, maintenance)
Analysis Time	30-60 minutes (preparation + analysis)	1-5 minutes (non-destructive, fast)	2-4 hours (digestion + titration)	1-2 hours (digestion + analysis)
Calibration Required	Yes (with standard zinc)	Yes (essential for each coating type)	No (absolute method)	Yes (with reference standards)
Field Usability	No (laboratory-based)	Yes (portable devices available)	No (requires chemical laboratory)	No (laboratory-based)
Related Standard	ASTM D6580	ISO 3497, ASTM D5682	ASTM D521, ISO 13858	ASTM D3335, ISO 8288

مرور نظام‌مند خالد حسین و همکارانش نیز به جمع‌بندی روش‌های مختلف ارزیابی پوشش‌های غنی از روی، از جمله DSC، پرداخته و بر مزایای آن از نظر دقت، سرعت و حداقل نیاز به آماده‌سازی نمونه تاکید کرده‌اند. این پژوهش‌ها نشان می‌دهند که اگرچه روش‌هایی مانند XRF و AAS/ICP نیز کاربرد دارند، اما DSC به دلیل ماهیت کمی مستقیم، حساسیت کمتر به اثرات بستر پلیمری و عدم نیاز به کالیبره کردن‌های پیچیده، به‌ویژه در تحقیقات پایه و کنترل کیفیت پیشرفته، گزینه منحصربه‌فردی محسوب می‌شود (۱۰). با این حال، چالش‌هایی از قبیل اثر اکسیداسیون سطحی ذرات، ناهمگنی نمونه‌ها و خطاهای نمونه‌برداری در استفاده از DSC برای پوشش‌های غنی از روی توسط کیو و همکارانش و لی و همکارانش گزارش شده‌اند (۱۱، ۱۲). بنابراین، بهینه‌سازی شرایط نمونه‌برداری و آماده‌سازی نمونه که تمرکز اصلی این پژوهش است، می‌تواند دقت و قابلیت اطمینان این روش را به‌طور چشمگیری افزایش دهد.

مشاهده شده است که در مواردی، محتوای روی محاسبه‌شده با این روش، با مقادیر واقعی آن در پوشش، اختلاف دارد. نمونه‌برداری نادرست و عدم یکنواختی پوشش از خطاهای رایج ارزیابی محتوای روی در پوشش‌های غنی از روی است که باید به آن کاملاً توجه کرد. از این رو هدف از این پژوهش بهینه‌یابی روش نمونه‌برداری از پوشش خشک برای اندازه‌گیری دقیق محتوای روی با استفاده از DSC است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

گرد روی^۲ از شرکت گرد روی پارس تهیه شد و مشخصات آن به صورت کامل در جدول ۲ گزارش گردید. رزین اپوکسی بیسفنول آ^۳ (مایع شفاف، اکی والان وزنی اپوکسی (g/eq) ۱۹۲-۱۸۵، محتوای اپوکسی (mmol/Kg) ۵۴۰۰-۵۲۰۰، رنگ حداکثر (APHA) ۵۰، گرانی در ۲۵ درجه سانتی گراد معادل ۱۴-۱۰ پاسکال، ثانیه مطابق استاندارد DIN 53015، درصد جامد بالای ۹۹/۳ مطابق استاندارد DIN 5351 (EN ISO 3251) از پتروشیمی خوزستان خریداری شد. رزین پلی‌آمید^۴ ورسامید ۱۲۵^۵ به‌عنوان عامل سخت‌کننده و یا عامل پخت^۶ رزین اپوکسی استفاده شد.

1. Differential scanning calorimetry
2. Zinc Dust
3. Bisphenol-A Epoxy Resin
4. Polyamide
5. Versamid 125
6. Curing Agent

اما دقت آن شدیداً به ضخامت فیلم، یکنواختی نمونه و کالیبره ویژه فرمول‌بندی وابسته است. با این حال، روش XRF برای کنترل کیفیت سریع در محل بسیار عالی است. در این مطالعه، تمرکز اصلی بر بهینه‌سازی روش نمونه‌برداری برای آنالیز DSC مطابق با استاندارد ASTM D6580 قرار گرفته است. روش DSC به‌دلیل ماهیت کمی و مبتنی بودن بر آنالیزی ذوب روی، از دقت ذاتی بالایی برخوردار بوده و به‌طور خاص در استاندارد ASTM D6580 برای پوشش‌های غنی از روی توصیه شده است. این روش حساسیت کمتری به ضخامت فیلم و اثرات بستر پلیمری داشته و امکان اندازه‌گیری مستقیم محتوای فلزی روی را فراهم می‌کند. بنابراین، با توجه به هدف این پژوهش که بهینه‌سازی فرایند نمونه‌برداری برای دستیابی به نتایج دقیق‌تر در آنالیز DSC است، این روش به عنوان روش اصلی انتخاب شد. با این حال، آگاهی از مزایا و محدودیت‌های روش‌های جایگزین می‌تواند به انتخاب روش مناسب بسته به شرایط عملیاتی و نیازهای کنترل کیفیت کمک نماید.

گرماسنجی روبشی تفاضل^۱ (DSC) به عنوان یکی از روش‌های تحلیلی حرارتی، یکی دیگر از پرکاربردترین روش‌های اندازه‌گیری محتوای روی به صورت دستگاهی است که این کار بر اساس استاندارد (2017) ASTM D 6580 انجام می‌شود. به‌طور دقیق‌تر، این آزمون هم برای محاسبه درصد خلوص پودر روی و هم برای تعیین محتوای روی در فیلم خشک پوشش غنی از روی طراحی شده است. در این روش، رنگدانه گرد روی و یا فیلم خشک پوشش‌های غنی از روی، در هاون کوبیده می‌شوند، سپس با دقت توزین شده و در ظرف‌های نمونه استاندارد قرار می‌گیرند. سپس درب ظرف‌ها بسته شده و در کوره دستگاه DSC، در یک مرحله گرمایش دینامیکی، از ۳۷۰ تا ۴۳۵ درجه سانتی‌گراد با نرخ ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه، تحت گاز نیتروژن، گرم می‌شوند. درصد روی فلزی در نمونه با اندازه‌گیری انرژی مصرف شده برای ذوب در قله گرماگیر نزدیک به ۴۱۹ درجه سانتی‌گراد ناشی از ذوب روی فلزی و مقایسه این مقدار با گرمای ذوب روی خالص تعیین می‌شود (۱۳).

مطالعات کلاسیک در این زمینه نشان داده‌اند که DSC نه‌تنها برای تعیین کمی روی، بلکه برای بررسی درجه پخت رزین، پایداری حرارتی و تاثیر افزودنی‌ها در پوشش‌های غنی از روی نیز کاربرد دارد. به عنوان مثال، کالندووا و همکارانش در مطالعه‌ای جامع، تاثیر اندازه و شکل ذرات روی بر خواص حفاظتی پوشش‌های غنی از روی را بررسی کردند و از DSC برای ارزیابی خلوص رنگدانه روی استفاده نمودند (۸). همچنین، کوانگ و چنگ در سال ۲۰۱۵ در پژوهشی درباره سازوکار حفاظت کاتدی در پوشش، از DSC برای تایید یکنواختی توزیع روی در فیلم پلیمری بهره بردند (۹).

جدول ۲: مشخصات فنی پودر روی استفاده شده.

Table 2: Technical Specifications of the Zinc Powder Used.

Property	Value	Measurement Method / Standard
Trade Name	Zinc Dust Pars	—
Particle Shape	Spherical	Scanning Electron Microscopy (SEM)
Total Zinc Content	> 95 %	ASTM D521
Metallic Zinc Content	> 92 %	ASTM D6580 (DSC) – This study
Bulk Density (g/cm ³)	2.8–3.2	ISO 697
True Density (g/cm ³)	7.14	ASTM D4781
Particle Size Distribution (PSD)	D10: 2.1 μm D50: 5.3 μm D90: 8.7 μm Range: 1–12 μm	Laser Diffraction (ISO 13320)
Specific Surface Area (m ² /g)	2.5–3.5	ISO 9277

نقش گرد روی، رزین اپوکسی، ورسامید ۱۲۵، مخلوط حلال، بنتونیت، Aerosil 200، BYK-110 و BYK-066N به‌ترتیب در فرمول‌بندی، محافظت‌کننده‌ی گالوانیکی^{۱۱}، محمل اصلی، عامل پخت، تنظیم‌کننده گرانی و درصد جامد (تنظیم نرخ تبخیر)^{۱۲}، ضد رسوب، اصلاح‌کننده ریولوژیکی^{۱۳}، عامل پخش‌کننده و رهاساز حباب هوا است. در فرمول‌بندی این پوشش‌ها از پلی‌آمید به عنوان عامل پخت استفاده شد؛ زیرا که پلی‌آمید انعطاف‌پذیری بالاتری نسبت به عوامل پخت آمینی ارائه می‌کند، ولی به نسبت استوکیومتری حساس‌تر است.

برای ساخت پوشش‌رنگ اپوکسی غنی از روی، ابتدا حلال‌ها با نسبت وزنی زایلین ۴۰ درصد، نرمال بوتانول ۳۰ درصد، MIBK ۳۰ درصد در ظرفی ریخته و به مدت ۱۰ دقیقه با دور ۵۰۰ RPM مخلوط شدند. برای آماده‌سازی گرد روی پیش از استفاده، پودر به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد داخل خشک‌کن قرار گرفت تا رطوبت‌زدایی شود. سپس در خشکانه حاوی سیلیکاژل در دمای اتاق تا زمان استفاده، نگهداری شد تا از جذب رطوبت و اکسایش اولیه جلوگیری شود.

حلال‌های زایلین^۱، نرمال بوتانول^۲، متیل ایزوبوتیل کتون^۳ (MIBK) با خلوص بالا از شرکت مرک تهیه شدند. مواد افزودنی شامل بنتونیت^۴ به عنوان عامل ضد رسوب^۵ و با هدف جلوگیری از ته‌نشینی ذرات روی (گریب تیکسوتروپیک)، BYK-110 به عنوان عامل ترک‌کننده/پراکنده‌کننده^۶ پودر روی در سامانه‌های پلیمری حلال پایه و BYK-066N به عنوان عامل ضد کف^۷ سیلیکونی اصلاح‌شده (برای حذف حباب‌های هوا حین اختلاط و اجرا) از شرکت BYK خریداری شدند. همچنین سیلیکای غباری^۸ (Aerosil® 200) به عنوان عامل اصلاح‌کننده شارش‌شناسی^۹ برای ایجاد ساختار تیکسوتروپیک و ضدشده شدن سامانه با سطح ویژه $25 \pm 200 \text{ (m}^2/\text{g)}$ از شرکت Evonik Industries AG خریداری شدند. بعلاوه، زیرآیندهای ورق پلی‌پروپیلن (PP) (سطح صاف، ضخامت: ۱ میلی‌متر) و صفحات شیشه‌ای (ابعاد 10×10 سانتی‌متر و ضخامت ۴ میلی‌متر) برای اعمال پوشش‌رنگ اپوکسی غنی از روی مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- ساخت پوشش‌رنگ اپوکسی-پلی‌آمید غنی از روی

محتوای آمین عامل پخت مطابق استاندارد ASTM D2074 اندازه‌گیری شد و این مقدار در حدود 210 (mg KOH/g) بود. انتخاب رزین اپوکسی با EEW پایین، با هدف تضمین پخت کامل در شرایط آزمایشگاهی، بهبود انعطاف و یکپارچگی فیلم نازک آزاد و کنترل دقیق فرمول‌بندی صورت گرفت. اگرچه در کاربردهای صنعتی نهایی اغلب از رزین‌های با EEW بالاتر (۴۵۰–۵۵۰) و عامل پخت پلی‌آمیدوآمین برای دستیابی به خواص مکانیکی و مقاومت شیمیایی بهتر استفاده می‌شود، تمرکز این مطالعه بر بهینه‌سازی روش نمونه‌برداری و ارزیابی بود. دو نمونه پوشش‌رنگ آستر اپوکسی-پلی‌آمید غنی از روی بنا محتوای روی ۸۰ و ۸۵ درصد مطابق فرمول‌بندی موجود در جدول ۳ ساخته شدند.

1. Xylene
2. n-Butanol
3. Methyl Isobutyl Ketone
4. Bentonite
5. Anti-settling
6. Wetting and dispersing additive
7. Anti-foaming
8. Fumed Silica
9. Rheology Modifier
10. Zinc-Rich Epoxy Polyamide Primer
11. Galanic protector
12. Control evaporation
13. Rheology modifier

جدول ۳: فرمول‌بندی پوشش آستر اپوکسی- پلی آمید غنی از روی با محتوای روی ۸۰ و ۸۵ درصد.

Table 3: Formulation of a zinc-rich epoxy-polyamide primer with 80 and 85 % zinc content.

	zinc-rich epoxy-polyamide primer with 85 % zinc content		zinc-rich epoxy-polyamide primer with 80 % zinc content	
Components	Component A	Component B	Component A	Component B
Epoxy resin	10.00	-	10.00	-
Zinc powder	141.00	-	99.50	-
Polyamide (Versamid 125)	-	57.00	-	57.00
Solvent mixture	65.00	24.50	47.10	24.50
Bentonite	0.32	-	0.32	-
Fumed Silica (Aerosil 200)	0.16	-	0.16	-
BYK-110	0.13	-	0.13	-
BYK-066N	-	0.20	-	0.20
Sum	216.60	81.70	157.2	81.70
Component A: Epoxy + zinc powder + additives Component B: Polyamide curing agent Mixing Ratio: 4 parts A to 1 part B for preparation and application.				

مرحله اختلاط پوشش غنی از روی برای تعیین محتوای روی، بسیار مهم و حساس است. از این رو، هر دو پوشش اپوکسی محتوی روی (۸۰ و ۸۵ درصد) به مدت ۳۰ دقیقه با دور هم‌زن ۱۷۰۰-۱۴۰۰ در دمای محیط (۲۵ °C) مخلوط شدند (شکل ۱). طبق استاندارد ASTM D6580، نمونه‌برداری باید به گونه‌ای انجام شود که نماینده کل مخلوط باشد. در این پژوهش، برای اطمینان از یکنواختی نمونه‌ها و جلوگیری از خطای ناشی از ته‌نشینی ذرات سنگین روی، نمونه‌برداری از سه عمق مختلف (بالا، میانه، پایین) ظرف حاوی پوشش غنی از روی انجام شد. به این ترتیب پس از هم‌زدن کامل پوشش به مدت ۳۰ دقیقه با دور RPM ۱۷۰۰-۱۴۰۰، نمونه‌ها با استفاده از قاشق آزمایشگاهی کاملاً تمیز از عمق‌های تعیین‌شده برداشته شدند. سپس نمونه‌های برداشته شده از هر سه عمق، در یک ظرف واحد ادغام و مجدداً هم‌گن شدند تا نمونه نهایی یکنواخت حاصل شود. این روش تضمین می‌کند که نمونه مورد آزمون DSC نماینده واقعی کل پوشش بوده و از خطای نمونه‌برداری ناشی از جدایش ذرات جلوگیری شده است.

برای اعمال پوشش آستری اپوکسی-پلی آمید، اختلاط دو جز با نسبت ۴ به ۱ (A به B) با سرعت پایین با دور RPM ۵۰۰ به مدت ۵ دقیقه انجام شد. سپس مخلوط با فیلم‌کش ۱۲۰ میکرون روی سطح شیشه اعمال شد. همچنین مخلوط روی سطح پلیمری پلی پروپیلن نیز اعمال شد تا فیلم حاصل به صورت فیلم آزاد^۲ حاصل گردد (مطابق شکل ۲). برای پخت کامل و تبخیر حلال، نمونه‌ها ۷ روز در دمای ۲۵ °C و دو ساعت در دمای ۸۰ °C باقی ماندند.

در مرحله بعدی، ۴۰ درصد مخلوط حلال به ظرف اختلاط اصلی ریخته شد. سپس رزین اپوکسی به داخل مخلوط حلال اضافه و به مدت ۱۵ دقیقه با دور RPM ۸۰۰ مخلوط گردید. در ادامه تمامی مواد افزودنی مطابق جدول ۳ به مخلوط افزوده شد و به مدت ۲۰ دقیقه با دور RPM ۱۵۰۰ مخلوط گردید. سپس گرد روی به آرامی به مخلوط رزین-حلال افزوده شد، به طوری که ۷۵ درصد گرد روی‌ها طی ۳۰ دقیقه افزوده شد و با دور RPM ۸۰۰ مخلوط گردید. سپس مابقی گرد روی‌ها به همراه ۳۰ درصد مخلوط حلال، به مخلوط اصلی افزوده شد و طی ۱۰ دقیقه با دور RPM ۸۰۰ هم خورد. در این مرحله به منظور جلوگیری از شکست ذرات روی، اختلاط در دور کمتر از RPM ۲۰۰۰ (۱۸۰۰-۲۰۰۰) و طی ۶۰-۴۵ دقیقه توسط مخلوط‌کن برش-بالا^۱ انجام شد. در انتها دانه‌بندی گرفته شد تا این مقدار به زیر ۱۰۰ میکرون رسیده باشد. سپس مخلوط نهایی با صافی ۱۵۰ میکرون صاف شد و در انتها مابقی حلال برای تنظیم درصد جامد و گرانی روی به سامانه افزوده شد.

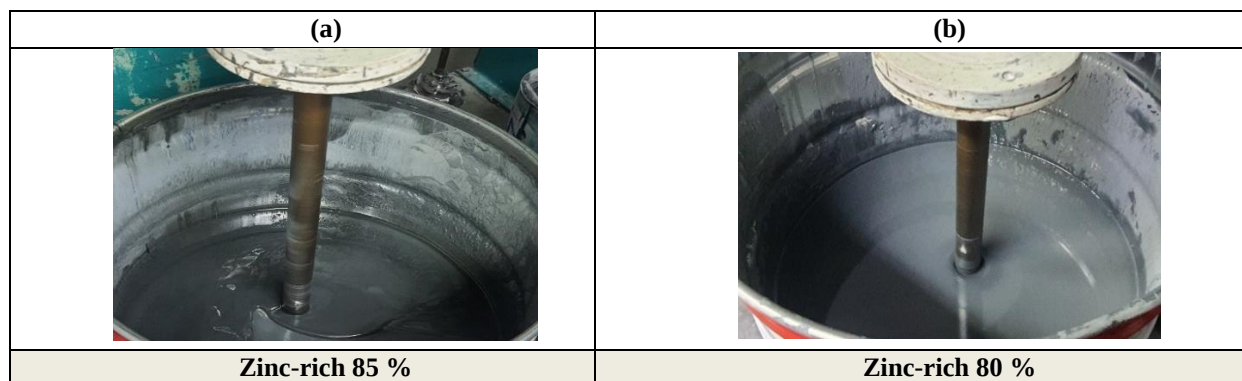
جز B (عامل پخت پلی آمید) نیز مطابق مراحل زیر تهیه شد: پس از افزودن رزین و رسامید ۱۲۵، مخلوط حلال به آن افزوده گردید و به مدت ۲۰ دقیقه با دور RPM ۴۰۰ مخلوط شد. در نهایت افزودنی‌ها به مخلوط اضافه و به مدت ۱۵ دقیقه با دور RPM ۸۰۰ مخلوط شدند. سپس محصول با الک ۵۰ میکرونی غربال گردید.

۳-۲- اندازه‌گیری محتوای روی

اندازه‌گیری محتوای روی طبق استاندارد ASTM D6580 انجام شد.

2. Free film

1. High-shear



شکل ۱: تصویر مرحله اختلاط پوشش های اپوکسی غنی از روی محتوی (a) ۸۵ و (b) ۸۰ درصد روی.

Figure 1: Image of the mixing stage for epoxy paints (a) containing 85%, and (b) 80% zinc.



شکل ۲: تصویری از فیلم های اعمال شده (a) روی سطح شیشه و (b) روی سطح پلی پروپیلن، پس از یک هفته پخت در دمای محیط.

Figure 2: Image of applied films on (a) glass, and (b) polypropylene substrates after one week of ambient temperature cure.

برای انجام آزمون DSC استفاده شد. همچنین فیلم های آزاد حاصل از پوشش اپوکسی پلی آمید غنی از روی اعمال شده روی سطح پلی پروپیلن، از روی سطح جدا شدند و برای آزمون DSC مورد استفاده قرار گرفتند. لازم به ذکر است که کلیه عملیات تراشیدن، آسیاب و انتقال نمونه با ابزار فولاد زنگ نزن انجام شد تا از آلودگی فلزی و اتلاف نمونه جلوگیری شود. همچنین نمونه ها بلافاصله پس از آماده سازی در ظرف درب دار قرار گرفته و در خشکانه نگهداری شدند.

مطابق استاندارد ASTM D6580، پس از پخت و خشک شدن کامل پوشش ها، آنها با استفاده از یک ابزار مناسب از روی سطح شیشه تراشیده شدند، پرک های حاصل جمع آوری و پس از خرد کردن آنها با استفاده از هاون، نمونه های پوشش حاوی روی در فالتکون جمع آوری شدند (شکل ۳). فرایند آسیاب نمونه های خشک شده در هاون سرامیکی و در زمان کوتاه (حداکثر ۲ دقیقه) انجام شد تا گرمایش اصطکاکی و اکسایش حرارتی به حداقل برسد. از این پودرها



شکل ۳: نمایی از نحوه خراشیدن و جدا کردن پوشش غنی از روی از روی سطح شیشه.

Figure 3: Scraping and removal of the zinc-rich coating from the glass surface.

$$100 \times \frac{\text{محتوای پودر روی در پوشش (Z)}}{\text{خلوص پودر روی (Z)}} = \text{محتوای پودر روی واقعی در پوشش (\%)}$$

(۳)

۳- نتایج و بحث

نتایج آزمون DSC برای نمونه‌ی روی استاندارد در راستای کالیبره دستگاه در شکل ۴ نشان داده شده است. سطح زیر نمودار قله در نقطه قله $424/4^{\circ}\text{C}$ معادل $107/7$ ژول بر گرم است که از این مقدار برای محاسبات محتوای روی در نمونه پودر روی و پوشش‌های حاوی روی استفاده خواهد شد. خلوص پودر روی مورد استفاده برای تولید آستری اپوکسی غنی از روی، با استفاده از دستگاه DSC اندازه‌گیری شد. نتایج آزمون DSC پودر روی در شکل ۵ نشان داده شده است. سطح زیر نمودار قله در نقطه قله (423°C) معادل $99/36$ ژول بر گرم است. مطابق با این مقادیر و بر اساس رابطه ۱، خلوص پودر روی مورد استفاده $92/26$ درصد است.

نتایج آزمون DSC انجام‌شده روی پودر حاصل از آسیاب پوشش اپوکسی-پلی‌آمید خشک حاوی 85 درصد پودر روی، در شکل ۶ نشان داده شده است. لازم به ذکر است که این آزمون برای تمامی نمونه‌ها، سه مرتبه تکرار و نتایج حاصل در جدول ۴ گزارش شدند. نتایج آزمون DSC پوشش اپوکسی-پلی‌آمید خشک حاوی 85 درصد پودر روی که به صورت فیلم آزاد از سطح پلی‌پروپیلن کنده شد، در شکل ۷ نشان داده شده است. همچنین نتایج آزمون پس از سه مرتبه تکرار در جدول ۵ گزارش شده است.

نتایج آزمون DSC پودر حاصل از آسیاب کردن پوشش اپوکسی-پلی‌آمید خشک حاوی 80 درصد پودر روی در شکل ۸ و جدول ۶ نشان داده شده است. نتایج آزمون DSC پوشش اپوکسی-پلی‌آمید خشک حاوی 80 درصد پودر روی که به صورت فیلم آزاد از سطح پلی‌پروپیلن کنده شد، در شکل ۹ نشان داده شده است. همچنین نتایج آزمون پس از سه مرتبه تکرار در جدول ۷ گزارش شده است. همچنین نتایج محاسبات به صورت خلاصه در جدول ۸ گزارش شده است.

برای محاسبه محتوای روی در پوشش‌های حاصل، از دستگاه DSC (مدل DSC 822e Module، شرکت سازنده: Mettler-Toledo GmbH) استفاده شد. نمونه‌ها همگی تحت اتمسفر نیتروژن و با برنامه حرارتی گرمایش به صورت زیر قرار گرفتند: دمای شروع 370°C ، گرمایش از 370°C تا 435°C با نرخ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

لازم به ذکر است که در حین انجام آزمون DSC، تمامی نمونه‌ها در جریان نیتروژن خالص با دبی 50 میلی‌لیتر بر دقیقه قرار گرفتند تا از اکسایش حرارتی در محدوده دمایی $370-435^{\circ}\text{C}$ جلوگیری شود. ابتدا دستگاه DSC توسط نمونه‌ی روی استاندارد^۱ کالیبره شد. روی استاندارد خالص از شرکت آلدیچ تهیه شد که مطابق با الزام استاندارد ASTM D6580، روی به شکل قرص با خلوص حداقل 99.999 درصد بود. از این روی استاندارد برای کالیبره کردن دستگاه DSC در محدوده 370°C تا 435°C استفاده شد. گرمای ذوب اندازه‌گیری‌شده برحسب ژول بر گرم با استفاده از DSC برای این روی خالص، به عنوان مقدار مرجع برای محاسبه پودر روی و نهایتاً محتوای روی در پوشش‌ها به کار رفت. سپس خلوص گرد روی مورد استفاده در ساخت پوشش‌های اپوکسی غنی از روی توسط دستگاه DSC در همین محدوده با استفاده از رابطه ۱ اندازه‌گیری شد.

$$(1) \quad \frac{X}{Y} \times 100 = \text{خلوص پودر روی (\%)}$$

که در این رابطه، X مقدار گرمای ذوب^۲ اندازه‌گیری شده برای پودر روی برحسب مول بر گرم (مساحت زیر نمودار از نقطه شروع (Onset) تا نقطه پایان (End) حاصل از DSC) و Y مقدار گرمای ذوب اندازه‌گیری شده برای پودر روی استاندارد برحسب مول بر گرم (مساحت زیر نمودار از نقطه شروع تا نقطه پایان حاصل از DSC) هستند.

در ادامه محتوای روی در نمونه خراشیده‌شده-آسیاب‌شده و نمونه فیلم آزاد پوشش در محدوده مذکور در نقطه‌ی ذوب روی ($419-420^{\circ}\text{C}$) محاسبه گردید و نتایج با یکدیگر مقایسه شد. لازم به ذکر است که آزمون DSC برای تمامی نمونه‌ها، سه مرتبه تکرار شد. درصد پودر روی در پوشش‌ها مطابق رابطه ۲ به دست آمد.

$$(2) \quad \frac{Z}{Y} \times 100 = \text{محتوای پودر روی در پوشش (\%)}$$

که در این رابطه، Z مقدار گرمای ذوب اندازه‌گیری‌شده نمونه (پوشش) برحسب ژول بر گرم است. با توجه به 100 درصد نبودن خلوص پودر روی مورد استفاده، محتوای روی واقعی در پوشش‌ها با استفاده از رابطه ۳، اصلاح گردید.

1. Standard zinc
2. Fusion

جدول ۴: محتوای پودر روی در پوشش اپوکسی-پلی آمید خشک حاوی ۸۵ درصد پودر روی پس از تراشیدن و آسیاب کردن.

Table 4: Zinc content in the scraped and milled dried epoxy-polyamide coating containing 85 % zinc powder.

No.	Sample weight (mg)	Peak point	The area under the DSC peak.	Zinc content (%)	Zinc content after purity revision (%)
1	5.12	422.1	78.18	72.59	78.68
2	3.80	422.2	78.43	72.82	78.93
3	4.66	422.1	78.22	72.63	78.72
Average					78.78 ± 0.10

جدول ۵: محتوای پودر روی در پوشش اپوکسی-پلی آمید خشک حاوی ۸۵ درصد پودر روی به صورت فیلم آزاد.

Table 5: Zinc content in the free-film of epoxy-polyamide coating containing 85 % zinc powder.

No.	Sample weight (mg)	Peak point	The area under the DSC peak.	Zinc content (%)	Zinc content after purity revision (%)
1	3.93	423.0	86.03	79.88	86.58
2	4.87	423.1	83.90	77.9	84.44
3	4.56	423.1	83.51	77.54	84.04
Average					85.01 ± 1.37

جدول ۶: محتوای پودر روی در پوشش اپوکسی-پلی آمید خشک حاوی ۸۰ درصد پودر روی پس از تراشیدن و آسیاب کردن.

Table 6: Zinc content in the scraped and milled dried epoxy-polyamide coating containing 80 % zinc powder.

No.	Sample weight (mg)	Peak point	The area under the DSC peak.	Zinc content (%)	Zinc content after purity revision (%)
1	5.21	423.6	70.72	65.66	71.17
2	4.69	423.6	75.91	70.48	76.40
3	4.32	423.6	73.05	67.83	73.52
Average					73.70 ± 2.62

جدول ۷: محتوای پودر روی در پوشش اپوکسی-پلی آمید خشک حاوی ۸۰ درصد پودر روی به صورت فیلم آزاد.

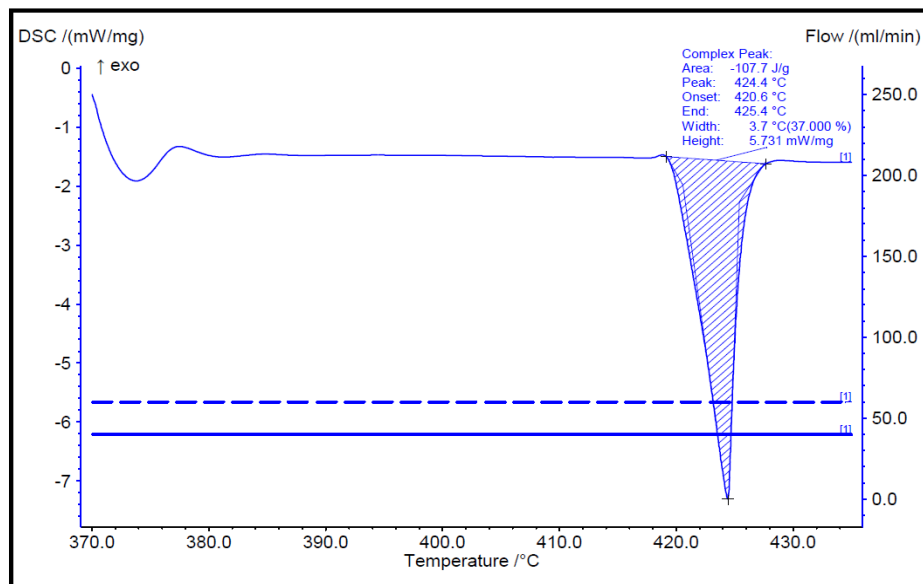
Table 7: Zinc content in the free-film of epoxy-polyamide coating containing 80 % zinc powder.

No.	Sample weight (mg)	Peak point	The area under the DSC peak.	Zinc content (%)	Zinc content after purity revision (%)
1	3.48	424.3	79.73	74.03	80.24
2	4.35	423.9	79.98	74.26	80.49
3	3.98	424.1	79.32	73.64	79.83
Average					80.19 ± 0.33

جدول ۸: خلاصه نتایج اندازه گیری محتوای روی در پوشش اپوکسی-پلی آمید غنی از روی.

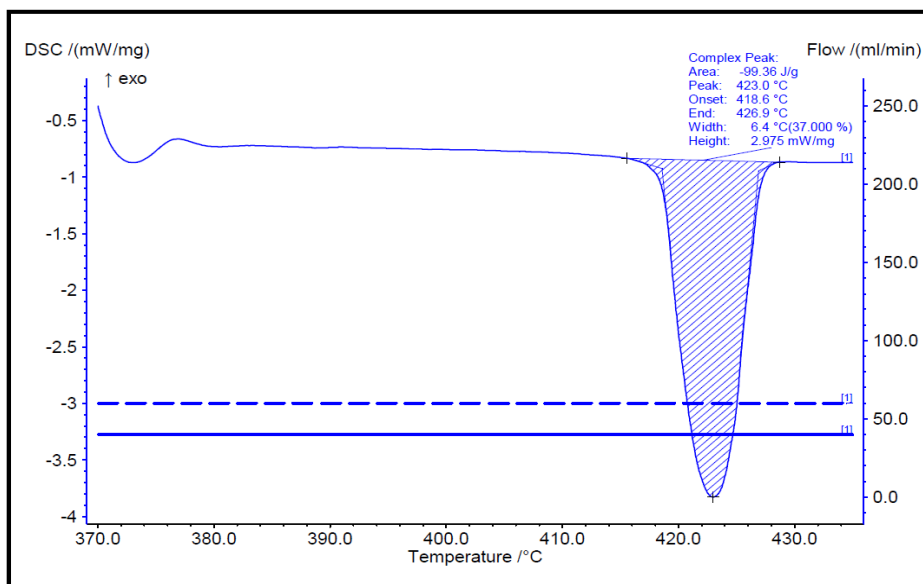
Table 8: Summary of zinc content measurements in zinc-rich epoxy-polyamide coating.

Sample	Zn content (%)
Scraped and milled dried epoxy-polyamide coating containing 85% zinc powder	78.78 ± 0.10
Free-film of epoxy-polyamide coating containing 85% zinc powder	85.01 ± 1.37
Scraped and milled dried epoxy-polyamide coating containing 80% zinc powder	73.70 ± 2.62
Free-film of epoxy-polyamide coating containing 80% zinc powder	80.19 ± 0.33



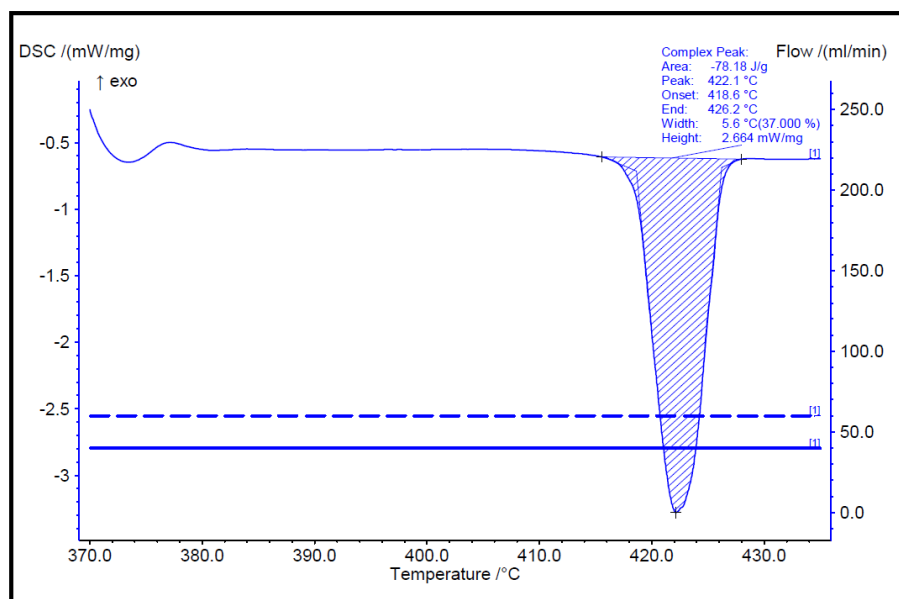
شکل ۴: نتایج آزمون DSC برای نمونه روی استاندارد برای کالیبره کردن.

Figure 4: DSC calibration results using a standard zinc sample.



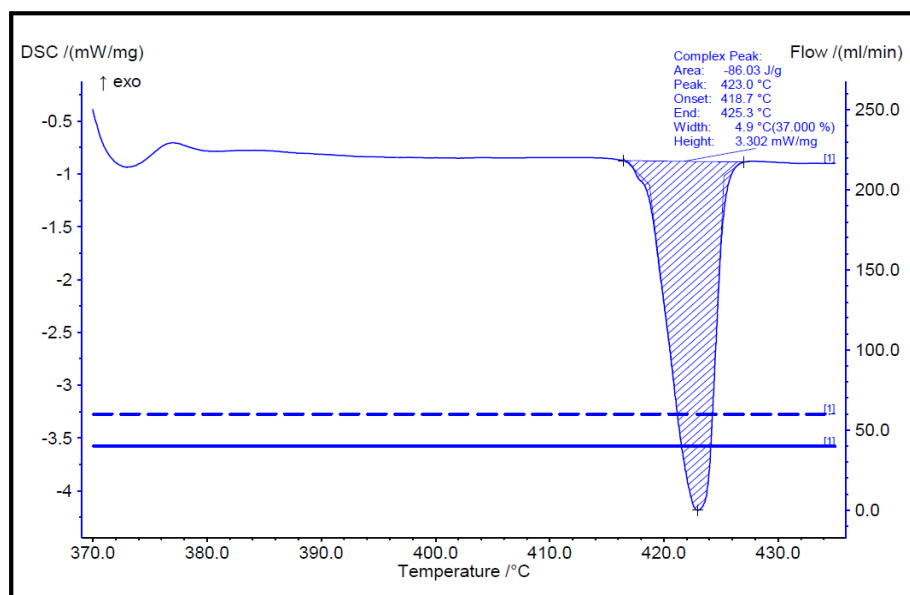
شکل ۵: نتایج آزمون DSC پودر روی خالص.

Figure 5: DSC analysis of pure zinc powder.



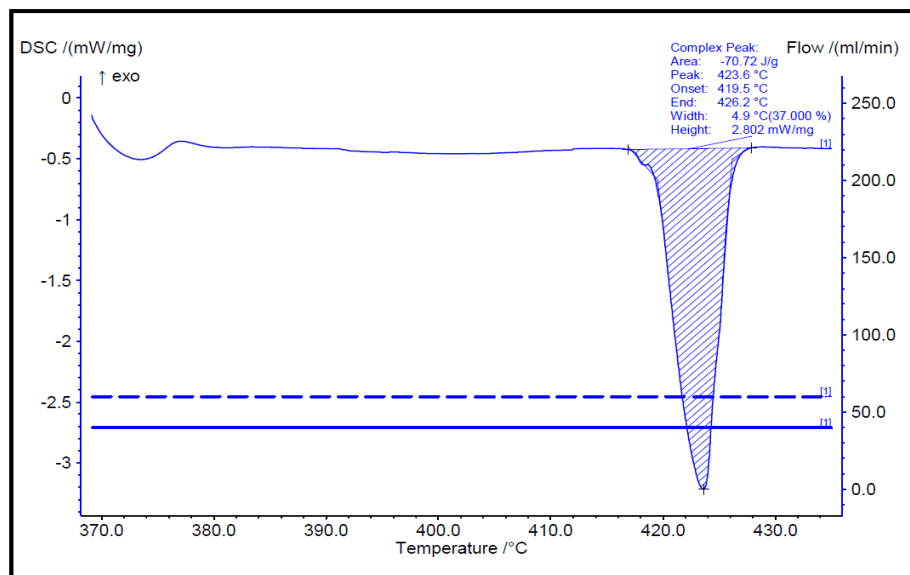
شکل ۶: نتایج آزمون DSC پودر حاصل از تراشیدن-آسیاب کردن پوشش اپوکسی-پلی آمید خشک حاوی روی ۸۵ درصد.

Figure 6: DSC analysis of scraped-milled powder from dry 85% zinc-rich epoxy-polyamide coating.



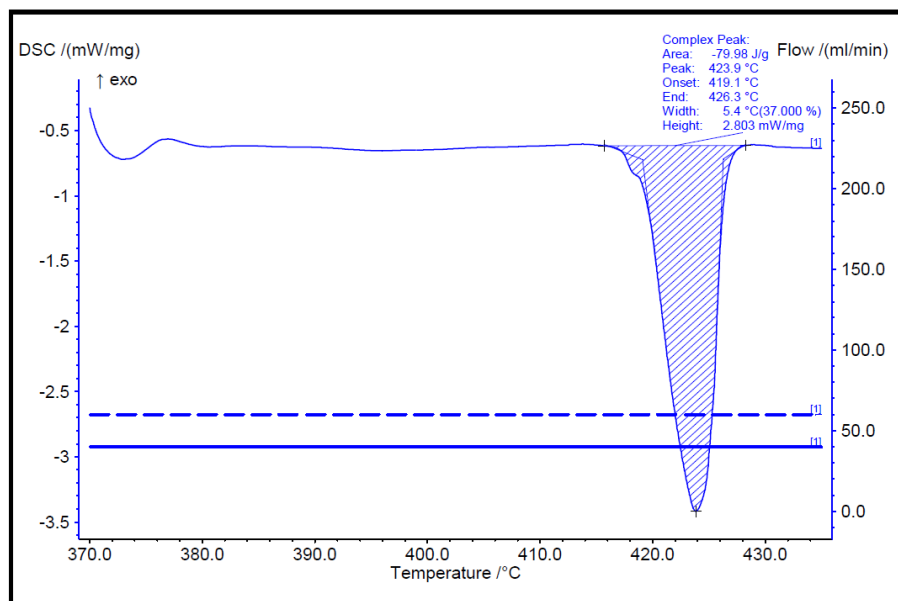
شکل ۷: نتایج آزمون DSC پوشش اپوکسی-پلی آمید حاوی روی ۸۵ درصد به صورت فیلم آزاد.

Figure 7: DSC analysis of free-film of 85% zinc-rich epoxy-polyamide coating.



شکل ۸: نتایج آزمون DSC پودر حاصل از تراشیدن-آسیاب کردن پوشش اپوکسی-پلی‌آمید خشک حاوی روی ۸۰ درصد.

Figure 8: DSC analysis of scraped-milled powder from dry 80% zinc-rich epoxy-polyamide coating.



شکل ۹: نتایج آزمون DSC پوشش اپوکسی-پلی‌آمید حاوی روی ۸۰ درصد به صورت فیلم آزاد.

Figure 9: DSC analysis of free-film of 80% zinc-rich epoxy-polyamide coating.

روی اندازه‌گیری شده در نمونه فیلم آزاد حاصل از پوشش غنی از روی ۸۵ درصد، حدود ۸۵/۰۱ درصد و برای نمونه فیلم آزاد حاصل از پوشش غنی از روی ۸۰ درصد، معادل ۸۰/۱۹ درصد به دست آمد. این درحالی‌است که مقادیر روی محاسبه شده از نمونه‌های

مطابق نتایج مندرج در جدول ۸، مقادیر روی اندازه‌گیری شده در نمونه‌هایی که به صورت فیلم آزاد از سطح پلی‌پروپیلن کنده شده بودند، بسیار به مقدار واقعی افزوده شده در حین ساخت پوشش‌های اپوکسی، مطابق فرمول‌بندی جدول ۳، نزدیک است. به عبارتی مقدار

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، روش اندازه‌گیری محتوای روی در پوشش‌های غنی از روی اپوکسی-پلی‌آمید با استفاده از دستگاه DSC مطابق استاندارد ASTM D6580 به‌طور جامع بهینه‌یابی شد. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که روش نمونه‌برداری تأثیر به‌سزایی در دقت اندازه‌گیری محتوای روی دارد. به‌طور مشخص، استفاده از فیلم آزاد جداشده از سطح پلی‌پروپیلن، در مقایسه با روش متداول تراشیدن و آسیاب کردن پوشش از سطح شیشه، نتایجی با دقت بالاتر و انحراف معیار کمتر ارائه داد. میانگین محتوای روی اندازه‌گیری‌شده برای پوشش‌های با فرمول‌بندی ۸۵ و ۸۰ درصد روی، به‌ترتیب ۸۵/۰۱ و ۸۰/۱۹ درصد به دست آمد که هم‌خوانی بسیار نزدیکی با مقادیر مورد انتظار داشت؛ در حالی که این مقادیر در روش تراشیدن-آسیاب‌شدن به‌ترتیب ۷۸/۷۸ و ۷۳/۷۰ درصد حاصل شد. این اختلاف قابل توجه (در حدود ۶-۷ واحد درصدی) عمدتاً ناشی از ته‌نشینی ذرات سنگین روی در حین فرایند آسیاب‌کردن، نمونه‌برداری ناهمگن، ناهمگنی در نمونه به علت نوع زیرآیند، اکسایش احتمالی ذرات روی و یا چسبیدن ذرات به دیواره هاون است. بر این اساس، پیشنهاد می‌شود برای دستیابی به دقیق‌ترین نتایج در اندازه‌گیری محتوای روی با روش DSC، از فیلم آزاد پوشش با ضخامت پایین به‌عنوان نمونه استفاده شود تا از یکنواختی نمونه و جلوگیری از خطاهای ناشی از جدایش ذرات اطمینان حاصل گردد.

روش پیشنهادی نمونه‌برداری برای آزمون DSC در پوشش‌های غنی از روی:

- آماده‌سازی نمونه مایع: هم‌زدن کامل پوشش به مدت ۳۰ دقیقه با دور 1500 ± 200 RPM قبل از نمونه‌برداری.

- نمونه‌برداری از عمق‌های مشخص: استفاده از قاشق استریل برای برداشتن نمونه از سه عمق: (۱) سطح فوقانی (حدود ۱ سانتی‌متر زیر سطح)، (۲) میانه (نیمه‌عمق ظرف)، (۳) نزدیک کف (حدود ۱ سانتی‌متر بالای کف).

- حجم نمونه: جمع‌آوری حداقل ۱۰ میلی‌لیتر از هر عمق (جمعاً ۳۰ میلی‌لیتر) برای اطمینان از نمایندگی کل حجم.

- ادغام و همگن‌سازی: مخلوط‌کردن نمونه‌های سه عمق در یک ظرف تمیز و هم‌زدن ملایم به مدت ۲ دقیقه.

- تهیه نمونه DSC به روش فیلم آزاد (روش ترجیحی): فیلم آزاد با ضخامت 20 ± 120 میکرون روی سطح پلی‌پروپیلن اعمال و پس از پخت کامل مستقیماً برای آزمون DSC استفاده شود.

این یافته‌ها گامی مهم برای کنترل کیفیت دقیق‌تر پوشش‌های غنی از روی و تضمین عملکرد بهینه آن‌ها در کاربردهای حفاظت کاتدی است.

تراشیده‌شده از سطح و آسیاب‌شده برای حالت ۸۵ و ۸۰ درصد به ترتیب حدود ۷۸/۷۸ و ۷۳/۷۰ درصد به دست آمد. مشخص است که اختلاف نتایج محاسباتی از مقادیر واقعی در حالت فیلم آزاد در حدود ۰/۰۱ تا ۰/۱۹ است درحالی‌که این اختلاف برای حالت آسیاب‌شده، ۶-۷ واحد است. دلیل این اختلاف می‌تواند به چگالی بالای ذرات روی و امکان ته‌نشینی و نمونه‌برداری ناهمگن از نمونه‌های آسیاب‌شده ارتباط داشته باشد، به‌طوریکه پودرهای سنگین‌تر به انتهای ظرف نمونه منتقل شده و احتمال خطا در نمونه‌برداری افزایش می‌یابد. به‌طور کلی، اگر در فرایند آسیاب کردن، ذرات ریزتر به دلیل چگالی بالا در انتهای ظرف جمع شوند، نمونه‌برداری از بخش‌های مختلف می‌تواند منجر به خطای سیستماتیک در اندازه‌گیری شود. این پدیده با عنوان جدایش^۱ شناخته می‌شود. همچنین آسیاب‌کردن ممکن است نه تنها باعث جدایش ذرات روی و رزین شود، بلکه می‌تواند منجر به اکسایش جزئی سطح ذرات روی گردد. این اکسایش، آنتالپی ذوب را تغییر داده و در نتیجه، مقدار محاسبه‌شده محتوای روی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در روش آسیاب مکانیکی، بخشی از پودر ممکن است به دلیل چسبندگی به هاون یا ابزار از دست برود، که این امر به‌ویژه برای ذرات ریز روی اتفاق می‌افتد. در نمونه‌های پودری، تماس کامل بین ذرات و ظرف نمونه می‌تواند انتقال حرارت را تحت تأثیر قرار داده و روی مساحت قله DSC تأثیر بگذارد. لازم به ذکر است که اگر عامل پخت به‌طور کامل با رزین اپوکسی واکنش نداده باشد، باقی‌مانده‌ی آن می‌تواند در قله ذوب روی تداخل ایجاد کند؛ از این رو در این پژوهش سعی بر آن شد که پخت فیلم‌ها تا حد امکان به صورت کامل صورت گیرد، به‌طوری‌که نمونه‌ها ۷ روز در دمای محیط و سپس ساعت در دمای 80°C قرار گرفتند تا نحوه پخت تأثیری روی نتایج آزمون DSC نگذارد. از این رو، برای اندازه‌گیری محتوای روی در پوشش‌های اپوکسی-پلی‌آمید غنی از روی می‌توان مستقیماً از فیلم آزاد پوشش نهایی نمونه‌برداری انجام داد تا از همگن‌بودن نمونه‌برداری اطمینان حاصل شود. انتخاب سطح پلی‌پروپیلن به عنوان زیرلایه برای تهیه فیلم آزاد، عمدتاً مبتنی بر ملاحظات عملی برای دستیابی به نمونه‌ای یکپارچه و قابل جدایش بدون تخریب مکانیکی (همچون تراشیدن) بود. این امر امکان نمونه‌برداری همگن‌تری را فراهم آورد. نکته کلیدی در اینجا، برتری قطعی روش نمونه‌برداری از فیلم آزاد در کاهش خطای اندازه‌گیری DSC است. این تحلیل‌ها می‌توانند به تدوین یک روش استاندارد و قابل اطمینان برای صنعت پوشش کمک شایانی کنند.

1. Segregation

تقدیر و تشکر

از شرکت زرین فام آتی پارس بابت حمایت این پژوهش قدردانی می‌گردد.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

۵- مراجع

1. Emamgholi Kh, Moradi Dehghani Sh, Ranjbar Z, Motiee F. The effect of aminated graphene oxide nanocomposite based on benzidine-zinc oxide on the corrosion resistance of cathode electrocoatings. *J Color Sci. Tech.* 2023;17(2):159-167. <https://dor.isc.ac/dor/20.1001.1.17358779.1402.17.2.5.6>
2. Abdollahi Baghban S, Khorasani M. High Durable Latex-Modified-Concretes: The Effect of Minimum Film Formation Temperature of Acrylic-Styrene Latex. *Prog Color Color Coat.* 2023;16(2):181-195. <https://doi.org/10.30509/pccc.2022.166996.1174>
3. Sadat Fazayel A, Abdollahi Baghban S, Khorasani M. Insight into the rheological performance of plasticized-cement paste containing a tailored comb-shaped polycarboxylate superplasticizers: molecular architecture and functionalizing. *J Dispers Sci. Technol.* 2025;1-17. <https://doi.org/10.1080/01932691.2025.2452593>
4. Abdollahi Baghban S, Khorasani M. Construction and characterization of polymer concrete containing waterborne acrylic resin with low permeability to chlorine and water ions. *Concr. Res.* 2019;12(2):19-32. <https://doi.org/10.22124/jcr.2019.11300.1315>
5. Sadat Fazayel A, Abdollahi Baghban S, Khorasani M, Eivaz Mohammadloo H. Tailoring polycarboxylate copolymers as high-performance green corrosion inhibitors: The synergistic interplay of functional groups, composition, and counterions. *Colloid. Surf. Physicochem. Eng Asp.* 2026; 728 (2):138683. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2025.138683>
6. Shchukin DG, Lamaka SV, Yasakau KA, Zheludkevich ML, Ferreira MGS, Möhwald H. Active anticorrosion coatings with halloysite nanocontainers. *J Phys Chem C.* 2008;112: 958-964. <https://doi.org/10.1021/jp076188r>
7. Montazeri S, Ranjbar Z, Rastegar S. A study on effects of viscoelastic properties on protective performance of epoxy coatings using EIS. *Prog Org Coat.* 2017;111:248-257. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.06.007>
8. Kalendová A. Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings. *Prog Org Coat.* 2003;46: 324-332. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(03\)00022-5](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(03)00022-5)
9. Kuang D, Cheng YF. Study of Cathodic Protection Shielding under Coating Disbondment on Pipelines. *Corros Sci.* 2015;99:1-9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.07.012>
10. Khalid Hussain A, Seetharamaiah N, Pichumani M, Shilpa Chakra Ch. Research progress in organic zinc-rich primer coatings for cathodic protection of metals – A comprehensive review. *Prog Org Coat.* 2021;153:106040. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106040>
11. Qi Ch, Dam-Johansen K, Erik Weinell C, Bi H, Wu H. Enhanced anticorrosion performance of zinc-rich epoxy coatings modified with stainless steel flakes. *Prog. Org. Coat.* 2022;163:106616. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106616>
12. Li Z, Bi H, Erik Weinell C, Ravenni G, Benedini L, Dam-Johansen K. Investigation of zinc epoxy coatings modified with pyrolyzed and gasified biochar nanoparticles for corrosion protection. *Prog Org Coat.* 2023;178:107477. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107477>
13. ASTM D 6580-00, Standard Test Method for The Determination of Metallic Zinc Content in Both Zinc Dust Pigment and in Cured Films of Zinc-Rich Coatings.

How to cite this article:

Abdollahi Baghban S, Montaeri Sh. Optimization of the Measurement Method for Zinc Content in Zinc-Rich Epoxy Coatings Using Differential Scanning Calorimetry. *J Color Sci Tech.* 2025;19(3):281-295. <https://doi.org/10.30509/jcst.2025.167660.1270> [In Persian]