

# مطالعه اثر اکسید آهن میکایی بر رفتار حفاظت از خوردگی پوشش پایه آبی سیلیکاتی غنی از روی

محمد ناصر کاکایی<sup>۱</sup>، ایمان دانایی<sup>۲\*</sup>، داود زارعی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی نفت شهید تندگویان، دانشگاه صنعت نفت، گروه مهندسی بازرسی

فنی، آبادان، ایران

۲- استادیار، دانشکده مهندسی نفت شهید تندگویان، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران

۳- استادیار، دانشگاه آزاد، واحد تهران جنوب، گروه مهندسی پلیمر دانشکده فنی و مهندسی، تهران، ایران

\* danaee@put.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۹۱/۰۳/۲۰، تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۵/۰۱)

## چکیده

استفاده از پوشش‌های سیلیکاتی غنی از روی طی نیم قرن اخیر از شیوه‌های کارآمد برای پیش‌گیری از خوردگی سازه‌های فولادی در اتمسفرهای خورنده بوده است. اکسید آهن میکایی نیز از پرکاربردترین رنگدانه‌های مورد استفاده در پوشش‌های ضد خوردگی با کارکرد سدکنندگی است. در این تحقیق تعدادی پوشش پایه آبی سیلیکاتی غنی از روی بر پایه پتاسیم سیلیکات اصلاح شده با نانوکلوئید سیلیکا و گرد روی فرموله شدند که در آن‌ها اکسید آهن میکایی در مقادیر مختلف جایگزین بخشی از رنگدانه روی شد. پوشش‌های تهیه شده پس از اعمال بر روی قطعات فولادی به کمک میکروسکوپ نیروی اتمی، طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی، اندازه‌گیری پتانسیل آزاد خوردگی و آزمون مه نمکی مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج آزمایش‌ها حاکی از این است که هرچند جایگزینی یادشده باعث کاهش دوره حفاظت کاتدی فولاد توسط پوشش غنی از روی شد، اما در مقابل به خواص ضد خوردگی قابل توجهی در آزمون مه نمکی منجر گردید. نتایج بررسی‌ها بیانگر این است که از اکسید آهن میکایی می‌توان برای کنترل نرخ فعالیت پوشش‌های غنی از روی بهره جست.

## واژه‌های کلیدی:

سیلیکات غنی از روی، اکسید آهن میکایی، حفاظت کاتدی، سدکنندگی، پتانسیل آزاد خوردگی، طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی، فعالیت

## ۱- مقدمه

بارز این پوشش‌ها مقدار زیاد رنگدانه روی فلزی است. در پوشش‌های مرسوم، رنگدانه‌ها توسط مقدار کمی رزین به یکدیگر چسبیده‌اند و رزین به اندازه کافی برای محاط کردن و

پوشش‌های سیلیکاتی غنی از روی<sup>۱</sup> پوشش‌های ضد خوردگی هستند که از فدا شدن ذرات روی برای حفاظت کاتدی زیرلایه<sup>۲</sup> فولادی بهره می‌برند. همان‌طور که از نامشان پیداست خصیصه

کمکی می‌تواند خطر ترک خوردگی گلگونه<sup>۷</sup>، حباب زدن لایه‌های رویین<sup>۸</sup> و آزاد شدن روی به محیط را کاهش دهد، جوش پذیری<sup>۹</sup> را بهبود بخشد و هزینه‌های نسبتاً بالای ناشی از گرد روی را کم کند [۱۳].

اکسید آهن میکایی پرکاربردترین رنگدانه لایه‌ای<sup>۱۰</sup> در پوشش‌های ضدخوردگی با مکانیزم سدکنندگی<sup>۱۱</sup> است که غیرسمی، غیر واکنش دهنده و با پایداری حرارتی بالاست. ذرات لایه ای این رنگدانه به وسیله جهت گیری موازی با زیرلایه، سدی در مقابل نفوذ الکترولیت به سمت زیرلایه ایجاد می‌کنند [۱۲].

در تحقیق حاضر تعدادی پوشش پایه آبی سیلیکاتی غنی از روی بر پایه پتاسیم سیلیکات اصلاح شده با نانوکلوئید سیلیکا (لازم به ذکر است اصلاح پتاسیم سیلیکات با نانوکلوئید سیلیکا تاثیر چشمگیری در بیشتر خواص پوشش دارد [۱۰])، گرد روی به عنوان رنگدانه اصلی و اکسید آهن میکایی به عنوان رنگدانه کمکی فرموله شدند. پوشش‌ها پس از اعمال بر روی زیرلایه فولادی به منظور ارزیابی عملکرد ضدخوردگی مورد آزمایش قرار گرفتند.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- مواد اولیه

کلیه مواد اولیه به کاربرده شده در تهیه پوشش‌ها از درجه تجاری<sup>۱۲</sup> و ساخت داخل بودند. محلول ۴۰٪ وزنی پتاسیم سیلیکات با نسبت مولی سیلیکا (SiO<sub>2</sub>) به اکسید فلز قلیایی (K<sub>2</sub>O) ۳/۲۹:۱ از صنایع سیلیکات ایران و محلول ۳۰٪ وزنی نانوکلوئید سیلیکای اسیدی (pH=۴) با اندازه ذرات بین ۲۰-۱۰ nm از شرکت نانورنگدانه شریف تهیه شدند. به منظور بالابردن نسبت مولی سیلیکا به اکسید فلز قلیایی مقادیر مشخصی از دو محلول با یکدیگر کاملاً مخلوط شدند تا رزینی با نسبت مولی ۴:۱ به دست آید. رنگدانه‌های اکسید آهن میکایی (بیش از ۸۵٪ ذرات دارای اندازه کوچک‌تر از ۴۴ μm) محصول شرکت معادن سرمک و گرد روی با اندازه ذرات بین ۴-۶ μm

تر کردن همه رنگدانه‌ها وجود ندارد. هدف از این کار تسهیل هدایت الکتریکی با استفاده از اتصال مستقیم ذرات روی می‌باشد. برای انجام عملکرد فداشوندگی پوشش‌های غنی از روی می‌بایست تماس مستقیم با زیرلایه داشته باشند و به همین دلیل در سیستم‌های چندلایه به عنوان پرایمر کاربرد دارند. به دلیل کمبود رزین ساختاری متخلخل و نفوذپذیر دارند و بر خلاف پوشش‌های دیگر وجود این منافذ خللی در عملکرد آن‌ها وارد نمی‌کند. با نفوذ الکترولیت به منافذ و رسیدن به سطح مشترک پوشش/زیرلایه واکنش آندی ذرات روی و حفاظت کاتدی فولاد رخ می‌دهد. با گذشت زمان تجمع محصولات خوردگی روی که هدایت الکتریکی کمی دارند سطح فعال ذرات روی را کم می‌کند و رفته رفته تماس ذرات روی با یکدیگر و با زیرلایه قطع می‌شود. در نهایت حفرات بعضاً با محصولات انحلال ناپذیر خوردگی روی یا محصولات خوردگی روی با انحلال پذیری کم پر می‌شوند و حفاظت کاتدی جای خود را به خاصیت سدکنندگی<sup>۳</sup> می‌دهد. ازینرو رفتار حفاظتی پوشش‌های غنی از روی را به دو دوره حفاظت کاتدی و حفاظت سدی تقسیم می‌کنند [۱-۴].

سیلیکات‌های قلیایی غنی از روی که از نظر تاریخی اولین دسته از پوشش‌های غنی از روی بودند رفته رفته کاربردشان رو به کاهش گذاشت اما اخیراً سخت‌گیری در اعمال قوانین و مقررات زیست محیطی در اروپا و امریکا بار دیگر توجه شرکت‌های سازنده و مراکز پژوهشی را از پوشش‌های غنی از روی پایه حلالی معطوف به سیلیکات‌های قلیایی غنی از روی کرده است چرا که پایه آبی، بدون مواد آلی فرار<sup>۴</sup> و دوست محیط زیستند [۵].

طی چند دهه اخیر مطالعه بر روی اثر جایگزین کردن بخشی از گرد روی<sup>۵</sup> با رنگدانه‌های کمکی<sup>۶</sup> از موضوعات مورد توجه در زمینه سیلیکات‌های غنی از روی بوده است [۴، ۶-۱۲]. دلیل آنرا اینگونه می‌توان عنوان داشت که مقدار روی خورده شده در دوره حفاظت کاتدی در مقایسه با روی فلزی اولیه در پوشش درصد اندکی دارد [۴]. و از سوی دیگر استفاده از رنگدانه‌های

و زنگ زدگی و رشد (خزش) زنگ<sup>۱۹</sup> در خراش‌ها و نواحی خارج آن مطابق با استانداردهای ASTM D1654-08، ASTM D610-01 و ASTM D714-02 انجام گرفت. پس از آن از هر یک از پوشش‌های سری I، یک ناحیه عاری از عیب و زنگ زدگی انتخاب شد و بر روی آن آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در روز آغازین و پایانی یک دوره ۱۰۰۰ ساعته غوطه وری<sup>۲۰</sup> در محلول سدیم کلرید (ساخت Merck) ۳/۵٪ صورت پذیرفت. پوشش‌های سری II، تنها مورد آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی قرار گرفتند که طول دوره آن ۱۸۰۰ ساعت و در معرض همان الکترولیت بود. مساحت در معرض الکترولیت در این آزمون ۲ cm<sup>۲</sup> بود. در یک سیستم پیل استاندارد سه الکترودی، نمونه‌های پوشش داده شده نقش الکتروکاتود، نقره/کلرید نقره اشباع نقش الکتروکاتود مرجع و میله‌ای از جنس پلاتین، نقش الکتروکاتود کمکی را ایفا می‌کردند. این آزمون با استفاده از دستگاه Autolab PGSTAT 302N و تحلیلگر پاسخ فرکانس FRA2 حول پتانسیل آزاد خوردگی با دامنه ۱۰ mV و در محدوده فرکانسی ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz انجام شد. پتانسیل آزاد خوردگی نیز با استفاده از همان پیل و تجهیزات در طول دوره آزمون‌های الکتروشیمیایی ثبت می‌شد. پیل‌های الکتروشیمیایی پوشش‌های سری II پس از ۱۸۰۰ ساعت از الکترولیت خالی شد و به پوشش‌ها به مدت یک هفته اجازه داده شد تا به صورت طبیعی خشک شوند. سپس الکترولیت تازه در پیل‌ها ریخته شد و اندازه گیری پتانسیل ۲۴ ساعت پس از ریختن الکترولیت جدید انجام گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مطالعه توپوگرافی سطح

شکل (۱) تصویر میکروسکوپ نوری نمونه را از سطح پوشش II-A80 از نمای بالا نشان می‌دهد. در این شکل رنگدانه‌های کروم روی و لایه ای اکسید آهن میکایی که به صورت تصادفی در ساختار پراکنده شده اند، قابل مشاهده هستند.

محصول شرکت گرد روی پارس مورد استفاده قرار گرفتند. جدول (۱) درصد وزنی اجزای پوشش را در فرمولاسیون‌های مختلف نشان می‌دهد.

جدول (۱): درصد وزنی اجزا در فرمولاسیون‌های مختلف

فرمولاسیون	گرد روی	اکسید آهن میکایی	ماده جامد رزین	نسبت گرد روی به کل رنگدانه (%)
A70	۶۱/۶	۲۶/۴	۱۲	۷۰
A80	۷۰/۴	۱۷/۶	۱۲	۸۰
A90	۷۹/۲	۸/۸	۱۲	۹۰
A100	۸۸	-	۱۲	۱۰۰
B80	۷۲	۱۸	۱۰	۸۰
B90	۸۱	۹	۱۰	۹۰

#### ۲-۲- آماده سازی نمونه‌ها

قطعاتی از جنس فولاد SAE 1010 تمیزکاری شده با پاشش<sup>۱۳</sup> با زبری متوسط ۲۵ μm و ابعاد ۱۵×۸×۰/۲ cm<sup>۳</sup> به عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار گرفتند و پیش از اعمال پوشش با استون، چربی زدایی شدند. اجزای مختلف پوشش کاملاً با یکدیگر مخلوط شدند و پوشش‌ها توسط فیلم کش قابل تنظیم<sup>۱۴</sup> بر روی زیرلایه‌ها در دو سری ضخامت ۷۰±۱۰ μm (سری I) و ۱۰۰±۱۰ μm (سری II) اعمال شدند. به منظور حصول اطمینان از کامل شدن فرآیند پخت،<sup>۱۵</sup> نمونه‌ها به مدت ۱۰ روز پیش از شروع آزمون‌ها در شرایط آزمایشگاهی نگهداری شدند.

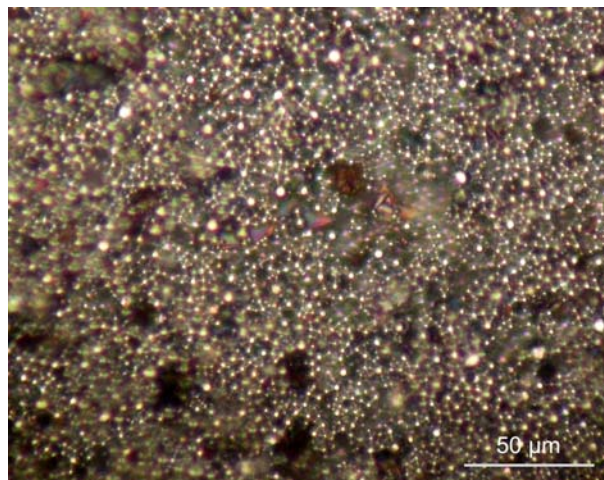
#### ۲-۳- آزمون‌های آزمایشگاهی

برای بررسی توپوگرافی سطح پوشش‌ها از میکروسکوپ نیروی اتمی (Nanosurf AG) Easyscan 2 ساخت سوئیس استفاده شد. آزمون خوردگی شتاب یافته (مه نمکی)<sup>۱۶</sup> در کابین B.AZMA CTS-114D ساخت ایران بر روی پوشش‌های سری I به مدت ۱۰۰۰ ساعت و بر اساس استاندارد ASTM B117-03 انجام گرفت. جهت بررسی توانایی حفاظتی پوشش‌ها، خراش‌های متقاطع<sup>۱۷</sup> بر روی آن‌ها ایجاد گردید که به زیرلایه منتهی می‌شدند. در پایان، ارزیابی عملکرد بر اساس میزان تاول<sup>۱۸</sup>

و بخش‌های تاریک، حفرات و منافذ هستند. این زبری زیاد سطح پوشش نتیجه کمبود رزین برای محاط کردن رنگدانه‌هاست.

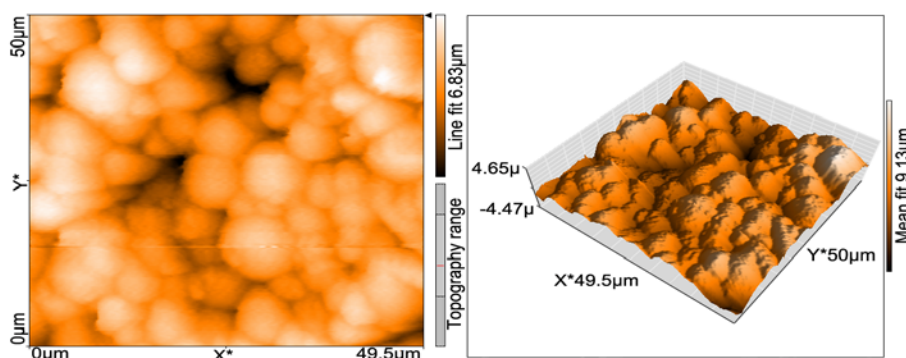
### ۳-۲- پتانسیل آزاد خوردگی

تغییرات پتانسیل پوشش‌های سری I و سری II با زمان به ترتیب در شکل‌های (۳) و (۴) نشان داده شده‌است. همان‌طور که در این دو شکل دیده می‌شود با گذشت زمان پتانسیل پوشش‌های سری I به جز I-B80 و همه پوشش‌های سری II تا ۱۸۰۰ ساعت (با نوسان) رفته رفته به سمت مقادیر کمتر منفی تغییر کرده است. این رفتار معمولاً به اثر هم افزای پر شدن حفرات با محصولات نارسای خوردگی (که نقش سدکننده دارند و اتصال الکتریکی را در شبکه رسانای پوشش قطع می‌کنند) از یکسو و خورده شدن روی (و در نتیجه کم شدن نسبت مساحت فعال روی به فولاد و کاهش سهم روی در پتانسیل مختلط) از سوی دیگر نسبت داده می‌شود.

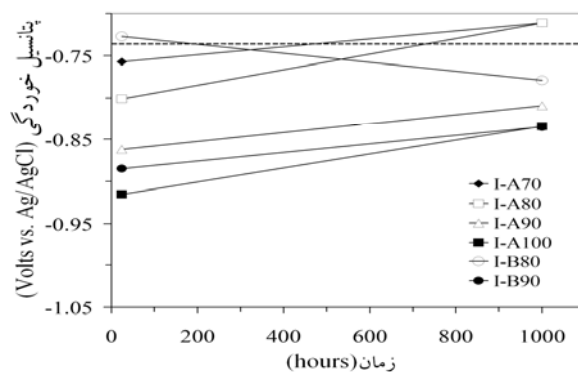


شکل (۱): تصویر میکروسکوپ نوری از سطح پوشش II-A80 از نمای بالا.

شکل (۲) تصاویر دوبعدی و سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی را از سطح همان پوشش به تصویر می‌کشد. در این تصاویر قله‌های روشن رنگدانه‌ها هستند که از سطح پوشش بیرون زده‌اند



شکل (۲): تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی از سطح پوشش II-A80.

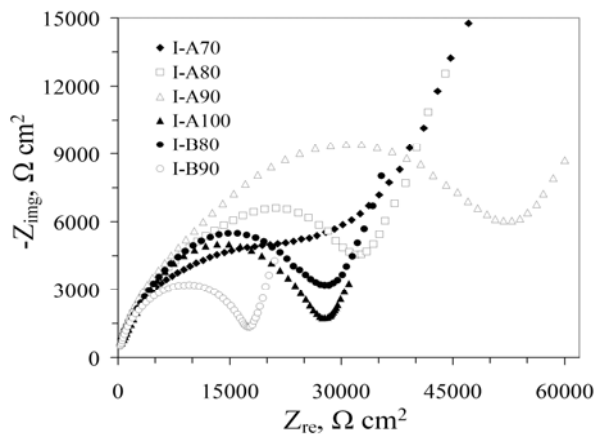


شکل (۳): تغییرات پتانسیل پوشش‌های سری I با زمان.

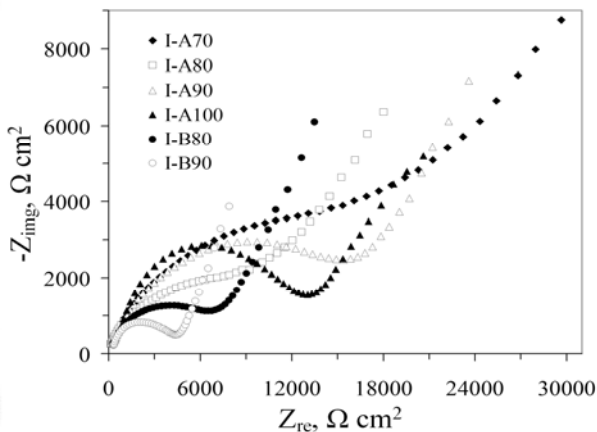
می تواند ناشی از تغییر در وضعیت محصولات خوردگی طی چرخه رطوبتی یا فعال شدن مجدد ذرات روی- که در اثر افزایش موضعی قلیائیت در اثر واکنش کاتدی احیا تا حدودی روپین شده بودند، در اثر قرار گرفتن در معرض الکترولیت تازه باشد [۱۴]. این نتایج نشان می دهد که غوطه وری چرخه ای می تواند طول دوره حفاظت کاتدی را تغییر دهد.

### ۳-۳- طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

نمودارهای نایکویست<sup>۲۲</sup> پوشش های سری I در ۲۴ و ۱۰۰۰ ساعت و سری II در ۱۰۰ و ۱۸۰۰ ساعت به ترتیب در شکل های (۵ تا ۸) نشان داده شده اند. برای تحلیل طیف های امپدانس شکل (۷) از مدار معادل شکل (۹-الف) و برای تحلیل طیف های شکل های (۵)، (۶) و (۸) از مدار معادل شکل (۹-ب) استفاده شد.



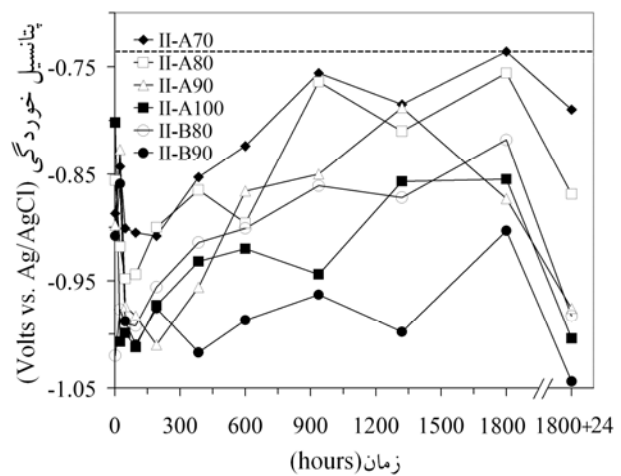
شکل (۵): نمودار نایکویست پوشش های سری I پس از ۲۴ ساعت غوطه وری.



شکل (۶): نمودار نایکویست پوشش های سری I پس از ۱۰۰۰ ساعت غوطه وری.

وری.

هم چنین روند دیگری که غالباً صادق است این است که با افزایش درصد اکسید آهن میکایی در فرمولاسیون، پتانسیل به سمت مقادیر مثبت تغییر کرده است. این رفتار را می توان به قرارگیری ذرات اکسید آهن میکایی بین ذرات روی که به قطع اتصال الکتریکی برخی از آن ها منجر می شود، نسبت داد.

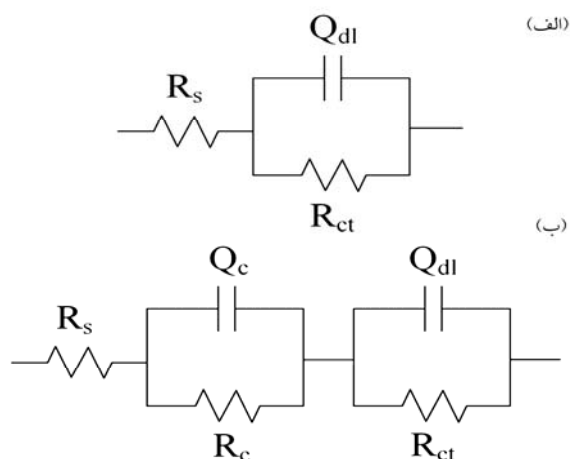


شکل (۴): تغییرات پتانسیل پوشش های سری II با زمان.

یکی از معیارهای پر کاربرد حفاظت کاتدی داشتن پتانسیل منفی تر از  $-780 \text{ mV}$  نسبت به کالومل ( $-735 \text{ mV}$  نسبت به نقره/کلرید نقره) است. با توجه به این معیار تمامی پوشش های سری II توانایی حفاظت کاتدی فولاد را حفظ کرده اند اما در مقابل آن دسته از پوشش های سری I که مقدار کمتری روی در فرمولاسیون داشتند (I-A70 و I-A80، I-B80) توانایی حفاظت کاتدی خود را حداقل در بخش هایی از زمان آزمایش از دست داده اند. البته باید توجه داشت که پوشش های سری I هم ضخامت کمتری داشتند و هم پیش از ارزیابی الکتروشیمیایی آزمون مه نمکی را پشت سر گذاشته بودند. در هر حال به طور کلی می توان گفت که با افزایش مقدار اکسید آهن میکایی، طول دوره حفاظت کاتدی کم می شود.

پتانسیل پوشش های سری II پس از گذراندن یک چرخه رطوبتی (خشک شدن و مجدداً قرار گرفتن در معرض الکترولیت) به سمت مقادیر منفی تر تغییر کرده است. این کاهش پتانسیل

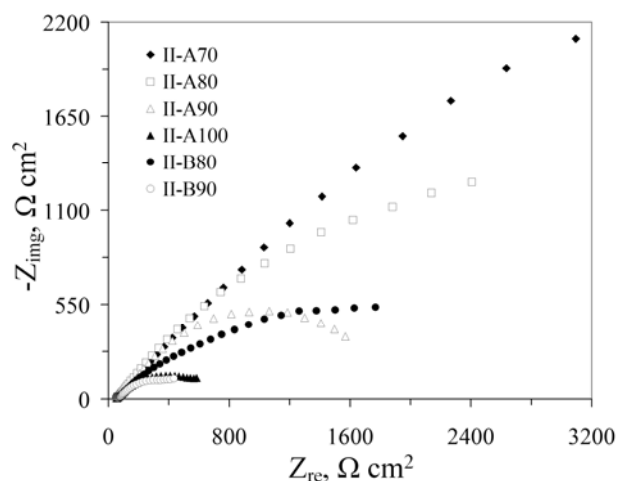
داده شده است که با نتایج مطالعات نوآ و همکارانش [۱۵] و آبرئو و همکارانش [۱، ۱۴] تطابق دارد. با گذشت زمان رفته رفته یک حلقه خازنی دیگر در ناحیه فرکانسی بالا برای پوشش‌های سری II ظاهر شد که در این تحقیق این حلقه به طور کلی به خصوصیات پوشش نسبت داده شده است.



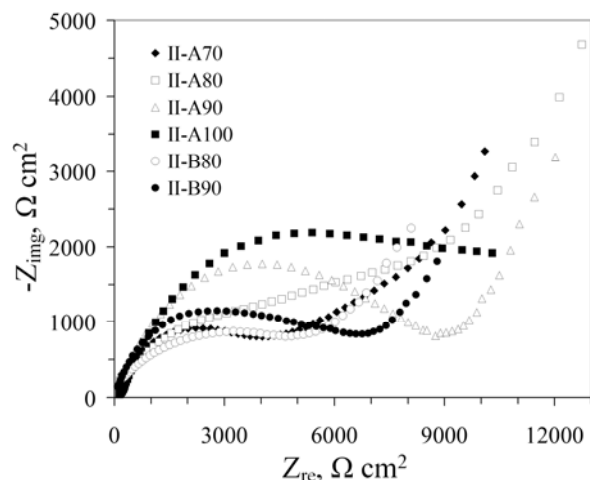
شکل (۹): مدارهای معادل برای تحلیل نمودارهای امپدانس در (الف) شکل (۷) و (ب) شکل‌های (۵)، (۶) و (۸).

تحقیقات متعددی مؤید این هستند که تجمع محصولات خوردگی - حداقل تا حدودی - مسئول افزایش مقاومت پوشش یا در واقع قطر حلقه خازنی ناحیه فرکانس بالا با گذشت زمان است [۱، ۲، ۴، ۱۴، ۱۶-۲۱]. این روند در رفتار پوشش‌های سری II دیده می‌شود.

اما پوشش‌های سری I از همان ابتدای آزمون طیف سنجی امپدانس دو حلقه خازنی کاملاً تفکیک شده داشته‌اند و جالب‌تر اینکه مقاومت حلقه فرکانس بالا با گذشت زمان برای همه پوشش‌ها کم شده است. اینگونه تصور می‌شود که محصولات خوردگی که طی آزمون مه نمکی در حفرات و روی سطح تجمع یافته بودند با غوطه وری دچار تغییرات (از قبیل انحلال یا تبدیل از نوعی به نوع دیگر) شده‌اند. اگر نسبت مقاومت انتهایی به اولیه محاسبه گردد، I-B80 کم‌ترین مقدار را دارد یعنی محصولات خوردگی و لایه سدی در این پوشش بیش از بقیه



شکل (۷): نمودار نایکوئیست پوشش‌های سری II پس از ۱۰۰ ساعت غوطه وری.



شکل (۸): نمودارهای نایکوئیست پوشش‌های سری II پس از ۱۸۰۰ ساعت

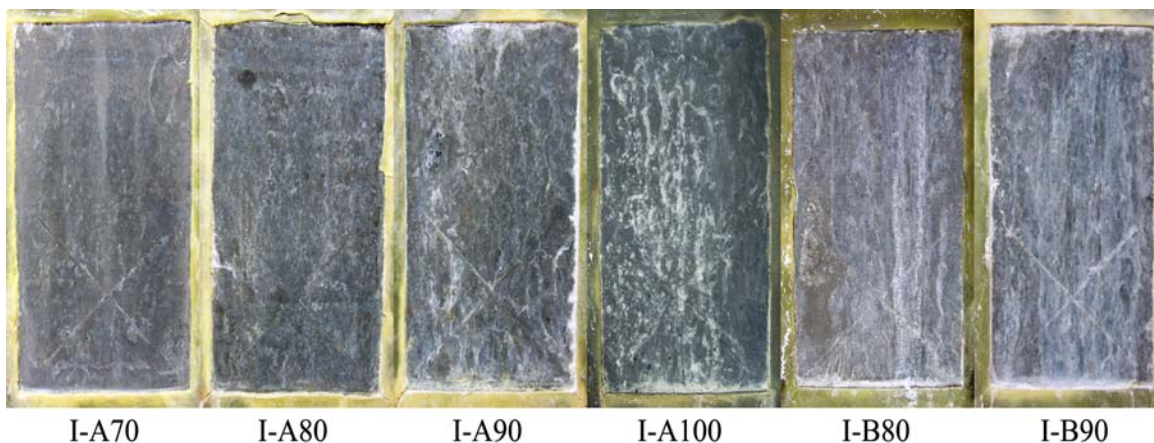
در مدارهای معادل  $R_s$ ،  $R_c$ ،  $Q_c$ ،  $R_{ct}$  و  $Q_{dl}$  به ترتیب مقاومت الکترولیت، مقاومت و ظرفیت خازنی پوشش، مقاومت انتقال بار و ظرفیت خازنی دولایه الکتریکی هستند.  $Q$  عنصر فاز ثابت<sup>۲۳</sup> است که برای تفسیر بهتر ثابت زمانی پراکنده<sup>۲۴</sup> جایگزین خازن ایده آل (C) شده است. شکل (۷) نشان می‌دهد که پوشش‌های دست نخورده سری II در اوایل غوطه وری تنها یک ثابت زمانی داشته‌اند. با توجه به اینکه عناصر الکتروشیمیایی مختلفی در غوطه وری یک پوشش غنی از روی مورد انتظار هستند اینطور برداشت می‌شود که پاسخ مختلف همپوشانی داشته است. در هر حال در این تحقیق این حلقه خازنی به انحلال روی نسبت

نمودارهای نایکویست شکل های (۵ تا ۸) را نشان می دهد.  $R_{ct}$  که به مقاومت انتقال بار انحلال روی نسبت داده شد در واقع عکس نرخ فعالیت پوشش است که عموماً این مقاومت با گذشت زمان و افزایش درصد اکسید آهن میکایی افزایش یافته است.

پوشش ها دستخوش تغییرات شده اند. I-B80 نمونه ایست که با گذشت زمان روند کاهش پتانسیل نشان داده بود که این رفتار با توضیحات بخش پتانسیل و نتایج این بخش قابل توجیه است. جدول (۲) مقادیر مقاومت های بدست آمده از برازش

جدول (۲): مقادیر مقاومت های بدست آمده از برازش نمودارهای نایکویست شکل های (۵ تا ۸).

II				I				سری
۱۸۰۰		۱۰۰		۱۰۰۰		۲۴		زمان (ساعت)
$R_{ct} (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_c (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_{ct} (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_c (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_{ct} (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_c (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_{ct} (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_c (\Omega \text{ cm}^2)$	
$6/49 \times 10^4$	$5/34 \times 10^3$	$1/2 \times 10^4$	-	$6/1 \times 10^4$	$2/10 \times 10^4$	$5/04 \times 10^4$	$4/12 \times 10^4$	A70
$6/23 \times 10^4$	$9/65 \times 10^3$	$5/96 \times 10^3$	-	$6/84 \times 10^4$	$1/14 \times 10^4$	$4/27 \times 10^4$	$3/91 \times 10^4$	A80
$5/05 \times 10^4$	$9/02 \times 10^3$	$1/85 \times 10^3$	-	$4/12 \times 10^4$	$1/8 \times 10^4$	$2/9 \times 10^4$	$6/03 \times 10^4$	A90
$5/74 \times 10^3$	$6/51 \times 10^3$	$7/34 \times 10^2$	-	$3/33 \times 10^4$	$1/28 \times 10^4$	$1/91 \times 10^4$	$2/9 \times 10^4$	A100
$3/41 \times 10^4$	$6/55 \times 10^3$	$3/17 \times 10^3$	-	$4/82 \times 10^4$	$7/56 \times 10^4$	$5/7 \times 10^4$	$3/1 \times 10^4$	B80
$2/01 \times 10^4$	$6/89 \times 10^3$	$5/99 \times 10^2$	-	$4/64 \times 10^4$	$4/7 \times 10^4$	$2/07 \times 10^4$	$1/82 \times 10^4$	B90



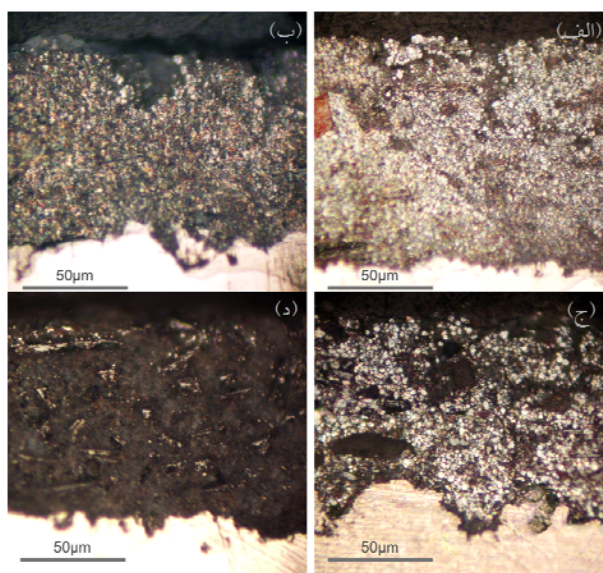
شکل (۱۰): تصاویر پوشش های سری I پس از ۱۰۰۰ ساعت آزمون مه نمکی.

### ۳-۴- آزمون مه نمکی

دچار پف کردگی و تاول زدگی شده بودند. برای جدا کردن این بخش ها، سطح پوشش ها با سمباده شماره ۲۲۰ اندکی ساییده شد و سپس ارزیابی براساس استاندارد ASTM D714-02 انجام گرفت. نتایج این ارزیابی در جدول (۳) آورده شده است. در این ارزیابی F و M به ترتیب نماد فراوانی کم و متوسط تاول ها هستند و اعداد نیز اندازه تاول ها را نشان می دهند که

شکل (۱۰) تصاویر پوشش های سری I را پس از ۱۰۰۰ ساعت آزمون مه نمکی نشان می دهد. هیچ گونه علامتی از زنگ نقطه ای یا عمومی آهن یا حتی رشد (خزش) زنگ آهن بر روی هیچ یک از نمونه ها دیده نشد. از این رو به پوشش ها براساس استانداردهای ASTM D610-01 و ASTM D1654-08 از ۱۰ نمره، ۱۰ نسبت داده شد. اما بعضی از پوشش ها در برخی نواحی

تعداد زیادی ذرات روی فلزی دست نخورده داشته که حفاظت کاتدی موثری برقرار می‌کرده‌اند ولی در مقابل II-A70 نرخ فعالیت کمتری داشته اما در پایان ذرات روی آن عمدتاً خورده شده‌اند و حفاظت کاتدی آن در مراحل انتهایی بوده است. در مجموع می‌توان عنوان داشت که جایگزین کردن روی با اکسید آهن هم نرخ فعالیت و هم طول دوره حفاظت کاتدی را کاهش می‌دهد.



شکل (۱۱): تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع پوشش‌های (الف و ب) II-B90 و (ج و د) II-A70.

#### ۴- نتیجه گیری

- ۱- جایگزین کردن رنگدانه روی با اکسید آهن میکایی در فرمولاسیون پوشش پایه آبی سیلیکاتی غنی از روی هم نرخ فعالیت و هم طول دوره حفاظت کاتدی را کاهش داده است.
- ۲- غوطه‌وری چرخه‌ای می‌تواند منجر به تغییر طول دوره حفاظت کاتدی پوشش غنی از روی گردد.
- ۳- قطر حلقه خازنی فرکانس بالا متاثر از شرایط حاکم بر محصولات خوردگی است.
- ۴- جایگزین کردن روی با اکسید آهن میکایی نتایج قابل قبولی در آزمون خوردگی شتاب یافته به همراه داشته است.

هراندازه کوچک‌تر باشند تاویل بزرگ‌تر است. نتایج این جدول را می‌توان در قالب نرخ فعالیت و تخلخل پوشش توضیح داد.

جدول (۳): ارزیابی میزان تاویل زدگی براساس ASTM D714-02

پوشش	میزان تاویل زدگی
I-A70	-
I-A80	4F
I-A90	2F
I-A100	4M
I-B80	-
I-B90	6F

جایگزین کردن رنگدانه‌های کروی روی با رنگدانه‌های لایه‌ای اکسید آهن میکایی باعث افزایش تخلخل پوشش می‌شود زیرا اکسید آهن میکایی نسبت سطح به وزن بیشتری دارد و مقدار بیشتری رزین برای تر شدن احتیاج دارد. یک ساختار متخلخل‌تر مقدار بیشتری محصولات خوردگی را در خود جای می‌دهد و هم‌چنین مهاجرت محصولات خوردگی و خروج هیدروژن به سمت خارج پوشش در آن راحت‌تر رخ می‌دهد. از سوی دیگر نرخ فعالیت در واقع سرعت تولید محصولات خوردگی است که با کاهش مقدار روی کاهش می‌یابد. با این توضیحات و دانستن اینکه محصولات خوردگی روی حجم بیشتری را نسبت به روی فلزی اشغال می‌کنند معلوم می‌شود چرا پوشش‌هایی که درصد روی بیشتر و تخلخل کمتری داشته‌اند، بیشتر تخریب شده‌اند.

#### ۳-۵- مطالعات میکروسکوپی سطح مقطع

شکل (۱۱) تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع پوشش‌های II-B90 (۱۱-الف و ب) و II-A70 (۱۱-ج و د) را در دو وضعیت نشان می‌دهد. تصاویر (۱۱-الف) و (۱۱-ج) سطح مقطع قسمتی از دو پوشش است که ۱۸۲۴ ساعت در معرض اتمسفر آزمایشگاه بوده و تصاویر (۱۱-ب) و (۱۱-د) سطح مقطع قسمتی از دو پوشش است که ۱۸۲۴ ساعت در معرض سدیم کلرید بوده است. این تصاویر به همراه نتایج مقاومت آزمون‌های الکتروشیمیایی نشان می‌دهند که II-B90 هرچند در طول آزمایش نرخ خوردگی و فعالیت بیشتری (مقاومت انحلال روی کمتری) داشته است اما در پایان هنوز



- [11] R. Romangoli, V. F. Vetere and R. A. Armas, "Influence of the Composition of Zinc-Ethyl Silicate Paints on Electrochemical Properties", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 24, pp. 1013-1018, 1994.
- [12] P. A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen and C. E. Weinell, "Anticorrosive Coatings: A Review", *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 6, No. 2, pp. 135-176, 2009.
- [13] C. H. Hare, "Zinc-Rich Primers I: Design Principles", *The Journal of Protective Coatings & Linings*, Vol. 15, No. 7, pp. 17-38, 1998.
- [14] C. M. Abreu, M. Izquierdo, M. Keddam, X. R. Novoa and H. Takenouti, "Electrochemical Behavior of Zinc-Rich Epoxy in 3% NaCl Solution", *Electrochimica Acta*, Vol. 41, No. 15, pp. 2405-2415, 1996.
- [15] X. R. Novoa, M. Izquierdo, P. Merino and L. Espada, "Electrochemical Impedance Spectroscopy and Zero Resistance Ammeters (ZRA) as Tools for Studying the Behaviour of Zinc-Rich Inorganic Coatings", *Materials Science Forum*, Vol. 44-45, pp. 223-234, 1989.
- [16] N. Hammouda, H. Chadli, G. Guillemot and K. Belmokre, "The Corrosion Protection Behaviour of Zinc Rich Epoxy Paint in 3% NaCl Solution", *Advances in Chemical Engineering and Science*, Vol. 1, No. 2, pp. 51-60, 2011.
- [17] D. Pereira, J. D. Scantlebury, M. G. S. Ferreira and M. E. Almeida, "The Application of Electrochemical Measurements to the Study and Behaviour of Zinc-Rich Coating", *Corrosion Science*, Vol. 30, pp. 1135-1147, 1990.
- [18] M. Selvaraj and S. Guruviah, "The Electrochemical Aspects of the Influence of Different Binders on the Corrosion Protection Afforded by Zinc-Rich Paints", *Surface Coatings International*, Vol. 80, No. 1, pp. 12-17, 1997.
- [19] H. Shi, F. Liu and E.-H. Han, "The Corrosion Behavior of Zinc-Rich Paints on Steel: Influence of Simulated Salts Deposition in an Offshore Atmosphere at the Steel/Paint Interface", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, No. 19, pp. 4532-4539, 2011.
- [20] J. R. Vilche, E. C. Bucharsky and C. A. Giudice, "Application of EIS and SEM to Evaluate the Influence of Pigment Shape and Content in ZRP Formulations on the Corrosion Prevention of Naval Steel", *Corrosion Science*, Vol. 44, pp. 1287-1309, 2002.
- [21] D. Xie, J. Wang, J. Hu and J. Zhang, "Electrochemical Behavior of Organic and Inorganic Zinc-Rich Coatings in 3.5% NaCl Solution", *The Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 13, pp. 421-425, 2003.

#### ۷- پی نوشت

- 1- Zinc-rich silicate
- 2- Substrate
- 3- Barrier
- 4- Volatile organic compounds (VOC)
- 5- Zinc dust

۵- با به کارگیری اکسید آهن میکایی در پوشش‌های غنی از روی می‌توان فعالیت پوشش را کنترل کرد و هزینه‌های ناشی از گرد روی را تا حدی کم کرد.

#### ۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند که از شرکت‌های معادن سرمک و گرد روی پارس به‌خاطر فراهم آوردن رنگدانه‌ها تشکر کنند.

#### ۶- مراجع

- [1] C. M. Abreu, M. Izquierdo, P. Merino, X. R. Novoa and C. Perez, "A New Approach to the Determination of the Cathodic Protection Period in Zinc-Rich Paints", *Corrosion*, Vol. 55, No. 12, pp. 1173-1181, 1999.
- [2] R. A. Armas, C. A. Gervasi, A. D. Sarli, S. G. Real and J. R. Vilche, "Zinc-Rich Paints on Steels in Artificial Seawater by Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Corrosion*, Vol. 48, pp. 379-383, 1992.
- [3] O. Ø. Knudsen, U. Steinsmo and M. Bjordal, "Zinc-Rich Primers—Test Performance and Electrochemical Properties", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 54, pp. 224-229, 2005.
- [4] M. Morcillo, M. Svoboda, S. Feliu Jr, B. Kanápek, J. Simancas and H. Kubátova, "A New Pigment to Be Used in Combination with Zinc Dust in Zinc-Rich Anti-Corrosive Paints", *Pigment & Resin Technology*, Vol. 27, No. 3, pp. 161-167, 1998.
- [5] A. Thomas, "Waterborne Silicates as Coatings and Construction Materials Part 1: Coatings", *Surface Coatings Australia*, Vol. 46, No. 3, pp. 10-18, 2009.
- [6] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, M. M. Attar and H. R. Faridi, "Synthesis and Evaluating Corrosion Protection Effects of Emeraldine Base Pani/Clay Nanocomposite as a Barrier Pigment in Zinc-Rich Ethyl Silicate Primer", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 70, No. 1, pp. 39-44, 2011.
- [7] J. M. Bastidas, S. Feliu, S. Feliu Jr and M. Morcillo, "Zinc Reactivity in Zinc-Rich Coatings Co-Pigmented with Di-Iron Phosphide", *The Journal of Coatings Technology*, Vol. 63, No. 793, pp. 31-34, 1991.
- [8] J. M. Bastidas, S. Feliu and M. Morcillo, "Effect of the Di-Iron Phosphide Conductive Extender on the Protective Mechanisms of Zinc-Rich Coatings", *The Journal of Coatings Technology*, Vol. 63, No. 794, pp. 67-72, 1991.
- [9] S. Feliu Jr, M. Morcillo and S. Feliu, "Deterioration of Cathodic Protection Action of Zinc-Rich Paint Coatings in Atmospheric Exposure", *Corrosion*, Vol. 57, No. 7, pp. 591-597, 2001.
- [10] G. Parashar, D. Srivastava and P. Kumar, "Ethyl Silicate Binders for High Performance Coatings", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 42., pp. 1-14, 2001.

- |   |                                     |
|---|-------------------------------------|
| 16- Accelerated corrosion test (salt spray) | 6- Co-pigments                      |
| 17- X-cut scribes                           | 7- Mudcracking                      |
| 18- Blistering                              | 8- Topcoat Bubbling                 |
| 19- Rust creepage                           | 9- Weldability                      |
| 20- Immersion                               | 10- Lamellar                        |
| 21- Reactivation                            | 11- Barrier anti-corrosive coatings |
| 22- Nyquist                                 | 12- Commercial grade                |
| 23- Constant phase element                  | 13- Blasted steel panels            |
| 24- Distributed time constant               | 14- Adjustable film applicator      |
|   | 15- Curing                          |