دانشکده مهندسی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد

گروه مهندسی مواد و متالورژی-گرایش خوردگی و حفاظت از مواد

بررسی اثر هم افزایی رنگدانه‌ی معدنی و بازدارنده‌ی آلی بر مقاومت به خوردگی پوشش آلی پایه اپوکسی

نگارنده:

زیبا میرزاخان زاده

اساتید راهنما:

دکتر محمد هادی موید

دکتر رضا نادری

بهمن ۹۲

بسم الله الرحمن الرحيم

اظهارنامه

اینجانب زیبا میرزاخانزاده دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد دانشکده مهندسی دانشگاه فردوسی مشهد نویسنده پایان‌نامه بررسی اثر هم افزایی رنگدانه‌ی معدنی و بازدارنده‌ی آلی بر مقاومت به خوردگی پوشش آلی پایه اپوکسی تحت راهنمایی دکترمحمد هادی مؤید ودکتر رضا نادری متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه فردوسی مشهد » و یا «Ferdowsi University of Mashhad » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی رساله/پایان نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است، اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ امضای دانشجو

تقدیم به:

ماحصل آموخته هایم را تقدیم می کنم به آنان که مهر آسمانیشان آرام بخش آلام زمینی ام است:

به استوارترین تکیه گاهم، دستان پرمهر پدرم

به سبزترین نگاه زندگیم، چشمان مهربان مادرم

که هرچه آموختم در مکتب عشق شما آموختم و هرچه بکوشم قطره ای از دریای بی کران مهربانیتان را سپاس نتوانم بگویم.

امروز، هستی ام به امید شماست و فردا کلید باغ بهشتم رضای شما...

تشکر و قدردانی:

اکنون که موفق به انجام این تحقیق گشته‌ام، بر خود واجب می دانم از تمام عزیزانی که طی این دوره یاری گر ایجانب بوده اند تشکر و قدردانی نمایم:

بر خود بایسته می دانم از زحمات بی دریغ استاد ارجمند جناب آقای دکتر محمد هادی موید که شاگردی ایشان مایه افتخار بنده است و در طول تحقیق از راهنمایی‌ها و حمایت‌هایشان بهره‌مند بوده‌ام و در کمال سعه صدر، حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند، کمال تشکر و سپاسگزاری را داشته باشم.

از استاد صبور و فرزانه جناب آقای دکتر رضا نادری، استادیار محترم گروه مهندسی مواد دانشگاه تهران که زحمت راهنمایی این رساله را در حالی متقبل شدند که بدون مساعدت ایشان، این پروژه به نتیجه مطلوب نمی رسید نهایت سپاس و تشکر را دارم.

از اساتید محترم دکتر کاشفی و دکتر میر جلیلی که زحمت داوری این رساله را متقبل شدند کمال تشکر وقدردانی را دارم.

از جناب آقای دکتر داوودی که راهنمایی های ایشان سبب برطرف نمودن بسیاری از مشکلات این پروژه بوده است نهایت سپاس و قدردانی را دارم.

همچنین از شرکت رنگ سازی سیکلمه به دلیل تأمین امکانات و تجهیزات موردنیاز پروژه تشکر نموده و از کلیه اعضای این شرکت، بالاخص سرکار خانم مهندس رحمتی و سرکار خانم مهندس عباسی کارشناسان محترم آزمایشگاه کنترل کیفیت، که در انجام این کار نهایت مساعدت و همکاری را داشتند، کمال تشکر را دارم.

از دوستان و همکلاسی های عزیزم در آزمایشگاه خوردگی و پوشش دهی، به پاس همکاری و همیاریشان، و سایر دوستانم که همدلی هایشان تلخی سختی های کار را به مذاق آدمی شیرین می سازد بی نهایت سپاسگزارم.

باشد که این خردترین، بتواند بخشی از زحمات تمامی این عزیزان را سپاس گوید.

چکیده:

در این پژوهش به بررسی اثر هم افزایی رنگدانه معدنی پلی فسفات آلومینیوم روی[1] (ZAPP) و بـــــازدارنده آلـــــی مرکاپتوبنزایمیدازول[2] (MBI) بر عملکرد حفاظتی پوشش آلی پایه اپوکسی پرداخته شده است.از دو تکنیک EIS و Pull off به منظور بررسی مقاومت به خوردگی پوشش و نیز استحکام چسبندگی آن پس از ۷۰ روز غوطه وری در محلول ٪۳/۵ وزنی کلرید سدیم استفاده شده است.

به منظور شبیه سازی عملکرد حفاظتی این دو ترکیب در پوشش،محلول های اشباعی از هرکدام از ترکیبات تهیه شده و مقاومت به خوردگی نمونه های بدون پوشش در ۳ پ- هاش ۹،۷و۱۲ در این محلول ها با یکدیگر مقایسه شده‌اند. بدین منظور از تکنیک هایی چون EIS، پلاریزاسیون واستریومیکروسکوپی بهره گرفته شده است.

نتایج حاصل از تکنیک EIS در مورد نمونه های پوشش دار ونمونه های بدون پوشش، بهبود عملکرد حفاظتی را در حضور همزمان ZAPP و MBI نسبت به سایر نمونه ها نشان می دهد. نتایج تست Pull off نشان می دهد افزودن هر کدام از ذرات به پوشش بر استحکام چسبندگی آن اثر متفاوتی می گذارد.وپوشش دارای ZAPP+MBI کمترین میزان کاهش استحکام چسبندگی را در طول مدت غوطه وری داراست. تصاویر استریومیکروسکوپی از نمونه های بدون پوشش غوطه ور در محلول های اشباع،وجود یک لایه محافظ وپایدار را بر روی سطح فلز در حضور این دو ذره نشان می دهد.

علاوه بر این امکان جایگزینی پوشش دارایZAPP و MBI که بهترین عملکرد حفاظتی را داراست با پوشش اپوکسی اعمال شده بر روی سطح فسفاته شده،مورد بررسی قرار گرفته است.نتایج حاصل از تکنیک EIS نشان می دهد که پوشش دارای ZAPP+MBI دارای عملکرد حفاظتی نسبتا مشابه با پوشش اپوکسی اعمال شده بر روی سطح فسفاته،خصوصا در زمان های طولانی غوطه وری در الکترولیت خورنده می باشد.نیز نتایج تست Pull off نشان می دهد پوشش دارای ZAPP+MBI کاهش چسبندگی کمتری با زمان در الکترولیت خورنده نسبت به پوشش اعمال شده بر روی سطح فسفاته شده نشان می دهد.

[1] Zinc aluminium polyphosphate

[2] mercaptobenzimidazole

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه ۱

۱-۱ معرفی ۲

۱-۲ هدف ۳

۲- فصل دوم: مروری بر منابع ۴

۲-۱ حفاظت از فلزات در برابر خوردگی ۵

۲-۱-۱ بازدارنده‌ها یا ممانعت‌کننده‌های خوردگی ۵

۲-۱-۱-۱ انواع بازدارنده‌های خوردگی ۵

۲-۱-۲ پوشش‌های آلی ۶

۲-۱-۲-۱ خواص ممانعتی پوشش (**Barrier properties**) ۷

۲-۱-۲-۱-۱ مقاومت یونی ۸

۲-۱-۲-۱-۲ مکانیزم هدایت یونی از درون پوشش ۹

۲-۱-۲-۱-۳ نفوذ آب به داخل پوشش آلی ۹

۲-۱-۲-۲ خواص بازدارندگی پوشش ۱۱

۲-۱-۳ رنگدانه‌های ضدخوردگی ۱۱

۲-۱-۳-۱رنگدانه‌های سدکننده ۱۲

۲-۱-۳-۲رنگدانه‌های فدا شونده ۱۲

۲-۱-۳-۳ رنگدانه‌های فعال ۱۳

۲-۱-۳-۳-۱ رنگدانه‌های بلوکه کننده ۱۳
۲-۱-۳-۳-۲ رنگدانه‌های تبادل یونی ۱۴
۲-۱-۳-۳-۳ رنگدانه‌های پسیو کننده ۱۴
۲-۱-۳-۴ رنگدانه‌های ضد خوردگی غیر سمی: ۱۵
۲-۱-۳-۴-۱ رنگدانه‌های فسفات روی و مکانیزم عملکردی آنها در پوشش ۱۶
۲-۱-۳-۴-۲ رنگدانه‌های فسفاته‌ی اصلاح شده ۱۷
۲-۱-۳-۴-۳ نسل دوم رنگدانه‌های فسفاته ۱۷
۲-۱-۳-۴-۴ نسل سوم رنگدانه‌های فسفاته ۱۹
۲-۱-۴ غلظت حجمی رنگدانه **(PVC)** و تأثیر آن بر برخی خواص پوشش..... ۱۹
۲-۱-۴-۱ غلظت حجمی بحرانی رنگدانه **(CPVC)** ۲۰
۲-۱-۴-۲ پارامتر λ ۲۱
۲-۱-۵ پوشش‌های تبدیلی شیمیایی..... ۲۲
۲-۱-۵-۱ تأثیرپوشش تبدیلی بر خواص پوشش آلی ۲۲
۲-۱-۵-۲ فرایند فسفاته کاری ۲۳
۲-۱-۵-۲-۱ شیمی فسفاته ۲۳
۲-۱-۵-۲-۲ ضخامت پوشش و وزن پوشش..... ۲۴
۲-۱-۵-۲-۳ عیوب پوشش و راه حل‌های آن..... ۲۴
۲-۱-۵-۲-۴ مشکلات محیط زیستی ۲۴
۲-۲ مقایسه مکانیزم بازدارندگی رنگدانه های ضدخوردگی ۲۵

۳- فصل سوم: فعالیت‌های آزمایشگاهی ۳۴

۳-۱مواد ۳۵

۳-۲ آماده‌سازی نمونه‌ها ۳۵

۳-۳ آماده‌سازی پوشش ۳۶

۳-۳-۱ پوشش اپوکسی **(A)** ۳۶

۳-۳-۲ پوشش اپوکسی + ماده بازدارنده (۲- مرکاپتوبنزایمیدازول **MBI**)، **(B)** ۳۸

۳-۳-۳ پوشش اپوکسی+رنگدانهی معدنی پلی‌فسفات آلومینیوم– روی **(ZAPP)**، **(C)** ۳۹

۳-۳-۴ پوشش اپوکسی + **ZAPP** + **MBI** ،**(D)** ۴۰

۳-۳-۵ پوشش اپوکسی+**MBI** ،**(E)** ۴۱

۳-۴ آماده‌سازی سطوح قبل از اعمال پوشش ۴۱

۳-۵ روش اعمال پوشش ۴۴

۳-۶ آزمون‌های مورد استفاده در تحقیق ۴۴

۳-۶-۱ آزمون‌های مورد استفاده جهت ارزیابی خواص ضدخوردگی پوشش‌ها ۴۴

۳-۶-۲ آزمون‌های میکروسکوپی ۴۶

۳-۶-۳ اندازه‌گیری چسبندگی پوشش اپوکسی بر روی نمونه‌های فلزی ۴۷

۴- فصل چهارم: نتایج و بحث ۴۸

۴-۱ مقایسه عملکرد پوشش های اعمال شده بر روی دسته اول نمونه ها ۴۹

۴-۱-۱ نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی **(EIS)** ۴۹

۴-۱-۱-۱ نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه‌های بدون پوشش در محلول‌های مختلف ۴۹

۴-۱-۱-۲ نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (**EIS**) برای پوشش‌های مختلف..... ۵۶

۴-۱-۱-۲-۱ مقایسه پارامترهای بدست آمده از مدار معادل در تست **EIS**..... ۶۶

۴-۱-۲ نتایج حاصل از میکروسکوپ نیروی اتمی **(AFM)**..... ۷۳

۴-۱-۳ نتایج آزمون چسبندگی پوشش ۷۵

۴-۲ مقایسهی عملکرد پوششهای اعمالشده بر روی سطح آماده سازی نشده و سطح آماده سازی شده بوسیله ی عملیات فسفاته ۷۷

۴-۲-۱ نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی **(EIS)**..... ۷۸

۴-۲-۱-۱ نتایج آزمون **EIS** برای نمونه‌های بدون پوشش در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلراید ۷۸

۴-۲-۱-۲ نتایج آزمون (**EIS**) برای نمونه های پوشش دار ۷۹

۴-۲-۱-۲-۱ مقایسهی پارامترهای به دست آمده از مدار معادل در تست **EIS** ۸۳

۴-۲-۲ نتایج حاصل از میکروسکوپ نیروی اتمی **(AFM)**..... ۸۶

۴-۲-۳ نتایج آزمون چسبندگی پوشش ۸۸

۵- فصل پنجم: نتیجه‌گیری ۹۰

۶- منابع و مراجع ۹۴

۷- پیوست ۱۰۱

فهرست تصاویر

شکل ۲-۱: تأثیر انواع بازدارنده بر شدت جریان خوردگی[۱]..... ۶

شکل ۲-۲: بازدارندگی پوشش از طریق مقاومت یونی[۷]..... ۸

شکل ۲-۳: تعیین کیفیت پوشش‌ها بر اساس تغییرات مقاومت یونی [۹]. ۹

شکل ۲-۴: تصویر شماتیک از عملکرد رنگدانه‌های سد کننده[۱۵]. ۱۲

شکل ۲-۵: تغییر برخی خواص پوشش با افزایشPVC [۴۵]. ۲۰

شکل ۲-۶: فرم قرار گرفتن رنگدانه‌ها در فیلم پلیمری در PVC های مختلف..... ۲۱

شکل ۲-۷: الف: مقایسه نمودارهای نایکوئیست پوشش اپوکسی بدون رنگدانه با پوشش حاوی ZP ب : مقایسه نمودارهای باد پوشش اپوکسی بدون رنگدانه با پوشش حاویZP [۵۳]..... ۲۸

شکل ۲-۸: الف: تغییر پارامتر مقاومت پوشش (R_c) در طول زمان، ب: تغییر پارامتر مقاومت انتقال بار (R_{ct}) در طول زمان. [۲۱] ۳۰

شکل ۲-۹: تغییر مقاومت پوشش‌های اپوکسی و اکریلیک در حضور و عدم حضور رنگدانه ZPA [۵۵]. ۳۱

شکل ۲-۱۰: الف : مورفولوژی سطح فلز غوطه‌ور در محلول اشباع ZAPP ب : مورفولوژی سطح فلز غوطه‌ور در محلول اشباع ZP [۵۶]. ۳۲

شکل ۳-۱: تصویر شماتیک پوشش A.. ..... ۳۶

شکل ۰-۲: شماتیک پوشش B.....۳۸

شکل ۰-۳: ساختار شیمیایی MBI [۸].....۳۸

شکل ۰-۴: شماتیک پوشش C.....۳۹

شکل ۰-۵: شماتیک پوشش D.....۴۰

شکل ۰-۶: شماتیک پوشش E.....۴۱

شکل ۰-۷: ریزساختار لایه‌ی فسفاته در بزرگنمایی: الف) X۱۰۰۰۰ ب) X ۲۰۰۰۰.....۴۳

شکل ۰-۸: ضخامت لایه‌ی فسفاته در بزرگنمایی: الف) X۱۰۰۰۰ ب) X ۲۰۰۰۰ .....۴۴

شکل ۰-۹: نمایش چگونگی قرار گرفتن اجزای سیستم ۳ الکترودی در آزمونEIS ۴۶

شکل ۰-۱۰: شماتیک و عملکرد دستگاه .Pull off.....۴۷

شکل ۴-۱: نمودار نایکوئست نمونه بدون پوشش در pH ۱۲و زمان غوطهوری ۶ ساعت در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید+ترکیبات مختلف (محلول های اشباع) ۵۰

شکل ۴-۲: مقایسهی مقاومت پلاریزاسیون نمونهی بدون پوشش در محلولهای اشباع، در زمانهای مختلف غوطهوری، (الف): pH ۷، (ب): pH ۹ و (ج): pH ۱۲..... ۵۰

شکل ۴-۳: نمودار تغییرات مقدار میانگین مقاومت پلاریزاسیون با افزایش pH برای نمونه بدون پوشش در محلول های اشباع. ۵۱

شکل ۴-۴: نمودار پلاریزاسیون نمونه بدون پوشش در محلول های اشباع در pH ۱۲ ..... ۵۱

شکل ۴-۵: نمودار تغییرات جریان خوردگی با افزایش pH، برای نمونه بدون پوشش در محلول های اشباع. ۵۲

شکل ۴-۶: تصاویر استریومیکروسکوپی نمونهی بدون پوشش در pH ۹ و پس از ۹۶ ساعت غوطه وری در محلول های a (۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید)، b (۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید +MBI)، c (۳/۵

درصد وزنی سدیم کلراید +ZAPP) وd (۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید +MBI +ZAPP)، قبل از شستشو با آب مقطر. ۵۴

شکل ۴-۷: تصاویر استریومیکروسکوپی نمونه بدون پوشش در pH ۹ و پس از ۹۶ ساعت غوطه وری در محلول های a (۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید)، b (۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید +MBI)، c (۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید +ZAPP) و d (۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید +MBI +ZAPP)، پس از شستشو با آب مقطر. ۵۵

شکل ۴-۸: منحنی های EIS برای پوشش A در دو روز نخست و پایانی غوطهوری در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید (الف) نمودار Bode (ب) نمودارTheta ۵۷

شکل ۴-۹: تخریب پوشش بر اثر نفوذ الکترولیت و تجمع یون های هیدروکسیل. [۵۹]. ۵۸

شکل ۴-۱۰: منحنیهای EIS برای پوشش B در دو روز نخست و پایانی غوطهوری در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید (الف) نمودار Bode (ب) نمودارTheta ۵۸

شکل ۴-۱۱: منحنیهای EIS برای پوشش C در دو روز نخست و پایانی غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید (الف) نمودار Bode (ب) نمودارTheta ۵۹

شکل ۴-۱۲: منحنی های EIS برای پوشش D در دو روز نخست و پایانی غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید (الف) نمودار Bode (ب) نمودارTheta ۶۰

شکل ۴-۱۳: مکانیزم کنترل خورگی سطح فلزی بوسیله تشکیل فیلم سد کننده توسطZAPP [۵۹]. ۶۱

شکل ۴-۱۴: مکانیزم کنترل خورگی سطح فلزی بوسیله تشکیل لایه چسبنده توسطZAPP [۵۹] ... ۶۱

شکل ۴-۱۵: نمونه ای از نمودارهای EIS فیت شده توسط نرم افزار EIS Analyser برای پوشش های مختلف..... ۶۲

شکل ۴-۱۶: مدارمعادل استفاده شده برای استخراج پارامترهای مختلف از تست EIS ۶۳

شکل ۴-۱۷: نمودارهای Bode برای پوشش های A, B, C, D در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید ۶۴

شکل ۴-۱۸: نمودارهای Theta برای پوشش های A, B, C, D در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید ۶۵

شکل ۴-۱۹: تغییرات مقاومت انتقال بار برای پوشش های A و B و C و D در زمان های مختلف غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید. ۶۶

شکل ۴-۲۰: تعیین کیفیت پوشش ها براساس تغییرات مقاومت[۹]. ۶۷

شکل ۴-۲۱: تغییرات مقاومت پوشش برای پوشش های Aو Bو Cو D در زمان های مختلف غوطهوری در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید. ۶۸

شکل ۴-۲۲: تغییرات ظرفیت لایهی دوگانه برای پوشش های A و B و C و D در زمانهای مختلف غوطهوری در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید. ۶۹

شکل ۴-۲۳: تغییرات ظرفیت پوشش، برای پوشش های A و B و C و D در زمان های مختلف غوطهوری در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید ۷۰

شکل ۴-۲۴: تغییرات پارامتر n_1 برای پوشش های A, B, C, D در زمان های مختلف غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید. ۷۲

شکل ۴-۲۵: تغییرات پارامتر $(Y0)_1$ برای پوشش های A, B, C, D در زمان های مختلف غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید. ۷۲

شکل ۴-۲۶: تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی در حالت دو بعدی(فازی) برای پوششهای (الف): A (ب): B (ج): C (د): D ۷۳ شکل ۰-۲۷: تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی در حالت سه بعدی برای پوشش‌های (الف): A (ب): B (ج): C (د): D..... ۷۴

شکل ۰-۲۷: تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی در حالت سه بعدی برای پوشش‌های (الف): A (ب): B (ج): C (د): D..... ۷۴

شکل ۰-۲۸: نمودار تغییرات زبری پوشش های A,B,C,D..... ۷۵

شکل ۰-۲۹: استحکام چسبندگی برای پوشش های مختلف D, C, B, A در دو حالت خشک (قبل از غوطه‌وری) و تر (پس از ۶۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید)..... ۷۶

شکل ۰-۳۰: منحنی EIS برای نمونه‌های بدون پوشش در دو حالت آماده سازی نشده (شاهد) و فسفاته شده در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید (الف): نمودار Bode (ب): نمودار Theta..... ۷۸

شکل ۰-۳۱: منحنی های EIS برای پوشش E در دو روز نخست و پایانی غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید (الف) نمودار Bode (ب) نمودارTheta ۷۹

شکل ۰-۳۲: تصویر شماتیک تأثیر الکترولیت خورنده بر نحوه تخریب پوشش اپوکسی [۵۹]..... ۸۰

شکل ۰-۳۳: نمودارهای Bode برای پوشش‌های D و E در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید(الف): زمان نخست غوطه‌وری (ب): زمان پایانی غوطه‌وری ۸۱

شکل ۰-۳۴: نمودارهای Theta برای پوشش‌های D و E در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید(الف): زمان نخست غوطه‌وری (ب): زمان پایانی غوطه‌وری..... ۸۲شکل

۰-۳۵: تغییرات مقاومت انتقال بار برای پوشش های D و E در زمان های مختلف غوطه وری در محلول ۳.۵٪وزنی کلرید سدیم..... ۸۳

شکل ۰-۳۶: تغییرات مقاومت پوشش برای پوشش های D وE در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید. ۸۴

شکل ۰-۳۷: تغییرات ظرفیت لایه دوگانه برای پوشش های D و E در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید.....۸۵
شکل ۰-۳۸: تغییرات ظرفیت پوشش، برای پوشش‌های D و E در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید. ۸۶
شکل ۰-۳۹: تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی در حالت دو بعدی(فازی) برای پوشش‌های(الف): D (ب): E. ۸۷
شکل ۰-۴۰: تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی در حالت سه بعدی برای پوشش‌های(الف): D (ب): E....۸۷
شکل ۰-۴۱: نمودار تغییرات زبری پوشش های D وE.....۸۸
شکل ۰-۴۲: استحکام چسبندگی برای پوشش های D وE در دو حالت خشک (قبل از غوطه وری) و تر (پس از ۶۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید) ۸۹
شکل پ-۱ : پتانسیل تناوبی اعمالی به سیستم و جریان حاصل از آن با تاخیر فاز.....۱۰۳
شکل پ-۲ : منحنی نایکوئیست و بردار امپدانس.....۱۰۴
شکل پ-۳ : مدار معادل فلز بدون پوشش غوطه‌ور در الکترولیت.....۱۰۵
شکل پ-۴: منحنی نایکوئیست حاصل از مدار شکل ۱- ۹ (مربوط به فلز غوطه ور در الکترولیت) ۱۰۶
شکل پ-۵: نمودار باد (**Bode**) حاصل از مدار شکل ۱- ۹(مربوط به فلز غوطه ور در الکترولیت.....۱۰۷
شکل پ- ۶: متداولترین مدلهای الکتریکی برای فلز پوشش‌دار غوطه ور در الکترولیت.....۱۰۸
شکل پ-۷: مدار معادل برای پوشش‌های متخلخل در اوایل زمان غوطه‌وری.....۱۰۸
شکل پ-۸: مراحل شکل گیری نمودر نایکوئیست.....۱۰۹
شکل پ-۹ : نمودار باد مربوط به حالتی که دو نیم‌دایره مشاهده می‌شود. ۱۰۹
شکل پ-۱۰: رابطه خطی بین مقاومت و زاویه فاز.....۱۱۰

فهرست جداول

جدول ۲-۱: میزان نفوذپذیری برخی از پوشش‌های یونی در مقابل آب و اکسیژن[۶]. ۷

جدول ۲-۲: مقایسه حلالیت فسفات روی و برخی رنگدانه‌های فسفات روی بهبود یافته [۴۱]..... ۱۸

جدول ۲-۳: نام و ترکیب شیمیایی ترکیبات مورد مطالعه[۵۰]. ۲۵

جدول ۲-۴: مقایسه‌ی مقاومت پلاریزاسیون در شرایط مختلف[۵۰] ۲۶

جدول ۲-۵: نام شیمیایی رنگدانه‌های فسفاته اصلاح شده که مورد آزمایش قرار گرفته اند. ۲۸

جدول ۳-۱: ترکیب اسمی فولاد St-13..... ۳۵

جدول ۳-۲: مشخصات بایندر اپوکسی استفاده شده (jubail chemical industries Co(JANA) data sheet). ۳۷

جدول ۳-۳: مشخصات فیزیکی رنگدانه ZAPP [۵۷]. ۳۹

جدول ۳-۴: مشخصات حمام فسفاته..... ۴۲

جدول ۴-۱: پارامترهای استخراج شده از تست EIS برای نمونه‌های مختلف در روز نخست غوطه‌وری. ۶۳

جدول ۴-۲: پارامترهای استخراج شده از تست EIS برای نمونه‌های مختلف در روز پایانی غوطه‌وری .. ۶۳

جدول پ-۱: امپدانس معادل رایج ترین المان‌های توصیف‌گر پدیده‌های الکتروشیمیایی ۱۰۵

فصل اول: مقدمه

۱-۱ معرفی

به منظور حفاظت سازه های فولادی در برابر خوردگی ، پوشش های آلی به عنوان یکی از روش‌های کلیدی مطرح می شوند.

در طول زمان ثابت شده است که مشارکت رنگدانه های ضد خوردگی در پوشش‌های آلی می‌تواند خواص ضد خوردگی آنها را بهبود ببخشد. خصوصا زمانی که عیوب پوشش پیدا می کنند.

در میان انواع رنگدانه های ضد خـوردگی، دسته‌ی فعال آن‌ها به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند. کرومات ها جزو این دسته هستند. اگرچه این رنگدانه‌ها تأثیر بسیار خوبی بر مقاومت به خوردگی پوشش‌ها داشته‌اند اما مشکلات زیست محیطی و خطرات ناشی از استفاده آن‌ها باعث شده که با گذشت زمان جایگزین‌های دیگری برای این ترکیبات استفاده شوند. فسفات روی (ZP)[1] یکی دیگر از این جایگزین‌هاست که به طور گسترده‌ای استفاده شده است. خواص بازدارندگی این ترکیبات با اصلاح بخش آنیونی یا کاتیونی آن‌ها به صورت مؤثری بهبود می یابد.

پلی فسفات‌ها با تـوجه به مـقدار بیش‌تر فسفات موجـود در آن‌ها قادر به بهبود عملکرد این رنگدانه‌ها می‌باشند بنابراین پلی فسفات ها می توانند به عنوان جایگزین مناسب برای آنیون های فسفات به کار روند. در مورد بخش کاتیونی هم ترکیب فلزات چند ظرفیتی به جای یک فلز پیشنهاد شده است.

ترکیبات آلی شامل آزول‌ها[2]، آمین‌های آلی[3]، فسفات‌های آلی و غیره می‌توانند به‌عنوان بازدارنده‌های خوردگی در پوشش‌های آلی به‌کار روند. این ترکیبات می‌توانند منجر به تشکیل پوشش‌های ضد خوردگی با ضخامت‌های پایین و براقیت بالا شوند که به انحلال آنها در بایندر[4] پوشش نسبت داده می‌شود. برخلاف بازدارنده‌های آلی، رنگدانه‌های ضد خوردگی با توجه به میزان ریز بودن و پخش شدن، در ضخامت‌های

[1] Zinc phosphate

[2] azole

[3] Organic amin

[4] binder