

بررسی تاثیر دوام چسبندگی بر رفتار حفاظت از خوردگی پوشش‌های اپوکسی به روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

شادی منتظری^۱، زهرا رنجبر^{۲*}، سعید رستگار^۳

۱ استادیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشکده پوشش‌های سطح و فناوری‌های نوین، پژوهشگاه رنگ

۲ استاد، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشکده پوشش‌های سطح و فناوری‌های نوین، پژوهشگاه رنگ

۳ استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

* نویسنده مسئول: ranjbar@icrc.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۴/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۳/۱۹

چکیده

در این پژوهش سعی شده که ارتباط بین چسبندگی پوشش به زیرآیند (در دوره های خشک و تر) با تغییرات رفتار حفاظتی آن بررسی گردد. برای تحلیل این رفتار از خواص ویسکوالاستیک پوشش‌ها استفاده شده است. برای این منظور از یک نوع پوشش اپوکسی (Araldite GY 783) که با مخلوطی از دو نوع سخت‌کننده‌ی متفاوت (سیکلوآلیفاتیک پلی آمین و پلی اتر پلی آمین) بعنوان عامل پخت در ۴ درصد اختلاط متفاوت (۸۰-۲۰ و ۵۰-۵۰ و ۳۰-۷۰ و ۱۰-۹۰) استفاده شده است. پوشش‌ها بر سطح زیرآیند فولاد نرم اعمال شده و در دستگاه کابین رطوبت به مدت ۳۰۰ روز در معرض رطوبت و دمای ۴۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند. در فواصل زمانی مشخص آزمون چسبندگی (در حالت تر و پس از خشک شدن) انجام شد. خواص ویسکوالاستیک پوشش‌ها، تراوایی نسبت به بخار آب، چسبندگی در حالت تر و بازیابی چسبندگی نمونه‌ها با نتایج حاصل از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مقایسه گردید و تاثیر عوامل مختلف بر رفتار حفاظتی پوشش بررسی شد. نتایج نشان داد که نمونه‌ی ۸۰-۲۰ که رفتار حفاظتی مناسبی در ابتدای دوره دارد ($|Z| = 10^{10} \Omega \text{ cm}^2$) و مدول الاستیک بالاتر (۱۲۷۵ MPa) و تراوایی کم‌تری نسبت به سایر نمونه‌ها ($\text{gr/m}^2\text{hr}$) ۰/۳۰۸ دارد بر خلاف انتظار، رفتار حفاظتی خود را طی زمان از دست می‌دهد در حالی که نمونه‌ی ۱۰-۹۰ با مدول الاستیک پایین‌تر (۴۶۵ MPa) و تراوایی بالاتر (۲/۵۹ $\text{gr/m}^2\text{hr}$) که در ابتدا رفتار حفاظتی متوسطی ($|Z| = 10^7 \Omega \text{ cm}^2$) دارد در در طول زمان رطوبت‌دهی، رفتار حفاظتی خود را حفظ می‌کند. داده‌های مربوط به تعیین مدار معادل نمونه‌ها نشان داد که مقاومت انتقال بار در مدت رطوبت‌دهی، در نمونه‌ی ۸۰-۲۰، ۴ مرتبه‌ی ۱۰ تایی کمتر شد ولی این مقاومت در نمونه‌ی ۱۰-۹۰ و در همان زمان فقط ۱ مرتبه‌ی ۱۰ تایی کاهش یافت. علاوه بر آن افزایش ظرفیت خازنی لایه‌ی دوگانه در نمونه‌ی ۱۰-۹۰، ۱۰ برابر شد در حالیکه این افزایش در مورد نمونه‌ی ۸۰-۲۰، ۱۰^۳ برابر بود. این نتایج نشان داد که افت خواص حفاظتی در نمونه‌های مورد آزمون در زمان رطوبت‌دهی از تراوایی پوشش‌ها تابعیت نمی‌کند و تنها در زمان اولیه تابع تراوایی می‌باشد. اما نتایج حاصل از آزمون چسبندگی افت شدید چسبندگی برای نمونه‌ی ۸۰-۲۰ و دوام چسبندگی برای نمونه‌ی ۱۰-۹۰ را نشان داد که بیانگر ارتباط مستقیم رفتار حفاظتی پوشش با دوام چسبندگی آن می‌باشد.

کلیدواژه: پوشش محافظ خوردگی؛ EIS؛ دوام چسبندگی؛ پوشش اپوکسی؛ مدار معادل

A Study on the Effect of Adhesion Durability on the Protective Performance of Epoxy Coatings Using EIS

Sh. Montazeri¹, Z. Ranjbar^{2*}, Saeed Rategar³

1. Assistant Professor, Department of Surface Coatings and Corrosion, Institute for Color Science and Technology Tehran, Iran

2. Professor, Department of Surface Coatings and Corrosion, Institute for Color Science and Technology Tehran, Iran

3. Assistant Professor, Department of Polymer Engineering, Amirkabir University of Technology

* Corresponding Author: ranjbar@icrc.ac.ir

Submission: 2020,07,19 Acceptance: 2021,06,09

Abstract:

Organic coatings are the single most widely applied materials to protect metallic substrates against corrosion. Therefore, coating researchers need to understand how a coating can guarantee protective performance during service life. This study it is tried to find how adhesion durability can affect the protective performance of a coating. An epoxy resin (Araldite GY 783) was cured with a mixture of two types of hardeners (a polyether polyamine and a cycloaliphatic polyamine) in four different mixing ratios (i.e. 20–80, 50–50, 70–30, 90–10) to achieve various adhesion behaviors, water permeability, and viscoelastic properties. Samples were exposed to humidity in the testing chamber for 300 days and adhesion was measured at wet and dry conditions over time. After drying, adhesion loss and recovery were evaluated by a pull-off test. The electrochemical behavior of coatings was studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). A series of impedance spectra of coatings during exposure to humidity were recorded and their protective properties were compared. The results showed a correlation between protective properties and viscoelastic behavior of coatings. It was found that a sample with a cycloaliphatic hardener has a higher elastic modulus (1275 MPa) and a sample with a polyether polyamine hardener has a lower elastic modulus (465 MPa). Additionally, it was found that a sample with excellent initial protective properties ($|Z| = 1010 \Omega \text{ cm}^2$), higher elastic modulus, and low initial water permeability (0.308 g/m²hr) may quickly fail because of the adhesion failure after wet cycles.

Keywords: Protective coatings; Adhesion durability; EIS, Epoxy coatings; Equivalent electric circuits; Breakpoint frequency

۱- مقدمه

اولین خصوصیتی که یک پوشش حفاظتی باید داشته باشد ممانعت از نفوذ عوامل خوردنده به داخل فیلم پوشش و یا تجمع آن در سطح فلز است که با چسبندگی مناسب قابل حصول می‌باشد. همچنین این موضوع که چسبندگی در شرایط متفاوت محیطی و دوره‌های مختلف گرمایی و رطوبتی ثابت بماند و در اثر هوازدگی کاهش نیابد بسیار اهمیت دارد و تعیین کننده نقش حفاظتی پوشش‌ها و دوام آنها می‌باشد [۱-۳].

والتر [۴] در سال ۱۹۸۶ در یک بررسی جامع در مورد این که چگونه فیلم پوشش از زیرآیند فلزی محافظت می‌کند به اهمیت چسبندگی در محافظت از خوردگی فلزات اشاره نموده است. در بررسی‌های قبل تر بیان شده بود که فرآیند کنترل کننده سرعت خوردگی فلزات پوشش داده شده، نفوذ یون‌ها به داخل فیلم پوشش است. اما در پوشش‌هایی که سرعت نفوذ اکسیژن و آب بداخل فیلم زیاد است فرآیند کنترل کننده سرعت نمی‌تواند نفوذ باشد. این موضوع در مورد پوشش‌هایی که سرعت نفوذ در آنها بسیار کم است نیز صادق است. والتر نشان داد که در اغلب پوشش‌های آلی، عامل کنترل کننده سرعت خوردگی، کاهش چسبندگی است.

مین^۱، نی^۲، یان^۳، فونکه^۴ و تیلور^۵ مکانیزم‌های اساسی را در زمینه نحوه‌ی حفاظت از خوردگی پوشش‌ها پیشنهاد دادند که موارد زیر را در بر داشت: مقاومت یونی و الکتریکی پوشش‌ها (توسط مین و همکاران)، چسبندگی تر پوشش به زیرآیند (توسط فونکه و همکاران) و کانالهای عبور الکترولیت در پوشش که باعث نقص می‌شوند (توسط نی^۲ و والتر). سدگری در پوشش‌ها (توسط تیلور) [۵-۸]. اکنون این موضوع اثبات شده است که در دوره‌ی سرویس پوشش‌ها، مقاومت الکتریکی و یونی لایه‌ی پلیمری به دلیل شرایط جوی کاهش می‌یابد. این موضوع اساس نظریه نی^۲ می‌باشد. این نظریه بیان می‌کند که جذب آب در پوشش‌ها بصورت

نایکناخت و بیشتر در نواحی دارای وزن مولکولی پایین تر و چگالی پیوندهای عرضی پایین انجام می‌شود. شرایط محیطی و تنش‌های وارد شده باعث می‌شوند که این مناطق رشد کند و مسیرهایی برای عبور الکترولیت به فصل مشترک ایجاد شود. این مسیرها در نهایت باعث خوردگی زیرآیند شده و تاول‌ها و عیوب مربوط به خوردگی آشکار می‌شود.

تا کنون بررسی‌های زیادی بر روی نحوه نفوذ عوامل خوردنده به داخل سیستم‌های پوششی و نیز دلایل کاهش چسبندگی در اثر هوازدگی صورت گرفته است [۹ و ۱۰]. پررا [۱۱] در یک آزمایش، پوشش‌های سطحی را در معرض دوره‌های گرمایی و رطوبتی قرار داد و در آنها فرسودگی مصنوعی ایجاد نمود و مشاهده کرد که تغییرات زیادی در آنتالپی آسودگی و تنش داخلی پوشش ایجاد می‌شود. او توضیح داد که این تغییرات در اثر زیاد شدن قابلیت تحرک زنجیرهای پلیمر و کاهش دمای انتقال شیشه‌ای در اثر افزایش رطوبت نسبی در هنگام فرسودگی رخ می‌دهد. توزان و همکارانش نیز بررسی کردند که چگونه تنش‌های مکانیکی و رفتار ویسکوالاستیک بر محافظت از خوردگی پوشش‌ها موثر است [۱۲].

سویر و همکاران در یک بررسی بر روی سامانه‌ی حفاظتی نشان دادند که خواص سدگری پوشش و چسبندگی آن، هر دو به یک اندازه در رفتار حفاظتی موثر می‌باشند [۱۳]. پوشش‌های اپوکسی به دلیل چسبندگی عالی، مقاومت در برابر رطوبت، دوام مکانیکی و مقاومت‌های شیمیایی بالا، کاربرد فراوانی در آستری‌های ضد خوردگی برای سطوح فلزی دارند. این پوشش‌ها توانایی ایجاد پیوندهای هیدروژنی پایدار با گروه‌های هیدروکسیل سطح فلز را دارند و یکی از پرمصرف‌ترین پوشش‌ها در زمینه‌ی حفاظت از خوردگی می‌باشند [۱۴]. به همین دلیل در این پژوهش از رزین اپوکسی با دو نوع سخت کننده‌ی دارای ویژگی‌های متفاوت استفاده شده است.

^۴ Taylor^۵ relaxation enthalpy^۶ Soer^۱ Mayne^۲ Ngyuen^۳ Funke

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) روشی غیرمخرب، سریع و آسان برای ارزیابی حفاظت از خوردگی در پوشش‌ها است. این آزمون شامل پاسخ امپدانس سامانه‌ی پوشش و فلز به امواج پتانسیل متغیر اعمال شده می‌باشد که از آن طیف‌های EIS استخراج می‌گردد. از داده‌های این آزمون، فرکانس نقطه‌ی شکست، مدارهای الکتریکی معادل، مقاومت و ظرفیت پوشش، مقاومت و ظرفیت لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی محاسبه می‌گردد که با کمک این داده‌ها می‌توان تحلیل واضح و دقیقی از رفتار حفاظتی پوشش‌ها و بخصوص تغییرات چسبندگی و دوام آن را ارائه کرد. در این پژوهش از این آزمون برای تحلیل کامل‌تر رفتار حفاظت از خوردگی پوشش‌ها استفاده شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش، برای رسیدن به خواص متفاوت، یک نوع رزین اپوکسی با مخلوطی از دو نوع از سخت‌کننده با ۴ ترکیب درصد متفاوت پخت شد. سپس فیلم‌های آزاد و

ورق‌های پوشش داده‌شده، تهیه گردید. خواص ویسکوالاستیک، رفتار چسبندگی و خواص ضدخوردگی نمونه‌ها تعیین شد. برای شبیه‌سازی دوره‌های رطوبتی، نمونه‌ها داخل کابین رطوبت قرار گرفت و در طول زمان رطوبت‌دهی، تغییرات در ویژگی‌های فوق مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه مواد مصرفی، روش‌های آزمون و دستگاه‌های مورد استفاده در این پژوهش معرفی می‌گردد.

۲-۱- مواد مصرفی

در این پژوهش از رزین اپوکسی آرال‌دیت^۳ GY783 شامل بیس فنل F و A و رقیق‌کننده فعال تک عاملی، تولید شرکت هانسمن آمریکا استفاده شد. این رزین، اپوکسی اکریک والان گرمی^۴ با معادل ۱۸۵-۱۹۵ gr/mol دارد. برای پخت رزین اپوکسی از مخلوط دو نوع سخت‌کننده آرادور^۵ ساخت شرکت هانسمن آمریکا استفاده شده است که مشخصات فنی آنها در جدول ۱ ارائه می‌گردد.

جدول ۲ کدگذاری نمونه‌ها بر حسب درصد اختلاط سخت‌کننده‌ها و خواص ویسکوالاستیک آنها را نشان می‌دهد.

جدول ۱. مشخصات فنی عوامل پخت

نام تجاری	ساختار شیمیایی	هیدروژن فعال (gr/mol)
Aradur 76 BD	پلی‌اتر پلی‌آمین	۲۵۰
Aradur 43	سیکلوآلیفاتیک پلی‌آمین	۱۱۵

جدول ۲. کدگذاری و درصد اختلاط دو نوع سخت‌کننده

کد نمونه	درصد اختلاط دو نوع سخت‌کننده (wt%) Aradur 76 BD : Aradur 43	چگالی پیوندهای عرضی v_e (mol/cm ³)	دمای انتقال شیشه‌ای Tg (°C)	مدول الاستیک E' (25°C) MPa
۲۰-۸۰	۲۰:۸۰	3×10^{-1}	۷۹	۱۲۷۵
۵۰-۵۰	۵۰:۵۰	3×10^{-1}	۷۱/۹	۱۰۴۵
۷۰-۳۰	۳۰:۷۰	3×10^{-2}	۶۷	۸۲۶
۹۰-۱۰	۹۰:۱۰	3×10^{-5}	۶۳/۲	۴۶۵

ورق‌های فولادی ST37 با ابعاد ۱۵×۱۰ cm و ضخامت ۱ میلی‌متر برای انجام آزمون‌های چسبندگی و با ابعاد ۵×۱۰ cm برای آزمون EIS از شرکت فولاد مبارکه‌ی اصفهان تهیه شد.

^۳EEW

^۴Aradur

^۵Electrochemical Impedance Spectroscopy

^۶Araldit GY783

۲-۲- تهیه پوشش‌ها

برای تهیه پوشش‌ها، اختلاط دو جزء رزین و سخت‌کننده به نسبت استوکیومتری انجام شد. مخلوط تهیه شده توسط فیلم‌کش بر روی سطوح فلزی و کاغذ سیلیکونی جهت بررسی خواص چسبندگی، دوام و رفتار ضدخوردگی و خواص ویسکوالاستیک اعمال شد. جهت آماده سازی سطوح فلزی قبل از اعمال پوشش بر روی آن‌ها، ابتدا سطح فلز سنباده زده شد، سپس سطح فلز چربی‌گیری و در نهایت با استن شستشو داده شد (ASTM D 2651). شرایط پخت پوشش‌ها شامل یک هفته در دمای محیط و یک ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بود. ضخامت فیلم خشک مورد قبول برای پوشش‌ها، محدوده 5 ± 70 میکرون در نظر گرفته شد و نمونه‌های خارج از این محدوده از آزمون حذف گردید. در مورد نمونه‌هایی که بر روی کاغذ سیلیکونی اعمال شدند، آماده سازی شامل یک بار شستشو با استون بود. نمونه‌ها پس از پخت بصورت فیلم آزاد از روی کاغذ جدا شدند (ASTM D4708). ضخامت فیلم‌های آزاد معادل 30 ± 30 میکرون در نظر گرفته شد و نمونه‌های خارج از این محدوده از آزمون حذف گردید.

۲-۳- روش‌های آزمون

همه پوشش‌ها و فیلم‌های آزاد در ابتدا از نظر خواص ویسکوالاستیک، رفتار چسبندگی و حفاظتی مورد آزمون قرار گرفتند که در ادامه به روش‌های آزمون می‌پردازیم. سپس نمونه‌ها در دستگاه کابین رطوبت و شرایط رطوبت ۱۰۰٪ و دمای 40°C قرار گرفت و در زمان‌های معین آزمون‌های مورد نظر تکرار شد.

۲-۳-۱- آزمون چسبندگی جدایش کششی^۱

برای بررسی چسبندگی پوشش‌ها به زیرآیند فولادی، از آزمون جدایش کششی استفاده گردید. این آزمون با دستگاه پوزی آزمون^۲ ساخت شرکت دفلسکو^۳ آمریکا و بر اساس استاندارد (ASTM D4541) انجام شد. برای این منظور، برای

هر نمونه در ۳ نقطه‌ی مختلف از یک ورق، دالی‌ها به کمک چسب سیانواکریلات شرکت اُهو^۴ چسبانده شده و پس از یک ساعت، آزمون انجام شد و میانگین اعداد بر حسب مگاپاسکال گزارش گردید. چسبندگی در حالت تر و بعد از قرار گرفتن پوشش‌ها در دستگاه کابین رطوبت اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها بلافاصله بعد از خارج شدن از دستگاه با دستمال کاغذی خشک شدند، سپس آزمون چسبندگی مطابق روش بالا انجام شد. چسبندگی بازبایی شده بعد از قرار گرفتن نمونه در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت اندازه‌گیری شد. دما و خشک $2 \pm 23^\circ\text{C}$ و $5 \pm 45\%$ گزارش گردید. صحت آزمون‌های گزارش شده برابر 0.25 ± 0.05 Mpa می‌باشد [۱۵].

۲-۳-۲- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

جهت بررسی خواص حفاظتی نمونه‌ها، آزمون اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی در آب معمولی با ۳ بار تکرار انجام شد. دلیل انتخاب آب به‌عنوان الکترولیت یکسان سازی شرایط رطوبت‌دهی با آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای مقایسه نتایج افت چسبندگی با داده‌های رفتار ضدخوردگی می‌باشد. این آزمون به کمک دستگاه ایویوم^۵ مدل Ivium Compactstat ساخت کشور هلند، در محدوده فرکانسی ۱۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز و با دامنه اغتشاش ۱۰ میلی‌ولت و به کمک یک سیستم سه الکترودی شامل الکتروکد کار (نمونه‌های پوشش داده شده)، الکتروکد مرجع کالومل (کالومل اشباع) برای کنترل پتانسیل اعمالی و الکتروکد کمکی پلاتینی برای برقراری جریان انجام شد. داده‌های حاصل با استفاده از نرم افزار ایویوم تجزیه و تحلیل شدند.

برای انجام آزمون‌ها تمام سطح نمونه به جز قسمتی از آن به شکل مربعی به مساحت ۱ سانتی متر مربع به وسیله مخلوط موم/کلوفونی با نسبت ۳ به ۱/۲ پوشش داده شد. نمونه‌های پوشش داده شده در زمان اولیه و در زمان‌های معینی پس از

^۴Oho^۵Ivium Compact stat^۱ pull-off^۲ Posi Test- Pull Off Adhesion Tester^۳Deflesko

جانبی، کمترین مقدار گروه‌های اتری و پیوندهای هیدروژنی و بالاترین دمای انتقال شیشه‌ای در بین نمونه‌ها می‌باشد با افزایش مقدار سخت کننده‌ی پلی اتری منطقی به نظر می‌رسد که تراوایی افزایش یابد [۱۶ و ۱۷].

۳-۲- آزمون‌های تعیین رفتار حفاظتی

۳-۲-۱- نمودارهای باد و زاویه فاز

نمودارهای باد و زاویه فاز مربوط به نمونه‌های ۸۰-۲۰، ۵۰-۵۰، ۳۰-۷۰ و ۱۰-۹۰ در شکل‌های ۴ الی ۷ بیانگر تغییر در رفتار حفاظتی این نمونه‌ها را در طول زمان رطوبت دهی می‌باشد. بر اساس شکل ۴ در ۱۰ روز اول، مدول امپدانس ($|Z|$) در فرکانس‌های پایین مقدار بسیار بالایی می‌باشد ($10^{10} \Omega \text{ cm}^2$) و زاویه‌ی فاز مربوط به آن نیز ۹۰ درجه می‌باشد. تنها یک ثابت زمانی در نمودار مشاهده می‌شود و همه‌ی این موارد بیانگر خواص حفاظتی بسیار عالی در پوشش ۸۰-۲۰ می‌باشد [۱۸]. بعد از ۷۰ روز کاهش رفتار خازنی و باریک شدن محدوده‌ی فرکانسی مشاهده می‌شود و در نمودار فازی ماکزیمم زاویه‌ی فاز به فرکانس‌های بالاتر شیف‌ت پیدا می‌کند. علاوه بر این مدول امپدانس به محدوده‌ی 10^8 - $10^9 \Omega \text{ cm}^2$ افت می‌کند. همه‌ی این موارد بیانگر این است که رفتار حفاظتی ۸۰-۲۰ در طول این مدت از رطوبت‌دهی افت کرده است. این افت می‌تواند به دلیل تخریب و جدایش جزئی پوشش از سطح زیرآیند باشد. بعد از گذشت زمان طولانی‌تر (۱۴۱ روز) خواص حفاظتی در مناطق زیادی از پوشش افت کرده و دو ثابت زمانی در نمودارها ظاهر می‌گردد که بیانگر جدایش بیشتر پوشش از زیرآیند می‌باشد [۱۹]. در این حالت پدیده‌ی خوردگی در سطح مشترک پوشش و زیرآیند و در مناطق آسیب دیده‌ی پوشش شروع شده و فرآیند انتقال بار^۳ بین فلز و محلول در حال انجام است. نمودارهای باد و زاویه‌ی فاز نمونه‌ی ۵۰-۵۰ در شکل ۳-۲۳ مشاهده می‌شود.

قرار گرفتن در کابین رطوبت مورد آزمون قرار گرفت. منحنی‌های باد^۱ (لگاریتم مدول امپدانس $|Z|$ و زاویه‌ی فاز بر حسب تابعی از فرکانس f) رسم گردید. با استفاده از منحنی‌های زاویه‌ی فاز و باد مدارهای معادل تعیین گردید و مقادیر اجزای مدارها شامل مقاومت‌ها و خازن‌ها محاسبه شد و تغییرات آنها در طول زمان رطوبت‌دهی گزارش گردید. علاوه بر آن فرکانس نقطه‌ی شکست^۲ (f_b)، فرکانس زاویه‌ی فازی^۳ (45°) بر حسب زمان قرارگرفتن در معرض رطوبت رسم و تحلیل شد.

۳-۳-۲- آزمون تراوایی

برای اندازه‌گیری میزان تراوایی، فیلم‌های آزاد پوشش‌ها، بر اساس روش وزن‌سنجی در استاندارد ASTM D1653 بر لبه‌ی بشرهای ۱۰۰ میلی لیتری که داخل آنها مواد جاذب رطوبت قرار داشت با دقت بسته شدند. و به وسیله‌ی موم و کلفونی درزگیری شد. سپس وزن این سیستم به سرعت اندازه‌گیری شد و در دستگاه کابین رطوبت قرار گرفت. وزن اضافه شده به سیستم در طول زمان رطوبت‌دهی برای اندازه‌گیری سرعت عبور بخار آب از فیلم آزاد مورد استفاده قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمون تراوایی

تراوایی نمونه‌های ۸۰-۲۰، ۵۰-۵۰، ۳۰-۷۰ و ۱۰-۹۰ نسبت به بخار آب و به روش وزن‌سنجی اندازه‌گیری شد که نتایج آن در جدول ۳ مشاهده می‌شود. بر اساس جدول ۳ نمونه‌ی ۸۰-۲۰ کمترین تراوایی و ۱۰-۹۰ بیشترین تراوایی را در بین نمونه‌ها نشان می‌دهد. با توجه به این که نمونه‌ی ۸۰-۲۰ کمترین مقدار سخت کننده‌ی پلی اترپلی آمینی را در ساختار خود دارد و این نمونه دارای کمترین مقدار زنجیرهای طویل

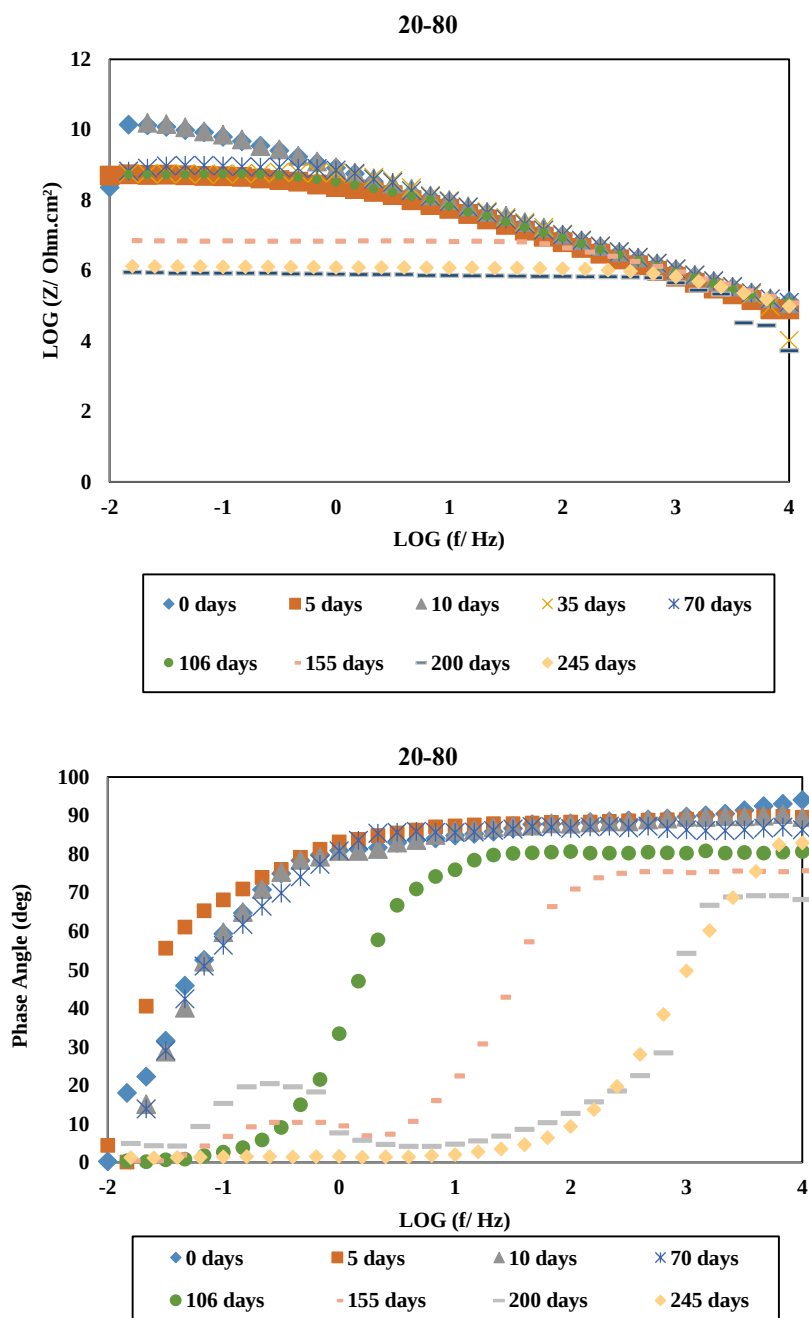
^۳charge transfer

^۱Bode plot

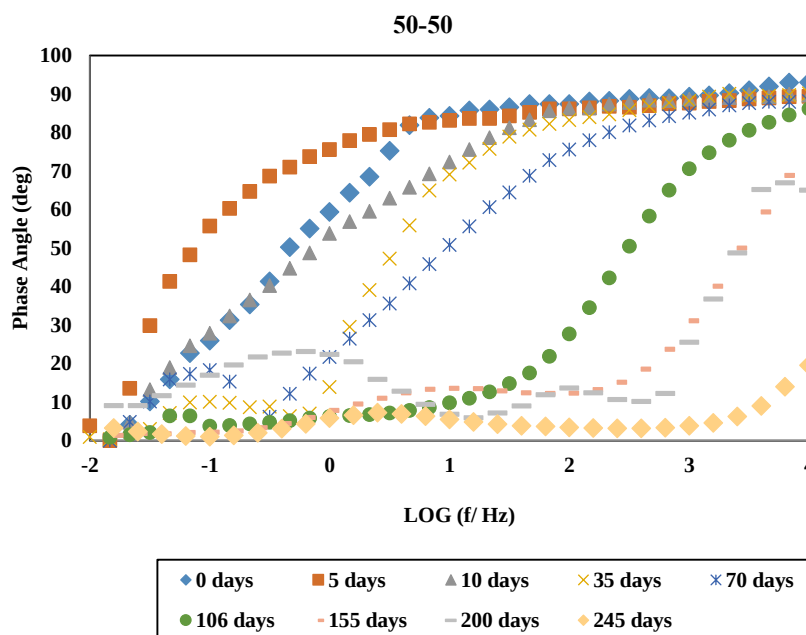
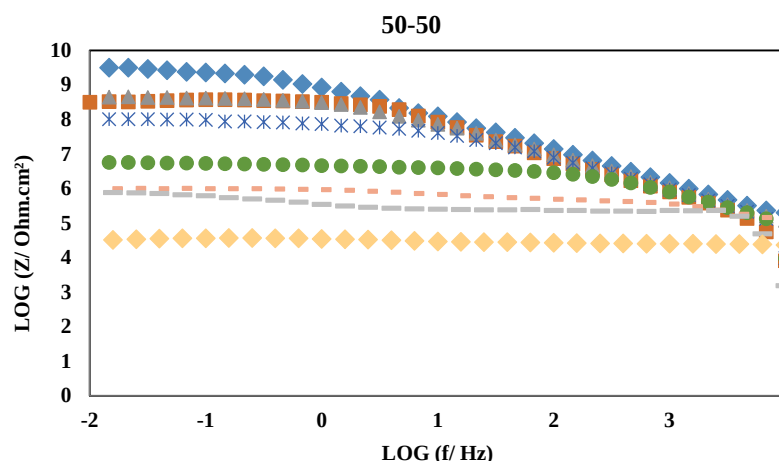
^۲Breakpoint frequency

جدول ۳. تراوایی نسبت به بخار آب برای نمونه‌های ۲۰-۸۰، ۵۰-۵۰، ۷۰-۳۰ و ۹۰-۱۰

تراوایی (± 0.1 , gr/m ² hr)	کد نمونه
۰/۳۰۸	۲۰-۸۰
۱/۰۲	۵۰-۵۰
۱/۶۵	۷۰-۳۰
۲/۵۹	۹۰-۱۰



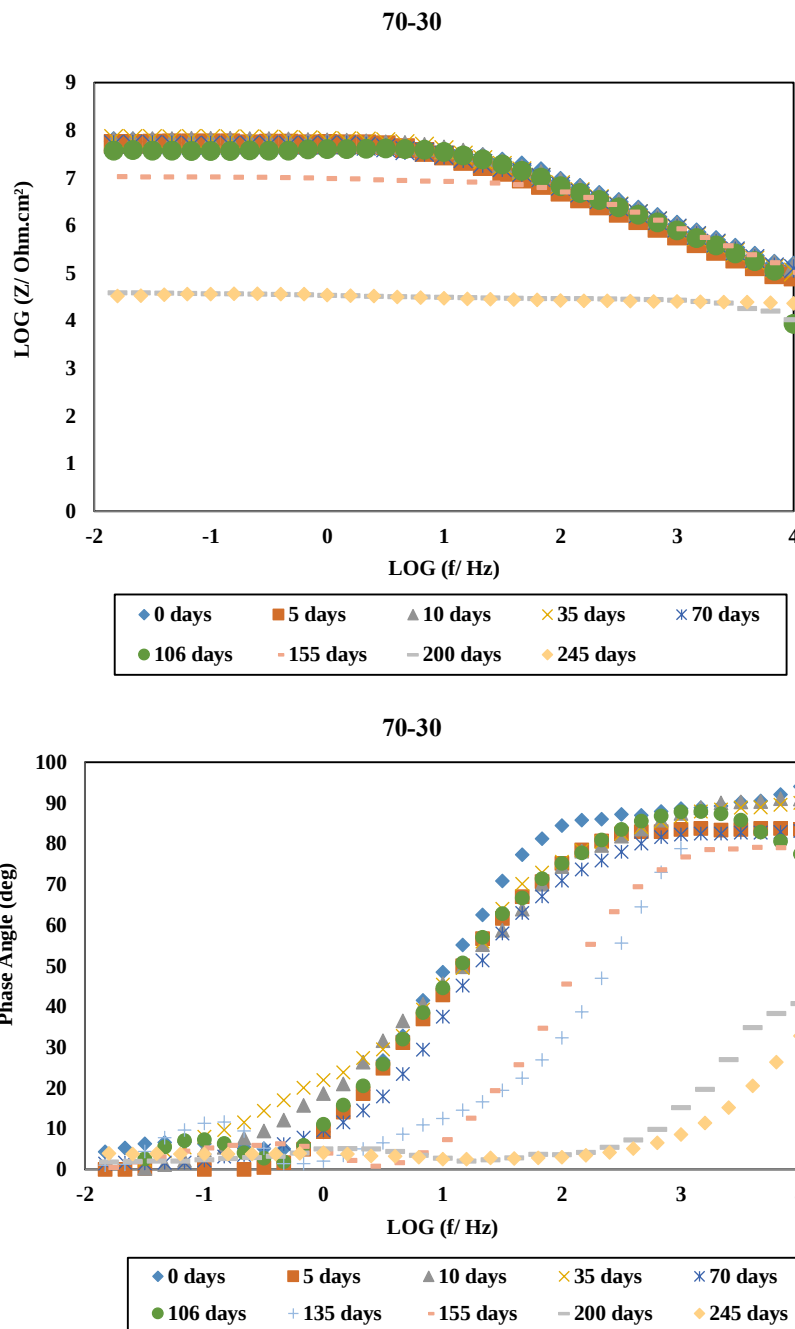
شکل ۴. نمودار باد و زاویه‌ی فاز مربوط به نمونه‌ی ۲۰-۸۰



شکل ۵. نمودار باد و زاویه‌ی فاز مربوط به نمونه‌ی ۵۰-۵۰

همه‌ی این موارد نشان دهنده‌ی این است که نمونه‌ی ۵۰-۵۰ خواص حفاظتی ضعیف تری نسبت به نمونه‌ی ۸۰-۲۰ دارد و در زمان کوتاه تری الکترولیت به فصل مشترک پوشش و زیرآیند می‌رسد و واکنش‌های الکتروشیمیایی زودتر آغاز می‌گردد. شکل ۶ تغییرات در طیف EIS نمونه‌ی ۳۰-۷۰ را در طول زمان رطوبت‌دهی نشان می‌دهد.

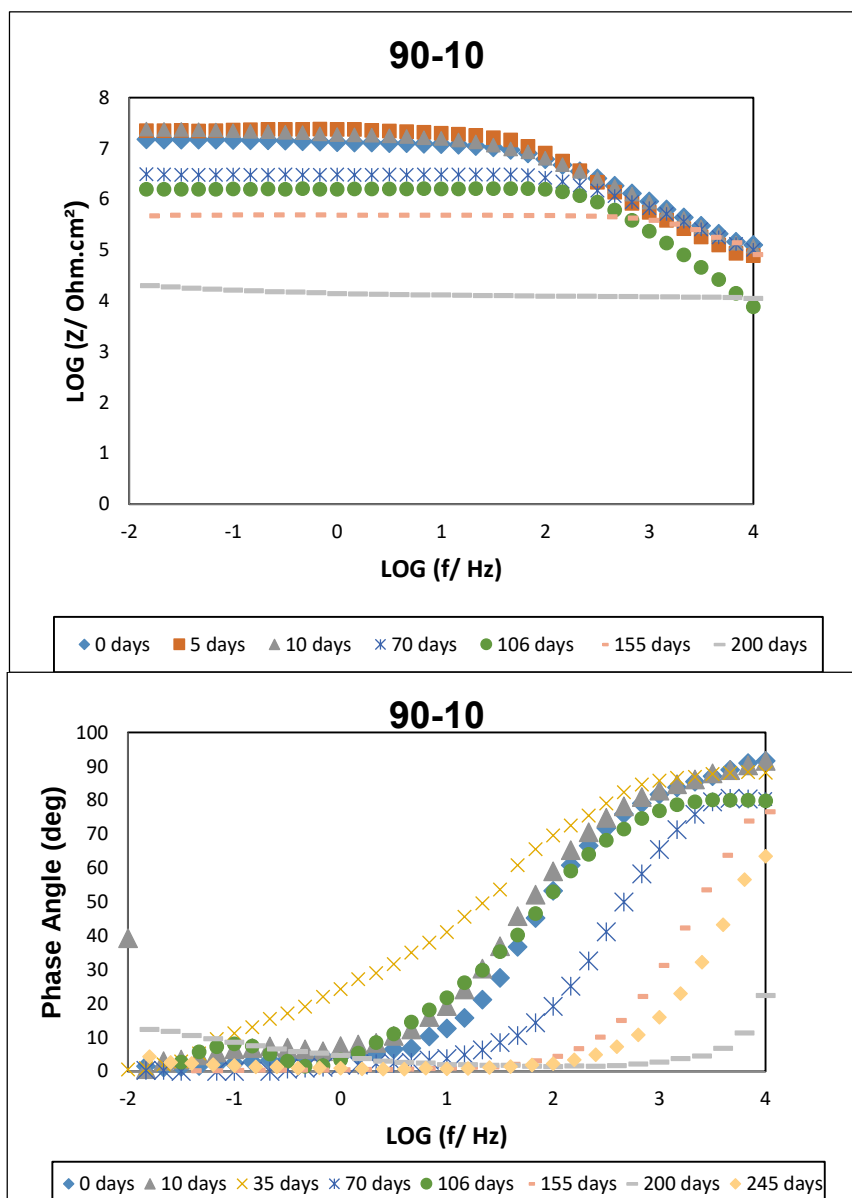
در ابتدا مدول امپدانس $|Z|$ در فرکانس‌های پایین در نمونه‌ی ۵۰-۵۰ کمتر از ۸۰-۲۰ است ($10^9 \Omega \text{cm}^2$). بعد از ۱۰ روز انتقال محدوده‌ی زاویه‌ی فاز به فرکانس‌های بالاتر مشاهده می‌شود که بیانگر این است که مناطقی از زیرآیند که تحت تماس مستقیم با الکترولیت قرار گرفته‌است افزایش یافته‌است. بعد از ۱۳۴ روز دو ثابت زمانی در نمودارها ظاهر می‌گردد.



شکل ۶. نمودار باد و زاویه فاز نمونه‌ی ۳۰-۷۰

بالاتر متمایل می‌شود. در این زمان دو ثابت زمانی در نمودارها پدیدار می‌گردد. الکترولیت به سطح مشترک پوشش و فلز می‌رسد، خواص حفاظتی پوشش به شدت افت می‌کند. نمودارهای باد و زاویه‌ی فاز نمونه‌ی ۱۰-۹۰ در شکل ۷ مشاهده می‌شود.

مطابق با شکل ۶ نمونه‌ی ۳۰-۷۰ در ابتدا مدول امپدانس پایین‌تری ($10^8 \Omega \text{cm}^2 = |Z|$) نسبت به ۲۰-۸۰ و ۵۰-۵۰ دارد. زاویه‌ی فاز در فرکانس‌های بالا برای این نمونه کم‌تر بوده (80°) و محدوده‌ی فرکانسی باریک‌تری دارد. بعد از ۱۲۰ روز رطوبت دهی مقدار $|Z|$ شدیداً افت کرده و به $10^4 \Omega \text{cm}^2$ می‌رسد. زاویه‌ی فاز در فرکانس‌های پایین به فرکانس‌های



شکل ۷. نمودار باد و زاویه فاز نمونه‌ی ۹۰-۱۰

نمونه‌ی ۹۰-۱۰ اتفاق می‌افتد. در حالی که خواص حفاظتی نمونه‌ی ۸۰-۲۰ در ابتدا بسیار بهتر بوده‌است. رفتار حفاظتی نمونه‌ی ۹۰-۱۰ در طول زمان نسبتاً ثابت است.

۳-۲-۳- تعیین مدار معادل

در این بررسی از دو نوع مدار معادل برای داده‌های EIS استفاده شد که در شکل ۸ مشاهده می‌شود.

R_s مقاومت محلول، R_c و C_c مقاومت و ظرفیت خازنی پوشش و Z_w بیانگر فرآیند الکتروشیمیایی خوردگی در سطح مشترک پوشش و فلز می‌باشد. Z_w با زمان رطوبت‌دهی

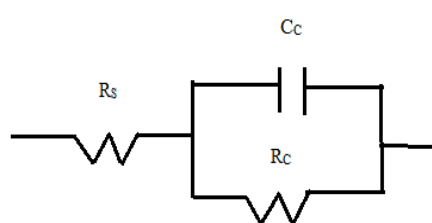
همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود نمونه‌ی ۹۰-۱۰ کمترین مدول امپدانس را در زمان اولیه نسبت به سایر نمونه‌ها دارد ($|Z| = 10^7 \Omega \text{cm}^2$). کمترین زاویه‌ی فاز و باریک‌ترین محدوده‌ی فرکانسی در نمودار منحنی فاز نیز مربوط به نمونه‌ی ۹۰-۱۰ می‌باشد. بعد از ۱۰۶ روز رطوبت‌دهی امپدانس به $10^6 \Omega \text{cm}^2$ کاهش می‌یابد و زاویه‌ی فازی در فرکانس‌های پایین به سمت فرکانس بالاتر شیف‌ت پیدا می‌کند. در همین زمان دومین ثابت زمانی در نمودارها ظاهر می‌گردد. از بررسی نمودارهای باد و فاز به روشنی مشاهده می‌شود که افت خواص حفاظتی در نمونه‌ی ۸۰-۲۰ بسیار شدیدتر از

این نمونه الکترولیت به راحتی به سطح مشترک فلز و پوشش رسیده و واکنش‌های خوردگی سریع‌تر آغاز می‌شود.

۳-۳-۳- تغییرات پارامترهای الکتروشیمیایی

مقاومت پوشش بیانگر مکانیزم سدگری پوشش است و رفتار حفاظتی پوشش را تعریف می‌کند. ظرفیت خازنی پوشش به پدیده‌ی نفوذ الکترولیت به داخل پوشش بستگی دارد. وقتی الکترولیت به داخل پوشش نفوذ می‌کند باعث می‌شود که ثابت دی الکتریک پوشش تغییر کرده و در نتیجه ظرفیت خازنی تغییر می‌کند. بنابراین با بررسی تغییرات این پارامترها می‌توان به تغییرات در پوشش و سطح مشترک پوشش و زیرآیند پی برد [۱۹-۲۲].

در شکل ۸ لگاریتم ظرفیت خازنی پوشش ($\ln C_c$) و لگاریتم مقاومت پوشش ($\ln R_c$) به عنوان تابعی از زمان رطوبت‌دهی رسم شده‌است.

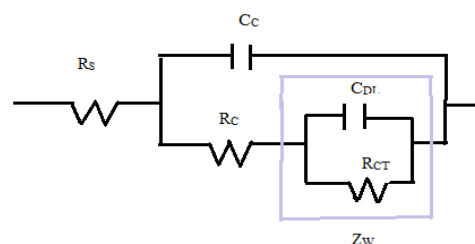


(b) Mansfeld circuit

تغییر می‌کند و شامل ظرفیت خازنی لایه‌ی دوگانه (C_{DL}) و مقاومت انتقال بار (R_{CT}) می‌باشد.

در زمان اولیه همه‌ی پوشش‌ها مانند لایه‌ای سدگر عمل می‌کنند و مدار معادل آنها شامل مقاومت پوشش موازی با ظرفیت خازنی پوشش (مدل راندل) می‌باشد. اما بعد از گذشت زمان این مدار ساده دیگر به خوبی با داده‌ها همپوشانی ندارد بخصوص در فرکانس‌های پایین و متوسط این مدار با داده‌ها فیت نمی‌شود. در این زمان الکترولیت به سطح مشترک رسیده و پدیده‌ی انتقال بار در حال انجام است و مدار مانسفلد می‌تواند با داده‌ها بهتر همپوشانی نماید. جدول ۴ زمان پدیدار شدن حلقه‌ی Z_w را در هر یک از نمونه‌ها نشان می‌دهد.

همان طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود واکنش‌های خوردگی در نمونه‌ی ۱۰-۹۰ زودتر از سایر نمونه‌ها آغاز می‌شود و با توجه به تراوایی بالاتر این نمونه واضح است که در



Randles circuit (a)

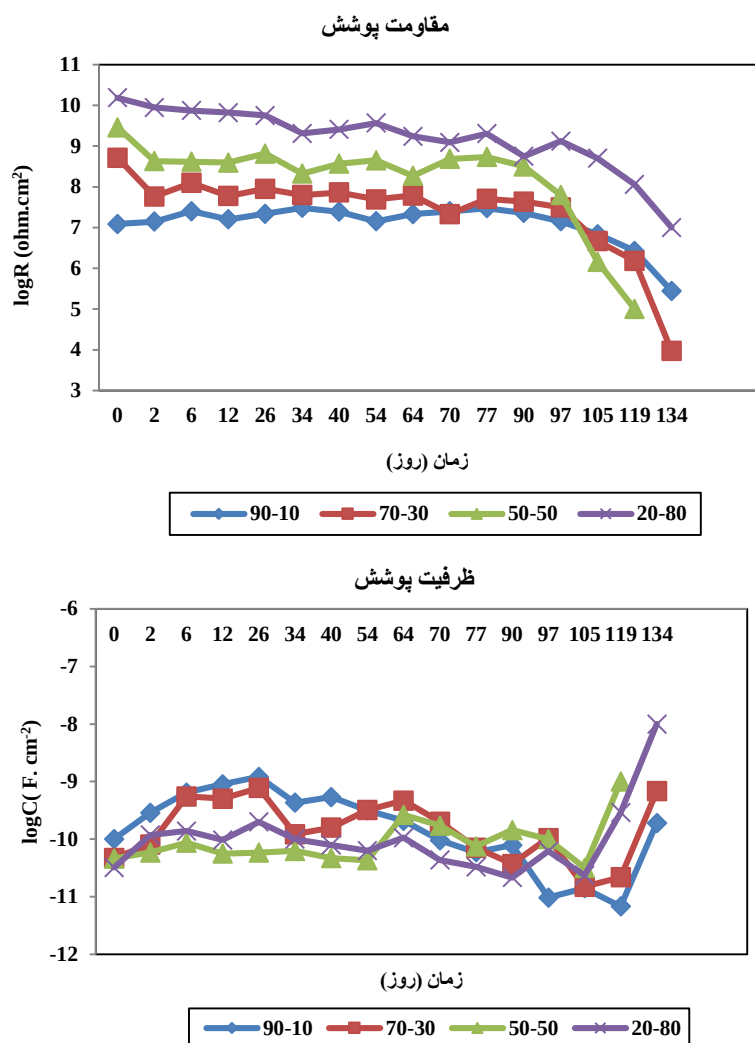
شکل ۸. مدارهای معادل راندل و مانسفلد^۲

جدول ۴. زمان به وجود آمدن حلقه‌ی Z_w

کد نمونه	زمان شروع واکنش خوردگی و دو ثابت زمانی شدن مدار معادل (روز)
۲۰-۸۰	۱۴۱
۵۰-۵۰	۱۳۴
۷۰-۳۰	۱۱۹
۹۰-۱۰	۱۰۵

^۱Randles

^۲mansfeld



شکل ۸. تغییرات مقاومت و ظرفیت خازنی پوشش‌های ۲۰-۸۰ و ۵۰-۵۰ و ۷۰-۳۰ و ۹۰-۱۰ در طول زمان رطوبت‌دهی

شیمیایی دو نمونه انطباق دارد. اما کاهش کلی در مقاومت پوشش ۲۰-۸۰ (۴ مرتبه‌ی ۱۰ تایی) شدیدتر از نمونه‌ی ۱۰-۹۰ (کمتر از ۲ مرتبه‌ی ۱۰ تایی) می‌باشد. افزایش ظرفیت خازنی در نمونه‌ی ۹۰-۱۰ (یک مرتبه‌ی ۱۰ تایی) نیز بسیار کمتر از نمونه‌ی ۲۰-۸۰ (۲٫۵ مرتبه‌ی ۱۰ تایی) می‌باشد. همه‌ی این موارد نشان می‌دهد که در نمونه‌ی ۲۰-۸۰ افت خواص حفاظتی پوشش بسیار شدیدتر از سایر نمونه‌ها اتفاق می‌افتد و این فرآیندی است که از میزان تراوایی و ساختار نمونه‌ها تبعیت نمی‌کند.

جدول ۵ تغییر در پارامترهای حلقه‌ی ZW را بعد از دو ثابت زمانه شدن نمودارها نشان می‌دهد.

بر اساس شکل ۸ زمان رطوبت‌دهی در پوشش‌های مختلف تاثیر متفاوتی دارد ولی در کل در همه‌ی پوشش‌ها کاهش مقاومت و افزایش ظرفیت خازنی مشاهده می‌شود. جذب آب اولیه در پوشش باعث افزایش اولیه‌ی ظرفیت خازنی پوشش و کاهش اولیه‌ی مقاومت می‌شود. سپس ظرفیت خازنی به مقدار نسبتاً ثابتی می‌رسد که بیانگر اشباع شدن پوشش از الکترولیت می‌باشد. در انتها ظرفیت خازنی با شیب زیادی افزایش می‌یابد که بیانگر جدایش پوشش از سطح زیرآیند می‌باشد.

نمونه‌ی ۲۰-۸۰ بالاترین و ۹۰-۱۰ پایین‌ترین مقاومت پوشش را دارند. این موضوع با روند افزایش تراوایی و ساختار

جدول ۵. تغییر پارامترهای حلقه Z_w در طول زمان رطوبت‌دهی

(R _{CT}) مقاومت انتقال بار			
کد نمونه	۱۰۰ روز	۱۵۰ روز	۲۰۰ روز
۲۰-۸۰	۱۰۸×۱/۹۷	۱۰۶×۵/۲۳	۱۰۴×۲/۶۴
۵۰-۵۰	۱۰۶×۱/۶۹	۱۰۶×۶/۶۴	۱۰۴×۳/۸۶
۷۰-۳۰	۱۰۵×۲/۳۳	۱۰۵×۵/۱۴	۱۰۴×۱/۵۷
۹۰-۱۰	۱۰۵×۶/۲۳	۱۰۴×۵/۵۹	۱۰۴×۴/۵۹
(C _{dl}) ظرفیت لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی			
کد نمونه	۱۰۰ روز	۱۵۰ روز	۲۰۰ روز
۲۰-۸۰	۱۰-۱۰×۵/۲۳	۸-۱۰×۳/۲۳	۷-۱۰×۶/۱۴
۵۰-۵۰	۹-۱۰×۶/۱۷	۸-۱۰×۵/۲۲	۷-۱۰×۳/۵۸
۷۰-۳۰	۹-۱۰×۱/۸۷	۸-۱۰×۲/۱۱	۷-۱۰×۳/۱۹
۹۰-۱۰	۳-۱۰×۴/۵۵	۸-۱۰×۲/۹۹	۷-۱۰×۱/۴

بر اساس گزارش مراجع [۲۳] مقدار مقاومت انتقال بار به مساحت مناطق جدا شده‌ی پوشش از زیرآیند وابسته است که با رابطه‌ی ۲ نشان داده می‌شود.

$$R_{CT} = R_{CT0}/A_d \quad (2)$$

که در آن A_d مساحت مناطق جدا شده‌ی پوشش از سطح مشترک می‌باشد. R_{CT} مقاومت انتقال بار و R_{CT0} مقاومت انتقال بار برای فلز بدون پوشش می‌باشد. اگر جدایش پوشش از زیرآیند اتفاق بیافتد و الکترولیت در سطح مشترک تجمع یابد لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی ایجاد می‌شود بنابراین تغییرات ظرفیت خازنی نیز می‌تواند بیانگر تغییر در مساحت مناطق جدا شده‌ی پوشش از زیرآیند باشد که از رابطه‌ی ۳ محاسبه می‌شود.

$$C_{dl} = C_{dl}^0 A_d \quad (3)$$

که در آن A_d مساحت جدا شده‌ی پوشش از زیرآیند، C_{dl} ظرفیت خازنی لایه‌ی دوگانه و C_{dl}^0 ظرفیت خازنی لایه‌ی دوگانه در فلز بدون پوشش می‌باشد [۲۳ - ۲۵].

در جدول ۵ مشاهده می‌شود مقاومت انتقال بار در مدت رطوبت‌دهی در نمونه‌ی ۲۰-۸۰، ۴ مرتبه‌ی ۱۰ تا ۱۰ کمتر شده است ولی این مقاومت در نمونه‌ی ۹۰-۱۰ و در همان زمان

فقط ۱ مرتبه‌ی ۱۰ تا ۱۰ کمی کم شده‌است. علاوه بر آن افزایش ظرفیت خازنی لایه‌ی دوگانه در نمونه‌ی ۹۰-۱۰، ۱۰ برابر است در حالیکه این افزایش در مورد نمونه‌ی ۲۰-۸۰ معادل ۱۰^۳ برابر می‌باشد. نهایتاً می‌توان نتیجه گرفت که روند جدایش پیوندهای چسبندگی و افت خواص حفاظتی در نمونه‌های مورد آزمون به ترتیب زیر می‌باشد:

$$۱۰-۹۰ > ۳۰-۷۰ > ۵۰-۵۰ > ۸۰-۲۰$$

در حالیکه نتایج آزمون تراوایی نشان داد که تراوایی نمونه‌های مورد آزمون به ترتیب زیر افزایش می‌یابد:

$$۱۰-۹۰ < ۳۰-۷۰ < ۵۰-۵۰ < ۸۰-۲۰$$

این نتایج به این معنا می‌باشد که افت خواص حفاظتی در نمونه‌های مورد آزمون در زمان رطوبت‌دهی از تراوایی پوشش‌ها تابعیت نمی‌کند و تنها در زمان اولیه تابع تراوایی می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در طول زمان رطوبت‌دهی عوامل دیگری بر افت خواص حفاظتی پوشش تاثیر می‌گذارند.

۳-۳-۴- فرکانس نقطه‌ی شکست

از روش فرکانس نقطه‌ی شکست برای اندازه‌گیری سطح جدا شده میکروسکوپی^۱ پوشش از زیرآیند استفاده می‌شود. در این روش کیفیت سطح مشترک فلز-پوشش با آنالیز

^۱microscopic delaminated areas

فرکانس نقطه‌ی شکست (فرکانس در زاویه‌ی فاز ۴۵ درجه) در طیف امپدانس سنجیده می‌شود. بررسی‌ها نشان داده که فرکانس نقطه‌ی شکست (f_b) ارتباط مستقیم با سطح جدا شده پوشش از زیرآیند دارد و بالا رفتن آن بیانگر افزایش سطح جدا شده می‌باشد. معادله ۴ بیانگر این رابطه است:

$$F_b = K (A_t / A_0) \quad (۴)$$

که در آن f_b فرکانس نقطه‌ی شکست، A_t سطح جدا شده‌ی پوشش، A_0 سطح کل و $K = (1/2) \rho \varepsilon \varepsilon_0$ که ρ مقاومت پوشش، ε ثابت دی الکتریک آب در پوشش و ε_0 نفوذپذیری در خلا می‌باشد. مقدار K در طول مدت نفوذ الکترولیت ثابت باقی می‌ماند [۲۰ - ۱۸].

شکل ۹ تغییرات فرکانس نقطه‌ی شکست نمونه‌های ۲۰-۸۰ و ۵۰-۳۰ و ۷۰-۱۰ را در طول زمان رطوبت‌دهی نشان می‌دهد.

بر اساس رابطه‌ی ۴ جابجایی فرکانس نقطه‌ی شکست به سمت فرکانس‌های بالاتر به معنی جدایش بیشتر پوشش از زیرآیند می‌باشد. در شکل ۹ می‌توان مشاهده کرد که با گذشت زمان فرکانس نقطه‌ی شکست در همه‌ی نمونه‌ها افزایش می‌یابد. اما این افزایش در مورد نمونه‌ی ۲۰-۸۰ بسیار قابل توجه می‌باشد (10^8 برابر می‌شود). در حالیکه نمونه‌ی ۱۰-۹۰ تغییرات ملایم‌تری دارد و فقط ۱۰ برابر می‌شود. همه‌ی این موارد نشان می‌دهد که در نمونه‌ی ۲۰-۸۰ یک نقص شدید چسبندگی بعد از ۱۰۰ روز رطوبت‌دهی اتفاق می‌افتد که قابل بازیابی نمی‌باشد. در حالی که در نمونه‌ی ۱۰-۹۰ با این که از ابتدا مساحت جدا شده‌ی بزرگتری از پوشش در حالت تر مشاهده می‌شود ولی این مقدار در طول زمان ثابت می‌ماند که این موضوع بیانگر این است که چسبندگی این نمونه به خوبی بازیابی می‌شود. نمونه‌های ۵۰-۳۰ و ۷۰-۱۰ نیز در بین این دو نمونه قرار می‌گیرند.

۳-۴- چسبندگی

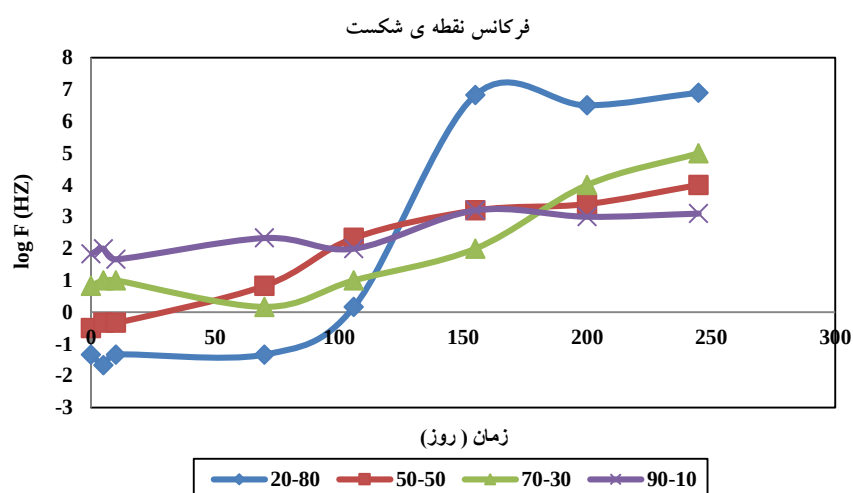
چسبندگی اولیه، چسبندگی تر و بازیابی چسبندگی نمونه‌های ۲۰-۸۰ و ۵۰-۳۰ و ۷۰-۱۰ در زمان اولیه و در طول

زمان رطوبت‌دهی بررسی شد و نتایج حاصل در زمان ۳۰۰ روز در شکل ۱۰ مشاهده می‌گردد.

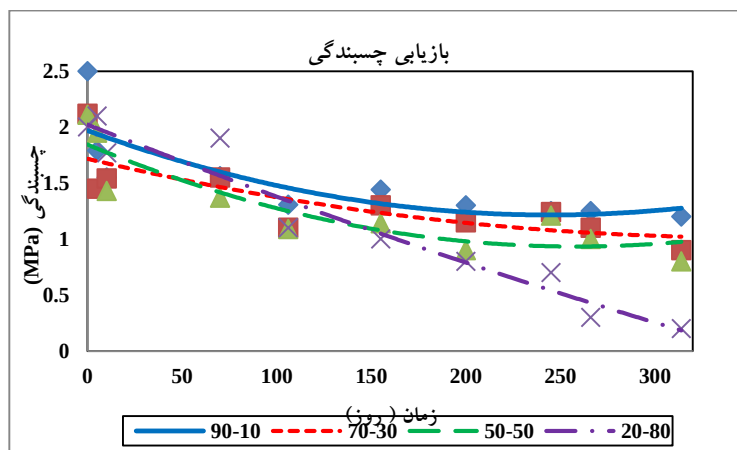
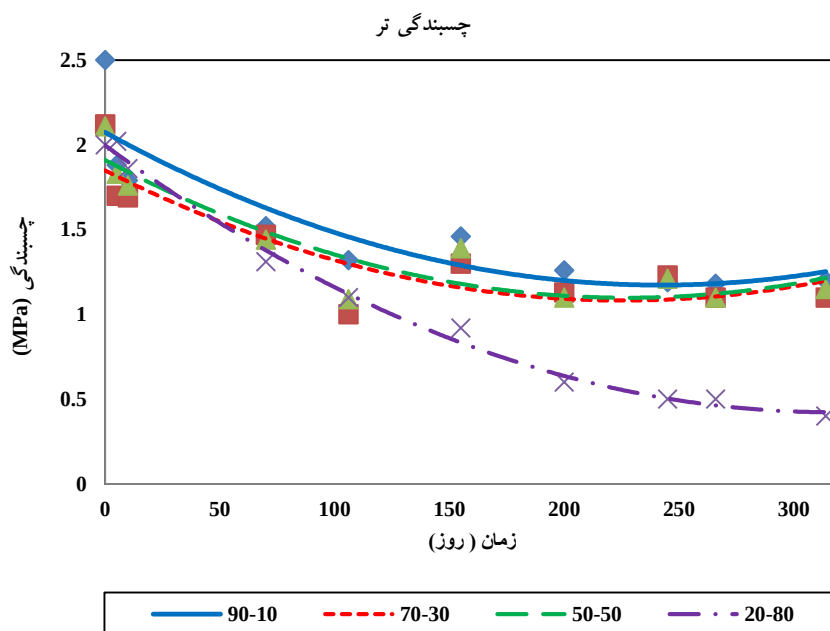
نتایج نشان می‌دهد که همه‌ی نمونه‌ها در ابتدا چسبندگی تقریباً یکسانی دارند و اختلاف در استحکام چسبندگی آنها تقریباً در محدوده‌ی خطای اندازه‌گیری دستگاه می‌باشد. اما با گذشت زمان نمونه‌ی ۲۰-۸۰ کاهش قابل توجهی در چسبندگی نشان می‌دهد. این نمونه کمترین بازیابی چسبندگی را نیز دارد. بررسی خواص ویسکوالاستیک این نمونه نشان می‌دهد که بالاترین مدول الاستیک را در بین همه‌ی نمونه‌ها دارا می‌باشد و دلیل افت شدید چسبندگی آن را می‌توان بالاتر بودن تنش داخلی در دوره‌های رطوبتی در نظر گرفت.

از طرفی جذب آب و تراوایی این نمونه از همه کمتر است و به این جهت با توجه به نفوذ کمتر آب به داخل پوشش ظاهراً می‌بایست اثرات مخرب حضور الکترولیت از قبیل افت چسبندگی کمتر در این نمونه مشاهده می‌شد. اما نکته‌ی قابل توجه این که افت کلی خواص حفاظتی در این نمونه شدیدتر از سایر نمونه‌ها اتفاق افتاده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که این پوشش در هنگام ایجاد تنش داخلی مربوط به دوره‌های رطوبتی، قابلیت کمتری برای بازیابی چسبندگی داشته باشند. در نتیجه چسبندگی افت می‌کند و بازیابی نمی‌شود.

در نمونه‌ی ۱۰-۹۰ کمترین افت چسبندگی به دلیل مدول پایین اتفاق می‌افتد. بهترین بازیابی چسبندگی در این نمونه به دلیل دمای انتقال شیشه‌ای پایین‌تر قابل توجیه است. تغییر شکل ایجاد شده در اثر تنش داخلی رطوبتی در این نمونه با خشک شدن و حذف تنش به مقدار زیادی برگشت پذیر است در نتیجه این پوشش اگرچه جذب آب و تراوایی بالاتری دارد اما مشاهده می‌شود که دوام چسبندگی بسیار بهتری دارد. در انتها می‌توان نتیجه گرفت که اگرچه نمونه‌ی ۲۰-۸۰ در ابتدا خواص حفاظتی عالی و چسبندگی مناسبی دارد اما در درازمدت و تحت تاثیر رطوبت، نقص چسبندگی باعث می‌شود که ویژگی‌های حفاظتی پوشش به شدت افت نماید [۲۸، ۲۷، ۲۶، ۱۳].



شکل ۹. تغییرات فرکانس نقطه‌ی شکست در طول زمان رطوبت‌دهی نمونه‌های ۲۰-۸۰ و ۵۰-۵۰ و ۷۰-۳۰ و ۹۰-۱۰



شکل ۱۰. تغییرات چسبندگی تر و بازیابی چسبندگی در زمان ۳۰۰ روز برای نمونه‌های ۲۰-۸۰ و ۵۰-۵۰ و ۷۰-۳۰ و ۹۰-۱۰

نتیجه‌گیری

برای دستیابی به خواص فیزیکی مکانیکی متفاوت در پوشش، از یک نوع رزین اپوکسی با مخلوطی از دو نوع سخت‌کننده‌ی سیکلوآلیفاتیک پلی آمین و پلی اتر پلی آمین بعنوان عامل پخت در ۴ درصد اختلاط ۸۰-۲۰ و ۵۰-۵۰ و ۷۰-۳۰ و ۹۰-۱۰ استفاده شد. پوشش‌ها بر سطح زیرآیند فولادی اعمال شد و در دستگاه کابین رطوبت به مدت ۳۰۰ روز در معرض رطوبت ۹۵٪ و دمای ۴۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت. در فواصل زمانی مشخص، دوام چسبندگی و رفتار حفاظت از خوردگی پوشش‌ها بررسی گردید. نتایج نشان داد که:

- استفاده از سخت‌کننده‌ی پلی اتر پلی آمین به دلیل عاملیت پایین و ساختار شاخه‌ای، باعث می‌شود مدول ذخیره‌ی پوشش نهایی و دمای انتقال شیشه‌ای آن به شدت افت نماید و پوشش تراوایی بالایی در برابر بخار آب داشته‌باشد.
- پوشش حاوی سخت‌کننده‌ی پلی اتر پلی آمین بیشتر، در ابتدا مدول امپدانس پایین‌تری نسبت به سایر پوشش‌ها دارد ولی بر خلاف انتظار، رفتار حفاظت از خوردگی را در طول زمان بهتر حفظ می‌کند.
- استفاده از سخت‌کننده‌ی سیکلوآلیفاتیک بیشتر برای پخت رزین اپوکسی، پوششی با تراوایی کم و مدول امپدانس اولیه بالاتری ایجاد می‌کند ولی این پوشش در طول زمان رطوبت‌دهی دچار افت شدید ویژگی‌های حفاظتی می‌شود.
- افت مدول امپدانس در دوره‌ی رطوبت‌دهی در سیستم مورد بررسی از تراوایی پوشش‌ها تابعیت نمی‌کند و تنها در زمان اولیه تابع تراوایی می‌باشد. در طول زمان، افت مدول امپدانس تابع بازایی چسبندگی است.
- نمونه‌ی ۹۰-۱۰ کمترین افت چسبندگی و بهترین بازایی چسبندگی را دارد که دلیل این امر دمای انتقال شیشه‌ای پایین‌تر و مدول ذخیره‌ی پایین‌تر است. اگرچه این نمونه جذب آب و تراوایی بالاتری دارد اما مشاهده می‌شود که دوام چسبندگی بسیار بهتری دارد و در نتیجه افت رفتار حفاظت از خوردگی در این نمونه در طول زمان کمتر اتفاق می‌افتد.

مراجع

- [1] Sh. Montazeri, Correlation between Viscoelastic Properties and Durability of Adhesion of Epoxy-Based Coatings on Mild Steel Substrate, Ph.D. dissertation, Institute for Color Science and Technology, Iran, 2017.
- [2] G. Bierwagen, D. Tallman, J. Li, L. He, C. Jeffcoat, EIS studies of coated metals in accelerated exposure, Progress in organic coatings 46(2003)148-157.
- [3] F. Deflorian, L. Fedrizzi, S. Rossi, Degradation of protective organic coatings after cupping test, corrosion 55(1999) 1003-1011.
- [4] G.W. Walter, A critical review of the protection of metals by Paints, Corrosion science, 26 (1986) 27-38.
- [5] E.M. Kinsella, J.E.O. Mayne, Ionic Conduction in Polymer Films. I. Influence of Electrolyte on Resistance, Br. Polym. J., 1 (1969) 173-176.
- [6] T. Nguyen, J.B. Hubbard, J.M. Pommersheim, Unified model for the degradation of organic coatings on steel in a neutral electrolyte, J. Coat. Technol. 68 (1996) 45-56.
- [7] W. Funke, ACS Symposium Series, Polymeric Materials for Corrosion Control, 322 (1985) 222-228.
- [8] S.R. Taylor, Assessing the moisture barrier properties of polymeric coatings using electrical and electrochemical methods, IEEE Trans. Electr. Insul., 24 (5) (1989) 787-806.
- [9] E. Legghe, E. Aragon, L. Belec, A. Margaillan, D. Melot, Correlation between water diffusion and adhesion loss, progress in organic coatings 66 (2009) 276-280.
- [10] Sh. Montazeri, Z. Ranjbar, S. Rastegar, A study on effects of viscoelastic properties on protective performance of epoxy coatings using EIS, Progress in Organic Coatings 111 (2017) 248-257.
- [11] D. Y. Perera, Effect of thermal and hygroscopic history on physical ageing of organic coatings, Progress in Organic Coatings 44 (2002) 55-62.
- [12] N. Fredj, S. Cohendoz, X. Feaugas, S. Touzain, Effect of mechanical stress on kinetics of degradation of marine coatings, Progress in Organic Coatings 63 (2008) 316-322.
- [13] W.J. Soer, W. Ming, C.E. Koning, R.A.T.M. van Benthem, J.M.C. Mol, H. Terryn, Barrier and adhesion properties of anti-corrosion coatings based on surfactant-free latexes from anhydride-containing polymers, Progress in Organic Coatings, 65 (2009) 94-103.

- [14] Z. Ranjbar, S. Montazeri, M. Jalili, Optimization of a Waterborne Epoxy Coatings Formulation via xperimental Design, *Prog. Color Colorants Coat.* 2(2009), 23-33.
- [15] H. Yazdani-Ahmadabadi, S. Rastegar, Z. Ranjbar, A modified De-Gennes's trumpet model for the prediction of practical adhesion of dynamically and structurally heterogeneous polymeric networks on solid surfaces, *RSC Adv.*, 5 (2015) 49400-4407.
- [16] W. Funke, New aspects of paint films with inhomogeneous structure, *Prog. Org.Coat.* 2 (1974) 289-313.
- [17] N. S. Sangaj, V.C. Malshe, Permeability of polymers in protective organic coatings, *Progress in Organic Coatings* 50 (2004) 28-39.
- [18] X. Liu, J. Xiong, Y. Lv, Y. Zuo, Study on corrosion electrochemical behavior of several different, coating systems by EIS, *Progress in Organic Coatings* 64 (2009) 497-503.
- [19] A. Alizadeh Razin, B. Ramezanzadeh, H. Yari, Detecting and estimating the extent of automotive coating delamination and damage indexes after stone chipping using electrochemical impedance spectroscopy, *Progress in Organic Coatings* 92 (2016) 95-109.
- [20] J. S. Anton, Workshop on application of electrochemical techniques to organic coatings, AETOC 2019, Valencia, Spain, 2-5 April 2019, *Progress in Organic Coatings*, 156(2021) 106256
- [21] Z. Ranjbar, Sh. Ashhari, A. Jannesari, Sh. Montazer, Effects of Nano Silica on the Anticorrosive Properties of Epoxy Coatings, *Prog. Color Colorants Coat.* 6(2013), 119-128.
- [22] علی دهقانی، بهرام رمضانزاده، قاسم بهلکه، مطالعه اثر همافزایی عصاره پوست کیوی و کاتیون روی در بازدارندگی خوردگی فولاد ساده کربنی در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۳۰، زمستان، ۱۳۹۷، ۸۱-۶۷
- [23] F. Mahdavi, M. Y.J. Tan, M. Forsyth, Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to measure cathodic disbondment on coated steel surfaces: Capabilities and limitations, *Progress in Organic Coatings* 88 (2015) 23-31.
- [24] F. Deflorian, L. Fedrizzi, Adhesion characterization of protective organiccoatings by electrochemical impedance spectroscopy, *J. Adhes. Sci. Technol.* 13 (1999) 629-645.
- [25] F. Mansfeld, Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study ofcorrosion protection by polymer coatings, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 187-202.
- [26] Sh. Montazeri, Z. Ranjbar, S. Rastegar, The correlation between adhesion durability and viscoelastic creep-recovery behavior in epoxy coatings, *Progress in Organic Coatings* 111 (2017) 395-401.
- [27] B. Ramezanzadeh, M. Mehdi pour, S. Y. Arman, Application of Electrochemical Noise to Investigate Corrosion Inhibition Properties of Some Azole Compounds on Aluminum in 0.25 M HCl, *Prog. Color Colorants Coat.* 8(2015), 69-86.
- [28] S. A.Haddadi, A.Ramazani, M. Mahdavian, M.Arjmand, Epoxy nanocomposite coatings with enhanced dual active/barrier behavior containing graphene-based carbon hollow spheres as corrosion inhibitor nanoreservoirs, *Corrosion Science*, 185(2021)109428

