

بررسی خواص الکتروشیمیایی وجداشدگی کاتدی پوشش پلی یورتان بر روی فولاد نرم

سوران خفنجⁱ، محمد رضا محمدزاده عطارⁱⁱ، رضا نادری محمودیⁱⁱⁱ

چکیده

در این تحقیق اثر افزایش ضخامت پوشش و لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی سطح فولاد نرم در الکترولیت کلرید سدیم ۳/۵٪ وزنی بر کارایی پوشش پلی یورتان به روش امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در نقطه OCP مطالعه شده است. مقاومت پلاریزاسیون و ظرفیت کل با برآزش داده ها با مدار معادل الکتریکی استخراج گردیده‌اند. همچنین جداشدگی کاتدی پوشش پلی یورتان با تغییر پارامترهای یاد شده به روش DC بررسی گردید.

کلمات کلیدی

پلی یورتان، امپدانس الکتروشیمیایی، لایه اکسیدی، جداشدگی کاتدی، حفره، کاتیون.

Study of Electrochemical properties and Cathodic disbonding of Polyurethane coating

S. Khafanj, M. M. Attar, R. Naderi M.

ABSTRACT

EIS has been examined at open circuit potential (OCP) in 3.5% NaCl solution to indicate the effect of coating thickness and mill scale on electrochemical properties of polyurethane coated mild steel. Polarization resistance and total capacitance have been extracted from fitting of EIS results with an electric circuit.

In addition cathodic disbonding of polyurethane was determined via DC method.

KEYWORDS

polyurethane, EIS, mill scale, cathodic disbonding, holiday, cation.

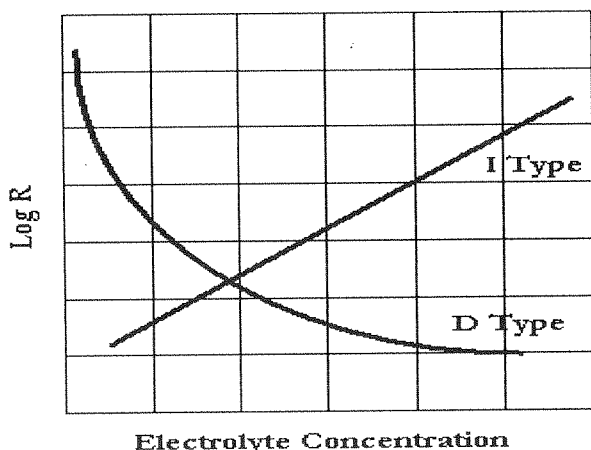
ⁱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر، Email: sorankh@yahoo.com

ⁱⁱ - دانشیار دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، Email: attar@cic.aut.ac.ir

ⁱⁱⁱ - دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، Email: renaderi@cic.aut.ac.ir

استفاده از پوششهای آلی یکی از قدیمی ترین و کم هزینه ترین راهها جهت حفاظت از سازههای فلزی در برابر خوردگی و عواقب ناشی از آن می باشد [۱]، [۲]. مکانیزمهای اصلی خواص ضد خوردگی پوششهای آلی در برابر خوردگی به سه دسته تقسیم می شود [۲]، [۳]، [۴]: ۱- پوششهای آلی به صورت سدی در برابر گونه های خوردنده عمل می کنند و مانع از رسیدن این گونه ها به فصل مشترک فلز- پوشش می شوند

۲- پوششهای آلی حاوی پیگمنت های ضد خوردگی، زمانی که گونه های خوردگی به فصل مشترک فلز- پوشش می رسند، باعث کاهش سرعت خوردگی می شوند ۳- چسبندگی خوب پوشش به سطح فلز مانع از جدا شدن پوشش و در نتیجه تولید محصولات خوردگی می شود. اما در سازه هایی که در معرض مستقیم با الکترولیت قرار دارند، استفاده همزمان از پوششهای آلی به همراه حفاظت کاتدی مرسوم می باشد [۵]، [۶]، [۷]. بنا به



شکل (۱): اثر غلظت الکترولیت بر مقاومت الکتریکی پوشش نوع I و D [۱۵]

دلایلی ممکن است که قسمتی از سطح فلز پوشش داده شده در معرض مستقیم الکترولیت قرار بگیرد، در نتیجه واکنشهای کاتدی که در زیر پوشش رخ می دهد، یونهای هیدروکسیل (OH^-) تولید خواهد شد و در نتیجه لایه ای از الکترولیت با pH بالا در زیر پوشش به وجود می آید. یونهای هیدروکسیل به سه صورت باعث جدا شدن کاتدی پوشش می شوند [۸]، [۹]، [۱۰]: ۱- حل شدن لایه اکسیدی سطح فلز ۲- هیدرولیز قلیایی پوشش آلی ۳- حمله به باندهای پلیمر- فلز. جهت پیشرفت واکنشهای کاتدی و ادامه جدا شدن کاتدی پوشش، یونهای هیدروکسیل توسط کاتیونهای فلزی موجود در الکترولیت خنثی می گردند، که کاتیونها از دو مسیر به سایت های تولید یونهای هیدروکسیل نفوذ می کنند [۱۱]، [۱۲]: ۱- از طریق پوشش آلی ۲- از طریق حفره. در طول زمان تولید و شکل دهی فولاد نرم، بر روی سطح آن، لایه اکسیدی ناشی از اکسیداسیون فولاد نرم توسط اکسیژن در دمای بالا تشکیل خواهد شد. با نفوذ گونه های خوردنده به داخل پوشش و دستیابی آنها به سطح فلز و تخریب لایه اکسیدی، پیل گالوانیک تشکیل خواهد شد، که لایه اکسیدی به عنوان کاتد و فولاد نرم به عنوان آند عمل می کند، که موجب تشکیل محصولات خوردگی و تخریب پوشش خواهد شد [۱۳].

برخی از محققین احتمال هدایت الکتریکی از طریق خلل و فرج را مورد توجه قرار دادند. بر اساس این تحقیقات حالات مختلفی از هدایت از طریق پوشش وجود دارد. اولین نوع، معکوس (I) است که با افزایش غلظت الکترولیت افزایش مقاومت یونی ایجاد می شود. دومین نوع هدایت، نوع مستقیم (D) است که با افزایش غلظت یونی، کاهش مقاومت یونی را در پی دارد [۱۴]. با مطالعه پوشش فنل فرمالدئید مشاهده شد که با افزایش ضخامت پوشش میزان مناطق D، ۴ مرتبه و برای پوشش اپوکسی ۲ مرتبه کاهش می یابد. همچنین با گذشت زمان غوطه وری، مناطق I به آرامی به مناطق D تبدیل می شوند [۱۵].

روش های مختلفی جهت بررسی پدیده های الکتروشیمیایی استفاده می شود. یکی از روشهای متداول در چند دهه اخیر استفاده از روش امپدانس الکتروشیمیایی می باشد. در این تحقیق خواص حفاظتی پوشش پلی یورتان به روش EIS مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین بررسی جدا شدن کاتدی پوشش پلی یورتان از روی فولاد نرم به روش DC انجام گرفته است.

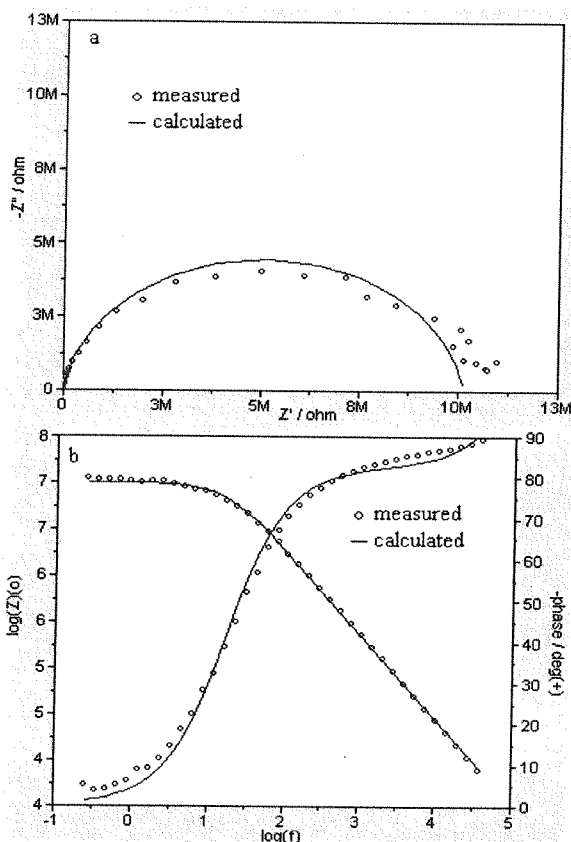
۲- روش تحقیق

سطح فولاد نرم به دو روش جداگانه آماده سازی شده است. در روش اول چربیگیری با حلال استون و در روش دوم سندبلاست با درجه Sa2 انجام شده است. پوشش پلی یورتان رطوبت- سخت در دو ضخامت $60 \pm 2 \mu m$ و $100 \pm 5 \mu m$ بر روی فولاد نرم چربیگیری شده و در ضخامت $100 \pm 5 \mu m$ بر روی فولاد نرم سندبلاست شده اعمال شده است، که به ترتیب A، B

از آنجایی که سیستم تحت فرایند انتقال بار می‌باشد، پس به جای مقاومت پوشش و مقاومت انتقال بار از مقاومت پلاریزاسیون [۱۸] استفاده شده است، همچنین Q_p تابعی از ظرفیت پوشش و ظرفیت لایه دوگانه می‌باشد ولی این تابعیت مشخص نمی‌باشد.

$$Q_p = f(Q_c, Q_{dl}) \text{ و } R_p = R_{cl} + R_{po}$$

منحنی باد و نایکویست مربوط به پوشش پلی یورتان اعمال شده بر روی سطح چربیگیری شده با ضخامت $60 \mu\text{m}$ در الکترولیت کلرید سدیم ۳/۵٪ وزنی بعد از ۳۶۰ ساعت غوطه وری و برازش آن با مدار معادل شکل ۲ در شکل ۳ آورده شده است. از آنجایی که سطح همه نمونه‌ها برابر بوده است برای مقاومت پلاریزاسیون و ظرفیت کل به ترتیب از واحدهای اهم (Ω) و فاراد (F) استفاده شده است.



شکل (۳) منحنی نایکویست (a) و باد (b) پوشش پلی یورتان بر روی سطح چربیگیری شده با ضخامت $60 \mu\text{m}$ در الکترولیت کلرید سدیم ۳/۵٪ وزنی بعد از ۳۶۰ ساعت غوطه وری

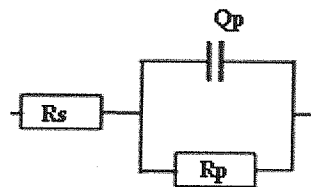
۳-۱- مقاومت پلاریزاسیون

با غوطه ور کردن نمونه‌های پوشش داده شده در الکترولیت اولین مرحله از تخریب پوشش، نفوذ آب به داخل پوشش می‌باشد. آب از طریق مجراهایی که در پوشش وجود

و C نامیده می‌شوند. مساحت 4cm^2 از نمونه‌ها با ضخامت های یاد شده در نظر گرفته و بقیه سطح نمونه با موم مذاب عایق شده است. سپس نمونه‌ها در الکترولیت کلرید سدیم ۳/۵٪ وزنی غوطه ور شده اند. EIS نمونه‌ها در یک سل سه الکترودی طی زمان انجام گرفته و آنالیز داده‌ها با نرم افزار FRA (ویرایش ۹-۰۰۵) انجام شده است. EIS نمونه‌ها در محدوده فرکانسی ۱۰kHz - ۱۰mHz با دامنه اغتشاش ۱۰mV در پتانسیل OCP انجام شده است. از الکترودهای پلاتین و نقره-کلرید نقره (Ag/AgCl) به ترتیب به عنوان الکترودهای کمکی و مرجع استفاده شده است. برای بررسی جداسازی کاتدی پوشش پلی یورتان، نمونه‌ها به همان روش قبلی تهیه شده‌اند. بعد از تهیه نمونه‌ها با استفاده از مته سر تخت، حفره ای به قطر ۱mm در پوشش ایجاد شده است، به طوری که پوشش به طور کامل از روی سطح برداشته شود و آسیبی به سطح فلز وارد نشود. با استفاده از آند منیزیم با پتانسیل $-1/467 \text{V}(\text{Ag}/\text{AgCl})$ نمونه‌ها در الکترولیت ۳/۵٪ وزنی پلاریزه شده اند. میزان جداسازی کاتدی طی زمان با استفاده از وزن کاغذ کالک و تناسب آن با مساحت اندازه گیری شده است [۱۶].

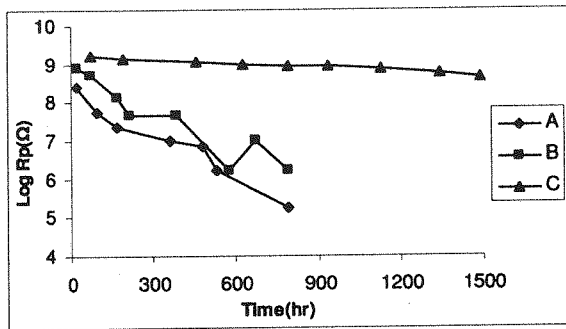
۳- بحث در نتایج

در نمودارهای باد و نایکویست مربوط به تمام نمونه‌ها در الکترولیت کلرید سدیم با غلظت ۳/۵٪ وزنی در همه موارد فقط یک ثابت زمانی دیده می‌شود. از لحاظ تئوری پارامترهای فصل مشترک، یعنی مقاومت انتقال بار و ظرفیت لایه دوگانه زمانی قابل محاسبه هستند که ثابت زمانی‌های مربوط به پوشش و فصل مشترک به طور واضح جداپذیر و این زمانی رخ می‌دهد که امپدانس پوشش برابر یا کوچکتر از امپدانس فصل مشترک باشد [۱۷]. همچنین در صورتیکه اختلاف بین ثابت زمانی‌های پوشش و واکنش‌های شیمیایی که در فصل مشترک فلز-الکترولیت رخ می‌دهد، کوچک باشد، در منحنی باد و نایکویست تنها یک ثابت زمانی دیده خواهد شد [۱]. برازش داده‌ها با مدار معادل شکل ۲ انجام شده است که R_s ، R_p و Q_p به ترتیب بیانگر مقاومت الکترولیت، مقاومت پلاریزاسیون و ظرفیت کل هستند.



شکل (۲): مدار معادل فلز پوشش داده شده غوطه ور در الکترولیت، R_s ، R_p و Q_p به ترتیب بیانگر مقاومت الکترولیت، مقاومت پلاریزاسیون و ظرفیت کل هستند.

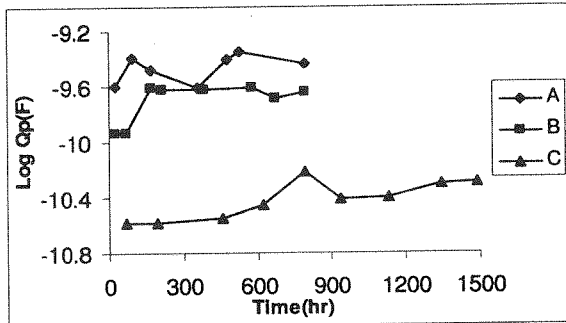
دارد به داخل پوشش و فصل مشترک فلز- پوشش نفوذ می‌کند. همچنین فشار اسمزی و گرادیان غلظت می‌تواند باعث نفوذ آب به داخل پوشش شود. نفوذ آب به داخل پوشش موجب باز شدن حفره‌ها و ایجاد مسیرهای جدید در داخل پوشش می‌گردد، پس مسیر برای نفوذ سایر گونه‌های شیمیایی باز خواهد شد. پلی یورتان در محیط‌های خنثی و قلیایی هیچگونه انتخاب پذیری یونی ندارد و هر یونی اعم از کاتیونها و آنیونها می‌توانند به داخل پوشش پلی یورتان نفوذ کنند [۱۹]. با نفوذ یونها از داخل الکترولیت به داخل پوشش و همچنین تمایل یونهاى هیدروکسیل تولید شده در زیر پوشش به خارج از پوشش، مقاومت پلاریزاسیون افت پیدا می‌کند. این روند برای هر سه نمونه در شکل ۴ رخ داده است ولی برای نمونه های A و B بسیار بیشتر از نمونه C بوده است. افزایش ضخامت نمونه B نسبت به نمونه A موجب افزایش ۰/۶ مرتبه‌ای مقاومت در ابتدای زمان غوطه وری شده است که مطابق با نتایج Mills & Kinsella [۱۵] می‌باشد. کاهش مقاومت پلاریزاسون بعد از ۷۹۲ ساعت برای نمونه‌های A و B به ترتیب ۲/۷ و ۳/۱۵ مرتبه بوده است. با افزایش ضخامت پوشش مناطق I در پوشش زیاد می‌شود و درصد نواحی D کاهش می‌یابد، که امپدانس نواحی I به مراتب بیشتر از نواحی D می‌باشد [۱۵]. همچنین با افزایش ضخامت، تعداد مجراها و تخلخل‌های پوشش کاهش و مسیری که یونها باید طی کنند، بیشتر می‌شود [۱]. با انجام عملیات سندبلاست لایه اکسیدی از روی سطح فولاد نرم برداشته می‌شود. افت مقاومت پلاریزاسیون نمونه C بعد از ۷۹۲ و ۱۴۸۸ ساعت به ترتیب ۰/۲۹ و ۰/۵۹ مرتبه بوده است. محصولات خوردگی تولید شده از سل گالوانیکی، بین لایه اکسیدی و فولاد نرم، موجب ایجاد نیرو محرکه‌ای است که باعث افزایش و پیشرفت مسیرهای رسانا در پوشش خواهد شد [۱۲]. همچنین سندبلاست موجب افزایش درگیریهای مکانیکی و در نتیجه بهبود چسبندگی پوشش خواهد شد. هر اندازه چسبندگی پوشش به سطح بیشتر باشد، میزان جدایی و تاول‌ها در پوشش کمتر خواهد شد. مقاومت پلاریزاسون با افزایش تاولها کاهش می‌یابد، زیرا که امپدانس پوشش جدا شده به مراتب کمتر از امپدانس پوشش چسبیده به سطح می‌باشد [۱۲]. به همین دلایل مقاومت پلاریزاسیون نمونه C نسبت به نمونه B بیشتر می‌باشد و افت مقاومت پلاریزاسیون طی زمان با سرعت کمتری رخ خواهد داد، همانگونه که Naderi & Attar بالاتر بودن مقاومت پوشش پلی استر پودری بر روی فولاد نرم اسید شویی شده نسبت به فولاد چربیگیری شده را حذف لایه اکسیدی حاصل از نورد در روش اول عنوان کردند [۱۳].



شکل (۴): نمایش مقاومت پلاریزاسون نمونه های A، B و C با گذشت زمان

۳-۲- ظرفیت کل

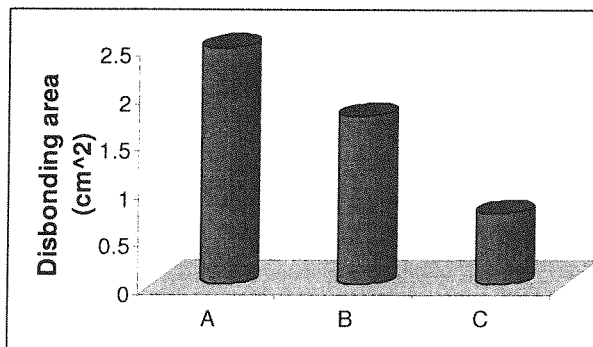
افزایش اولیه در ظرفیت نمونه A به خاطر جذب آب بوده است. با توجه به اینکه ثابت دی الکتریک آب به مراتب بیشتر از ثابت دی الکتریک پوشش می‌باشد، نفوذ آب موجب افزایش ظرفیت پوشش



شکل (۵): نمایش ظرفیت کل نمونه های A، B و C با گذشت زمان

[۱]، [۱۳]، [۲۰] و پیرو آن افزایش ظرفیت کل شده است. با نفوذ گونه‌های خورنده و دستیابی آنها به فصل مشترک و تشکیل محصولات خوردگی، ظرفیت لایه دوگانه کاهش می‌یابد [۱۸]. پس ظرفیت کل A هم کاهش می‌یابد. با افزایش محصولات خوردگی، میزان جذب آب بیشتر می‌شود. همچنین امکان ایجاد ترک و نقص در پوشش افزایش می‌یابد که همین امر باعث افزایش ظرفیت A بعد از ۳۶۰ ساعت شده است. افزایش اولیه ظرفیت نمونه B به دلیل نفوذ آب می‌باشد. ظرفیت کل نمونه B بعد از ۱۶۸ ساعت ثابت شده است که حاکی از اشباع شدن پوشش می‌باشد. اختلاف اولیه ظرفیت بین نمونه های B و C تقریباً ۰/۶۵ مرتبه می‌باشد که شاید به دلیل وجود لایه اکسیدی در نمونه B می‌باشد. زیرا لایه اکسیدی همانند یک دی الکتریک عمل می‌کند که باعث افزایش ظرفیت B نسبت به C شده است. در مراحل بعدی با تشکیل سل گالوانیک محصولات

کاهش داشته است. عدم وجود لایه اکسیدی دلیلی بر این مسئله است. زیرا همانگونه که قبلاً گفته شد، یکی از مکانیزمهای جداسدن کاتدی پوششهای آلی حل لایه اکسیدی سطح فلز توسط محیط بازی می‌باشد. پس می‌توان گفت که یکی از مکانیزمهای جداسدن کاتدی پوشش پلی یورتان از روی سطح فولاد نرم، حل لایه اکسیدی بوده است که به تنهایی و یا به صورت ترکیبی با سایر مکانیزمها موجب جداسدن کاتدی پوشش پلی یورتان شده است.



شکل (۷): مقایسه مساحت جداسدی کاتدی نمونه های A، B و C

۵- نتیجه

با افزایش ضخامت پوشش پلی یورتان، تعداد حفره ها و تخلخلها در پوشش کاهش می‌یابد. همچنین یونها برای دستیابی به فصل مشترک فلز- پوشش باید مسیر بیشتری را طی کنند، به همین دلیل مقاومت پلاریزاسیون افزایش می‌یابد. برداشتن لایه اکسیدی موجب بهبود کارایی پوشش در زمان سرویس دهی خواهد شد. لایه اکسیدی در حضور الکترولیت با سطح فولاد نرم تشکیل پیل گالوانیک می‌دهد که موجب تشکیل محصولات خوردگی در زیر پوشش خواهد شد. محصولات خوردگی از یک طرف باعث افزایش مسیرهای رسانا در پوشش و از سوی دیگر باعث ایجاد نقصهای مکانیکی در پوشش خواهد شد. همچنین میزان جذب آب به دلیل تشکیل محصولات خوردگی در نمونه‌های چربیگیری شده بیشتر از نمونه‌های سنبلاست شده می‌باشد.

جداسدن کاتدی پوشش در حضور لایه اکسیدی افزایش می‌یابد، زیرا با تولید یونهای هیدروکسیل در زیر پوشش، محیط قلیایی ایجاد می‌شود که می‌تواند موجب حل شدن لایه اکسیدی و در نتیجه جدا شدن پوشش از روی سطح فولاد نرم گردد.

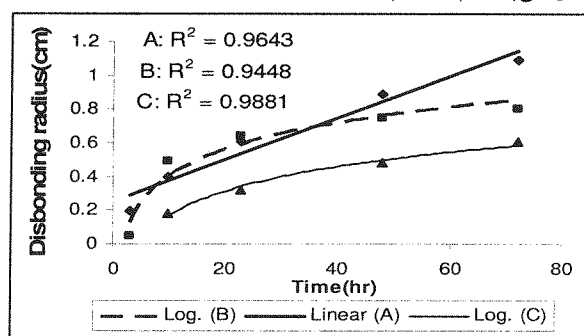
۶- مراجع

V. S. Raja, R. Gayathiri, A. Venugopal, N. C. Debnath, J. Giridhar, *Surface and Coatings Tech.*, 107(1998)1. [۱]

خوردگی تشکیل می‌شود. وجود محصولات خوردگی باعث ایجاد نیرو محرکه‌ای جهت جذب آب بیشتر در نمونه B می‌شود. از طرف دیگر با توجه به چسبندگی بهتر نمونه C به دلیل درگیریهای مکانیکی امکان نفوذ آب به فصل مشترک به مراتب کمتر شده است.

۸- جدا شدن کاتدی

همانگونه که قبلاً اشاره شد، کاتیونهای فلزی برای بالانس بار یونهای هیدروکسیل در زیر پوشش، از طریق پوشش و یا از طریق حفره نفوذ می‌کنند. یکی از راههای تشخیص مکانیزم نفوذ کاتیونهای فلزی رسم شعاع جدا شدگی کاتدی بر حسب زمان می‌باشد (شکل ۶).



شکل (۶): روند جداسدن کاتدی نمونه های A، B و C بر اساس شعاع معادل

تجمع یونهای هیدروکسیل در زیر پوشش موجب ایجاد مقاومت خواهد شد که می‌تواند نفوذ کاتیونها را کند نماید. نفوذ کاتیونها اگر که از طریق پوشش باشد، این مقاومت تأثیر محسوسی بر نفوذ کاتیونها نمی‌گذارد و نرخ جدا شدن با زمان به طور تقریبی ثابت خواهد بود، پس روند شعاع جداسدن با زمان خطی خواهد بود. اما اگر نفوذ از طریق حفره باشد، با افزایش شعاع جداسدن، مقاومت ناشی از یونهای هیدروکسیل هم افزایش خواهد یافت. پس شعاع جداسدن با زمان خطی نخواهد بود.

همانگونه که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، برای نمونه A مکانیزم نفوذ کاتیونها از طریق پوشش و مکانیزم نفوذ کاتیونها برای نمونه‌های B و C از طریق حفره بوده است. مقایسه مساحت جداسده پوشش پلی یورتان بعد از ۴۸ ساعت (شکل ۷) بیانگر این مطلب است که با افزایش ضخامت، میزان جداسدن کاتدی پوشش کاهش یافته است که باز هم بیانگر تغییر مکانیزم نفوذ کاتیونها از طریق پوشش به سمت حفره با افزایش ضخامت پوشش می‌باشد. با مقایسه بین نمونه‌های B و C می‌توان مشاهده کرد که میزان جداسدن کاتدی ۲/۳۸ برابر

- J.T. Zhang, J.M. Hu, J.Q. Zhang, C.N. Cao, *Prog. in Organic Coatings*, 49 (2004) 293. [۲]
- C. Corfias, N. Pebere, C. Lacabanne, *Corrosion Science*, 41(1999) 1539. [۳]
- A. Amirudin, D. Thierry, *Prog. in Organic Coatings*, 26 (1995) 1. [۴]
- Q. Le Thu, H. Takenouti, S. Touzain, *Electrochimica Acta*, 51(2006) 2491. [۵]
- J. L. Luo, C. J. Lin, Q. Yang, S. W. Guan, *Prog. in Organic Coatings*, 31(1997)289. [۶]
- J. J. Perdomo, I. Song, *Corrosion Science*, 42(2000) 1389. [۷]
- M. Kending, R. Addison, S. Jeanjaquet, *J. Electrochemical Society* 137(1990)2690. [۸]
- F. Deflorian, S. Rossi, *Electrochimica Acta*, 51(2006)1736. [۹]
- H. Leidheiser, Jr. & W. Wang, *NACE Conference*, 1980. [۱۰]
- H. Leidheiser, Jr., W. Wang, L. Igetoft, *Prog. in Organic Coatings*, 11 (1983) 19. [۱۱]
- J. J. Skar, U. Steinson, *Corrosion Science*, 35(1993) 1385. [۱۲]
- R. Naderi a, M.M. Attar, M.H. Moayed, *Prog. in Organic Coatings*, 50 (2004) 162. [۱۳]
- D. Greenfield and D. Scantlebury, *JSCE*, 3(2000). [۱۴]
- D. J. Mills, J. E. O. Mayne, *Corrosion Control by Organic Coatings*, NACE (1981) 12. [۱۵]
- M. K. Harun, J. Marsh, S. B. Lyon, *Prog. in Organic Coatings*, 54 (2005) 317. [۱۶]
- G. Grundmeier, W. Schmidt, M. Stratmann, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2515. [۱۷]
- J. J. Suay, M. T. Rodriguez, K. A. Razzaq, J. J. Carpio, J. J. Saura, , *Prog. in Organic Coatings*, 46 (2003) 121. [۱۸]
- H. Jullien, "Corrosion Control by Organic Coatings" , NACE (1981) 18. [۱۹]
- M. Mahdavian, M.M. Attar, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 4645. [۲۰]