

بررسی رفتار الکتروشیمیایی امپدانس پیگمنت کرومات روی و نقش محافظتی آن به عنوان پوشش اولیه

محمد رضا باقرزاده
پژوهشگر
پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی،
مرکز تحقیقات رنگ

عماد رعایایی
استادیار
پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده حفاظت صنعتی و
محیط زیست، واحد خوردگی فلزات

سعید میرفندرسکی
پژوهشگر
پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده حفاظت صنعتی و
محیط زیست، واحد خوردگی فلزات

علی اصغر سرابی
استادیار
دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر

چکیده

در این بررسی، عملکرد محافظتی کرومات روی با غلظت حجمی رنگ دانه پیگمان^۱های مختلف در رزین اپوکسی استر با روش الکتروشیمیایی امپدانس ارزیابی، و اطلاعات حاصل با نتایج آزمایش‌های متداول از قبیل، آزمایش چسبندگی و مه‌آب نمک مقایسه شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که در الکترولیت حاوی ۳/۵ درصد کلرور سدیم، مقادیر $\log Z$ برای نمونه‌هایی که به مدت ۲۴ ساعت در محیط مه‌آب نمک قرار داده شده‌اند نسبت به نمونه شاهد کاهش می‌یابد؛ در حالی که رفتار نمونه‌هایی که به مدت دو هفته در محیط مه‌آب نمک قرار داده شده، به گونه‌ای است که موجب افزایش آن می‌شود. تغییرات مذکور نشان می‌دهد که مقدار امپدانس، با میزان جذب آب، تغییرات ثابت دی‌الکتریک و ظرفیت الکتروکی پوشش نسبت عکس دارد. نتایج فوق بیانگر آن است که بهترین عملکرد این پرایمر در محدوده $PVC=30-40$ قرار دارد.

کلمات کلیدی

کرومات روی - امپدانس - غلظت حجمی پیگمان (PVC)

Investigation on the Behavior of Zinc Chromate Pigment and its Protective Role in a Primer by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

S. Mirfendereski
Researcher
Corrosion Department, N. I. O. C,
Research Institute of Petroleum Industry

M.R. Bagherzadeh
Researcher
Paint Research Center, N.I.O.C,
Research Institute of Petroleum Industry

Abstract

In this study, the protective performance of zinc chromate at various PVCs (Pigment Volume Concentration = 25, 30, 35, 40, 45, 50) in epoxy ester resin is evaluated through electrochemical impedance technique. The obtained data is compared with those of routine tests, including adhesion and salt spray fog chamber. The results show that in electrolyte with 3.5 % sodium chloride content, the values of log Z decrease for the samples exposed to salt spray for 24 hours, compared to the blank, while the behavior of samples exposed to salt spray chamber for two weeks increase it. These findings indicate that the impedance value changes in inverse proportion to the amount of water absorption, dielectric constant, and electrical capacitance of the coating. The results imply that the best performance of this primer is in the PVC range of 30-40.

Keywords

Zinc chromate , Impedance, PVC (Pigment Volume Concentration)

مقدمه

رزین‌ها و پیگمان‌ها اجزای اصلی ساختمان پوشش‌های آلی هستند. برای جلوگیری از خوردگی فلزات، پیگمانهای ضد خوردگی در پوششهای اولیه مورد استفاده قرار می‌گیرند. اغلب از اکسیدهای فلزی، نمکها و یا عناصری مانند روی و سرب به عنوان پیگمانهای ضد خوردگی استفاده می‌شود [1]. به طور کلی پیگمانهای ضد خوردگی از دیدگاه محافظتی به سه گروه زیر تقسیم می‌شوند [2].

۱- پیگمانهایی با نقش محافظت فیزیکی: اثر آنها تاخیر در نفوذ آب، اکسیژن و یونهای دیگر در پوشش آلی است از این گروه می‌توان به پیگمان میکای آهن سه ظرفیتی^۲ اشاره کرد [3,4].

۲- پیگمانهایی با نقش محافظت شیمیایی: تاثیر متقابل آنها در عامل رزینی و با یونهای دیگر به صورتی است که موجب بهبود قابلیت و تثبیت پوشش در یک pH مشخص می‌شود. سرب قرمز پیگمان محافظتی است که بر اثر مکانیسم مزبور عمل می‌کند.

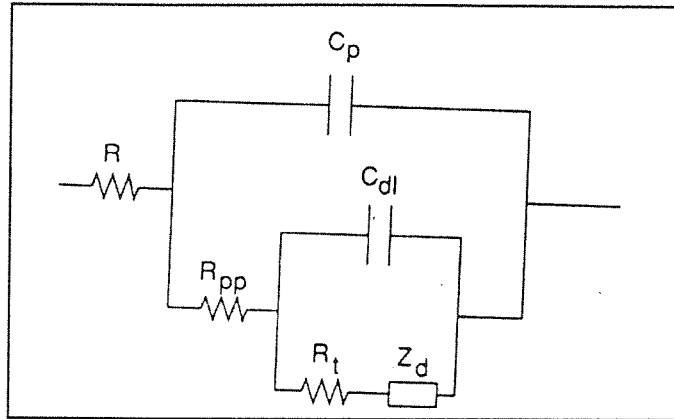
۳- پیگمانهایی با نقش محافظت الکتروشیمیایی: این قبیل پیگمانها بر اساس مکانیسم الکتروشیمیایی و اجرای واکنش‌های اکسیداسیون و احیا، موجب افزایش پلاریزاسیون سطح فلز می‌شوند. به عنوان مثال پیگمان روی با واکنش آندی و آزاد کردن الکترون موجب افزایش پلاریزاسیون کاتدی می‌شود. [1,5,6].

با اعمال پوشش، عوامل مختلفی نظیر جداسازی فیزیکی فلز از محیط خورنده، چسبندگی، شکل گیری زنگ در فصل مشترک پوشش و فلز، تغییرات و تحولات ساختاری، در مدت شکل گیری و عمر پوشش برای محافظت فلزات نقش تعیین کننده‌ای ایفا می‌کنند [7,8]. برای ارزیابی پیگمانهای ضد خوردگی در پوشش‌های آلی روشهای مختلفی گزارش شده است. طیف الکتروشیمی امپدانس^۳ از معتبرترین این روش‌ها است که می‌تواند با محاسبه اجزاء تشکیل دهنده مدار الکتریکی نظیر مقاومت اهمی و ظرفیت خازن، اطلاعات سینتیکی دقیقی بدست دهد و مدار الکتریکی معادل را برای سیستم الکتروشیمیایی معرفی کند.



الکترودهای تعریف شده در واکنش‌های الکتروشیمیایی نظیر اجزای یک مدار الکتریکی، مانند مقاومت‌ها و خازن‌ها عمل می‌کنند. از این رو می‌توان سیستم الکتروشیمیایی را به صورت یک مدار معادل نمایش داد. در عمل منحنی امپدانس بدست آمده از یک سیستم الکتروشیمیایی را می‌توان با یک یا چند مدار الکتریکی تطبیق داد. و با انتخاب یک مدل مخصوص، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی سیستم را تجزیه و تحلیل نمود.

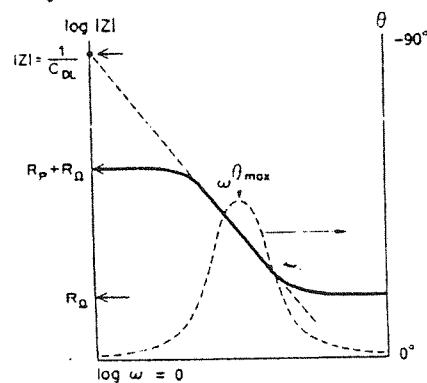
شکل زیر (۱) مدار معادل تشریح سیستم فلز-رنگ-الکترولیت را معرفی می‌کند [9-11].



R	مقاومت محلول الکترولیت
R_{pp}	مقاومت مهاجرت یونی حاصل از نفوذ الکترولیت به داخل فیلم پوشش
C_p	ظرفیت فیلم پوششی
C_{dl}	ظرفیت لایه دو تایی
R_t	مقاومت انتقال بار
Z_d	امپدانس نفوذ

شکل (۱): مدار معادل سیستم فلز- رنگ- الکترولیت.

با تجزیه و تحلیل اطلاعات بدست آمده از منحنی تغییرات لگاریتمی فرکانس - امپدانس^۴ مانند شکل ۲ که تغییرات امپدانس $\log|Z|$ را بر حسب لگاریتم فرکانس نشان می‌دهد، می‌توان مقادیر امپدانس مطلق، ظرفیت الکتریکی پوشش، ثابت دی الکتریک پوشش و درصد حجم آب نفوذی به پوشش را از طریق روابط زیر محاسبه کرد: [12,13].



شکل (۲): منحنی Bode برای یک سیستم الکتروشیمیایی ساده.

در $\omega = 1$ ($\text{Log } \omega = 0$ و $f=0.16 \text{ Hz}$) مقدار ظرفیت خازنی پوشش از رابطه $|Z| = \frac{1}{C}$ بدست می‌آید [14]؛ از این رو می‌توان مقدار $\text{Log}|Z|$ را از منحنی مذکور خواند. و با تعیین $|Z|$ ، مقدار ظرفیت خازنی را بدست آورد، از آنجا که ثابت دی الکتریک پوشش، متناسب با ضخامت و ظرفیت الکتریکی پوشش است، معادله زیر می‌تواند برای تعیین مقدار آن مورد استفاده قرار گیرد.

$$E = \frac{dC}{E_0 A} \quad (1)$$

E = ثابت دی الکتریک پوشش

d = ضخامت پوشش

C = ظرفیت الکتریکی پوشش

$$E_0 = \text{ثابت دی الکتریک خلاء} \quad \frac{F}{\text{Cm}} \times 10^{-14} \times 1/9$$

A = مساحت سطح نمونه (Cm^2)

همچنین مقدار درصد حجم نفوذ آب^۵ به داخل فیلم پوشش از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$W \% = \frac{100 \text{Log}(C_t / C_0)}{\text{Log} 80} \quad (2)$$

C_t = ظرفیت الکتریکی پوشش در زمان t

C_0 = ظرفیت الکتریکی پوشش در زمان $t = 0$

کارهای عملی

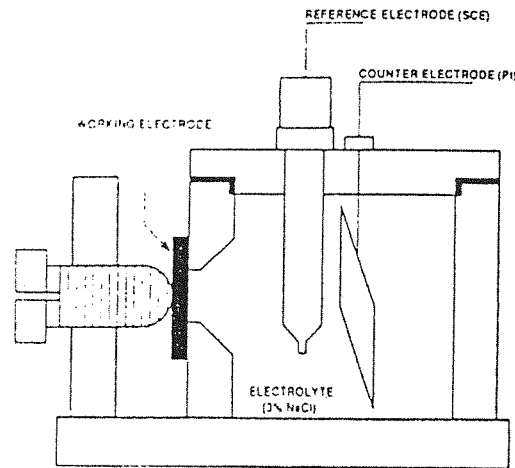
به منظور اعمال پوشش، قطعاتی از فولاد SAE1010 با ضخامت یک میلی متر و با ابعاد ($10 \times 15 \text{ Cm}$) تهیه و سطح آنها توسط کاغذ سمباده صیقل داده شد. سپس برای زدودن چربی، از محلول قلیایی ۳٪ (NaOH) و برای اکسید زدایی از محلول ۱۰٪ اسید کلریدریک حاوی ۱٪ بازدارنده خوردگی هگزا متیلن تترآمین در دمای محیط برای ۵ دقیقه اسیدشویی استفاده شد و در انتها تمام نمونه‌ها سند بلاست شدند.

برایمر با سیستم حلالی، بر پایه رزین اپوکسی استر همراه با پیگمان ضد خوردگی کرومات روی در PVC های مختلف (۵۰ ، ۴۵ ، ۴۰ ، ۳۵ ، ۳۰ ، ۲۵ PVC) به طور جداگانه ساخته، و روی قطعات سند بلاست شده توسط پیستوله با فشار ۳ بار با ضخامت $1 \pm 10 \mu\text{m}$ میکرون اعمال شد. فرمولاسیون رنگ آستری در جدول (۱) آمده است.

جدول (۱): فرمولاسیون رنگ آستری.

نام مواد	درصد مصرفی
رزین اپوکسی استر ۶۰٪	۱۴/۱
پودر تالک	۱۱/۲
پودر سولفات باریم	۱۶/۷
پیگمان حفاظتی کرومات روی PVC%	
بنتون ژل	۶/۸
سویالیستین	۰/۳
اروزیل	۰/۱
حلال زایلین	۹/۱
رزین اپوکسی استر ۶۰٪	۸/۴
خشک کن های سرب، کلسیم، کبالت	۰/۸
ضد رویه	۰/۲
حلال زایلین	۷/۸

قطعات مذکور براساس استاندارد ASTM B117، در محیط مه آب نمک قرار داده و سپس توسط دستگاه کراس کات مطابق با استاندارد ASTM D3929 میزان چسبندگی پوشش بر سطح فلز اندازه گیری شد. برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی امپدانس پوشش از محلول الکتrolیت ۳/۵ درصد کلرور سدیم در پیل مسطح شامل الکتروود کمکی پلاتین و الکتروود مرجع نقره - کلرور نقره اشباع استفاده شد (شکل ۳).



شکل (۳): سل شیشه ای مورد استفاده در تست الکتروشیمیایی امپدانس.

مجموعه دستگاههای به کار گرفته شده شامل: (HF Frequency Response Analyzer V_{2.81}) از شرکت Solarton پتانسیواستات 278 A از شرکت E G&G و رایانه IBM personal system/2 model 80386، مجهز به نرم افزار M-388، می باشند. و تغییرات امپدانس هر یک از نمونه ها در پتانسیل خوردگی و در محدوده های اعمال فرکانس از 10^{-2} تا 10^5 هرتز با AC Amplitude=10 میلی ولت بررسی شد [15].

بحث و نتایج

۱- نتایج آزمایش میزان چسبندگی

میزان چسبندگی براساس استاندارد ASTM D3959 اندازه گیری شد که نتایج آن در زیر آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش PVC مقدار چسبندگی کاهش می یابد.

جدول (۲): نتایج تست چسبندگی برای پوشش اپوکسی استر با پیگمان ذکر شده در PVC های مختلف.

پیگمان	۲۵	۳۰	۳۵	۴۰	۴۵	۵۰
PVC	۲۵	۳۰	۳۵	۴۰	۴۵	۵۰
کرومات روی	5B	5B	4B>	4B	3B<4B	3B

حفظ میزان چسبندگی برای نمونه هایی که در معرض عوامل خوردنده قرار دارند، می تواند از جذب و نفوذ عوامل خوردنده بر سطح فلز جلوگیری کند، در حقیقت به این معنی که هر قدر چسبندگی فیلم پوششی به سطح زیرین بیشتر باشد با نفوذ عوامل خوردنده به داخل فیلم پوششی، لایه دیرتر از سطح جدا می شود [16,17].

۲- نتایج آزمایش مه آب نمک

آزمایش استاندارد ASTM B117 مه آب نمک نشان می‌دهد که با افزایش PVC، مقدار نفوذ آب از شیارها نیز افزایش می‌یابد. [18].

جدول (۳) نتایج تست مه آب نمک برای پوشش اپوکسی استر با پیگمان کرومات روی برای مدت زمان ۲ ماه.

توضیحات	PVC%
۵ الی ۶ تاول کوچک بر روی سطح مشاهده گردید که در زیر تاولها آثار زنگ زدگی وجود نداشت و نفوذ آب از شیارها حدود ۱ میلی متر بود.	۲۵
۵ الی ۶ تاول کوچک بر روی سطح مشاهده گردید که در زیر تاولها آثار زنگ زدگی وجود نداشت و نفوذ آب از شیارها حدود ۱ میلی متر بود.	۳۰
۸ الی ۱۰ تاول کوچک بر روی سطح مشاهده گردید که در زیر تاولها آثار زنگ زدگی وجود نداشت و نفوذ آب از شیارها ۲ میلی متر بود.	۳۵
۱۵ الی ۲۰ تاول کوچک بر روی سطح مشاهده گردید که در زیر تاولها آثار زنگ زدگی وجود نداشت و نفوذ آب از شیارها ۲ میلی متر بود.	۴۰
۲۰ الی ۲۵ تاول کوچک بر روی سطح مشاهده گردید که در زیر تاولها آثار زنگ زدگی وجود نداشت نفوذ آب از شیارها حدود ۳ میلی متر بود	۴۵
۲۵ الی ۳۰ تاول کوچک بر روی سطح مشاهده گردید که در زیر تاولها آب بود ولی در این نقاط آثار زنگ زدگی وجود نداشت نفوذ آب از شیارها ۴ الی ۵ میلی متر بود.	۵۰

نفوذ پذیری آب در ترکیبات با حجم پودری کمتر به موجب کاهش تراکم شبکه، تورم فیلم پوششی را در بر دارد. در ترکیبات با حجم پودری بالاتر، ماتریس پلیمری ناقص بوده و دانه‌های پودرها با ایجاد سوراخهایی بر سطح و با امتداد بزرگراه‌های انتشار آب، قابلیت نفوذ پذیری آب به داخل فیلم پوشش را افزایش می‌دهد. [14]

با تلفیق اطلاعات حاصل از آزمایش‌های مختلف، رفتار پیگمان کرومات روی را می‌توان به شرح ذیل تفسیر نمود:
- در PVCهای کم ($PVC < 30$)، به دلیل اینکه حجم آزاد پلیمر زیاد است، مواد خورنده راحت تر می‌توانند از طریق تونلهای موجود در پوشش به داخل آن نفوذ کرده و به سطح فلز برسند. از این رو مقدار آب جذب شده در آنها بیشتر خواهد بود که منجر به افزایش ثابت دی الکتریک و کاهش امپدانس پوشش می‌شود [19].

- نفوذ آب از فیلم پوشش آلی به تدریج موجب تجمع آن در حد فاصل سطوح پیگمان و رزین گشته و با افزایش مقدار آن، ذرات پیگمان توسط آب احاطه می‌شود. زمانی که غلظت حجمی پیگمان نسبت به کل پوشش افزایش داده می‌شود، آب تجمع یافته از طریق تونلهای موجود در رزین به یکدیگر راه پیدا می‌کند که باعث عبور سریعتر آن می‌شود. در واقع وقتی غلظت حجمی پیگمان زیاد باشد، محل تجمع آب در فواصل ذرات پیگمان در رزین مانند یک گذرگاه آب عمل می‌کند؛ ولی زمانی که غلظت حجمی پیگمان پایین باشد و ذرات از یکدیگر فاصله کافی داشته باشند، آب جمع شده تاثیری در عبور آب از پوشش ندارد [20]. به همین دلیل است که در PVC های بالا ($PVC > 40$)، آب به مقدار بیشتری به داخل پوشش عبور می‌کند و ثابت دی الکتریک پوشش را افزایش می‌دهد. در نتیجه امپدانس فیلم پوششی، به طور محسوسی کاهش می‌یابد.

- از آنجا که وقوع خوردگی برای فلز کربن استیل، مستلزم وجود یک انرژی فعال برای انحلال آهن و حرکت و انتقال الکترونها

به منظور ایجاد زنگ آهن است، چسبندگی پوشش، با کاهش سینتیک واکنشهای آندی و کاتدی، از ایجاد زنگ آهن جلوگیری می‌کند [21]. در نمونه‌هایی با چسبندگی کم ($PVC > 40$) نفوذ و جذب آب بیشتر است که در نتیجه آن، ظرفیت الکتریکی و ثابت دی الکتریک پوشش بیشتر می‌شود و امیدانس پوشش کاهش می‌یابد.

اگر سطح فلز آهن بوسیله یک فیلم طوری پوشانده شود که نفوذ یونهای آهن را مسدود کند، در این صورت یونهای آهن به داخل الکترولیت وارد نشده و خوردگی کاهش می‌یابد. در این خصوص، پیگمانهای ضد خوردگی می‌توانند نقش عمده‌ای داشته باشند. پیگمانهای فعال نظیر بعضی از پیگمانهای محلول یا کم محلول در آب، پس از انجام یک سری واکنش‌های الکتروشیمیایی، سطح آهن را پلاریزه آندی کرده و با افزایش مقاومت پلاریزاسیون سیستم، مانع از انحلال آن و یا واکنش اکسیداسیون می‌شوند [7].

از آنجا که کرومات روی خاصیت یونی دارد، عمل بازدارندگی آن به عنوان پیگمان بدین صورت است که یون کرومات (CrO_4^{2-}) جذب نواحی آند شده و با احیای آن به کرم سه ظرفیتی، بر سطح فلز کمپلکس $FeCr_2O_{14-n}(OH)_n^-$ تشکیل می‌شود. از سوی دیگر یون روی (Zn^{+2}) در نواحی کاتد با تشکیل تیدروکسید روی، رسوب می‌کند. بدین ترتیب کرومات روی از طریق واکنشهای آنیونی و کاتیونی سطح فلز را پلاریزه کرده و نقش بازدارندگی خود را نشان می‌دهد [22,23].

کرومات روی نسبتاً در آب محلول است. از این رو جهت رنگ آمیزی پوشش‌های اولیه‌ای که در معرض تاثیر طولانی مدت یا دائمی آب هستند، مناسب نیست. ایجاد تاو لهایی که تحت شرایط کشش آبی کرومات روی بوجود می‌آیند، تا زمانی که به نسبت زیادی بزرگ نشده و یا شکاف نخورده باشند (به طوری که فلز تحت تماس مستقیم محیط خورنده قرار گیرد)، نشان دهنده از بین رفتن پوشش نخواهد بود.

در پرایمر فوق بدلیل قابلیت انحلال زیاد کرومات روی، آب به داخل سیستم پوششی نفوذ می‌کند، ولی بعد از زمانی حدود دو هفته با تشکیل رسوب $FeCr_2O_{14-n}(OH)_n^-$ و $Zn(OH)_2$ بر سطح آهن، امیدانس پوشش افزایش یافته و در نتیجه ثابت دی الکتریک آن کاهش می‌یابد. البته این پدیده برای پوشش‌های با PVC پایین صادق است؛ زیرا در PVC های بالا آب جذب شده راحت تر در پوشش پراکنده شده (بزرگراه‌های آبی بیشتر شده) و به سطح فلز می‌رسد، که در این حال امیدانس پوشش کم می‌شود و ثابت دی الکتریک آن افزایش می‌یابد؛ ولی در PVC های پایین به علت تراکم بیشتر از نظر ماتریس پلیمری، کم شدن بزرگراه‌های آبی و چسبندگی بیشتر پوشش به سطح فلز، آب در همان لایه‌های اولیه و نزدیک به سطح متوقف شده و ایجاد یک لایه می‌کند. همانطور که از منحنی‌های (۶،۵،۴) پیداست، مقاومت پوشش در زمانهای بالاتر با شدت کمتری نسبت به زمانهای پایین تر کاهش می‌یابد که احتمالاً ناشی از عوامل زیر است:

۱- نفوذ یون کلر از الکترولیت به داخل پوشش می‌تواند منجر به تشکیل کلرور روی شده و منافذ پوشش را مسدود نماید. همچنین این احتمال وجود دارد که یونهای آهن ایجاد شده از واکنش آندی خوردگی نیز به داخل پوشش نفوذ کرده و با تجمع $FeCl_2$ و یا $FeCl_3$ این عمل را انجام دهند.

۲- به محض ورود آب یا عوامل خورنده به فیلم، آب، تمایل به فرار خود از فیلم را در مقایسه با خود آب از دست می‌دهد؛ اما همچنانکه نفوذ افزایش می‌یابد، تمایل به فرار مولکولهای آب از فیلم بیشتر می‌شود و به همین علت نفوذ آب نسبت به زمانهای اولیه از شدت کمتری برخوردار است. نقش محصولات واکنشهای الکتروشیمیایی حاصل از پیگمانهای ضد خوردگی، که بر سطح فلز تشکیل می‌شوند، در بروز پدیده مزبور نیز مهم است. شایان ذکر است که این سیستم تا زمان مشخصی با مکانیزم مذکور عمل می‌کند و بعد از مدت زمان طولانی که پوشش خاصیت چسبندگی خود را از دست می‌دهد، نفوذ آب به مراتب بیشتر می‌شود [24].

نتیجه گیری

فرآیند خوردگی و تخریب پوشش اعمالی به چگونگی پدیده نفوذ مواد خورنده به داخل فیلم پوششی و عملکرد رزین و

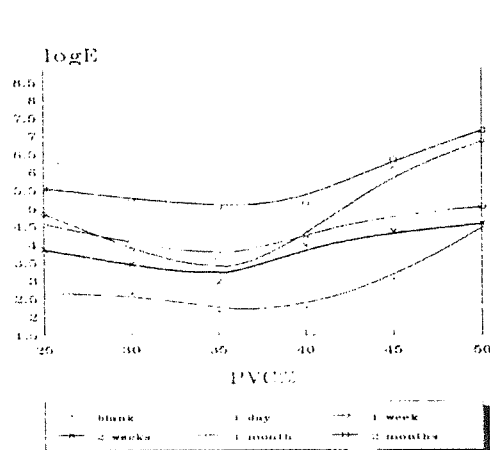
پیگمان محافظتی در محیط خورنده، بستگی دارد.

نتایج بدست آمده حاکی از آنست که:

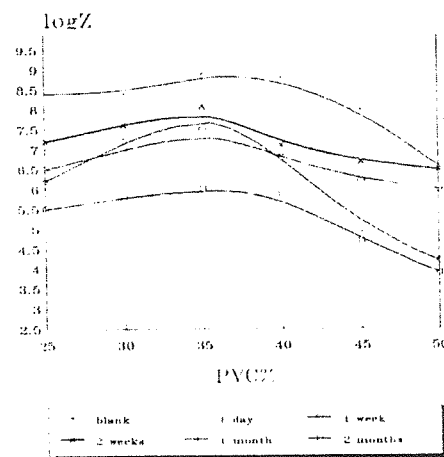
۱- چون آزمایش‌های الکتروشیمیایی امپدانس، بر اساس اطلاعاتی چون ظرفیت الکتروود، ثابت دی الکتریک، آب نفوذی و کنتیک‌های انتقال بار می‌باشد، این روش می‌تواند اطلاعات مفیدی از مکانیزم پدیده در اختیار قرار دهد. قابل قیاس با دیگر آزمایش‌های متداول خوردگی بوده و نسبت به آنها از نظر صرفه جویی در زمان آزمایش، برتری دارد.

۲- بهترین عملکرد غلظت حجمی پیگمان برای پیگمان کرومات روی در محدوده ۳۰ الی ۴۰ است.

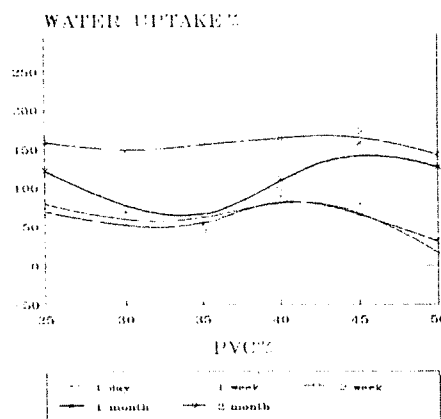
۳- در پرایمر اپوکسی استر حامل پیگمان کرومات روی، به دلیل حلالیت و جذب آب زیاد، تاوهای زیادی در سطح فیلم به وجود می‌آید، ولی بعد از مدت زمان ۲ ماه مقدار امپدانس بالایی از خود نشان می‌دهد. در هر صورت استفاده از این پیگمان در پوشش‌های اولیه‌ای که در تماس مداوم با محیط‌های الکترولیتی و مرطوب است، توصیه نمی‌شود.



شکل (۵): منحنی LogE در مقابل PVC برای پوشش اپوکسی استر با پیگمان کرومات روی در مه آب نمک.



شکل (۶): منحنی LogZ در مقابل PVC برای پوشش اپوکسی استر با پیگمان کرومات روی در مه آب نمک.



شکل (۷): منحنی درصد water uptake در مقابل PVC برای پوشش اپوکسی استر با پیگمان کرومات روی در مه آب نمک.

زیر نویس‌ها

1- PVC (Pigment volume concentration)

2- Ferric mica



مراجع

- [1] G.V. Akimov, Onsovy uchenija o Korrozii zashtite Metallov, Metallurgizdat, Moscow, 1964.
- [2] H. Wienand and W. Ostertag, Farbe and lack, 88(1982)183.
- [3] B. Maass, Defazet, 8(1972)405
- [4] K.A. Van Oeteven, Farbe and lack, 79(1973)45.
- [5] J.E.O. Mayne, Trans. Inst Met. Finish, 41(1964)121.
- [6] J. Ruf, Farbe and Lack, 19(1973)22.
- [7] H.Yasuda, Q.S. Yu, M. Chen, Prog. Org. Coat. 41(4)(2001)273,276
- [8] M.I. Karyakina and V.E. Poptsov, the Technology of Polymer Coatings, Khimiya, Moscow, (1983)335.
- [9] J.R. Macdonald, J. Schoonman and A.P.Lehnen, J. Electro anal. Chem.131, 77(1982)
- [10] M. Kendig, F. Mansfeld AND S. Tsai, Corros. Sci.23, 317(1983)
- [11] G.W. Walter, Corros. Sci. 26, No.Q, 681(1986).
- [12] Mansfeld, F.; Kending, M.W.; Tsai, S. "Evaluation of Corrosion Behavior of coated Metals with AC Impedance Measurements", Corrosion 38 (1982)478-485.
- [13] Padget, J.C.; Moreland, P.J"use of AC Impedance in the study of the Anti corrosive properties of chlorine-Containing vinyl Acrylic latex Copolymers" J. Coating Tech. (1985)55.
- [14] A.S.L. Castela, A.M. Simoes, M.G.S. Ferreira, prog. Org. coat.38(1)(2001)1-7
- [15] E. Fechette, C. Compere and E. Ghali, Corrosion sci., Vol. 33, No.7, pp. 1067- 1081, 1992.
- [16] V.A. Murov and A.A. Schevchenko, Itogi Nauki Tekh, Korroz.Zashch Korroz., 11(1986)54.
- [17] G.E. Zaikov, A.A. Iordanski and V.S. Mirkin, Diffusion of Electrolytes in polymers, khimiya, Moscow, (1984)296.
- [18] Standard Method of Salt spray (fog) Testing, B117-73(1979), Part 27. 1980 Annual Book of ASTM standards, American society for testing and Materials, Philadelphia, PA(1980).
- [19] G.A.M. Sussex, J.D. Scantlebury, JOCCA. 5(1983)142
- [20] Kresse. P, Bayer publication (W.Germany).
- [21] V.A. Kargin et al., Rep. USSR Acad. Sci., 170(1978)
- [22] W. Funke and H. Zatloukal, Farbe and lack, 87(1981) 454.
- [23] M.Svoboda and J. Meleziva, Progress in organic Coatings.12(1984) 261.
- [24] C. Perez, A. Collazo, M. Izquierdo, P. Merino and X.R. Novoa, Corrosion 56(12)(2000)1231.

