

مروری بر پوشش‌های غنی از روی: مبانی، مکانیزم، روش‌های ارزیابی و اصلاح عملکرد

اسمعیل اکبری نژاد*^۱، علی قنبرزاده^۲، مصیب چقازردی^۳، علیرضا رضایی راد^۳

^۱ استادیار، گروه پژوهش پوشش، پژوهشگاه صنعت نفت

^۲ مربی، گروه پژوهش پوشش، پژوهشگاه صنعت نفت

^۳ مربی، گروه پژوهش الکتروشیمی و بازدارنده‌ها، پژوهشگاه صنعت نفت

* نویسنده مسئول: akbarinezhade@ripi.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۷/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۱/۲۰

چکیده:

مکانیزم عملکرد دو گانه پوشش‌های غنی از روی که عبارتست از ایجاد عملکرد حفاظت کاتدیك در ابتدای طول عمر و سپس ایجاد لایه اکسید روی و در نتیجه کاهش سرعت نفوذ عوامل خوردنده به سطح زیرآیند، به تفصیل تشریح شده است. معیارهای ارزیابی عملکرد این پوشش‌ها نیز مورد بحث قرار گرفته و ارزیابی الکتروشیمیایی به عنوان یکی از مهمترین روش‌ها که قادر به ارائه نتایج کمی است مورد بررسی دقیق قرار گرفته است. در انتها نتایج تحقیقات صورت گرفته در خصوص اصلاح عملکرد این پوشش‌ها که شامل دو ایده‌ی بهبود هدایت الکتريکی پوشش به منظور افزایش طول عمر حفاظت کاتدیك و بهبود خواص سد کنندگی به منظور جلوگیری از نفوذ عوامل خوردنده و کاهش سرعت مصرف پودر روی فلزی می‌باشد ارائه شده است.

کلمات کلیدی: پرایمر غنی از روی، مکانیزم، حفاظت کاتدیك، سد کنندگی، ارزیابی، اصلاح خواص.

A review of zinc rich coatings: Basic, mechanism, quality control and modification

E. Akbarinezhad¹, A. Ghanbarzadeh², M. Chaghazardi³, A. Rezaierod³

¹ Assistant Professor, Coating Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI).

² Lecturer, Coating Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI).

³ Lecturer Electrochemistry and Inhibitor Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI).

* Corresponding Author: akbarinezhade@ripi.ir

Submission: 2013,11,18 Acceptance: 2014,02,09

Abstract:

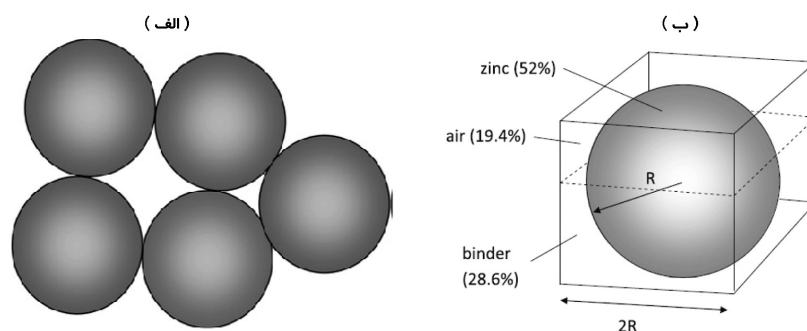
The protective mechanisms of zinc-rich coatings include cathodic protection driven by the more active Zn particles and barrier-type protections due to the formation of zinc oxide and sealing the pores between the zinc particles are discussed. Methods of evaluating the performance of these coatings are also discussed and electrochemical evaluation as one of the most important method that can provide quantitative results has been more studied. At the end, two ideas of research performed to improve the electrical conductivity of the coatings to increase the longevity of cathodic protection and improved barrier property to prevent penetration of corrosive agents and slow down intake of zinc metal powder is provided.

Keywords: zinc rich primer, mechanism, cathodic protection, barrier, evaluation, improvement.

روی کروی با اندازه ذرات پنج تا ده میکرون استفاده می‌شود و درصد پودر روی استفاده شده در این پوشش‌ها معمولاً بالاتر از ۸۰ درصد وزنی [۸]، و یا بین ۸۷ تا ۹۴ درصد وزنی (بالاتر از ۶۰ درصد حجمی) می‌باشد تا برقراری جریان الکتریکی ممکن گردد [۹-۱۱]. استفاده از درصد بالای پودر روی باعث کاهش چسبندگی پوشش به زیرآیند و کاهش پیوستگی فیلم پوششی، افت خواص مکانیکی از قبیل مقاومت به ضربه [۱] و نیز ایجاد منافذ در پوشش می‌شود که عبور مواد خوردنده و در نتیجه مصرف پودر روی را تسریع می‌کند [۹]. چنانکه در شکل ۱ نشان داده شده است اگر در فرمولاسیون پوشش غنی از روی از ۹۲ درصد وزنی پودر روی با چگالی ۷,۱۴ گرم بر سانتیمتر مکعب و ۸ درصد بایندر با چگالی برابر ۱,۱۲ گرم بر سانتیمتر مکعب استفاده شده باشد، با محاسبه می‌توان دریافت که ذرات روی فقط ۵۲ درصد از کل حجم فیلم را اشغال می‌کنند و ۲۸,۶ درصد حجم فیلم را نیز رزین در بر می‌گیرد و باقیمانده (۱۹,۴ درصد) فضای خالی خواهد بود [۱۲]. این پوشش‌ها با بهره‌گیری از مکانیزم گالوانیک، قادر به حفاظت از سطوح فولادی در برابر خوردگی می‌باشند. این بدان معنی است که زیرآیند فولادی با استفاده از پودر روی که از نظر الکتروشیمیایی فعال‌تر از فولاد است محافظت می‌شود. بر خلاف پوشش‌های سدکننده، پوشش‌های غنی از روی فقط به عنوان آستری استفاده می‌شوند چرا که این پوشش‌ها وقتی که در تماس مستقیم با زیرآیند باشند و تماس الکتریکی بین زیرآیند و پودر روی فلزی ایجاد شود قادرند از زیرآیند حفاظت کنند. این پوشش‌ها اغلب جهت سطوح غوطه‌ور در آب استفاده می‌شوند و جهت شروع عملکرد، لازم است آب داخل پوشش نفوذ کرده باعث فعال شدن پودر روی فلزی شود [۱]. پوشش‌های غنی از روی سهم بالایی از پوشش‌های آستری ضد خوردگی را به خود اختصاص داده‌اند به گونه‌ای که طبق بررسی صورت گرفته، میزان مصرف این پوشش‌ها در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی ایران در ده سال منتهی به سال ۱۳۸۶ بیش از ۸۰ درصد کل پوشش‌های آستری ضد خوردگی بوده است [۱۳].

۱- مقدمه

پوشش‌های ضد خوردگی بر اساس مکانیزم عملکردشان به سه دسته پوشش‌های سدکننده، پوشش‌های فعال الکتروشیمیایی و پوشش‌های فدا شونده تقسیم بندی می‌شوند [۲ و ۱]. از مهمترین انواع پوشش‌های فدا شونده می‌توان به پوشش‌های غنی از آلومینیوم، غنی از منیزیم و غنی از روی اشاره کرد [۳ و ۴]. پوشش‌های غنی از روی، بیشترین کاربرد را جهت حفاظت سطوح فولادی دارند و استفاده از این پوشش‌ها همواره مورد توجه محققان و صاحب نظران صنایع مختلف بوده است. پوشش‌های غنی از روی بر حسب نوع پیونده (بایندر) مورد استفاده در ساخت آنها به دو دسته پوشش‌های غنی از روی آلی و پوشش‌های غنی از روی معدنی تقسیم بندی می‌شوند. در نوع آلی معمولاً از رزین‌های اپوکسی، پلی‌یورتان، کلرینیتد رابر و وینیلی به عنوان بایندر استفاده می‌شود [۵]. در نوع معدنی نیز آلکیل سیلیکات (معمولاً اتیل سیلیکات) و آلکالی سیلیکات (معمولاً سدیم سیلیکات) به عنوان بایندر مصرف می‌شوند [۱]. مکانیزم اولیه جهت عملکرد این پوشش‌ها از طریق حفاظت کاتدی می‌باشد. تماس و هدایت الکتریکی بالا مابین ذرات پودر روی و بین این ذرات و زیرآیند فولادی (Zinc Percolation) شرط لازم جهت دستیابی به حفاظت کاتدی مناسب می‌باشد [۶]. جهت دستیابی به عملکرد حفاظت کاتدی، بایستی پوشش قابلیت هدایت جریان الکتریکی را داشته باشد. ایده‌آل این است که بایندر مورد استفاده در ساخت این پوشش‌ها هادی باشد. اما متأسفانه هر دو نوع بایندر آلی و معدنی شناخته شده تا کنون جهت ساخت این پوشش‌ها که قبلاً اشاره شد غیر هادی می‌باشند. بنابراین در این پوشش‌ها نیاز به استفاده از درصد بالای پودر روی می‌باشد تا این ذرات با یکدیگر و با سطح زیرآیند فولادی تماس الکتریکی داشته باشند و امکان برقراری جریان الکتریکی ایجاد گردد. خواص فیزیکی - شیمیایی و مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها شدیداً وابسته به غلظت حجمی رنگدانه (Pigment Volume Concentration (PVC))، شکل و اندازه ذرات پودر روی مصرفی می‌باشد [۷]. در پوشش‌های متداول، از پودر



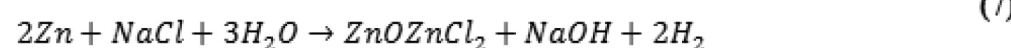
شکل ۱: تماس و برقراری هدایت الکتریکی بین ذرات پودر روی در پوشش غنی از روی حاوی ۹۲ درصد وزنی پودر روی (a) و میزان فضای آزاد [۱۲] [۱۳].

۲- تاریخچه

معرفی و توسعه پوشش‌های غنی از روی برای اولین بار در اوایل دهه‌ی ۱۹۳۰ میلادی در دانشگاه کامبریج انجام گرفت [۱۴] و استفاده صنعتی از این پوشش‌ها در سال ۱۹۴۱ میلادی و با اعمال یک پوشش غنی از روی آب پایه (پوشش معدنی بر پایه سدیم سیلیکات) روی خط لوله رو زمینی مشهور مورگان وایلا در استرالیا شروع شد. این پوشش بعد از اعمال، حرارت داده شده تا پخت آن کامل شود و طبق گزارش‌های ارائه شده، بعد از گذشت بیش از ۵۰ سال از عمر آن، عملکرد حفاظتی آن همچنان در شرایط عالی قرار داشته است. در اواخر دهه ۱۹۵۰ پوشش‌های غنی از روی خود پخت شونده آب پایه و سپس در سال ۱۹۶۰ پوشش‌های حلالی ارائه شدند [۱۴]. ایوانز و ماین برای اولین بار در اوایل سال ۱۹۴۴ میلادی خواص منحصر به فرد پودر روی را به عنوان یک رنگدانه ضد خوردگی تشریح کردند [۱۵]. آنها مکانیزم دوگانه‌ای را برای عملکرد حفاظتی پوشش‌های غنی از روی جهت سطح فولاد پیشنهاد کردند و این عملکرد دوگانه که اکنون به طور جهانی پذیرفته شده است تا سال ۱۹۶۳ به طور تجربی تشریح و اثبات نشده بود [۱۵].

۳- مکانیزم عملکرد

در مراحل اولیه غوطه‌وری، روی از نظر الکتروشیمیایی فعال بوده و در صورت برقراری تماس الکتریکی، حضور آن سبب حفاظت کاتدی زیرآیند فولادی می‌گردد. پتانسیل احیای استاندارد (Standard Reduction Potential) (E_0^{red}) یون آهن $(Fe^{2+}(aq))$ منفی‌تر از پتانسیل احیای استاندارد اکسیژن می‌باشد [۱]. بنابراین طبق روابط ۱ تا ۴ فولاد در تماس با اکسیژن و آب اکسید می‌شود [۱۶]. پتانسیل احیای استاندارد روی منفی‌تر از پتانسیل احیای آهن می‌باشد.



به همین دلیل هنگامی که فولاد با فلز روی پوشش داده می‌شود روی نقش آن‌د را بازی کرده، در نواحی که پوشش دچار نقص شده و فولاد در تماس با اکسیژن و آب قرار می‌گیرد، روی به عنوان فلز فدا شونده عمل کرده به جای فولاد خورده می‌شود.

در زمان‌های اولیه غوطه‌وری، مکانیزم عملکرد این پوشش‌ها به روش حفاظت کاتدی می‌باشد [۱۷ و ۱۸]. بنابراین در مراحل اولیه غوطه‌وری این پوشش‌ها، عوامل خورنده به راحتی به سطح زیرآیند رسیده و با توجه به عملکرد گالوانیک روی در تماس با فولاد، پودر روی سریعاً خورده شده و از خورده شدن فولاد جلوگیری می‌کند. بعد از اینکه روی دچار خوردگی شد، هدایت الکتریکی فیلم به اندازه‌ای کاهش می‌یابد که جریان الکتریکی بین فولاد و روی متوقف می‌شود و عملکرد کاتدی پوشش نیز محدود می‌شود. تحقیقات نشان می‌دهد در ادامه نیز علیرغم از بین رفتن فعالیت گالوانیک، آستری روی همچنان باعث حفاظت از فولاد می‌شود. اما چنانچه بعد از تشکیل محصولات خوردگی، فیلم دچار تخریب شود روی دیگر قادر به حفاظت کاتدی از فولاد نخواهد بود و حفاظت کاتدی آن شدیداً محدود می‌گردد. مکانیزم‌های مختلفی برای توجیه حفاظت کنندگی پوشش‌های غنی از روی در مرحله دوم عملکرد آنها پیشنهاد شده است که از جمله می‌توان به بسته شدن منافذ پوشش در اثر تشکیل اکسید روی، جلوگیری از انجام واکنش‌های کاتدی از طریق تشکیل محصولات خوردگی بازی و تشکیل نواحی با pH بالا و جذب اکسیژن توسط روی و جلوگیری از احیای آن در آن‌د اشاره کرد [۱۹]. محصولات خوردگی روی، طبق روابط ۵ تا ۸ قابل تشکیل بوده و این روابط می‌توانند توجیه کننده تشکیل محصولات خوردگی بازی (اکسید روی و کربنات روی) و یا تشکیل محصولات خوردگی حجیم که سبب بسته شدن منافذ پوشش می‌شوند باشند.

در پوشش‌های غنی از روی از ۵۰ درصد تا بالاتر از ۹۰ درصد در استانداردهای مختلف متغیر است. بررسی دقیق‌تر استانداردهای فوق نشان می‌دهد که در نسخه‌های قدیمی استانداردهای مربوط به پوشش‌های غنی از روی معیارهای سخت گیرانه‌ای در خصوص میزان ترکیبات موجود در این پوشش‌ها لحاظ شده بود اما در سال‌های اخیر بیشتر بر خواص کاربردی این پوشش‌ها تاکید می‌شود. به عنوان مثال در استاندارد SSPC Paint 20 (نسخه منتشر شده در سال ۱۹۹۱) ویژگی‌های آنالیزی پوشش‌های غنی از روی آلی و معدنی به شرح جدول ۲ ارائه شده بود. این در حالی است که در نسخه منتشر شده در سال ۲۰۰۲ معیارهای آنالیزی حذف شده و برحسب درصد پودر روی موجود در فیلم خشک، این پوشش‌ها تحت ۳ درجه ۱ و ۲ و ۳ دسته‌بندی شده‌اند و یا در روش استاندارد SSPC Paint 29 میزان پودر روی تا ۵۰ درصد نیز کاهش یافته است ولی در عوض معیار ارزیابی مقاومت در محیط خورنده مه نمکی و مقاومت در شرایط اتمسفری به ترتیب تا ۳۰۰۰ ساعت و ۳۰ ماه در نظر گرفته شده که سخت‌گیرانه‌تر از معیارهای قبلی که فقط ۱۰۰۰ ساعت آزمون مه نمکی را پیشنهاد داده بودند می‌باشد (جدول ۳). از دیگر آزمون‌های توصیه شده برای این پوشش‌ها می‌توان به تعیین مقاومت در برابر ترک خوردگی در ضخامت‌های بالا (بالاتر از ۱۲۰ میکرون) [۲۴] و آزمون غوطه وری در محیط نمکی و روغن [۲۵] اشاره کرد.

به طور خلاصه می‌توان گفت با گذشت زمان و تشکیل محصولات خوردگی روی، عملکرد کاتدیک پوشش کاهش یافته و افزایش حجم فیلم به واسطه تولید این محصولات باعث بسته شدن منافذ پوشش و جلوگیری از نفوذ عوامل خورنده به سطح و یا کاهش سرعت نفوذ شده و مکانیزم سدکنندگی وارد عمل می‌شود [۱۸] اما همانطور که قبلاً اشاره شد در این مرحله اگر به هر دلیلی پوشش تخریب شود، روی دیگر قادر به حفاظت کاتدی از فولاد نخواهد بود و با توجه به خواص مکانیکی و چسبندگی ضعیف این پوشش‌ها امکان تخریب پوشش و شروع خوردگی زیرآیند زیاد است. بنابراین مطالعات متعددی در خصوص افزایش طول مدت زمان حفاظت کاتدیک این پوشش‌ها انجام شده است که در ادامه به تفصیل مرور خواهند شد.

۴- معیارهای ارزیابی و بررسی خواص

با توجه به اهمیت کاربرد و میزان مصرف پوشش‌های غنی از روی، معیارهای کنترل کیفیت و ارزیابی این پوشش‌ها از توجه ویژه‌ای برخوردار بوده و استانداردهای مختلفی در خصوص این پوشش‌ها تدوین شده‌اند [۸ و ۲۵-۲۰]. یکی از اولین معیارهای ارزیابی این پوشش‌ها میزان پودر روی فلزی موجود در آنها می‌باشد. میزان پودر روی موجود در فیلم خشک از جمله موارد بحث انگیز بوده و حد مجاز ارائه شده در استانداردهای مختلف متفاوت است (جدول ۱). چنانکه در جدول ۱ مشاهده می‌شود حداقل میزان پودر روی مجاز

جدول ۱: مقادیر حد مجاز پودر روی موجود در پوشش غنی از روی طبق استانداردهای مختلف

روشن استاندارد مرجع	حداقل میزان پودر روی مجاز در فیلم خشک (درصد وزنی)
BS 5493	90
ISO 12944 -4:1998	80
SSPC Paint 29	50
SSPC Paint 20 version 1991 (Organic)	77
SSPC Paint 20 version 1991 (Inorganic)	74
IPS M-TP 205	77
IPS M-TP 210	74
ISIRI 7168	75
SSPC Paint 20 Version 2002	Level: 1 >85 Level 2 77 -85 Level 3: 65-77

جدول ۲: ویژگی‌های آنالیزی قابل قبول پوشش‌های غنی از روی طبق استاندارد ۲۰ SSPC Paint نسخه ۱۹۹۱ [۲۵]

روش استاندارد اندازه‌گیری	حداقل قابل قبول		مشخصه
	پوشش غنی از روی معدنی	پوشش غنی از روی آلی	
ASTM D2369	۷۸	۷۰	درصد جامد وزنی
ASTM D2371	۸۵	۸۳	درصد رنگدانه از کل مواد جامد
ASTM D521	۸۷	۹۳	درصد پودر روی از کل رنگدانه
-	۷۴	۷۷	درصد پودر روی از کل مواد جامد

جدول ۳: معیار عملکردی پوشش‌های غنی از روی طبق روش استاندارد [۲۴] [۲۹] SSPC Paint

مشخصه	تعداد نمونه مورد نیاز	مدت زمان آزمایش	درجه زنگ مطابق SSPC-VIS 2	درجه تاول زدگی مطابق ASTM D 714	نفوذ زنگ در حاشیه خراش مطابق ASTM D 1654
مقاومت مه نمکی نوع ۱ (پوشش معدنی)	۳	۳۰۰۰ ساعت	همه ۱۰	همه ۱۰	زنگ حقیف در خراش، بدون نفوذ
نوع ۲ (پوشش آلی)	۳	۱۰۰۰ ساعت	همه ۱۰	حداقل 6F	زنگ حقیف در خراش، بدون نفوذ
مقاومت محیطی نوع ۱ (پوشش معدنی)	۳	۱۲ ماه	۱۰ و ۹ و ۱۰*	همه ۱۰	حداکثر ۰.۸ میلیمتر
درجه ۱	۳	۳۰ ماه		همه ۱۰	حداکثر ۱.۶ میلیمتر
درجه ۲					
مقاومت محیطی نوع ۲ (پوشش آلی)	۳	۱۲ ماه	حداقل ۹	همه ۱۰	حداکثر ۱.۶ میلیمتر
درجه ۱	۳	۳۰ ماه	حداقل ۸	همه ۱۰	حداکثر ۳.۲ میلیمتر
درجه ۲					
چسبندگی مطابق ASTM D3359 نوع ۱ و ۲ درجه ۱ و ۲					
پوشش اولیه	۳	حداقل 4B	-	-	-
بعد از آزمون مه نمکی	۳	حداقل 3B			

* دو نمونه از سه تا باید درجه ۱۰ داشته باشند نمونه سوم می‌تواند درجه ۹ باشد.

مقاومت پلاریزاسیون (R_p) (در این حالت مقاومت پلاریزاسیون شامل مقاومت پوشش و مقاومت انتقال بار می‌باشد $R_p = R_c + R_{ct}$).
 و خازن پوشش (C_c))، مدار معادل فیلم‌های متخلخل (شامل مقاومت محلول (R_s))، مقاومت پوشش (R_c))، خازن پوشش (C_c))، مقاومت انتقال بار (R_{ct}) و خازن لایه‌ی دو گانه (C_{dl}))، و مدار معادل در بردارنده‌ی امپدانس و اربورگ (Warburg Impedance) (شامل مقاومت محلول (R_s))، مقاومت پوشش (R_c))، خازن پوشش (C_c))، مقاومت انتقال بار (R_{ct}))، خازن لایه‌ی دو گانه (C_{dl}) و ضریب و اربورگ (W))

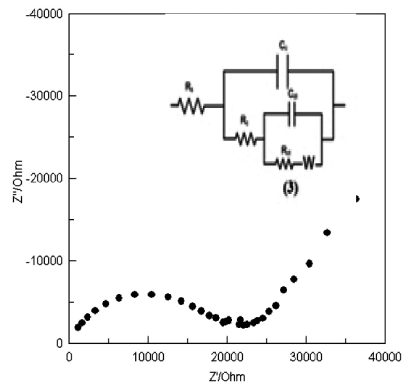
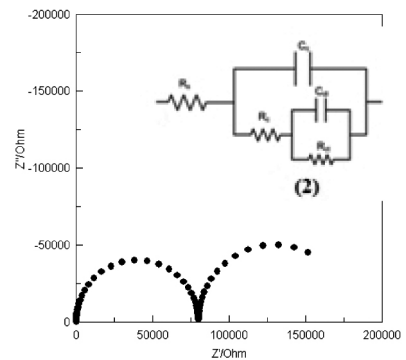
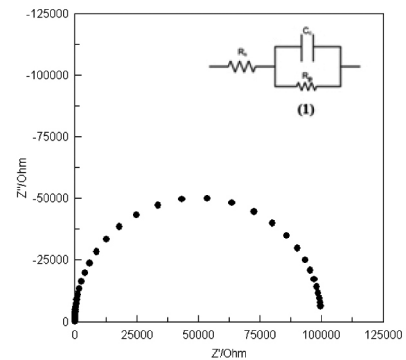
علاوه بر روش‌های متداول ارزیابی این پوشش‌ها، استفاده از تکنیک‌های الکتروشیمیایی، شامل تغییرات پتانسیل مدار باز و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی جهت بررسی خواص ضد خوردگی این پوشش‌ها به کرات در مقالات گزارش شده است [۹-۵ و ۳۱-۲۶]. جهت مدل سازی رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌های غنی از روی و استخراج پارامترهای مقاومت و خازنی پوشش، مدار معادل‌های مختلفی پیشنهاد و استفاده شده‌اند [۶ و ۷ و ۳۴-۳۲]. از جمله معروفترین مدار معادل‌های استفاده شده می‌توان به مدار معادل رندلس (Randles Circuit) (شامل مقاومت محلول (R_s))،

فرکانس‌های بالا مشاهده می‌شود، نشان دهنده رفتار الکتروشیمیایی پوشش است و نیم دایره دوم (نیم دایره تشکیل شده در فرکانس‌های پایین) مشخص کننده واکنش‌هایی است که در زیر فیلم پوششی اتفاق می‌افتد [۳۸]. این مدار معادل توسط مارچ بویز و همکاران [۳۹]، مورفل [۹] و ایرو و همکاران [۳۲]، جهت تفسیر داده‌های امپدانس پوشش‌های غنی از روی استفاده شده است. مشاهده دو نیم دایره نشان دهنده نفوذ اکسیژن و آب به داخل پوشش و رسیدن آنها به سطح زیرآیند فولادی می‌باشد. در زمان‌های پایانی فرآیند غوطه‌وری و با ظاهر شدن خطی با زاویه ۴۵ درجه در منحنی‌های نایکوئیست، از مدار معادل شامل امپدانس واربورگ استفاده می‌شود (شکل ۲-۳) [۳۳ و ۴۰]. ظاهر شدن امپدانس واربورگ نمایانگر آن است که واکنش‌های الکتروشیمیایی از فرآیند تحت کنترل انتقال بار به فرآیند تحت کنترل نفوذ تبدیل می‌شوند [۳۳]. مدار معادل شامل امپدانس واربورگ نیز توسط محققان مختلفی جهت تفسیر داده‌های امپدانس پوشش‌های غنی از روی استفاده شده است [۷ و ۳۱ و ۴۱].

۵- روش‌های اصلاح عملکرد

جهت بهبود عملکرد حفاظتی این پوشش‌ها می‌توان به دو روش افزایش هدایت الکتریکی و بهبود خواص سدکنندگی پوشش عمل کرد. افزایش هدایت الکتریکی باعث تاثیر مثبت بر عملکرد حفاظت کاتدیک پوشش می‌شود. در این روش با استفاده از مواد هادی جریان الکتریکی به عنوان رنگدانه کمکی و یا با استفاده از ذرات پودر روی ورقه‌ای شکل و نانو ذرات روی، تماس الکتریکی ذرات پودر روی با یکدیگر و با سطح زیرآیند افزایش داده می‌شود. بهبود خواص سدکنندگی پوشش نیز در صورتیکه بر هدایت الکتریکی پوشش تاثیر منفی نداشته باشد باعث کاهش مصرف پودر روی شده در نهایت منجر به افزایش طول مدت زمان عملکرد کاتدیک و در نتیجه افزایش طول عمر پوشش خواهد شد. بهبود خواص سدکنندگی پوشش از طریق استفاده از رنگدانه‌های هادی دارای ساختار ورقه‌ای و کاهش غلظت حجمی رنگدانه امکان‌پذیر می‌باشد. به عنوان مثال استفاده از پودر روی ورقه‌ای می‌تواند باعث افزایش خاصیت سدکنندگی پوشش شود [۴۲]. مارچ بویز و همکاران سعی کرده‌اند با استفاده از کربن بلاک در فرمولاسیون پوشش غنی از روی هدایت الکتریکی پوشش را بهبود دهند [۴۳]. نتایج این تحقیق نشان داده که افزایش ۵ درصد کربن بلاک به پوشش پودری غنی از روی سبب افزایش مدت زمان عملکرد کاتدیک پوشش شده و با افزودن

اشاره کرد. شکل ۲ نحوه قرار گرفتن اجزای مدارهای فوق و منحنی‌های نایکوئیست معادل هر مدار را نشان می‌دهد.



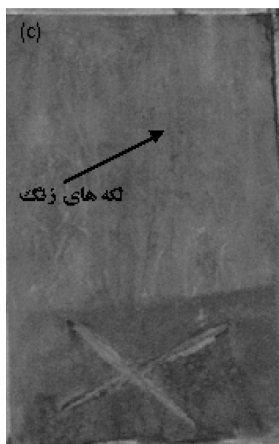
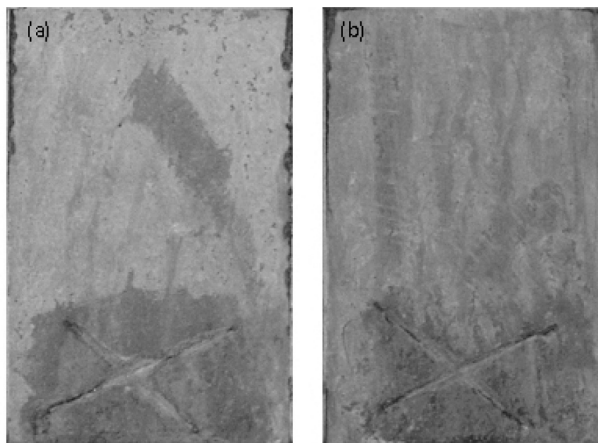
شکل ۲: مدار معادل‌ها و منحنی‌های نایکوئیست گزارش شده جهت مدل‌سازی داده‌های امپدانس پوشش‌های غنی از روی [۴۶].

مدار معادل رندلس (شکل ۲-۱) جهت تفسیر داده‌های امپدانس با منحنی نایکوئیست شامل یک نیم دایره (داده‌های با یک ثابت زمانی R_C) استفاده می‌شود [۳۵]. در مورد منحنی‌های نایکوئیست با دو نیم دایره از مدار معادل فیلم متخلخل (شکل ۲-۲) استفاده می‌شود [۳۶]. این مدار معادل نمایشگر آن است که در سامانه مورد مطالعه، واکنش‌های الکتروشیمیایی در فصل مشترک فلز-پوشش در حال انجام است [۳۷]. نیم دایره‌ی اول و یا نیم دایره‌ای که در

مطلوبی خواهد داشت. در مورد پوشش حاوی ۴۰ درصد وزنی پودر روی، خواص سدکنندگی عالی بوده و مقاومت پوشش بعد از ۱۸۰ روز غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد بالاتر از $1.09 \times 10^2 \text{ cm}^2$ گزارش شده است. اما اگر درصد پودر روی بین ۶۰ تا ۷۰ درصد انتخاب شود پوشش هیچکدام از خواص سدکنندگی و فداشوندگی (حفاظت کاتدی) را نخواهد داشت. تووزین و همکارانش در مقاله‌ی دیگری استفاده از پلی‌آنیلین هیدروکلراید را به منظور بهبود خاصیت سدکنندگی پوشش پودری غنی از روی گزارش کرده‌اند [۳۱]. طبق بررسی‌های انجام گرفته توسط تووزین و همکارانش، استفاده از پلی‌آنیلین هیدروکلراید به میزان ۲٫۱ درصد وزنی در فرمولاسیون پوشش پودری غنی از روی باعث حفظ قابلیت عملکرد حفاظت کاتدی پوشش غوطه‌ور در محلول کلرید سدیم ۳ درصد وزنی تا ۱۰۰ روز شده است. علاوه بر این مقادیر امیدانسان بالای پوشش حاصل ($1 \times 10^6 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$) بعد از ۱۰۰ روز غوطه‌وری) نشان دهنده‌ی خواص سدکنندگی خوب آن می‌باشد [۳۱]. مطالعات انجام شده توسط تووزین و همکارانش حاکی از آن است که استفاده از پلی‌آنیلین به همراه پودر روی، سبب روئین شدن سطح ذرات پودر روی در تماس با پلی‌آنیلین و تشکیل اکسید روی غیر استوکیومتری (Zn_{1+X}O) می‌شود ولی با توجه به اینکه درصد پلی‌آنیلین نسبت به پودر روی پایین است قسمت اعظم ذرات پودر روی همچنان فعال بوده و پوشش حاوی پلی‌آنیلین، عملکرد حفاظت کاتدی خود را در حین غوطه‌وری حفظ می‌کند. نویسنده و همکاران، طی سال‌های اخیر تحقیقات مختلفی در خصوص ارزیابی و اصلاح پوشش‌های غنی از روی انجام داده‌اند [۴۶-۵۸]. آنها در ابتدا سعی کردند تا با جایگزینی بخش جزئی از پودر روی با ذرات نانو کلی (یک درصد وزنی) خواص سدکنندگی یک نمونه پوشش اپوکسی غنی از روی را بهبود دهند. بررسی‌های اولیه نشان داد که برای کاربرد مورد نظر، هدایت الکتریکی و پراکنش (Dispersion) مطلوب نانو کلی در پیونده (Binder) ضروری است. نانو کلی غیر هادی بوده و پراکنش آن در ماده پوششی غنی از روی به دلیل درصد بالای پودر روی موجود در این ماده پوششی مشکل بود به گونه‌ای که استفاده از ذرات نانو کلی در پوشش غنی از روی (Zinc-rich paint) باعث کاهش هدایت الکتریکی فیلم پوششی و در نتیجه ایجاد اختلال در نقش حفاظت کاتدی پوشش گردید. بعد از قرار دادن نمونه اصلاح شده با نانو کلی در کابین مه نمکی و گذشت ۱۰ روز، لکه‌های زنگ در ناحیه خراش مشاهده شد ولی در نمونه اصلاح نشده هیچگونه زنگی

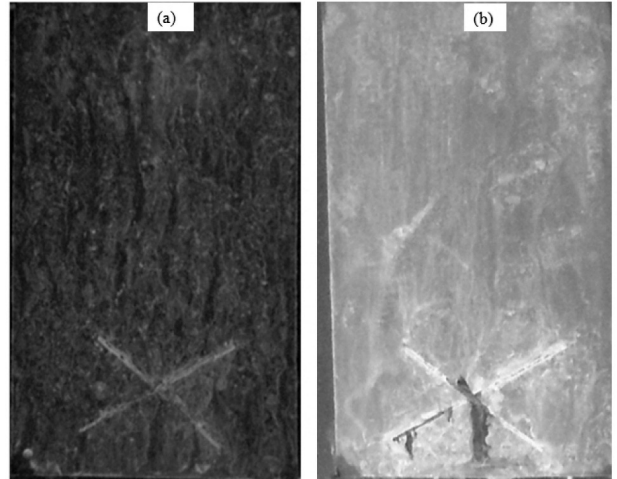
کربن بلاک به پوشش، محدوده زمانی عملکرد کاتدی در شرایط غوطه‌وری در آب دریا از ۱۵ روز به ۵۰ روز افزایش می‌یابد [۴۳]. جگتاپ و همکاران تاثیر پودر روی ورقه‌ای را بر خواص حفاظتی پوشش غنی از روی بررسی کرده‌اند [۴۴]. طبق نتایج حاصل از این تحقیق، استفاده از پودر روی ورقه‌ای و یا مخلوط پودر روی ورقه‌ای و کروی امکان کاهش غلظت حجمی رنگدانه را فراهم می‌سازد. با توجه به این گزارش، استفاده همزمان از پودر روی کروی و ورقه‌ای بهترین عملکرد را ارائه داده است. ویلچ و همکارانش تاثیر مورفولوژی و درصد پودر روی را بر خواص حفاظتی پوشش غنی از روی بررسی کرده‌اند [۷]. نتایج حاصل از این تحقیق بیانگر آن است که در صورت استفاده از پودر روی ورقه‌ای می‌توان میزان پودر روی لازم را کاهش داد. استفاده از پودر روی ورقه‌ای به همراه کربن بلاک به منظور کاهش میزان تخلخل فیلم و بهبود خواص سدکنندگی پوشش پودری غنی از روی نیز توسط تووزین و مورفل گزارش شده است [۹]. جگتاپ و همکاران از اکسید روی جهت بهبود خواص سدکنندگی پوشش اپوکسی غنی از روی استفاده کرده‌اند [۳۰]. طبق نتایج ارائه شده در این تحقیق، استفاده از اکسید روی به میزان حداکثر ۳۰ درصد وزنی نسبت به پودر روی باعث افزایش غلظت حجمی بحرانی رنگدانه (Critical Pigment Volume Concentration (CPVC)) و در نتیجه کاهش تخلخل (Porosity) فیلم پوششی می‌شود و طبق نتایج مربوط به تعیین پتانسیل مدار باز و آزمون مه نمکی، بهترین نتیجه به هنگام استفاده از ۱۵ درصد اکسید روی حاصل شده است. طبق گزارش چن و همکارانش جهت بهبود خواص سدکنندگی پوشش اتیل سیلیکات غنی از روی می‌توان از پودر آلومینیوم ورقه‌ای استفاده نمود [۲۹]. در این تحقیق، تا ۷۵ درصد پودر روی موجود در یک پوشش غنی از روی با پودر آلومینیوم جایگزین شده و خواص ضد خوردگی پوشش‌ها از طریق آزمون‌های الکتروشیمیایی، آزمون مه نمکی و بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی تعیین و با یکدیگر مقایسه شده است. نتایج این تحقیق حاکی از آن است که افزایش پودر آلومینیوم باعث بهبود خواص سدکنندگی پوشش و کاهش میزان تولید اکسید روی می‌شود و افزایش آن تا ۲۰ درصد بر عملکرد گالوانیک پوشش نیز تاثیر منفی ندارد. شریپاتی و همکاران تاثیر درصد وزنی پودر روی را بر خواص سدکنندگی و عملکرد کاتدی پوشش اپوکسی غنی از روی بررسی کرده‌اند [۴۵]. طبق نتایج ارائه شده در این تحقیق، در صورتی که میزان پودر روی بالاتر از ۸۰ درصد وزنی انتخاب شود، پوشش حفاظت کاتدی

در ادامه این تحقیقات از نانو کامپوزیت پلی آنیلین-کلی دوپ شده (Doped Polyaniline-Clay) جهت اصلاح خواص استفاده شد و خواص حفاظتی پوشش اصلاح شده با انواع مختلف نانو کامپوزیت دوپ شده و دوپ نشده با یکدیگر مقایسه گردید [۴۸]. نتایج این تحقیق نشان داد که هر چند در صورت اصلاح پوشش غنی از روی با نانو کامپوزیت دوپ نشده مقاومت نهایی پوشش افزایش می‌یابد اما به دلیل کاهش هدایت الکتریکی پوشش و شیفت پتانسیل به مقادیر مثبت، حفاظت کاتدیك پوشش دچار اختلال شده و این موضوع با ظاهر شدن لکه‌های زنگ در سطح پوشش قرار گرفته در کابین مه نمکی آشکار می‌شود (شکل ۵). این در حالی است که نمونه اصلاح شده با نانو کامپوزیت دوپ شده، علاوه بر داشتن مقاومت بالاتر نسبت به نمونه مرجع، باعث افزایش بیش از حد پتانسیل مدار باز نگردیده و این پوشش، آزمون مه نمکی را تا بیش از ۳۰۰۰ ساعت با موفقیت پشت سر گذاشت.



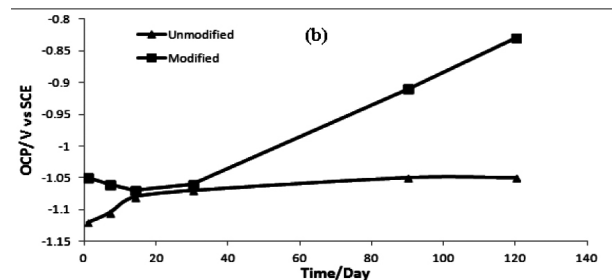
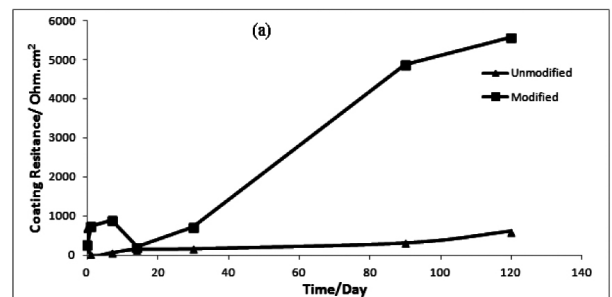
شکل ۵: تصاویر نمونه‌های پوششی مختلف بعد از ۲۸۰۰ ساعت آزمون مه نمکی، (a) پوشش اتیل سیلیکات غنی از روی مرجع، (b) پوشش اصلاح شده با پلی آنیلین کلی دوپ شده و (c) پوشش اصلاح شده با پلی آنیلین کلی دوپ نشده [۴۸].

مشاهده نشد (شکل ۳). بنابراین سعی شد با استفاده از پلی آنیلین به همراه نانو کلی (نانو کامپوزیت پلی آنیلین-کلی)، دست‌یابی به هدایت الکتریکی و خواص سدکنندگی به طور همزمان حاصل شده و نانو کامپوزیت مناسب جهت کاربرد مورد نظر تولید شود.



شکل ۳: تصاویر نمونه‌های پوششی مختلف بعد از ۱۰ روز آزمون مه نمکی، (a) پوشش اپوکسی غنی از روی مرجع، (b) پوشش اصلاح شده با ذرات نانو کلی

نتایج ارائه شده در تحقیقات اولیه [۴۷] نشان داد که استفاده از نانو کامپوزیت پلی آنیلین کلی دوپ نشده در پوشش اتیل سیلیکات غنی از روی باعث بهبود خواص سدکنندگی پوشش می‌شود (افزایش مقاومت پوشش) اما در کنار این بهبود مقاومت، پتانسیل مدار باز پوشش به مقادیر مثبت شیفت پیدا می‌کند (شکل ۴).



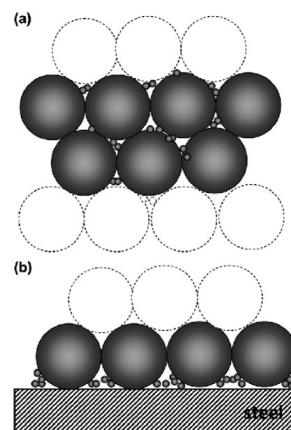
شکل ۴: تغییرات مقاومت پوشش (a) و پتانسیل مدار باز (b) نمونه‌های مختلف در طول مدت زمان غوطه‌وری در محلول ۳٫۵ درصد کلرید سدیم [۴۷].

اخیرا آرمان و همکاران با جایگزینی ۱۰ درصد از پودر روی موجود در یک نمونه پوشش غنی از روی با ذرات اکسید آهن میکایی و آلومینیوم (شکل ۷) سعی در بهبود خواص پوشش غنی از روی داشته‌اند [۵۹].

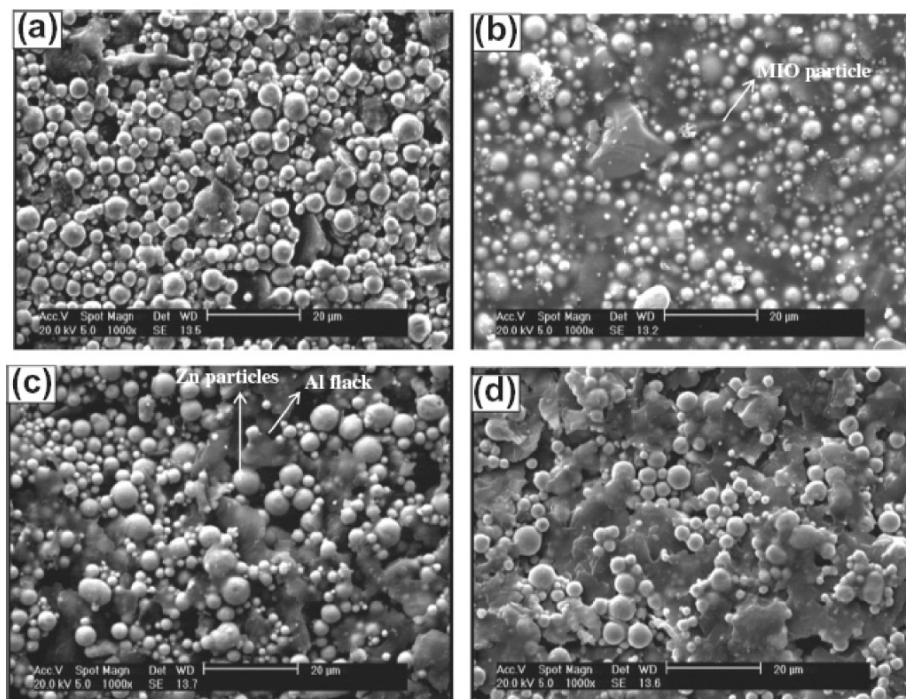
نتایج این تحقیق نشان داده است که افزایش ذرات اکسید آهن میکایی باعث بهبود مقاومت به خوردگی پوشش غنی از روی می‌گردد اما در مورد ذرات آلومینیوم به دلیل تشکیل لایه اکسیدی محافظ، افزایش آن سبب شیفت مثبت پتانسیل مدار باز پوشش در زمان‌های اولیه غوطه‌وری می‌گردد و با افزایش مدت زمان غوطه‌وری (بالتر از ۶۰۰ ساعت) و شکسته شدن لایه اکسید آلومینیوم پتانسیل کاهش می‌یابد.

نتایج آزمون مه نمکی انجام شده توسط آرمان و همکاران حاکی از آن است که در مورد پوشش اصلاح شده با پودر اکسید آهن میکایی (Mixture ۲ در جدول ۴) بعد از گذشت یک ماه نیز پوشش کاملا مقاوم بوده، حتی در ناحیه خراش نیز زنگی مشاهده نمی‌شود در حالیکه پوشش اولیه و نمونه‌های اصلاح شده با پودر آلومینیوم دچار خوردگی شده‌اند (شکل ۸).

در تحقیقی که توسط شافر و میسکزیک انجام شده، از نانو ذرات پودر روی به منظور بهبود هدایت الکتریکی در پوشش غنی از روی استفاده شده است [۱۲]. در این تحقیق ۵ تا ۱۰ درصد از میکرو ذرات پودر روی موجود در یک نمونه پوشش اپوکسی غنی از روی با نانو ذرات پودر روی جایگزین شده است. طبق ادعای این محققان نانو ذرات پودر روی با قرار گرفتن بین میکرو ذرات پودر روی و بین میکروذرات و سطح فولاد سبب بهبود هدایت الکتریکی بین ذرات روی و بین ذرات و سطح فولاد می‌شوند (شکل ۶) که نتیجه آن افزایش مدت زمان حفاظت کاتدیک خواهد بود.



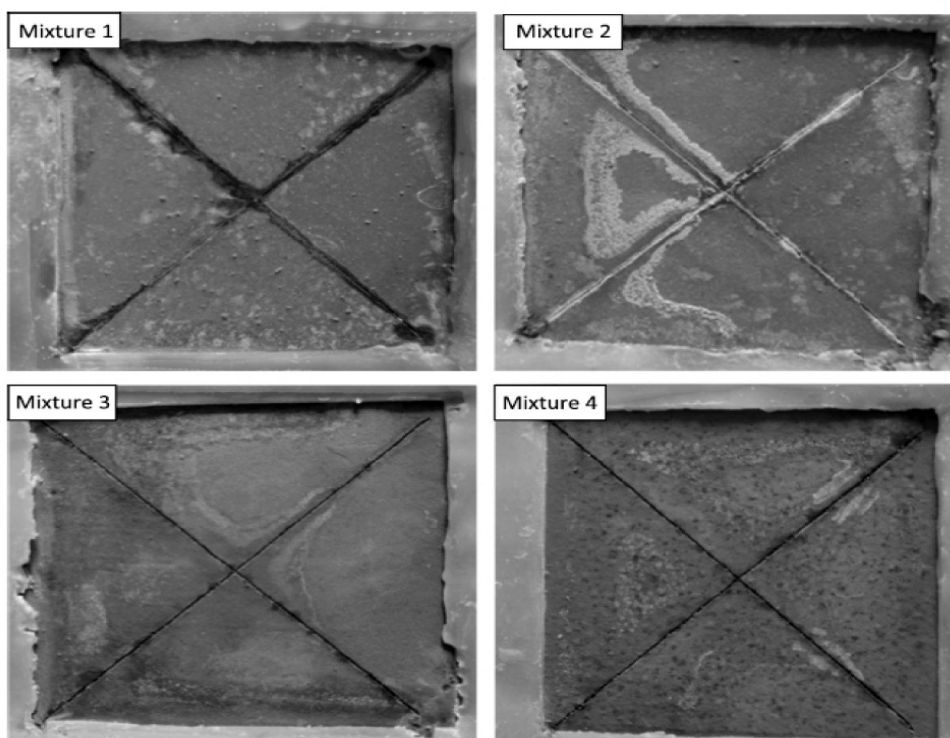
شکل ۶: استفاده از نانو ذرات روی به منظور افزایش هدایت الکتریکی بین ذرات پودر روی با یکدیگر (a) و با زیرآیند فولادی (b) [۱۲].



شکل ۷: تصاویر SEM پوشش اپوکسی غنی از روی (a) و پوشش‌های غنی از روی اصلاح شده با ذرات MIO (b)، AL، (c) و مخلوط MIO / AL (d) [۵۹].

جدول ۴: فرمولاسیون پوشش‌های غنی از روی مختلف

PVC/CPVC	PVC	رنگدانه مصرفی	کد نمونه
۱.۰۵	۵۹.۳۶	۷۰ درصد پودر روی	Mixture1
۱.۰۸	۵۹.۹۳	۶۰ درصد پودر روی + ۱۰ درصد اکسید آهن میکایی	Mixture2
۱.۰۶	۶۰.۳۶	۶۰ درصد پودر روی + ۱۰ درصد آلومینیوم	Mixture3
۱.۱۴	۶۱.۰۴	۶۰ درصد پودر روی + ۵ درصد اکسید آهن میکایی + ۵ درصد آلومینیوم	Mixture4



شکل ۸: وضعیت ظاهری نمونه‌های مختلف بعد از ۷۲ ساعت آزمون مه نمکی [۵۹].

نتیجه گیری

هر دو ایده افزایش هدایت الکتریکی و بهبود خواص سدکنندگی پوشش به منظور بهبود خواص ضد خوردگی پوشش‌های غنی از روی کاربرد دارند. به نظر می‌رسد با استفاده از نانوذرات با هدایت الکتریکی بالا و دارای خواص سدکنندگی در فرمولاسیون این پوشش‌ها بتوان ضمن حفظ خاصیت حفاظت کاتدی این پوشش‌ها باعث کاهش نفوذ عوامل خوردنده به داخل پوشش و در

نتیجه کاهش میزان مصرف پودر روی شد که نتیجه نهایی، افزایش طول عمر پوشش خواهد بود. بررسی استانداردهای مختلف حاکی از آن است که در سالهای اخیر به جای تکیه بر جنبه‌های آنالیزی این پوشش‌ها از قبیل درصد جامد، درصد رنگدانه و میزان روی موجود در رنگدانه بیشتر بر میزان مقاومت به خوردگی آنها تاکید شده است.

منابع

- [1] P. A. Sorensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C. E. Weinell, Anticorrosive coatings: A review, *Journal of Coating Technology Research*, Vol. 6, No. 2, 2009, Pp. 135-176.
- [2] Z. W. Wicks, F. N. Jones, S. P. Pappas, *Organic Coatings: Science and Technology*, 1st edition, John Wiley & Sons, 1999.
- [3] D. P. Schmidt, B. A. Shaw, E. Sikora W. Shaw, L.H. Laliberte, Corrosion protection assessment of sacrificial coating systems as a function of exposure time in a marine environment, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 57, No. 4, 2006, Pp. 352-364.
- [4] K. N. Allahar, D. Battocchi, M. E. Orazem, G. P. Bierwagen, D. E. Tallman, Modeling of electrochemical impedance data of a magnesium-rich primer, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 155, No. 10, 2008, Pp. 143-149.
- [5] C. A. Gervasi, A. R. Disarli, E. Cavalcanti, O. Ferraz, E. C. Bucharsky, S. G. Real, J. R. Vilche, The corrosion protection of steel in sea water using zinc-rich alkyd paints: An assessment of the pigment-content effect by EIS, *Corrosion Science*, Vol. 36, No. 12, 1994, Pp.1963-1972 .
- [6] H. Marchebois, S. Joiret, C. Savall, J. Bernard, S. Touzain, Characterization of zinc-rich powder coatings by EIS and Raman spectroscopy, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 157, No. 2-3, 2002, Pp. 151-161.
- [7] J. R. Vilche, E. C. Bucharsky, 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, No. 6, 2002, Pp. 1287-1309.
- [8] ISO 12944-5, *Paints and varnishes — Corrosion protection of steel structures by protective paint systems — Part 5: Protective paint systems*, 2007.
- [9] A. Meroufel, S. Touzain, EIS characterisation of new zinc-rich powder coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 59, No. 3, 2007, Pp.197–205.
- [10] A. Marrion, *The chemistry and physics of coatings*, 2nd edition, Royal Society of Chemistry, 2004.
- [11] O. Ø. Knudsen, U. Steinsmo, M. Bjordal, Zinc-rich primers—Test performance and electrochemical properties, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 54, No. 3, 2005, Pp. 224-229.
- [12] K. Schaefer, A. Miszczyk, Improvement of electrochemical action of zinc-rich paints by addition of nanoparticulate zinc, *Corrosion Science*, Vol. 66, No. 1, 2013, Pp. 380–391.
- [13] H. Shariatpanahi, statistical and economical analysis of waterborne and solvent base nano coatings, *Research Institute of Petroleum industry*, 1386.
- [14] H. H. Kline, *Inorganic Zinc-Rich*, Technology Publishing Company, 1996.
- [15] M. Morcillo, R. Barajas, S. Feliu, J. M. Bastidas, A SEM study on the galvanic protection of zinc-rich paints, *Journal of Materials Science*, Vol. 25, No. 1, 1990, Pp. 2441-2446.
- [16] I. Ulkem, M. Winter, Understanding inorganic Zinc-Rich primers and Specifications, *JPCL*, Vol.12, 2010, Pp. 40-48.
- [17] C. H. Hare, M. Steele, S. P. Collins, Zinc loadings cathodic protection and post-cathodic protective mechanisms in organic zinc-rich metal primers, *JPCL*, Vol. 9, 2001, Pp. 54-72.
- [18] X. G. Zhang. *Corrosion and electrochemistry of Zinc*, 1st edition, Plenum, 1996. Pp. 337-348.

- [19] X. D. Ming, W. J. Ming, H. J. Ming, Z. J. Qing, Electrochemical behaviour of organic and inorganic coatings in 3.5% NaCl solution, *Trans. Nonferros met. Soc. China*, Vol. 13, No. 2, 2003, Pp. 1-5
- [20] BS 5493, Code of practice for protective coating of iron and steel structures against corrosion, 1977.
- [21] BS EN ISO 12944-1, Paints and varnishes: Corrosion protection of steel structures by protective paint systems: General introduction, 1998.
- [22] IPS-M-TP-205, Material and Equipment Standard for Zinc-Rich Epoxy Paint (Organic Zinc-Rich) as Primer, Intermediate and Top Coat (Finish), 1999.
- [23] IPS-M-TP-210, Material And Equipment Standard For Zinc Silicate Inorganic Zinc-Rich Paint As Primer, Intermediate and Top Coat, 1998.
- [24] SSPC-Paint 29, Zinc Dust Sacrificial Primer, Performance-Based, 2000.
- [25] SSPC-Paint 20, Zinc-Rich Coating (Type I - Inorganic and Type II Organic), 1991.
- [26] H. Shi, F. Liu, 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 & Coatings Technology*, Vol. 205, No. 19, 2011, Pp. 4532–4539.
- [27] E. C. Bucharsky, S. G. Real, J. R. Vilche, Evaluation of zinc-rich paint coating performance by electrochemical impedance spectroscopy, *J. Braz. chem. Soc.*, Vol. 6, No. 1, 1995, Pp. 39-42.
- [28] S. E. Faidi, J. D. Scantlebury, P. Bullivant, N. T. Whittler, R. Savin, An electrochemical study of zinc-containing epoxy coatings on mild steel, *Corrosion Science*, Vol. 35, No.5, 1993, Pp. 1319-1328.
- [29] W. B. Chen, P. Chen, H. Y. Chen, J. Wu, W. T. Tsai, Developmaent of Al-containing zinc-rich paints for corrosion resistance, *Applied Surface Science*, Vol. 187, No. 1-2, 2002, Pp.154-164.
- [30] R. N. Jagtap, P. P. Patil, S. Z. Hassan, Effect of zinc oxide in combating corrosion in zinc-rich primer, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 63, No. 4, 2008, Pp. 389-394.
- [31] A. Meroufel, C. Deslouis, S. Touzain, Electrochemical and anticorrosion performances of zinc-rich and polyaniline powder coatings, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, No. 5, 2008, Pp. 2331–2338.
- [32] C. M. Abreu, M. Izquierw, M. Keddam, X. R. Novoa, H. Takenouti, Electrochemical behaviour of zinc-rich epoxy paints in 3% NaCl solution, *Electrochimica Acta*, Vol. 41, No. 15, 1996, Pp. 2405-2415.
- [33] X. Liu, J. Xiong, Y. Lv, Y. Zuo, Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 64, No. 4, 2009, Pp. 497-503.
- [34] S. G. Real, A. C. Elias, J. R. Vilche, C. A. Gervasi, A. D. Sarli, An electrochemical impedance spectroscopy study of zinc rich paints on steels in artificial sea water by a transmission line model, *Electrochimica Acta*, Vol. 38, No. 14, 1993, Pp. 2029-2035.
- [35] B. R. Hinderliter, S. G. Croll, D. E. Tallman, Q. Su, G. P. Bierwagen, Interpretation of EIS data from accelerated exposure of coated metals based on modeling of coating physical properties, *Electrochimica Acta*, Vol. 51, No. 21, 2006, Pp. 4505-4515.
- [36] F. Deflorian, L. Fedrizzi, P. L. Bonora, Impedance study of the corrosion protection properties of fluoropolymer coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 23, No. 1, 1993, Pp. 73-88.
- [37] U. Rammelt, G. Reinhard, Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals, *progress in Organic Coatings*, Vol. 21, No. 2-3, 1992, Pp. 205-226.

- [38] I. C. P. Margarit, O. R. Mattos, About coatings and cathodic protection: properties of the coatings influencing disbondment and cathodic protection criteria, *Electrochimica Acta*, Vol. 44, No. 2-3, 1998, Pp. 363-371.
- [39] H. Marchebois, C. Savall, J. Bernard, S. Touzain, Electrochemical behavior of zinc-rich powder coatings in artificial sea water, *Electrochimica Acta*, Vol. 49, No. 17-18, 2004, Pp. 2945-2954.
- [40] A. Amirudin, D. Thierry, Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 26, No. 1, 1995, Pp. 1-28.
- [41] N. Hammouda, H. Chadli, G. Guillemot, 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, 2011, Pp. 51-60.
- [42] Enhancing zinc rich primer performance, *Focus on Powder Coatings*, Vol. 2006, No. 1, 2006, Pp. 4-5.
- [43] H. Marchebois, S. Touzain, S. Joiret, J. Bernard, C. Savalla, Zinc-rich powder coatings corrosion in sea water: influence of conductive pigments, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 45, No. 4, 2002, Pp. 415-421.
- [44] R. N. Jagtap, R. Nambiar, S. Z. Hassan, V. C. Malshe, Predictive power for life and residual life of the zinc rich primer coatings with electrical measurement, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 58, No. 4, 2007, Pp. 253-258.
- [45] S. Shreepathi, P. Bajaj, B. P. Mallik, Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism, *Electrochimica Acta*, Vol. 55, No. 18, 2010, Pp. 5129-5134.
- [46] E. Akbarinezhad, Synthesis of Polyaniline Nano-Clay in Supercritical CO₂ for Application in Zinc Rich Epoxy Coatings, PhD dissertation, Amirkabir University of Technology, 2012.
- [47] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, M. M. Attar, H. R. Faridi, Synthesis and evaluating corrosion protection effects of of emeraldine base PANi/clay nanocomposite as a barrierpigment in zinc-rich ethyl silicate primer, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 70, No. 1, 2011, Pp. 39-44.
- [48] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, M. M. Attar, Comparative assessing on the corrosion protection effects of zinc-rich ethyl silicate primers modified with undoped and HCl doped PANi/clay nanocomposite, *Corrosion engineering science and technology*, Vol. 46, No. 7, 2011, Pp. 777-781.
- [49] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, A. Ghanbarzadeh, Investigating on the protective performances of zinc rich epoxy paints modified with polyaniline and polyaniline-clay nanocomposites, *Progress in Organic Coatings*, Under Review.
- [50] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, A. Ghanbarzadeh, Investigation on the barrier properties of zinc rich epoxy primers modified with polyaniline and polyaniline clay nanocomposites: SEM and electrochemical studies, *Corrosion engineering science and technology*, Under Review.
- [51] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, Synthesize and corrosion protection effects of polyaniline and self doped polyaniline as co-pigments in zinc rich epoxy primer, 13th Iranian corrosion conference, Tabriz, Iran, 2012.
- [52] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, M. M. Attar, I. Golbabaee, Synthesize and evaluating barrier effects of Polyaniline-Clay nanocomposites as a barrier pigment in Zinc Rich ethyl silicate primer, *Corrosion Science and Engineering*, Vol. 1, No. 1, 2011, Pp. 25-35.

- [53] E. Akbarinezhad, H. R. Faridi, A. Ghanbarzadeh, Evaluation of zinc rich ethyl silicate primer by applying electrochemical methods, *Surface Engineering*, Vol. 25, No. 2, 2009, Pp. 163-166.
- [54] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, M. M. Attar , Synthesis of polyaniline-Clay nanocomposite in supercritical CO₂ and evaluations its barrier effect in zinc rich epoxy paint , *ICCC2011*, Tehran- Iran , 2011.
- [55] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, Modification of zinc rich epoxy paint with self doped polyaniline caly nanocomposite and investigating its corrosion protection properties compare to original primer, *14th Iranian corrosion conference*, Tehran, Iran, 2013.
- [56] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, M. M. Attar, I. Golbabaei , Modification of Barrier Properties of Zinc Rich Ethyl silicate Primer with Polyaniline-Clay Nanocomposite, *12th Iranian corrosion conference*, Tehran, Iran, 2011.
- [57] E. Akbarinezhad, H. R. Faridi, Different approaches in evaluating organic paint coatings with electrochemical impedance spectroscopy, *Surface Engineering*, Vol. 24, No. 4, 2008, Pp. 280-286.
- [58] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, M. M. Attar, Synthesis of self doped polyaniline-clay nanocomposites in ScCO₂ for application in zinc rich epoxy paint, *Color.Sci.Tech.* (2013), JCST-19-09-2012-1424.
- [59] S.Y. Arman, B. Ramezanzadeh, S. Farghadani, M. Mehdipour, A. Rajabi, Application of the electrochemical noise to investigate the corrosion resistance of an epoxy zinc-rich coating loaded with lamellar aluminum and micaceous iron oxide particles, *Corrosion Science*, In Press.