



## تأثیر شرایط جوی صنعتی و دریایی صنعتی بر عملکرد سامانه‌های پوششی اپوکسی غنی از روی و اتیل سیلیکات روی

نرگس طهماسبی<sup>۱\*</sup>، رضوان مرعشی<sup>۲</sup>

۱- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ماهشهر، دانشکده مهندسی پلیمر، ماهشهر، ایران، کدپستی: ۶۳۵۱۹

۲- کارشناس ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ماهشهر، دانشکده مهندسی پلیمر، ماهشهر، ایران، کدپستی: ۶۳۵۱۹

تاریخ دریافت: ۹۲/۳/۶ تاریخ پذیرش: ۹۲/۹/۶ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۳/۳/۲۰

### چکیده

در این مطالعه تأثیر ضخامت آسترهای اپوکسی و اتیل سیلیکات، پوشش‌های میانی و روبه اپوکسی آمید و پلی یورتان بر عملکرد یک ساله آنها در شرایط جوی اراک و ماهشهر بررسی شد. نتایج نشان داد که افت براقیت سامانه‌ها در ماهشهر بیشتر است و با وجود افزایش اولیه شاخص زردی، فرسایش تدریجی سطح سامانه‌ها موجب گردید تا تغییرات چندانی در این عامل مشاهده نشود. همچنین واکنش‌های تکمیل پخت و نوراکسایشی همراه با فرسایش سطحی موجب بروز تغییرات نوسانی در سختی سامانه‌ها گردید. مقایسه افت براقیت در آزمایش‌های طبیعی و شتاب یافته جوی نیز نشان داد که ۸۰۰ ساعت آزمایش شتاب یافته معادل با ۷ ماه شرایط جوی ماهشهر است. بعلاوه درحالی که مقاومت به خوردگی چرخه‌ای سامانه‌های اپوکسی تحت تأثیر ضخامت آنها بود، اثری از خوردگی طی آزمایش‌های مه نمکی و شرایط جوی طبیعی بر روی هیچ یک از سامانه‌ها مشاهده نگردید.

واژه‌های کلیدی: اپوکسی غنی از روی، اتیل سیلیکات روی، شرایط جوی طبیعی، شرایط جوی شتاب یافته، مه نمکی، خوردگی چرخه‌ای.

## The Effect of Industrial and Marine Industrial Atmospheres on Performance of Zinc Rich Epoxy and Zinc Ethyl Silicate Coating Systems

N. Tahmassebi\*, R. Marashi

Department of polymer engineering, Islamic Azad University, Mahshahr Branch, Mahshahr, Iran

Received: 27-05-2013

Accepted: 27-11-2013

Available online: 10-06-2014

### Abstract

In this study, the influences of thickness on the weathering performance of coating systems including zinc rich epoxy or ethyl silicate primer, epoxy/polyamide surfacer and polyurethane topcoat were investigated. Natural weathering was evaluated in Arak in center of Iran and Mahshahr located near Persian Gulf. The results showed that gloss retention of the systems exposed to Arak was higher and there was a relatively low variation in yellowness index of the systems that can be attributed to gradual surface erosion. Surface erosion, postcuring and photodegradation of the topcoat also caused a fluctuating variation in hardness of the systems. In addition, the results presented that 800 hours accelerated weathering was equal to 7 months natural weathering in Mahshahr. It was also found that an increase in thickness increased cyclic corrosion resistance of the epoxy systems, while, no defects were detected on surface of all the systems during salt spray and natural weathering. *J. Color Sci. Tech.* 8(2014), 59-74©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Zinc rich epoxy, Zinc ethyl silicate, Natural weathering, Accelerated weathering, Salt spray, Cyclic corrosion.

## ۱- مقدمه

عملکرد پوشش‌های اعمال شده بر سازه‌های فلزی صنعتی مانند تاسیسات کارخانه‌ای و پالایشگاهی، پل‌های فلزی، خطوط انتقال لوله و مخازن نگهداری نفت و گاز دارای اهمیت ویژه‌ای است و مستلزم استفاده از پوشش‌هایی با عملکرد بالا مانند اپوکسی غنی از روی و اتیل سیلیکات روی است [۵-۱].

رنگدانه روی به علت فعالیت الکتروشیمیایی بالا قادر است با فدا شدن، موجب حفاظت کاتدی سازه‌های فلزی گردد. بهر حال، ارتباط الکتریکی میان ذرات روی با یکدیگر و نیز با زیرآیند فلزی برای ایجاد حفاظت کاتدی الزامی است. این در حالی است که پلیمرها بویژه اپوکسی از نظر الکتریکی کاملاً نارسانا هستند، لذا لازم است در این پوشش‌ها، مقدار رنگدانه روی استفاده شده بیشتر از غلظت حجمی بحرانی آن باشد که این امر موجب کاهش چسبندگی، هم‌چسبی و ایجاد حفره در پوشش می‌گردد. با نفوذ عوامل خورنده به داخل پوشش، رنگدانه روی خورده شده و محصولات خوردگی آن موجب مسدود شدن حفره‌ها و کاهش ارتباط الکتریکی میان ذرات روی می‌گردد. در واقع با گذشت زمان، سازوکار حفاظتی پوشش‌های غنی از روی از حفاظت کاتدی فداشوندگی به سدی<sup>۱</sup> و بازدارندگی تغییر می‌نماید. خاصیت بازدارندگی ناشی از افزایش pH توسط محصولات خوردگی روی است [۹-۶، ۵، ۲].

در پوشش اتیل سیلیکات روی، پیوندها با رنگدانه روی و نیز سطح زیرآیند واکنش شیمیایی می‌دهد که این پدیده موجب تولید پوششی با استحکام زیاد و چسبندگی عالی به زیرآیند می‌شود [۱۲-۱۰، ۱]. پوشش‌های اپوکسی در مقایسه با اتیل سیلیکات در مقدار رنگدانه روی برابر، دارای چسبندگی و هم‌چسبی کمتری هستند. لذا پوشش‌های سیلیکاتی می‌توانند با مقادیر بیشتری از رنگدانه روی بدون افت قابل ملاحظه خواص مکانیکی تولید شوند. با این وجود، شرایط ویژه و سخت‌تر اعمال و تشکیل فیلم آن‌ها در مقایسه با پوشش‌های اپوکسی غنی از روی، انتخاب میان این دو پوشش را مستلزم در نظر گرفتن ویژگی‌ها و ارزیابی عملکرد آن‌ها در محیط‌های استفاده با معیارهای مختلف مانند میزان خوردگی، تاول‌زدگی، ترک‌خوردگی، جدایش لایه‌ای، تغییر فام، افت براقیت، گچی شدن و غیره می‌نماید. در جدول ۱ برخی از ویژگی‌های پوشش‌های اپوکسی و اتیل سیلیکات غنی از روی با یکدیگر مقایسه شده‌اند. هزینه‌های کمتر آماده‌سازی و آسانی اعمال پوشش اپوکسی غنی از روی از جمله دلایل انتخاب این پوشش است و این در حالی است که در ضخامت‌های بیشتر، مدت زمان حفاظتی آن با پوشش اتیل سیلیکات روی قابل مقایسه است [۱۷-۱۳].

در این مطالعه سعی شده است با بررسی تاثیر دو شرایط جوی

مختلف شامل دریایی صنعتی و صنعتی که تقریباً بیشترین تاسیسات صنعتی و پالایشگاهی ایران در آنها استقرار دارند بر عملکرد سامانه‌های حاوی اپوکسی غنی از روی و اتیل سیلیکات روی، معیارهای مختلف پیشنهاد شده برای ارزیابی عملکرد این دو پوشش مورد بررسی قرار گیرند. لذا دو سامانه پوششی شامل آستر اپوکسی غنی از روی و اتیل سیلیکات روی همراه با پوشش‌های میانی و رویه به ترتیب بر پایه اپوکسی آمید و پلی یورتان انتخاب شدند تا عملکرد آن‌ها در ناحیه صنعتی بندر ماهشهر و اراک ارزیابی گردد.

جدول ۱: مقایسه برخی از ویژگی‌های پوشش‌های اپوکسی غنی از روی و اتیل سیلیکات روی [۱۶، ۱۵].

ویژگی‌ها	پوشش اپوکسی غنی از روی	پوشش اتیل سیلیکات غنی از روی
غلظت بیشینه حساسیت	۷	۵۰
به نمک‌های کلریدی در سطح زیرآیند (mg/m <sup>2</sup> )	کم	نسبتاً زیاد
میزان حساسیت به آلودگی‌های آلی در سطح زیرآیند	کم	نسبتاً زیاد
هزینه آماده‌سازی سطح	کم	نسبتاً زیاد
شرایط تشکیل فیلم	هفت روز در دمای محیط	۱۲ تا ۲۴ ساعت در دمای محیط و حداقل رطوبت ۷۰٪
عمر کاربری <sup>۲</sup> (ساعت)	۲۴-۴۸	۸-۱۲
عمر نگهداری <sup>۳</sup> (ماه)	۱۲	۶
هم‌چسبی	خوب	نسبتاً خوب
چسبندگی	نسبتاً خوب	عالی
قابلیت پوشش کاری	آسان	مشکل (احتمال بروز جوش‌های کوچک و عدم چسبندگی پوشش رویه)
دمای بیشینه تحمل (درجه سانتی‌گراد)	۱۲۰	۴۰۰
مقاومت شیمیایی	کم	در pH ۶ تا ۱۰ عالی
مقاومت به ضربه‌پذیری	کم	نسبتاً زیاد
مقاومت به خوردگی	نسبتاً خوب	عالی
مدت زمان حفاظت کاتدی	کم	نسبتاً زیاد

2- Pot life  
3- Shelf life

1- Barrier protection

## ۲-۲- روش کار

### ۲-۲-۱- آماده سازی نمونه ها

زیرآیندها ابتدا با درجه  $Sa\ 2\ \frac{1}{2}$  سندبلاست و برای ایجاد یکنواختی بیشتر با سمباده شماره ۲۲۰ سمباده شدند. سپس برای از بین بردن آلودگی های آلی، زیرآیندها با حلال های ایزوبوتانول و تولوئن شسته شدند. در ادامه بر روی زیرآیندهای آماده سازی شده، آسترهای اپوکسی غنی از روی و یا اتیل سیلیکات روی توسط افشانه اعمال گردید. برای تشکیل فیلم، زیرآیندهای پوشش داده شده با آستر اپوکسی غنی از روی به مدت یک هفته در دمای  $23 \pm 2$  درجه سانتی گراد و رطوبت نسبی  $50 \pm 5\%$  نگهداری شدند. فرآیند تشکیل فیلم آستر اتیل سیلیکات روی، مستلزم واکنش شیمیایی میان اجزاء آن با رطوبت است و میزان رطوبت و دما بر کیفیت و نرخ تشکیل فیلم موثر است. لذا برای پخت این آستر، از محفظه ای با رطوبت نسبی  $85 \pm 5\%$  و دمای  $23 \pm 2$  درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت استفاده گردید و از روش مقاومت به حلال متیل اتیل کتون مطابق استاندارد ASTM D4752 برای اطمینان از پخت کامل پوشش استفاده شد [۲۵].

بعد از پخت آسترها، بر روی آن ها پوشش های اپوکسی پلی آمید و پلی یورتان به ترتیب به عنوان لایه میانی و پوشش رویه به روش افشانه ای اعمال شد. شرایط پخت لایه میانی و پوشش رویه به ترتیب ۲۴ ساعت و یک هفته نگهداری در دمای محیط بود. در نهایت برای جلوگیری از زنگ زدگی پشت و لبه های زیرآیندها، این نواحی با یک پوشش اپوکسی شفاف توسط قلم مو پوشانده شد. کلیه پوشش ها در دو ضخامت خشک ۷۵ و ۱۰۰ میکرون اعمال شدند و سامانه های حاوی آستر اپوکسی غنی از روی و اتیل سیلیکات روی به ترتیب با حروف ZR و ZS مشخص گردیدند. اعداد بعد از این حروف نشان دهنده ضخامت لایه های پوششی سامانه ها است.

### ۲-۲-۲- آزمایش ها

#### ۲-۲-۲-۱- شرایط جوی

#### الف) شرایط جوی طبیعی

عملکرد شرایط جوی طبیعی سامانه های مورد مطالعه در دو ناحیه آب و هوایی مختلف شامل صنعتی و دریایی صنعتی یعنی اراک (طول جغرافیایی ۴۹ درجه و ۴۵ دقیقه، عرض جغرافیایی ۳۴ درجه و ۵ دقیقه، ارتفاع از سطح دریا ۱۷۰۸ متر) و منطقه صنعتی بندر ماهشهر (طول جغرافیایی ۴۹ درجه و ۱۳ دقیقه، عرض جغرافیایی ۳۰ درجه و ۳۳ دقیقه، ارتفاع از سطح دریا ۳ متر) مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این آزمایش، ابتدا پایه مخصوص استقرار نمونه ها مطابق استاندارد ASTM G7 ساخته شد [۲۶]. سپس نمونه ها تحت زاویه ۴۵ درجه نسبت به افق و رو به جنوب در پایه مخصوص قرار داده شدند و آزمایش به مدت یک سال و از ۶ مرداد سال ۱۳۹۰ در فواصل زمانی ۴، ۶، ۹ و ۱۲ ماه به طور هم زمان در اراک و ماهشهر آغاز گردید.

همچنین نظر به تاثیر ضخامت پوشش ها بر قیمت و عملکرد آن ها، لایه های پوششی این دو سامانه در دو ضخامت ۷۵ و ۱۰۰ میکرون مورد استفاده قرار گرفتند و عملکرد میدانی آنها با ثبت تغییرات براقیت، شاخص زردی، سختی، توپوگرافی و شیمی سطح و نیز مقاومت به خوردگی مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج آن با آزمایش های شتاب یافته جوی، مه نمکی و مقاومت به خوردگی چرخه ای مقایسه گردید.

بسیاری از پژوهشگران روش های الکتروشیمیایی را برای ارزیابی عملکرد جوی طبیعی سامانه های پوششی مختلف پیشنهاد کرده اند که مقاومت الکتریکی بالای سامانه های غنی از روی همراه با افزایش زبری سطح پوشش رویه آنها در شرایط جوی می تواند از جمله چالش های پیش رو برای استفاده از این روش باشد [۲۴-۱۸].

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

در این پژوهش، از ورق های فولادی St37 به ضخامت ۲ میلی متر به عنوان زیرآیند استفاده شد. پوشش های مورد مطالعه شامل آسترهای اپوکسی غنی از روی و اتیل سیلیکات روی به ترتیب با نام های تجاری RTB-1312 و RTB-766-R، پوشش میانی اپوکسی پلی آمید RTB-976-R و پوشش رویه پلی یورتان RTB-848 تولید شرکت رنگ سازی روناس بودند که بصورت ساخته شده دریافت و مورد استفاده قرار گرفتند. در جدول ۲ برخی از مشخصات فنی این پوشش ها نشان داده شده است.

جدول ۲: مشخصات فنی پوشش های مورد مطالعه.

نام پوشش	نام پیونده	درصد جامد وزنی %	چگالی (gr/cm <sup>3</sup> )	نقطه اشتعال °C
اپوکسی غنی از روی و اکسید آهن میکایی	اپوکسی پلی آمید	۸۴-۸۶	۲,۱۵-۲,۳۵	۲۸
سیلیکات روی	اتیل سیلیکات	۷۷-۷۹	۲,۱۰-۲,۲۰	۳۸
اپوکسی پلی آمید	اپوکسی پلی آمید	۸۶-۸۸	۱,۴۰-۱,۶۰	۲۸
پلی یورتان ایزوسیانات	پلی اکرلیک	۶۵-۶۷	۱,۲۵-۱,۳۵	۲۸

### الف) براقیت

براقیت سامانه‌ها پیش و پس از انجام شرایط جوی طبیعی و شتاب یافته با براقیت‌سنج Rhopoint/Novo Gloss Trio ساخت کشور انگلستان در زاویه ۶۰ درجه با پنج بار اندازه‌گیری برای هر نمونه مطابق استاندارد ASTM D523 تعیین و میانگین آنها برای محاسبه درصد حفظ براقیت مورد استفاده قرار گرفت [۳۱].

### ب) شاخص زردی

بر اساس پژوهش‌های انجام شده محصولات تولید شده حین فرآیندهای تخریب پوشش رویه به دلیل ایجاد ساختارهایی با پیوندهای دوگانه مزدوج، می‌توانند موجب تغییر فام پوشش رویه از سفید به زرد گردند [۳۲]. لذا طیف انعکاسی سامانه‌ها پیش و پس از آزمایش شرایط جوی طبیعی و شتاب یافته توسط طیف‌سنج XTH X.rite Coloreye زیر نور D65 اندازه‌گیری شد و براساس آن شاخص زردی نمونه‌ها (YI) مطابق استاندارد ASTM E313 با استفاده از رابطه ۱ محاسبه گردید، در این رابطه X، Y و Z مولفه‌های رنگی نمونه‌ها هستند [۳۳].

$$YI = \frac{100(1.28X - 1.06Z)}{Y} \quad (1)$$

### پ) توپوگرافی و تحلیل فازی سطح

توپوگرافی و تحلیل فازی سطح سامانه ZS75 پیش و پس از ۲ و ۱۲ ماه استقرار در شرایط جوی ماهشهر توسط میکروسکوپ نیروی اتمی Dualscope / Rasterscope C26 DME ساخت کشور دانمارک بررسی شد. برای این کار از سامانه مورد نظر نمونه‌هایی به ابعاد ۲ در ۲ سانتی‌متر بریده و سطوح ۱ تا ۵۰ میکرون آن‌ها پوشش شدند. همچنین مقادیر زبری متوسط ( $R_a$ ) و میانگین فاصله میان پستی و بلندی‌ها ( $R_z$ ) با استفاده از تصاویر توپوگرافی به کمک نرم‌افزار Dualscope(tm)/Rasterscope(tm) SPM 2.1.2 تعیین گردید.

### ت) سختی

سختی نمونه‌ها مطابق استاندارد ASTM D4366 در مقیاس کونینگ توسط سختی‌سنج پاندولی ساخت شرکت Sheen با ریزنگری ۱ ثانیه با پنج اندازه‌گیری برای هر نمونه انجام و میانگین عددی آنها گزارش گردید [۳۴].

### ث) طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز

طیف تبدیل فوریه زیرقرمز سامانه ZS75 پیش و پس از ۲ ماه استقرار در شرایط جوی ماهشهر به روش قرص KBr با استفاده از طیف‌سنج Perkin Elmer Spectrum one در محدوده عدد موجی  $4000 \text{ cm}^{-1}$  تا  $400 \text{ cm}^{-1}$  با قدرت تفکیک  $4 \text{ cm}^{-1}$  ثبت گردید.

برای ارزیابی مقاومت به خوردگی سامانه‌ها و نیز با توجه به قابلیت ترمیم آسیب‌دیدگی‌ها توسط پوشش‌های غنی از روی، بر روی برخی از نمونه‌ها خراش‌های ضربدری ایجاد گردید. همچنین هم‌زمان با شروع آزمایش، میانگین‌های روزانه رطوبت نسبی، دما و ساعات آفتابی و نیز میزان گاز  $\text{SO}_2$  با همکاری سازمان‌های هواشناسی و محیط زیست دو منطقه ثبت شدند.

### ب) شرایط جوی شتاب یافته

آزمایش شرایط جوی شتاب یافته در دستگاه EQUV/Spray/Automatic Irradiance Control ساخت شرکت برزیلی Equilam مجهز به لامپ UVB-313 با تابش مداوم در دمای  $70^\circ\text{C}$  بدون اعمال دوره‌های مرطوب و خشک و یا پاشش آب بر روی سامانه‌ها در فواصل زمانی ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ ساعت انجام گردید.

### ۲-۲-۲-۲-۲-۲ آزمایش مقاومت به خوردگی

#### الف) مه نمکی

آزمایش مه نمکی مطابق استاندارد ASTM B117 در دمای  $35^\circ\text{C}$ ، رطوبت ۷۸٪ و محلول نمک کلریدسدیم  $1 \pm 0.5$  وزنی و pH برابر با ۶٫۵ تا ۷٫۲ توسط دستگاه Salt Spray S80 V400 ساخت شرکت پارس هرم در فواصل زمانی ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ انجام شد و میزان گسترش خوردگی از محل خراش‌ها، بروز تاول زدگی و درجه خوردگی پوشش‌ها مطابق استانداردهای ASTM D714، ASTM D610 و ASTM D1654 مورد بررسی قرار گرفت [۳۰-۳۷].

#### ب) خوردگی چرخه‌ای

آزمایش خوردگی چرخه‌ای توسط دستگاه Accelerated Cyclic Corrosion Chamber-G1 ساخت شرکت برزیلی Equilam بر روی سامانه‌ها با و بدون خراش در فواصل زمانی ۴۰۰ و ۸۰۰ ساعت انجام گردید. ابتدا نمونه‌ها به مدت ۲۸۸ ساعت در دمای  $40^\circ\text{C}$  و رطوبت ۱۰۰٪ قرار داده شدند. سپس چرخه‌ای شامل روز اول مه نمکی، روز دوم تا پنجم رطوبت، روز ششم و هفتم درب دستگاه باز و خشک شدن طبیعی بر روی نمونه‌ها اعمال گردید. میزان گسترش خوردگی از محل خراش‌ها، بروز تاول زدگی و درجه خوردگی پوشش‌ها مطابق استانداردهای ASTM D714، ASTM D610 و ASTM D1654 مورد بررسی قرار گرفت [۳۰-۳۸].

### ۲-۲-۲-۲-۲-۲ آزمایش‌های فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی

برای ارزیابی تاثیر شرایط جوی طبیعی و شتاب یافته بر سامانه‌های مورد مطالعه، تغییرات براقیت، شاخص زردی، سختی، ساختار شیمیایی (طیف‌سنجی زیرقرمز پوشش رویه) و ساختار فیزیکی (تصویربرداری توسط میکروسکوپ نیروی اتمی) آنها ثبت گردید.

## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- شرایط جوی طبیعی

## الف: مقایسه شرایط آب و هوایی ماهشهر و اراک

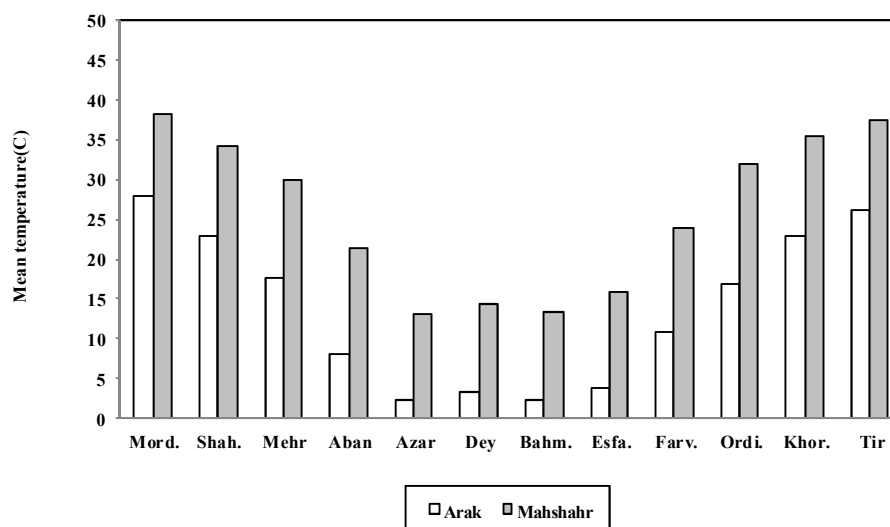
بخش کوچکی از نور خورشید شامل پرتوهای فرابنفش آ و ب، مرئی و زیر قرمز قادر به عبور از جو زمین هستند. این پرتوها بسته به میزان انرژی‌شان و در صورت جذب شدن توسط پوشش می‌توانند منجر به تخریب‌های فیزیکی و شیمیایی گردند. انرژی زیاد پرتوهای فرابنفش موجب شده است که آنها مضرترین امواج برای پوشش‌های پلیمری شوند، در حالی که نور مرئی و زیر قرمز به ترتیب توانایی تخریب‌های فیزیکی و افزایش نرخ تخریب‌های شیمیایی را در پوشش‌ها دارا هستند. علاوه بر طول موج، شدت نور که تحت تاثیر فصل، ارتفاع از سطح دریا، عرض جغرافیایی، ابری و غباری بودن هوا نیز بر دامنه و نرخ تخریب‌های فیزیکی و شیمیایی پوشش‌های پلیمری موثر هستند. بطور معمول با افزایش ارتفاع از سطح دریا و عرض جغرافیایی، شدت تابش نور خورشید افزایش می‌یابد [۳۶، ۳۵].

برای تخمین شدت نور خورشید و تاثیر آن بر عملکرد پوشش‌های مورد مطالعه، ساعات آفتابی طی مدت آزمایش شرایط جوی طبیعی اندازه‌گیری گردید که مقادیر آن برای اراک و ماهشهر به ترتیب ۳۰۸۶٫۸ و ۳۱۲۸٫۶ ساعت در سال بود. یکسانی تقریبی ساعات آفتابی دو منطقه طی مدت آزمایش، می‌تواند حاکی از یکسانی تاثیر نور خورشید بر پوشش‌های مورد مطالعه باشد. بعلاوه بدلیل عرض جغرافیایی بیشتر ماهشهر (عرض جغرافیایی ۳۰ درجه و ۳۳ دقیقه، ارتفاع از سطح دریا ۳ متر) و ارتفاع بالاتر از سطح دریا برای اراک (عرض جغرافیایی ۳۴ درجه و ۵ دقیقه، ارتفاع از سطح دریا ۱۷۰۸ متر)، شدت آفتاب در این دو منطقه می‌تواند قابل مقایسه باشد.

به هر حال ارزیابی دقیق شدت تابش نور خورشید مستلزم استفاده از دستگاه پیرانومتر<sup>۱</sup> است که توسط آن میزان کل تابش خورشید قابل اندازه‌گیری است. بدلیل هزینه بالای استفاده از این دستگاه و نبود آن در ادارات هواشناسی ماهشهر و اراک، امکان اندازه‌گیری این عامل مسیر نگردید [۳۵].

در شکل ۱ میانگین دمای ماهیانه اراک و ماهشهر از مرداد سال ۱۳۹۰ تا تیر ۱۳۹۱ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد در تمام ماه‌ها به طور متوسط دمای ماهشهر ۱۲ درجه سانتی‌گراد بیشتر از اراک است. دما می‌تواند موجب افزایش نرخ واکنش‌های تخریب گردد و قانون پذیرفته شده در این زمینه حاکی از دو برابر شدن نرخ تخریب در اثر افزایش ۲۰ درجه‌ای دما است. به علاوه افزایش دما می‌تواند موجب شروع واکنش‌هایی با انرژی فعال سازی زیاد گردد که این خود بروز واکنش‌های شیمیایی جدید را در پوشش در پی خواهد داشت. دمای پوشش تحت تاثیر دمای هوا، وجود باد، شدت تابش پرتوهای نور زیر قرمز، زاویه تابش و فام پوشش است. تغییرات دما در طول شبانه روز نیز دارای اهمیت ویژه‌ای است. این تغییرات تقریباً چرخه‌ای است و بیشینه و کمینه آن به ترتیب در اوایل بعد از ظهر و پیش از طلوع خورشید است. تغییرات شدید دما با تولید تنش‌های حرارتی موجب تخریب فیزیکی پوشش‌ها می‌گردد [۳۵]. بر این اساس انتظار می‌رود که نرخ و تنوع واکنش‌های تخریب در ماهشهر بیشتر از اراک باشد. همچنین با توجه به بیشتر بودن تغییرات دمایی در طول شبانه روز در اراک در مقایسه با ماهشهر، زمینه تخریب فیزیکی پوشش‌ها در اراک فراهم‌تر خواهد بود.

1- Pyranometer



شکل ۱: میانگین دمای ماهیانه اراک و ماهشهر از مرداد سال ۱۳۹۰ تا تیر ۱۳۹۱.

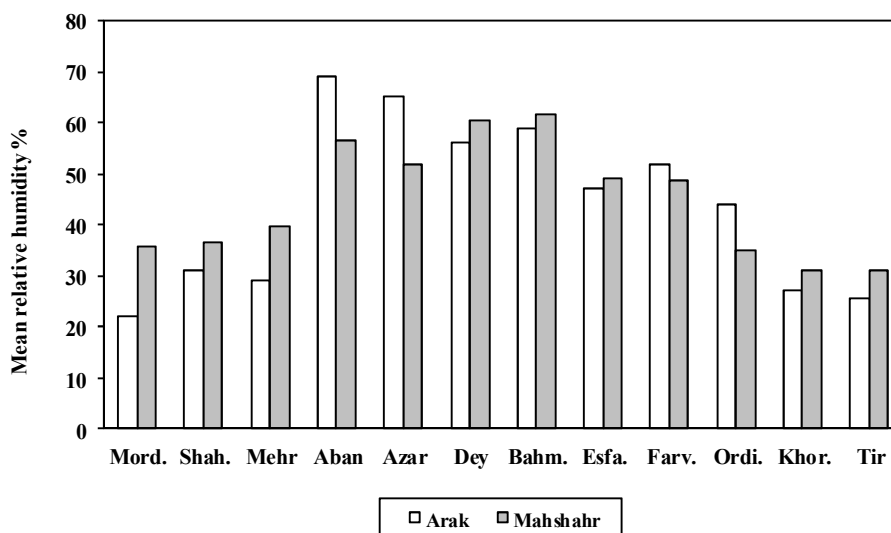
هیچ‌گونه بارشی در دو منطقه مشاهده نشده است. اما در ماه‌های دیگر بجز خرداد و تیر ۱۳۹۲ در ماهشهر و خرداد ۱۳۹۲ در اراک، در مجموع بارشی معادل ۳۸۰٫۲ و ۱۰۷٫۹ میلی‌متر به ترتیب در اراک و ماهشهر گزارش شده است. بارش در ماه‌های سرد سال اثرات تخریبی آن را کاهش می‌دهد.

باران طبیعی به علت دی‌اکسیدکربن موجود در هوا دارای pH حدود ۵٫۶ است و هر بارانی که pH آن کمتر از این مقدار باشد، به عنوان باران اسیدی دسته‌بندی می‌گردد. حل‌شدن گازهای آلاینده مانند  $SO_2$ ،  $NO_2$  و گاز کلر در آب موجود در هوا موجب تشکیل شبنم‌ها و باران‌های اسیدی می‌گردد. در این میان دی‌اکسیدگوگرد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. این گاز با حل شدن در آب باران، اسید سولفوریک تولید می‌کند که حدود ۶۲٪-۷۷٪ اسید موجود در باران‌های اسیدی را شامل می‌شود [۳۵]. در شکل ۳ غلظت این گاز طی مدت آزمایش شرایط جوی در ماهشهر و اراک نشان داده شده است. بر خلاف انتظار میزان این گاز در اراک بطور متوسط ۱۲٪ بیشتر از ماهشهر است و این زمینه‌ای برای تخریب شیمیایی پوشش در اتمسفر اسیدی اراک است.

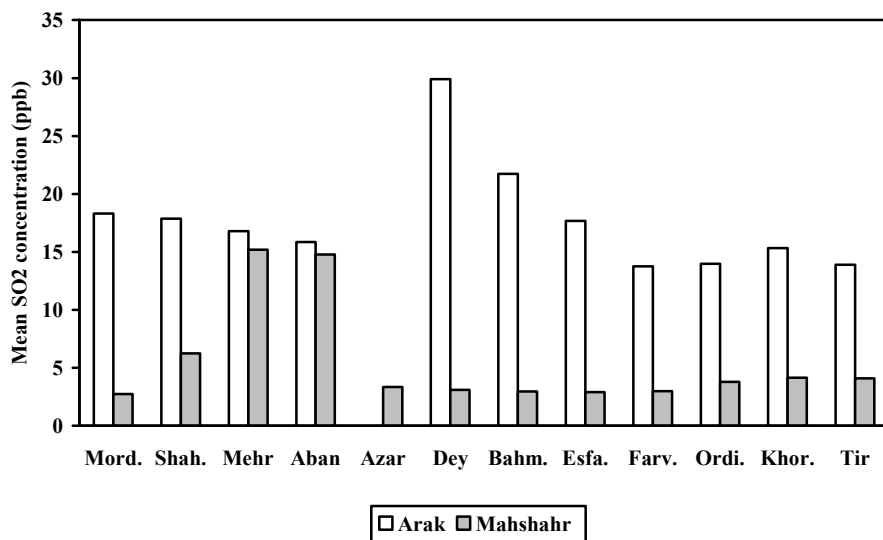
دما و رطوبت بیشتر ماهشهر نشان دهنده خشن‌تر بودن شرایط جوی آن برای سامانه‌های مورد مطالعه در مقایسه با اراک است. به‌رحال تغییرات دمایی شدیدتر در طول شبانه روز، ارتفاع بیشتر از سطح دریا و آلوده تر بودن شرایط جوی اراک نیز شرایط چندان مطلوبی برای این سامانه‌ها نمی‌تواند باشد.

در شکل ۲ میانگین ماهیانه رطوبت نسبی ماهشهر و اراک با یکدیگر مقایسه شده اند. همانگونه که مشاهده می‌گردد بجز ماه‌های آبان، آذر، فروردین و اردیبهشت، رطوبت نسبی ماهشهر بطور متوسط ۶٪ بیشتر از اراک است. رطوبت همراه با نور خورشید و دمای بالا عامل موثری در تخریب شیمیایی پوشش‌های پلیمری است. این در حالی است که جذب و دفع رطوبت توسط پوشش با ایجاد تنش‌های کششی و فشاری در آن، زمینه را برای تخریب فیزیکی مهیا می‌نماید. همچنین تراکم رطوبت بر سطح پوشش یا همان شبنم، بدلیل دارا بودن مقادیر زیاد اکسیژن و قابلیت نفوذ تدریجی به درون پوشش، زمینه‌ای برای تخریب‌های سطحی و توده‌ای پوشش‌ها است. بیشتر بودن رطوبت در ماه‌های گرم سال (تیر و مرداد) در ماهشهر حاکی از خشن‌تر بودن شرایط جوی آن برای پوشش‌های پلیمری است. بطور معمول رطوبت نسبی ۷۰٪ به عنوان رطوبت بحرانی برای شروع خوردگی در نظر گرفته می‌شود و بررسی داده‌ها شکل ۲ نشان می‌دهد که فقط در آبان ماه رطوبت در اراک به این عدد نزدیک بوده است [۳۵].

کمک به تخریب شیمیایی سطح، فرسایش و زودون آلودگی‌ها و مواد حاصل از تخریب‌های سطحی پوشش و ایجاد شوک‌های حرارتی از جمله اثرات مخرب بارش باران بر سطح پوشش‌های پلیمری است. شوک حرارتی ایجاد شده توسط باران با تولید تنش‌های مکانیکی، زمینه را برای تخریب فیزیکی پوشش‌ها مساعد می‌نماید [۳۵]. بنابراین گزارش‌های هواشناسی در سه ماه اول آزمایش شرایط جوی طبیعی،



شکل ۲: میانگین ماهیانه رطوبت نسبی اراک و ماهشهر از مرداد سال ۱۳۹۰ تا تیر ۱۳۹۱.



شکل ۳: میانگین غلظت ماهیانه دی اکسید گوگرد اراک و ماهشهر از مرداد ۱۳۹۰ تا تیر ۱۳۹۱ (مقدار این گاز برای اراک در آذر ماه گزارش نشده است).

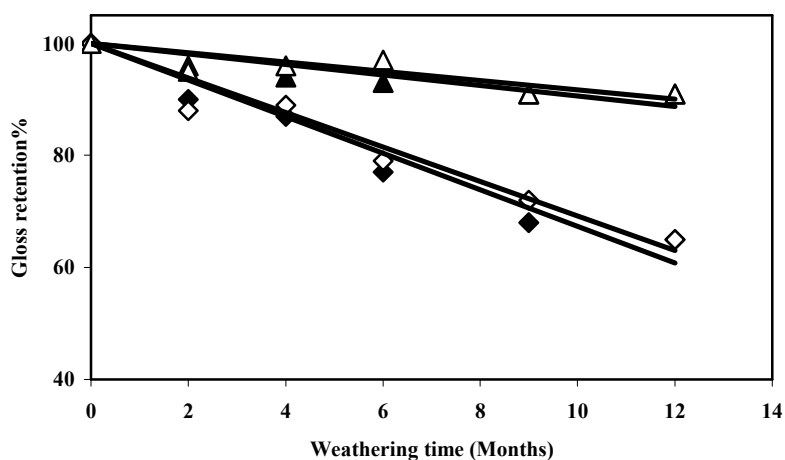
#### ب: تأثیر شرایط جوی طبیعی بر عملکرد پوشش‌ها

در شکل ۴ تأثیر شرایط جوی ماهشهر و اراک بر درصد حفظ براقیت سامانه‌های ZR و ZS نشان داده شده است. در این شکل‌ها M و A به ترتیب نشان دهنده ماهشهر و اراک است. همانگونه که مشاهده می‌گردد درصد حفظ براقیت سامانه‌های ZR و ZS مستقر در اراک بیشتر از مشابه‌های آن‌ها در ماهشهر است و روند تغییرات درصد براقیت هر دو سامانه در هر شهر تقریباً مشابه و مستقل از ضخامت و نوع آستر است، بطوری که سامانه‌های مستقر در ماهشهر و اراک به ترتیب کاهش براقیت تقریباً ۳ و ۱ درصدی را در هر ماه تجربه کرده‌اند. البته بررسی دقیق‌تر داده‌ها، حاکی از نوسانات بعضاً افزایشی و یا ثابت در برخی از زمان‌های انجام آزمایش شرایط جوی است که می‌تواند بدلیل ماهیت فرآیند تخریب سطحی پوشش رویه سامانه‌ها باشد. برای درک بهتر این پدیده در شکل ۵ طرح واره‌ای از تغییرات ایجاد شده در سطح پوشش رویه طی آزمایش شرایط جوی نشان داده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌گردد در ابتدا، سطح پوشش غنی از پیونده است و ذرات رنگدانه و پرکننده توسط لایه‌ای از پیونده احاطه شده اند. با گذشت زمان بتدریج پیونده تخریب شده و از اطراف رنگدانه‌ها و پرکننده‌ها زودوده می‌شود که در ادامه این رنگدانه‌ها و پرکننده‌های بدون پیونده براهتی از سطح پوشش جدا می‌شوند. این پدیده می‌تواند هم‌زمان با افزایش پراکندگی نور موجب کاهش براقیت و یا با در معرض قرار دادن سطح جدیدی از پوشش رویه موجب افزایش نسبی و یا ثبات احتمالی براقیت گردد [۳۷].

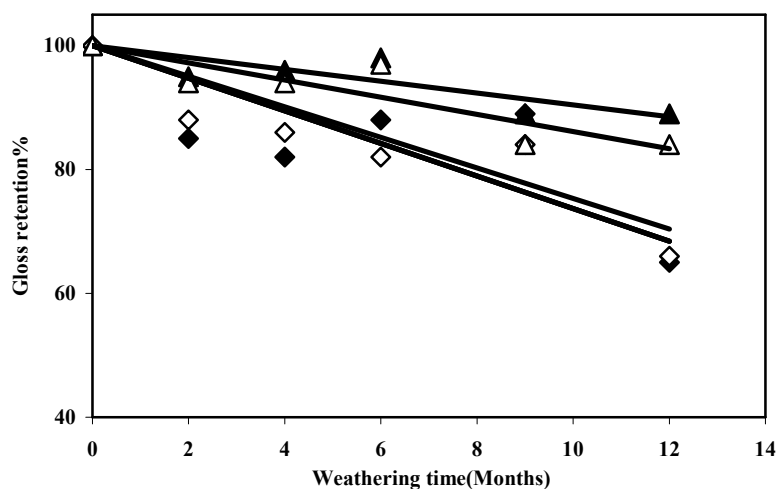
همچنین به نظر می‌رسد بیشترین افت براقیت همه سامانه‌های مورد مطالعه در دو ماه اول آزمایش شرایط جوی رخ داده است و این پدیده این سوال را مطرح می‌کند که آیا زمان شروع آزمایش شرایط

جوی طبیعی می‌تواند بر روند تغییرات ویژگی‌های سامانه‌ها موثر باشد؟ پژوهش‌های انجام شده توسط سیمز نشان می‌دهد که در صورت شروع آزمایش در ماه‌های سرد، نرخ کاهش براقیت کمتر از زمان شروع آزمایش در ماه‌های گرم است [۳۸]. با توجه به زمان شروع آزمایش شرایط جوی طبیعی در این پژوهش، افت بیشتر براقیت سامانه‌ها در ابتدای آزمایش در مقایسه با ماه‌های بعد می‌تواند قابل انتظار باشد. نتایج درصد حفظ براقیت سامانه‌ها نشان می‌دهد که شرایط جوی ماهشهر برای این سامانه‌ها خشن‌تر از اراک بوده است و به نظر می‌رسد با توجه به یکسانی تقریبی ساعات آفتابی دو منطقه، نقش دما و رطوبت بر عملکرد این سامانه‌ها بیشتر از سایر عوامل شرایط جوی است.

بررسی تصاویر توپوگرافی و تحلیل فازی سطح رویه سامانه‌ها پیش و پس از آزمایش شرایط جوی طبیعی می‌تواند به درک بهتر تأثیر شرایط جوی بر آنها کمک نماید. همانگونه که در شکل ۶ مشاهده می‌گردد سطح پوشش سامانه ZS75M پیش از آزمایش تقریباً از نظر فیزیکی و شیمیایی همگن و عاری از معایب سطحی است. به هر حال بررسی تصاویر توپوگرافی سطح رویه این سامانه پس از آزمایش شرایط جوی طبیعی (شکل ۷) حاکی از افزایش زبری سطح و پدیدار شدن فرورفتگی‌ها و برجستگی‌های متعدد در آن است که تاییدی بر روند افت براقیت پوشش و بروز فرسایش سطحی در آن است. برای کمی کردن این تغییرات، مقادیر زبری سطح سامانه بصورت زبری متوسط ( $R_a$ ) و میانگین فاصله میان پستی و بلندی‌های سطح ( $R_z$ ) تعیین و در جدول ۳ ارائه شده است. همانگونه که ملاحظه می‌گردد یک سال شرایط جوی موجب ده برابر شدن زبری سطح شده است که هم‌راستا با کاهش ۳۵ درصدی براقیت این پوشش است.



◆ ZR75M ▲ ZR 75A ◇ ZR 100M △ ZR 100A



◆ ZS 75M ▲ ZS 75A ◇ ZS 100M △ ZS 100A

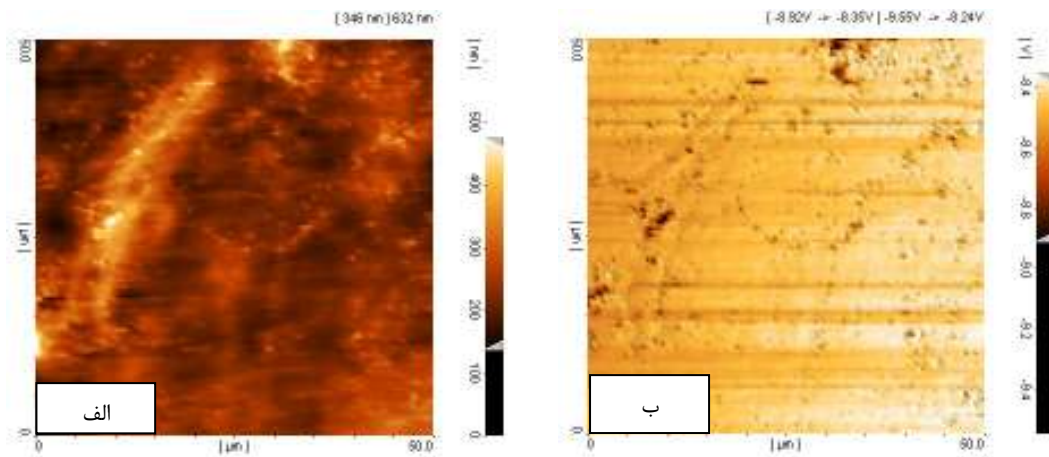
شکل ۴: درصد حفظ براقیت سامانه‌های ZR و ZS در شرایط جوی اراک و ماهشهر.



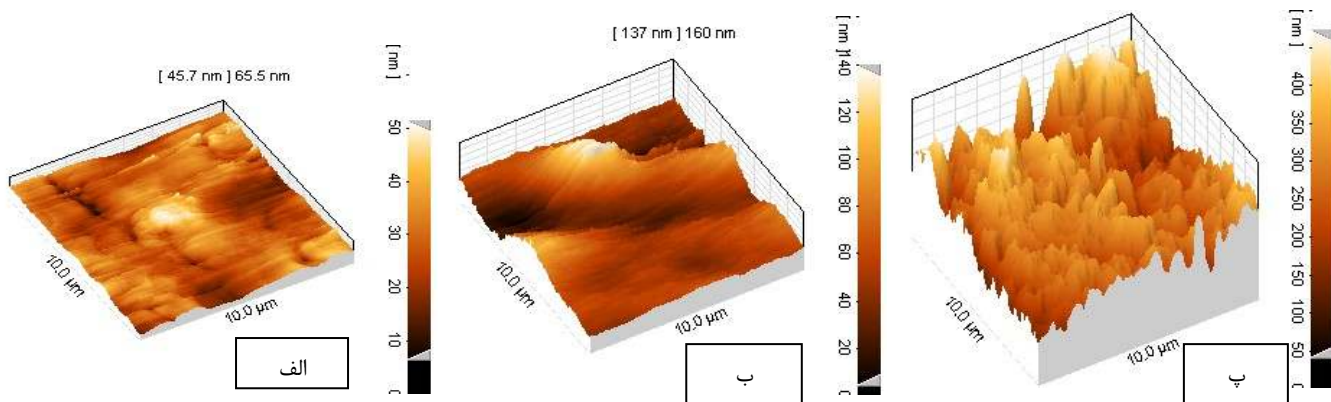
افزایش زمان شرایط جوی

شکل ۵: طرح‌واره‌ای از تغییرات ایجاد شده در سطح پوشش رویه طی آزمایش شرایط جوی [۳۷].





شکل ۶: تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی سطح پوشش رویه سامانه ZS 75M پیش از آزمایش شرایط جوی طبیعی (الف) توپوگرافی (ب) تحلیل فازی.



شکل ۷: تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی سطح پوشش رویه سامانه ZS 75M (الف) پیش از شرایط جوی (ب) پس از دو ماه و (پ) پس از یکسال استقرار در شرایط جوی ماهشهر.

جدول ۳: تأثیر شرایط جوی طبیعی بر مقادیر زبری متوسط و میانگین فاصله میان پستی و بلندهای سطح سامانه ZS 75M

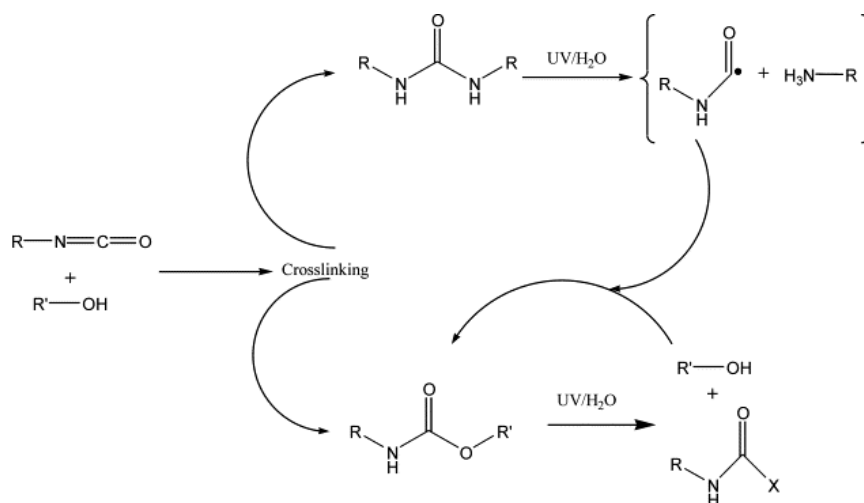
مدت زمان آزمایش شرایط جوی (ماه)	۰	۲	۱۲
زبری متوسط (نانومتر)	$5.87 \pm 0.44$	$14.86 \pm 6.82$	$56.03 \pm 9.69$
میانگین فاصله میان پستی و بلندی (نانومتر)	$49.7 \pm 4.03$	$100.75 \pm 5.5$	$367.04 \pm 7.15$

مشاهده می‌گردد که مربوط به گروه‌های ایزوسیانات واکنش نداده است. پیک‌های  $1250$  و  $1530$   $\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به C-N و N-H پیوند یورتانی هستند. پیک موجود در محدوده  $1680$  تا  $1740$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های کربونیل مختلف شامل کربونیل حلقه ایزوسیانات و یا اوره ( $1690$ – $1680$   $\text{cm}^{-1}$ ) و کربونیل پیوند یورتانی ( $1740$ – $1710$   $\text{cm}^{-1}$ ) است. با توجه به واکنش‌های شکسته شدن و پیوند مجدد زنجیرهای پلیمری در این پوشش و لذا متغیر بودن شدت پیک‌های مربوط به گروه متیلن ( $1466$  و  $2859$   $\text{cm}^{-1}$ )، امکان نرمال کردن پیک‌ها برای مقایسه کمی آنها وجود ندارد. گرچه در این مطالعه سعی شده است وزن نمونه‌ها در آزمایش طیف‌سنجی یکسان باشد، اما وجود رنگدانه در پوشش مشکلاتی را ایجاد نموده است. استفاده از روش‌های دیگر طیف‌سنجی مانند میکرو بازتابندگی کلی تضعیف شده<sup>۱</sup> و یا بازتابندگی پخش شده<sup>۲</sup> می‌تواند برای بررسی کمی واکنش‌های نوراکسایشی مفیدتر باشد. عدم امکان برش نمونه‌ها با لبه‌های صاف در ابعاد کوچک بدلیل ضخامت زیاد زیرآیندهای آنها، اجازه استفاده از روش میکرو بازتابندگی کلی تضعیف شده را در این پژوهش نداد. بهر حال انتظار می‌رود که در اثر شرایط جوی شدت پیک کربونیل گروه‌های اوره و یورتان به ترتیب افزایش و کاهش یابد که کمی کردن و تفکیک پیک‌های آنها از یکدیگر از جمله چالش‌های استفاده از این معیار برای ارزیابی عملکرد جوی سامانه‌های مورد مطالعه است [۴۱–۴۵].

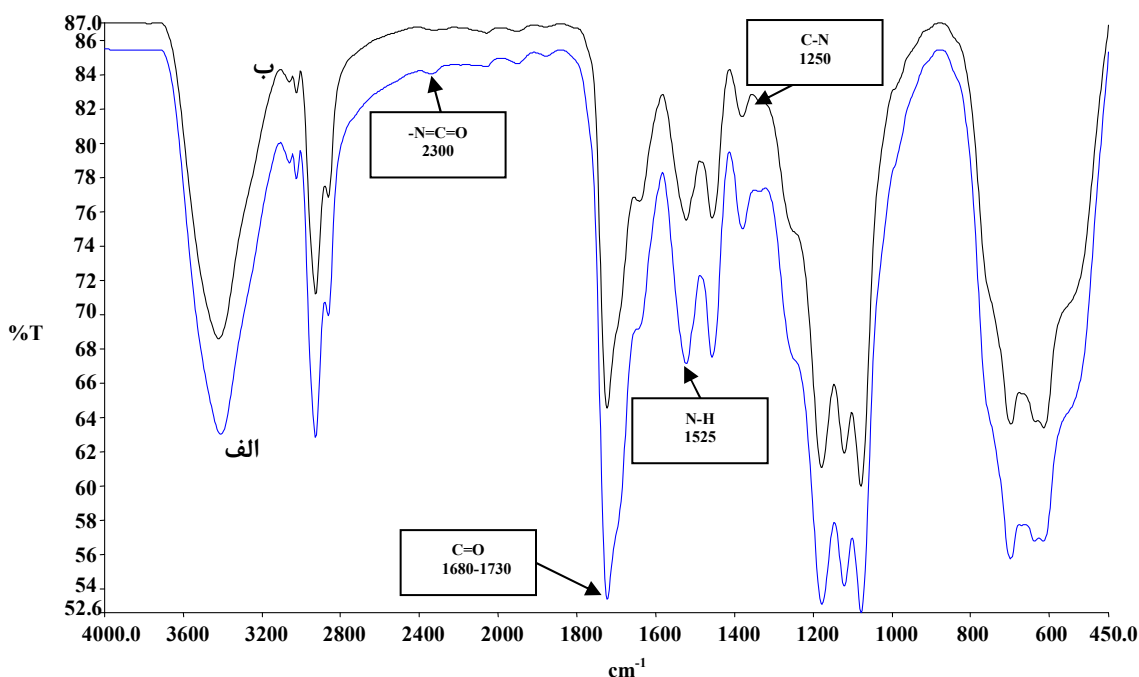
- 1- Attenuated total reflection infrared spectroscopy
- 2- Diffuse reflectance infrared spectroscopy

تخریب شیمیایی و بروز واکنش‌های نوراکسایشی در پیونده پوشش رویه علت اصلی فرسایش و تغییرات سطحی سامانه‌ها در اثر شرایط جوی است که بررسی آن مستلزم دانستن واکنش‌های شبکه‌ای شدن و تخریب پیونده است. نظر به این که پوشش رویه برپایه اکریلیک پلی‌ایزوسیانات است و جزئیات دیگری از آن در دسترس نیست و با توجه به لزوم مقاومت جوی زیاد آن، احتمالاً این پوشش شامل پلی‌ایزوسیانات‌های آلیفاتیک مانند ایزوسیانات یا بیورات است [۳۹]. لذا در این پوشش، واکنش شبکه‌ای شدن شامل تشکیل پیوند یورتان (NHCOO) در نتیجه واکنش میان گروه‌های ایزوسیانات (NCO) و هیدروکسیل (OH) است. طی شرایط جوی، برخی از گروه‌های شیمیایی پوشش پلی‌یورتان اقدام به جذب پرتوهای فرابنفش می‌نمایند و نظر به این که پایین‌ترین سطح انرژی تهییج الکترونی مربوط به انتقال الکترون‌های  $\pi \leftarrow \pi^*$  است، گروه کربونیل (C=O) می‌تواند از جمله این گروه‌ها باشد [۴۰]. یانگ و همکارانش با بررسی واکنش‌های نوراکسایشی پوشش پلی‌یورتان، سازوکار ارائه شده در شکل ۸ را پیشنهاد کردند که در آن، شرایط جوی موجب شکسته شدن پیوندهای یورتان (NHCOO) و افزایش گروه‌های اوره (NHCONH) در پوشش می‌گردد. همچنین با توجه به کم بودن سرعت واکنش شبکه‌ای شدن پوشش‌های پلی‌یورتان آلیفاتیک، احتمال بروز پدیده تکمیل پخت در اثر حرارت محیطی در شروع آزمایش شرایط جوی نیز وجود دارد [۴۱].

در شکل ۹ طیف زیر قرمز سامانه ZS75 پیش و پس از ۲ ماه اعمال شرایط جوی ماهشهر نشان داده شده است. همانگونه که دیده می‌شود هر دو طیف دارای پیک‌های تقریباً مشابه هستند. در طیف پوشش رویه پیش از شرایط جوی، پیک بسیار ضعیفی در  $2300$   $\text{cm}^{-1}$



شکل ۸: طرح واره‌ای از واکنش‌های شبکه‌ای شدن و نوراکسایشی پوشش پلی‌یورتان [۴۱].



شکل ۹: طیف زیرقرمز پوشش رویه سامانه ZS75 (الف) پیش از شرایط جوی و (ب) پس از دو ماه استقرار در شرایط جوی ماهشهر.

گرفتن سطح جدید، از جمله پدیده‌هایی هستند که می‌توانند بسته به ماهیت‌شان موجب افزایش و یا کاهش سختی گردند. به هر حال همانگونه که در برخی از پژوهش‌ها نیز ذکر شده است، سختی عامل چندان مناسبی برای ارزیابی عملکرد جوی پوشش‌ها نیست. در این پژوهش‌ها رخدادهایی مانند افزایش دمای انتقال شیشه‌ای و چگالی پیوندهای عرضی ناشی از تکمیل فرآیند پخت و نیز خروج حلال باقیمانده از پوشش به عنوان دلایل افزایش سختی و غالب شدن واکنش‌های تخریب و شکستن زنجیرهای پوشش رویه و در نتیجه کاهش چگالی پیوندهای عرضی را دلیلی برای کاهش سختی در اثر شرایط جوی در نظر گرفته‌اند [۴۶، ۱۴].

بررسی چشمی سطح نمونه‌های خراش داده شده مستقر در شرایط جوی اراک و ماهشهر، هیچ اثری از زنگ‌زدگی، تاول‌زدگی، گسترش خوردگی از محل خراش‌ها و گچی شدن را نشان نداد. بعلاوه بررسی تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی این سامانه‌ها نیز نشانی از تشکیل تاول در آنها را تایید نکرد. پرشدن خراش‌ها با محصولات خوردگی رنگدانه روی می‌تواند دلیلی بر عدم گسترش زنگ‌زدگی و خوردگی در خراش‌ها باشد که نشان دهنده قابلیت ترمیم‌کنندگی آسیب دیدگی‌ها توسط پوشش‌های غنی از روی است [۴۷].

### ۲-۲- تأثیر شرایط جوی شتاب یافته بر عملکرد سامانه‌ها

درصد حفظ براقیت سامانه‌های مورد مطالعه پس از ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰

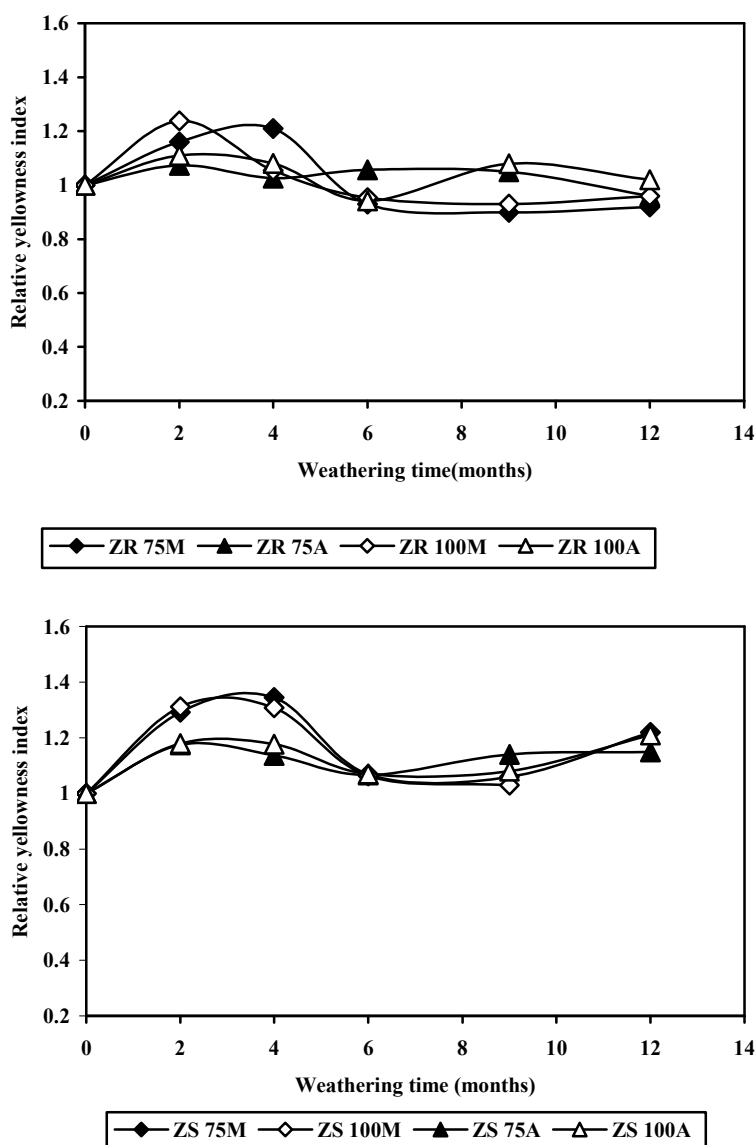
واکنش‌های نوراوکسایشی پلی یورتان دارای یک نمود فیزیکی یعنی تغییر فام از سفید به زرد نیز هست که با اندازه‌گیری طیف انعکاسی و تعیین شاخص زردی پوشش رویه قابل بررسی است [۳۲]. در شکل ۱۰ تغییرات شاخص نسبی زردی سامانه‌های ZS و ZR مستقر در شرایط جوی ماهشهر و اراک نشان داده شده است. از این شکل می‌توان دریافت که روند تغییرات این عامل برای هر دو سامانه در هر شهر تقریباً مشابه و مستقل از ضخامت و نوع آستر است. همچنین با وجود نوسانات افزایشی و کاهشی، میزان تغییرات آن چندان قابل ملاحظه نیست. در حالی که نوسانات شاخص نسبی زردی سامانه‌ها با ماهیت فرآیند فرسایش و تخریب سطحی پوشش رویه مرتبط است، کم بودن میزان تغییرات آن نیز می‌تواند تاییدی بر آلیفاتیک بودن پلی ایزوسیانات مورد استفاده در پوشش رویه این سامانه‌ها باشد. یادآوری می‌گردد در پوشش‌های پلی‌یورتان آروماتیک به دلیل تشکیل ساختارهای متعدد حاوی پیوندهای دوگانه مزدوج در اثر واکنش‌های نوراوکسایشی، تغییرات شاخص زردی می‌تواند بسیار محسوس‌تر باشد [۳۲].

تغییرات سختی نسبی سامانه‌ها مورد مطالعه در شرایط جوی اراک و ماهشهر در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌گردد تغییرات این عامل نیز بویژه برای سامانه ZS نوسانی است. تکمیل پخت پوشش رویه، شکسته شدن و پیوند مجدد زنجیرها، تمایل بیشتر به جذب آب در نتیجه تشکیل گروه‌های کربونیل و فرسایش پیونده تخریب شده از سطح پوشش رویه و در معرض قرار

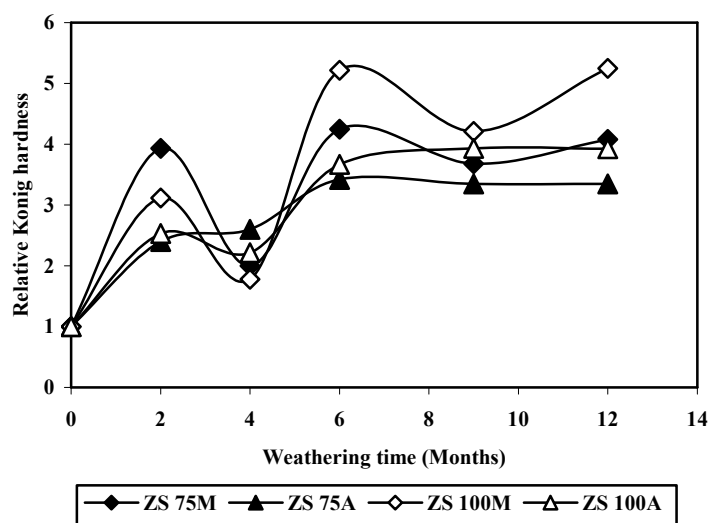
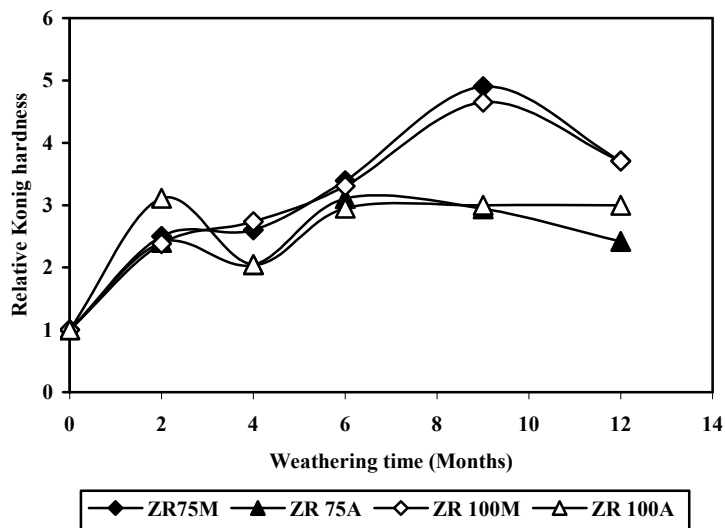
یافته امکان‌پذیر نیست. رابطه مشابه‌ای میان درصد حفظ براقیت سامانه‌ها در شرایط جوی شتاب‌یافته و اراک مشاهده نگردید که می‌تواند ناشی از خشن‌تر بودن شرایط جوی شتاب‌یافته در مقایسه با اراک باشد. اگرچه لامپ B313 برای مشابه‌سازی شرایط جوی مناطقی با تابش شدید و ارتفاع زیاد از سطح دریا مانند اراک پیشنهاد شده است، به نظر می‌رسد که استفاده از لامپ A340 می‌توانست بهتر باشد [۴۸]. همچنین نظر به تاثیر رطوبت بر عملکرد این سامانه‌ها، لحاظ کردن آن نیز در شرایط جوی شتاب‌یافته، شاید می‌توانست منجر به افزایش سازگاری نتایج شرایط جوی طبیعی و شتاب‌یافته گردد. این حقایق لزوم بازنگری در شرایط آزمایش جوی شتاب‌یافته را نشان می‌دهد.

#### 1- Acceleration shift factor

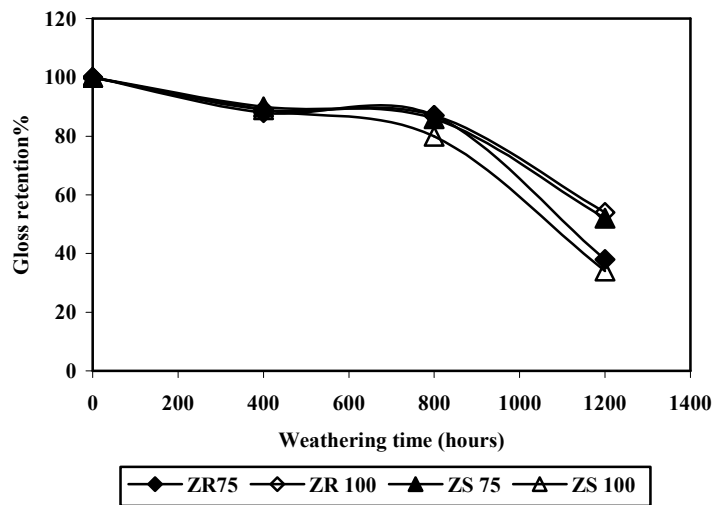
ساعت شرایط جوی شتاب‌یافته در شکل ۱۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد روند حفظ براقیت همه سامانه‌ها مشابه یکدیگرند و شیب تغییرات آنها در ابتدا کم و پس از ۸۰۰ ساعت افزایش چهار و نیم برابری را نشان می‌دهند. برای مقایسه این نتایج با شرایط جوی طبیعی، درصد حفظ براقیت سامانه ZR75 در ماهشهر و شرایط جوی شتاب‌یافته در شکل ۱۳ نشان داده شده است. نظر به اختلاف واحدهای زمانی این دو آزمایش، برای مقایسه لازم است زمان شرایط جوی شتاب‌یافته در عددی تحت عنوان عامل جابجایی شتابیدگی<sup>۱</sup> ضرب گردد که برای سامانه مورد مطالعه این عدد معادل ۵٫۵ بوده است [۳۸]. نتیجه این مقایسه نشان می‌دهد که روند تغییرات براقیت در آزمایش شرایط جوی شتاب‌یافته در ۸۰۰ ساعت اول تقریباً مشابه با ۷ ماه استقرار در ماهشهر است. به هر حال ادامه این مقایسه به دلیل کاهش ناگهانی براقیت در آزمایش جوی شتاب



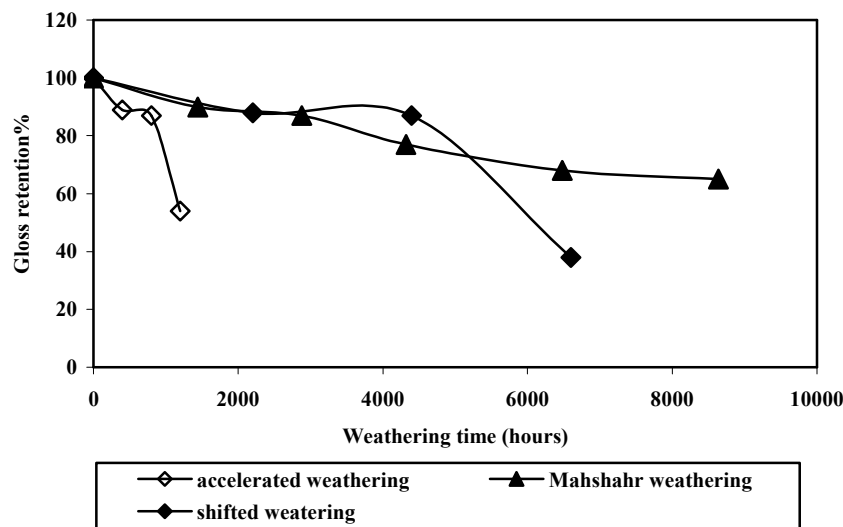
شکل ۱۰: تغییرات شاخص نسبی زردی سامانه‌های ZR و ZS در شرایط جوی اراک و بندر ماهشهر.



شکل ۱۱: تغییرات سختی نسبی کونینگ سامانه‌های ZR و ZS در شرایط جوی اراک و بندر ماهشهر.



شکل ۱۲: درصد حفظ براقیت سامانه‌های ZR و ZS در شرایط جوی شتاب یافته.



شکل ۱۳: مقایسه درصد حفظ براقیت سامانه ZR 75 در شرایط جوی ماهشهر با شرایط جوی شتاب یافته و شرایط جوی شتاب یافته جایجا شده.

تقریباً مشابه و افزایشی است. مقایسه تغییرات این عامل با شرایط جوی طبیعی نیز حاکی از شدیدتر بودن میزان تغییرات در شرایط شتاب یافته است که می‌تواند به دلیل عدم وجود بارش و رطوبت و لذا عدم فرسایش سطح پوشش رویه و در معرض قرار گرفتن سطوح جدید در شرایط جوی شتاب یافته باشد.

### ۳-۳- مقاومت به خوردگی

بررسی وضعیت ظاهری سامانه‌های ZR و ZS پس از ۱۲۰۰ ساعت آزمایش مه نمکی، هیچ اثری از تاول زدگی و گسترش خوردگی را بر روی آنها نشان نداد. در حالی تاول‌های ریزی بر روی سامانه‌های ZR75 و ZR100 به ترتیب پس از ۴۰۰ و ۸۰۰ ساعت آزمایش خوردگی چرخه ای مشاهده گردید که می‌تواند نشانه ای از تاثیر ضخامت بر عملکرد سامانه‌های اپوکسی غنی از روی باشد. براساس این نتایج، به نظر می‌رسد که شرایط آزمایش خوردگی چرخه‌ای در مقایسه با مه نمکی و یک سال شرایط جوی طبیعی خشن تر است.

در جدول ۴ تاثیر شرایط جوی شتاب یافته بر سختی نسبی و شاخص زردی سامانه‌های مورد مطالعه نشان داده شده است. تغییرات سختی سامانه‌ها تقریباً مشابه و بیشترین تغییرات در ۴۰۰ ساعت اول شرایط جوی شتاب یافته رخ داده است و پس از آن روند تغییرات نسبتاً ثابت و یا کاهشی است. افزایش اولیه سختی می‌تواند ناشی از واکنش‌های تکمیل پخت و تغییرات بعدی نتیجه واکنش‌های نوراکسایشی باشد. این نتایج با داده‌های بدست آمده بر روی سامانه‌های پلی یورتانی توسط پژوهشگران دیگر سازگاری دارد. این پژوهشگران ارزیابی سختی پوشش‌ها را برای بررسی تاثیر شرایط جوی بر روی آن‌ها مناسب ندانسته و فقط آن را برای تشخیص فرآیندهای تکمیل پخت پیشنهاد کرده‌اند [۵۰، ۴۹، ۱۴]. مقایسه نتایج تغییرات سختی در شرایط جوی شتاب یافته با طبیعی حاکی از شدیدتر بودن تغییرات آن در آزمایش شتاب یافته است. اما برخلاف شرایط طبیعی، تغییرات نوسانی سختی شاید بدلیل نبود عواملی مانند بارش و باد بسیار ناچیز است. همچنین روند تغییرات شاخص زردی سامانه‌ها نیز

جدول ۴: تاثیر شرایط جوی شتاب یافته بر سختی و شاخص زردی سامانه‌های مورد مطالعه.

نام سامانه	سختی کونینگ نسبی				شاخص زردی نسبی			
	۰	۴۰۰	۸۰۰	۱۲۰۰	۰	۴۰۰	۸۰۰	۱۲۰۰
ZR 75	۱	۳٫۸۲	۴٫۵۳	۴٫۲۲	۱	۱٫۵	۱٫۷۱	۱٫۸۱
ZR 100	۱	۳٫۶	۴٫۶۴	۳٫۸۲	۱	۱٫۵	۱٫۶۸	۱٫۸۲
ZS 75	۱	۴٫۳۱	۴٫۰۴	۳٫۹۶	۱	۱٫۵۳	۱٫۶۳	۱٫۷۵
ZS 100	۱	۴٫۸۳	۴٫۹۷	۴٫۰۶	۱	۱٫۳۲	۱٫۵۱	۱٫۶۰

## ۴- نتیجه‌گیری

شاخص زردی و تغییرات ساختار شیمیایی سطح پوشش رویه به دلیل وجود رنگدانه و تأثیر آن بر ماهیت فرسایشی سطح پوشش رویه، برای ارزیابی عملکرد این سامانه‌ها کافی نیست. به علاوه با توجه به عدم مشاهده خوردگی در آزمایش شرایط جوی طبیعی به نظر می‌رسد که مدت زمان یک سال برای ارزیابی عملکرد این سامانه‌ها کافی نیست. همچنین هیچ یک از روش‌های ارزیابی شتاب یافته مورد استفاده در این مطالعه بجز خوردگی چرخه‌ای نتوانست تأثیر ضخامت و نوع آستر را بر عملکرد این سامانه‌ها مشخص نماید که بر اساس آن، کاهش ضخامت سامانه‌های ZS تأثیر چندانی بر عملکرد آن‌ها نداشت. لذا به نظر می‌رسد که استفاده از سامانه‌های کم ضخامت بویژه بر پایه اپوکسی غنی از روی می‌بایست با احتیاط و انجام آزمایش‌های بیشتر، دقیق تر و طولانی تر انجام شود.

## تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله لازم می‌دانند از مدیریت محترم شرکت رنگ‌سازی روناس جناب آقای مهندس حسینی برای مساعدت در تامین پوشش‌ها، امکانات لازم برای تهیه سامانه‌ها و انجام آزمایش‌های مختلف سپاسگزاری نماید. همچنین از جناب آقای مهندس جمشیدی برای همکاری ایشان در انجام آزمایش شرایط جوی طبیعی در ماهشهر قدردانی می‌گردد.

بیشتر بودن دما و رطوبت در ماهشهر و شدیدتر بودن تغییرات دمایی در طول شبانه روز، بیشتر بودن ارتفاع از سطح دریا و آلوده‌تر بودن اراک همراه با یکسانی ساعات آفتابی هر دو شهر حاکی از وجود شرایط خشن و نامطلوب جوی برای سامانه‌های مورد مطالعه در هر دو شهر است. تأثیر شرایط جوی طبیعی بر عملکرد سامانه‌های پوششی نشان داد که درصد حفظ براقیت نمونه‌ها در اراک بیشتر از ماهشهر است. همچنین فرسایش تدریجی سطح سامانه‌ها موجب گردید تا تغییرات قابل ملاحظه‌ای در شاخص زردی سامانه‌ها مشاهده نگردید. تکمیل پخت، شکسته‌شدن و پیوند مجدد زنجیرها، تمایل بیشتر به جذب آب در نتیجه تشکیل گروه‌های کربونیل و فرسایش تدریجی پیونده تخریب شده از سطح پوشش رویه و در معرض قرار گرفتن سطح جدید نیز زمینه ساز بروز تغییرات نوسانی در سختی سامانه‌ها گردید. مقایسه روند تغییرات حفظ براقیت سامانه‌ها در آزمایش‌های شرایط جوی طبیعی و شتاب‌یافته نشان داد که ۸۰۰ ساعت آزمایش شرایط جوی شتاب یافته مشابه با ۷ ماه شرایط جوی ماهشهر است. همچنین در حالی که پس از ۱۲۰۰ ساعت آزمایش مه نمکی و یک سال شرایط جوی طبیعی هیچ اثری از خوردگی بر روی سامانه‌ها مشاهده نگردید، سامانه‌های ZR75 و ZR100 به ترتیب پس از ۴۰۰ و ۸۰۰ ساعت آزمایش خوردگی چرخه‌ای دچار تاول زدگی شدند. در مجموع می‌توان نتیجه‌گیری کرد که ثبت تغییرات سختی،

## ۵- مراجع

- G. Parashar, D. Srivastava, P. Kumar, Ethyl silicate binders for high performance coatings. *Prog. Org. Coat.* 42(2001),1-14.
- O. Knudsen, U. Steinsmo, M. Bjordal, Zinc rich primers, test performance and electrochemical properties. *Prog. Org. Coat.* 54(2005), 224-229.
- J. Havlik, A. Kalendova, D. Vesely, Electrochemical, chemical and barrier action of zinc dust anticorrosive pigments containing coatings. *J. Phys.Chem. Solids.* 68(2007),1101-1105.
- P. Prokes, A. Kalendova, Anticorrosion efficiency of coatings containing metallic pigments. *J. Phys.Chem. Solids.* 68(2007), 1083-1086.
- N. Tahmassebi, R. Marashi, Studying the effect of industrial and marine industrial atmospheres on the performance of zinc rich epoxy and zinc ethyl silicate coatings and comparing the results with accelerated tests, in proceedings of the 13<sup>th</sup> congress of national corrosion, 2012, Tabriz, Iran.
- S. Shreenpathi, P. Bajaj, B. P. Mallik, Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: role of Zn content on corrosion protection mechanism. *Electrochim. Acta.* 55(2010), 5129-5134.
- A. kalendova, Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings. *Prog. Org. Coat.* 46(2003), 324-332.
- A. Gergely, I. Bertóti, T. Török, E. Pfeifer, E. Kálmán, Corrosion protection with zinc rich epoxy paint coatings embedded with various amounts of highly dispersed polypyrrole deposited alumina mono hydrate particles. *Prog. Org. Coat.* 76 (2013),17- 32.
- A. Saleh, M. Khorasani, A. Jannesari, F. Sadeghloo, F. Khayeri, Influence of zinc content on corrosion resistance of epoxy polyester hybrid powder coatings systems. *J. Advan. Mater. Novel Coat.* 2(2012), 61-69.
- M. N. Kakaei, D. Zaarei, I. Danaee, A review of inorganic zinc rich silicate coating I. *J. Stud. Color World.* 1(2012), 23-30.
- M. N. Kakaei, D. Zaarei, I. Danaee, A review of inorganic zinc rich silicate coating II. *J. Stud. Color World.* 1(2012), 31-40.
- F. Hoshyargar, S. A. Sherafati, M. M. Hashemi, A new study on binder performance and formulation modification of anti corrosive primer based on ethyl silicate resin. *Prog. Org. Coat.* 65(2009), 410-413.
- F. Fragata, D. de la Fuente, E. Almeida, D. Santos, M. Morcillo, Solvent borne paint systems on carbon steel and hot dip galvanized steel for a wide range of atmospheric exposures. *J. Coat. Technol. Res.* 4(2007),75-87.
- S. G. Croll, Quantitative evaluation of photodegradation in coatings. *Prog. Org. Coat.* 15(1987), 223-247.
- M. J. Mitchell, Zinc silicate or zinc epoxy as the preferred

- high performance primer, [http://www.qstolpaint.com/pc/PdfFiles/Zinc\\_sil\\_or\\_zinc\\_epoxy\\_SAfrica\\_MJM\\_19\\_99.pdf](http://www.qstolpaint.com/pc/PdfFiles/Zinc_sil_or_zinc_epoxy_SAfrica_MJM_19_99.pdf).
16. H. Undrum, Silicate or epoxy zinc primers, the superior protection, [http://www.jotun.com/www/com/20020115.nsf/viewunid/5591E5F45F4237F3C12571DF002B0EC8/\\$file/Silicate-or+epoxy+zinc+primers.pdf](http://www.jotun.com/www/com/20020115.nsf/viewunid/5591E5F45F4237F3C12571DF002B0EC8/$file/Silicate-or+epoxy+zinc+primers.pdf), accessed online April 2006.
  17. R. N. Jagtap, R. Nambiar, S. Zaffar Hassan, V. C. Malshe, Predictive power for life and residual life of the zinc rich primer coatings with electrical measurement. *Prog. Org. Coat.* 58(2007),253–258.
  18. F. Deflorian, L. Fedrizzi, S. Rossi, Electrochemical impedance spectroscopy and fourier transform infrared spectroscopy of natural and accelerated weathering of organic coatings. *Corrosion.* 54(1998),598-605.
  19. M. Kendig, J. Scully, Basic aspects of electrochemical impedance application for the life prediction of organic coatings on metals. *Corrosion.* 46(1990), 22-29.
  20. G. Bierwagen, D. Tallman, J. Li, L. He, C. Jeffcoate, EIS studies of coated metals in accelerated exposure. *Prog. Org. Coat.* 46(2003), 148-157.
  21. N. Tahmassebi, S. Moradian, S. M. Mirabedini, Evaluation of the weathering performance of basecoat / clearcoat automotive paint systems by electrochemical impedance measurements. *Prog. Org. Coat.* 54(2005), 384-389.
  22. H. Ochs, J. Vogelsang, G. Meyer, Enhanced surface roughness of organic coatings due to UV degradation: an unknown source of EIS artifacts. *Prog. Org. Coat.* 46(2003), 182-190.
  23. D. A. Cocuzzi, G. R. Pilcher, Ten-year exterior durability test results compared to various accelerated weathering devices: Joint study between ASTM International and National Coil Coatings Association. *Prog. Org. Coat.* 76(2013),979-984.
  24. S. Shreepathi, A. K. Guin, Sh. M. Naik, M. R. Vattipalli, Service life prediction of organic coatings: electrochemical impedance spectroscopy vs. actual service life. *J. Coat. Technol. Res.* 8(2011), 191-200.
  25. Standard test method for measuring MEK resistance of ethylsilicate (Inorganic) zinc rich primers by solvent rub, Annual Book of ASTM Standard, ASTM Standard, 06.02, D4752-10, 2010.
  26. Standard Practice for atmospheric environmental exposure testing of nonmetallic materials, Annual Book of ASTM Standard, ASTM Standard, 14.4, G7-11, 2011.
  27. Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus, Annual Book of ASTM Standard, ASTM standard, 03.02, B117-11,2011.
  28. Standard test method for evaluating degree of blistering of paints, Annual Book of ASTM Standard, ASTM standard, 06.01, D714-02,2009.
  29. Standard test method for evaluating degree of rusting on painted steel surfaces, Annual Book of ASTM Standard, ASTM standard, 06.01, D610-08,2012.
  30. Standard test method for evaluation of painted or coated specimens subjected to corrosive Environments, Annual Book of ASTM Standard, ASTM standard,06.01, D1654-08,2008.
  31. Standard test method for specular gloss, Annual Book of ASTM Standard, ASTM standard, 06.01, D523-08, 2008.
  32. D. Rosu, L. Rosu, C. N. Cascaval, IR-change and yellowing of polyurethane as a result of UV irradiation. *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009), 591–596.
  33. Standard practice for calculating yellowness and whiteness indices from instrumentally measured color coordinates, Annual Book of ASTM Standard, ASTM standard 06.01, E313-08, 2008.
  34. Standard test methods for hardness of organic coatings by pendulum damping tests, Annual Book of ASTM Standard, ASTM standard, 06.01, D4366-95,1995.
  35. Hicks L. S., Crewdson M. J.,” Natural Weathering”, In *Painting and Coating Testing Manual*, Koleske J. V. (Ed.) ASTM Series, 1995.,619-642.
  36. M. Rashvand, Z Ranjbar, Mechanisms of photo-stabilization of coatings. *J. Stud. Color World.* 1(2011), 3-6
  37. S. Biggs, Ch. A. Lukey, G. M. Spinks, S. Yau, An atomic microscopy study of weathering of polyester melamine paints surface. *Prog. Org. Coat.* 42 (2001), 49-58.
  38. J. A. Simms, Accelerated shift factor and its use in evaluating weathering data. *J. Coat. Technol.* 59(1987), 45-53.
  39. L. H. Hill, H. M. Korzeniowski, M. Ojunga-Andrew, Accelerated clear coat weathering studied by dynamic mechanical analysis. *Prog. Org. Coat.* 24(1994)147-173.
  40. D. R. Bauer, Chemical criteria for durable automotive topcoats. *J. Coat. Technol.* 66(1994), 57-65.
  41. X. F. Yang, C. Vang, D. E. Tallman, G. P. Bierwagen, S. G. Croll, S. Rohlik, Weathering degradation of a polyurethane coatings. *Polym. Degrad. Stab.* 74(2001), 341–351.
  42. B-H. Lee, H-J. Kim, Influences of isocyanate type on of acrylated urethane oligomer and additives on weathering of UV- cured films. *Polym. Degrad. Stab.* 91(2006), 1025-1035.
  43. D. Santos, C. Brites, M. R. Costa, M.T. Santos, Performance of paint systems with polyurethane topcoats, proposed for atmospheres with very high corrosivity category. *Prog. Org. Coat.* 54(2005), 344-352.
  44. C. Decker, F. Masson, R. Schwalm, Weathering resistance of water based UV-cured polyurethane acrylate coatings, *Polym. Degrad. Stab.* 83(2004),309-320.
  45. F. X. Perrin, M. Irigoyen, E. Aragon, J.L. Vernet, Artificial aging of acryl urethane and alkyd paints: A micro ATR spectroscopic study. *Polym. Degrad. Stab.* 70(2000),4 69-475.
  46. J. Pospisil, S. Nespurek, Photo-stabilization of coatings: Mechanisms and performance. *Prog. Polym. Sci.* 25(2000),1261–1335.
  47. X. F. Yang, D. E. Tallman, G. P. Bierwagen, S. G. Croll, S. Rohlik, Blistering and degradation of polyurethane coatings under different accelerated weathering tests. *Polym. Degrad. Stab.* 77(2002), 103–109.
  48. V. D. Sherbondy, ”Accelerated Weathering”, In *Painting and Coating Testing Manual*, Koleske J. V. (Ed.) ASTM Series, 1995.,643-652.
  49. P. Bartolomeo, M. Irigoyen, E. Aragon, M. A. Frizzi, F.X. Perrin, Dynamic mechanical analysis and vickers micro hardness correlation for polymer coating UV ageing characterization. *Polym. Degrad. Stab.* 72(2001), 63-68.
  50. M. B., Irigoyen, P. Artolomeo, F. X. Perrin, E. Aragon, J. L. Vernet, UV ageing characterization of organic anticorrosion coatings by dynamic mechanical analysis, vickers microhardness and infra red analysis. *Polym. Degrad. Stab.* 74(2001), 59-67.