

## مطالعه عملکرد بازدارندگی پیگمنت‌های ضد خوردگی نسل سوم بر پایه فسفات توسط آزمون‌های الکتروشیمیایی

پژوهش‌نفت

سال هجدهم  
شماره ۵۷  
صفحه ۱۶-۱۰، ۱۳۸۷

رضا نادری و محمدرضا محمدزاده عطار\*

دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر  
attar@cic.aut.ac.ir

منحنی‌های پلاریزاسیون و همچنین ظاهر طیف‌ها و منحنی‌ها حاکی از رسوب فیلمی محافظ بر روی سطح در حضور ZAPP بود درحالی‌که تصاویر به‌دست آمده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) نیز این موضوع را به وضوح به اثبات می‌رساند. عناصر موجود در لایه تشکیل شده، توسط آزمون Energy dispersive x-ray microanalysis (EDX) تعیین شد.

واژه‌های کلیدی: پیگمنت ضد خوردگی، پلی فسفات، امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون خطی

### مقدمه

تأثیرات زیان‌بار ترکیبات بر پایه کرومات بر سلامتی انسان‌ها و محیط زیست، لزوم جایگزینی‌شان را به‌وضوح آشکار ساخته است. از میان ترکیبات جایگزین پیشنهادی، پیگمنت ضد خوردگی فسفات روی، توجه بسیاری را به خود جلب کرده و جایگاه مناسبی را در صنایع پوشش‌های سطوح به خود اختصاص داده است. اما از لحاظ عملکرد بازدارندگی، فاصله زیادی بین این ترکیب و پیگمنت‌های سمی بر پایه کرومات وجود دارد. تاکنون روش‌های گوناگونی به منظور بهبود رفتار ضد خوردگی فسفات

### چکیده

به‌کارگیری نسل جدید پیگمنت‌های ضد خوردگی بر پایه فسفات به‌عنوان راهکاری موثر برای کاهش اختلاف موجود بین راندمان بازدارندگی ترکیبات سمی بر پایه کرومات و جایگزین سنتی‌شان (پیگمنت فسفات روی) به‌شمار می‌رود. این ترکیبات، محصول اصلاح ساختار شیمیایی پیگمنت فسفات روی در دو بخش کاتیونی و یا آنیونی می‌باشند. هدف از این تحقیق، مقایسه عملکرد بازدارندگی ترکیب پلی فسفات روی آلومینیوم (ZAPP) به‌عنوان نسل سوم از پیگمنت‌های ضد خوردگی بر پایه فسفات و فسفات روی از طریق آزمون‌های الکتروشیمیایی و آنالیز سطح می‌باشد. به این منظور، محلول اشباعی از پیگمنت‌های مذکور در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم تهیه و نمونه‌های فولادی بدون پوشش در آن غوطه‌ور شدند. آزمون‌های الکتروشیمیایی در سه زمان ۱، ۴ و ۲۴ ساعت و آنالیز سطحی پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری بر روی نمونه‌ها انجام شدند. نتایج به‌دست آمده از آزمون‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون خطی، برتری پیگمنت اصلاح شده فسفات روی در مقایسه با نوع معمولی آن را نشان داد. به‌طورکلی، روند تغییرات زمانی عوامل مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی و مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ )، دانسیته جریان ( $I_{corr}$ ) و سرعت خوردگی حاصل از

پیگمنت‌های ضدخوردگی بر پایه فسفات در قیاس با فسفات روی معمولی مورد مطالعه قرار گیرد. بدین منظور، قطعات فولادی بدون پوشش غوطه‌ور در محلول اشباع پیگمنت‌ها، در زمان‌های مختلف مورد آزمایش قرار گرفتند.

### روش آزمون

به منظور انجام تمامی آزمون‌ها، نمونه‌های فولادی با مشخصاتی که در جدول ۱ آورده شده است ابتدا توسط استن چربی‌گیری و سپس پشت و اطراف آن با استفاده از مخلوط Beeswax/Colophony پوشانده شد به‌طوری‌که تنها پنجره‌ای به مساحت یک سانتیمتر مربع بدون پوشش باقی ماند.

### آماده سازی محلول اشباع پیگمنت‌ها

فسفات روی (ZP) و پلی فسفات روی آلومینیوم (ZAPP) پیگمنت‌هایی بودند که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند. برخی ویژگی‌های این پیگمنت‌های ضدخوردگی که محصول شرکت Heubach می‌باشند، در جدول ۲ ارائه شده است.

به منظور آماده‌سازی محلول اشباع پیگمنت‌های مذکور، عمل اختلاط بر روی ۲ گرم از هر یک در داخل یک لیتر محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم به مدت ۲۴ ساعت صورت گرفت که به دنبال آن، فرایند فیلتراسیون و تعیین میزان حلالیت انجام پذیرفت.

روی ارایه شده است [۶-۱]. ایجاد نسل دوم و سوم ترکیبات ضدخوردگی بر پایه فسفات از طریق اصلاح ساختار شیمیایی پیگمنت فسفات روی به لحاظ آنیونی و کاتیونی، بر این اساس صورت گرفته است [۲، ۷ و ۸]. پلی فسفات‌ها به عنوان ترکیبات نسل سوم قادرند تا از طریق رسوب لایه‌ای بر روی سطح از آن در برابر خوردگی محافظت کنند [۹-۱۱]. مواردی از قبیل برخورداری از میزان فسفات بالاتر و قابلیت تشکیل کمپلکس با کاتیون‌های فلزی که به تشکیل فیلمی محافظ بر روی سطح می‌انجامد، سبب شده است تا پلی فسفات‌ها عملکرد ضدخوردگی بهتری در قیاس با ارتو فسفات‌ها ارایه دهند [۱۱ و ۱۲]. از آنجا که خوردگی فلزات واکنشی الکتروشیمیایی است، به‌کارگیری روش‌های الکتروشیمیایی برای تشخیص و ارزیابی آن بسیار سودمند به نظر می‌رسد. طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) به عنوان روشی غیر تخریبی با قابلیت ارائه نتایج کمی و کیفی قادر است تا شرایطی مطلوب را برای مطالعه فرایند خوردگی و همچنین روش‌های مقابله با آن فراهم آورد [۱۵-۱۳]. در این ارتباط به منظور بررسی عملکرد پیگمنت‌های ضدخوردگی و حتی در برخی موارد، ارزیابی مکانیزم بازدارندگی آنها می‌توان از این روش سود برد [۵، ۱۶ و ۱۷]. در این مقاله سعی بر آن است تا با به‌کارگیری روش‌های الکتروشیمیایی اعم از EIS و LP و همچنین آنالیز سطح SEM/EDX، عملکرد و مکانیزم بازدارندگی ترکیب پلی فسفات روی آلومینیوم به عنوان نسل سوم از

جدول ۱- مشخصات نمونه‌های فولادی

عنصر	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Co	Cu	Nb
درصد وزنی	۹۷/۷	۰/۱۹	۰/۴۱۵	۱/۳۹	< ۰/۰۰۵۰	< ۰/۰۰۵۰	۰/۰۲۶	۰/۰۱۸	۰/۰۵۵۹	۰/۰۴۲۹	۰/۰۴۸۱

جدول ۲- برخی ویژگی‌های پیگمنت‌های مورد استفاده

پیگمنت	روی (%)	فسفر (%)		آلومینیوم (%)	افت در اثر احتراق در ۶۰۰°C (%)	جرم حجمی (gr/cm <sup>3</sup> )	متوسط ابعاد ذرات (میکرون)
		as P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	as PO <sub>4</sub>				
فسفات روی آبدار	۵۰/۵-۵۲	----	۴۷-۴۹	----	۸/۵-۱۳	۳/۷	۲-۳/۵
پلی فسفات روی- آلومینیوم	۲۸-۳۱	----	۴۶-۴۹	۱۱-۱۳	۸-۱۲	۳/۱	۲-۳/۵

### آزمون‌های الکتروشیمیایی

برای انجام تمام آزمون‌های الکتروشیمیایی از سل سه الکترودی شامل  $Ag/AgCl$  به عنوان الکتروود مرجع (RE)، الکتروود کمکی از جنس پلاتین (AE) و نمونه‌های فولادی مورد آزمون به عنوان الکتروود کار (WE) استفاده شد. مذکور به دستگاه Autolab مدل PGSTAT12 متصل شد. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون خطی (LP) دو آزمون الکتروشیمیایی بودند که در این تحقیق برای ارزیابی رفتار خوردگی نمونه‌های فولادی در الکتروولت‌های مختلف در نظر گرفته شدند. آزمون EIS در پتانسیل OCP<sup>۱</sup> و با به‌کارگیری دامنه  $10\text{ mV}$  در محدوده فرکانسی  $10\text{mHz} - 10\text{kHz}$  انجام گرفت. داده‌های حاصله با استفاده از نرم افزار FRA آنالیز شد. به منظور حصول منحنی‌های پلاریزاسیون از نرم‌افزار

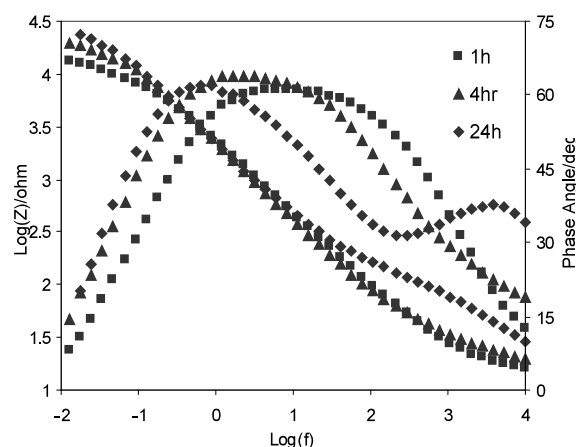
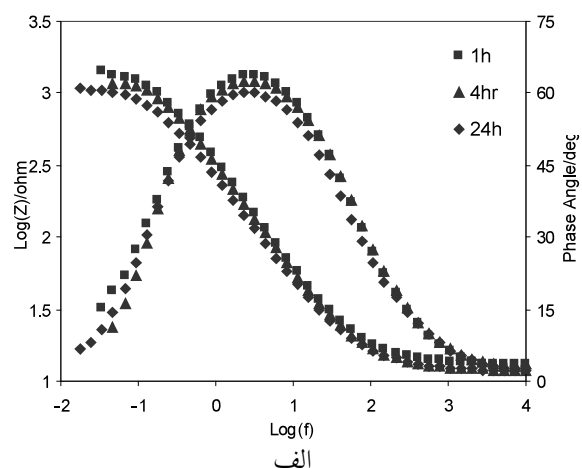
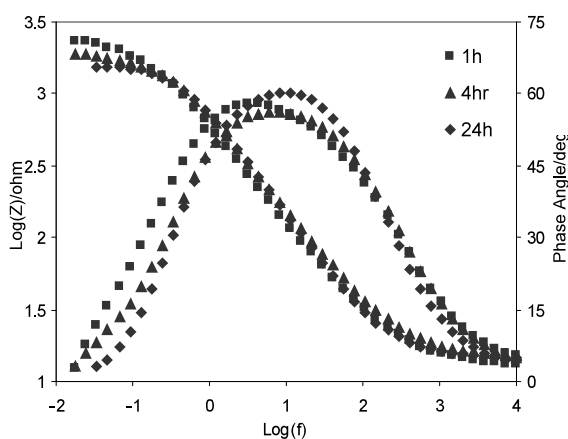
GPES استفاده شد. این آزمون با Scan Rate  $1\text{mV/s}$  معادل انجام پذیرفت. نمونه‌های فولادی آماده سازی شده در سه زمان ۱، ۴ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری تحت دو آزمون فوق‌الذکر قرار گرفتند.

### آنالیز سطح

مطالعه مورفولوژی و عناصر موجود بر روی سطح نمونه‌ها پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول اشباع پیگمنت‌ها با استفاده از SEM و آنالیزور EDX میسر شد.

### نتایج و بحث

شکل ۱ بیانگر نتایج آزمون EIS، به صورت نمودارهای Bode برای نمونه‌های فولادی پس از ۱، ۴ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول‌های مختلف می‌باشد.



شکل ۱- نمودارهای Bode برای نمونه‌های فولادی بعد از ۱، ۴ و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در (الف) محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم (ب)، (Blank) محلول اشباع پیگمنت ZP و (ج) محلول اشباع پیگمنت ZAPP

و پتانسیل بالای پلی فسفات‌ها برای تشکیل کمپلکس با کاتیون‌های فلزی احتمالاً از جمله دلایل عملکرد بازدارندگی بهتر پلی فسفات روی آلومینیوم نسبت به فسفات روی به شمار می‌روند. علاوه بر آن، وجود دو ثابت زمانی در منحنی مربوط به نمونه‌های غوطه‌ور در محلول اشباع ZAPP به مدت ۲۴ ساعت و روند صعودی مقاومت انتقال بار آنها طی زمان، احتمال تشکیل رسوب بر روی سطح نمونه‌های مذکور را افزایش می‌دهد که این موضوع منجر به پایدارسازی فیلم اکسیدی سطح شده و دسترسی عوامل مهاجم به سطح فولاد را بسیار محدود می‌نماید.

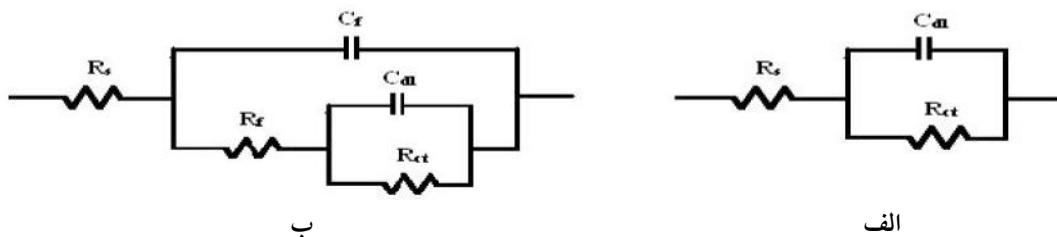
چگونگی تأثیر پیگمنت‌های مختلف (فسفات روی و پلی فسفات روی آلومینیوم) بر مقاومت پلاریزاسیون، دانسیته جریان و سرعت خوردگی در شکل ۳ نمایان است.

نتایج حاصله به‌طور کامل با موارد به دست آمده از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی هماهنگی دارند به این معنا که تفاوت آشکاری بین عملکرد ZAPP در قیاس با ZP و Blank مشاهده می‌شود. مقادیر بسیار پایین‌تر دانسیته جریان و سرعت خوردگی و بسیار بیشتر مقاومت پلاریزاسیون در حضور پلی فسفات روی آلومینیوم موید برتری این پیگمنت نسبت به فسفات روی از لحاظ عملکرد ضد خوردگی می‌باشد. افزایش مقاومت پلاریزاسیون طی زمان و کاهش ادامه‌دار دو پارامتر دانسیته جریان و سرعت خوردگی احتمال مطرح شده در بخش EIS یعنی تشکیل تدریجی لایه‌ای محافظ بر روی سطح نمونه در حضور ZAPP را قوت می‌بخشد.

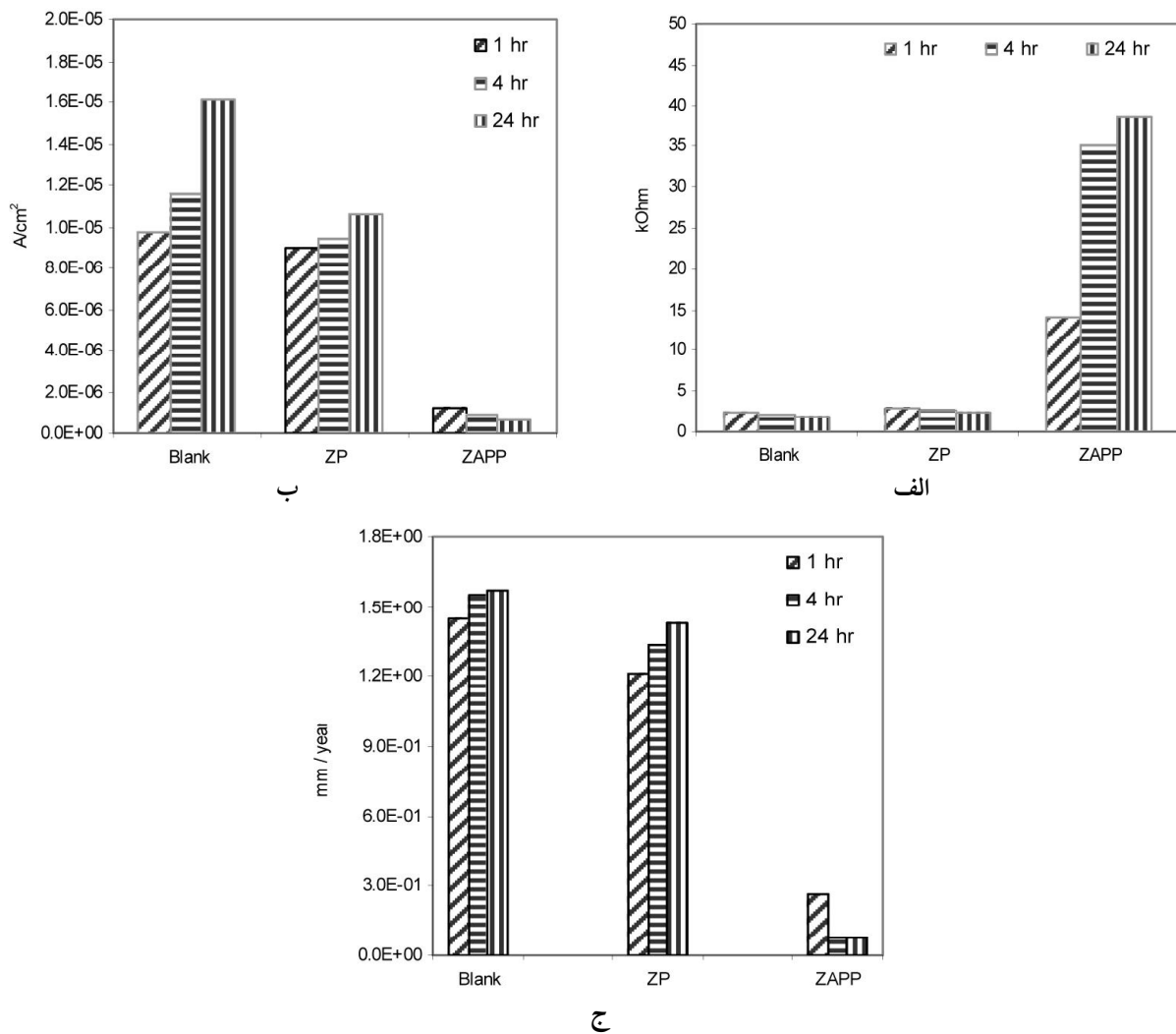
به منظور استخراج اطلاعات، نمودارهای مذکور بایستی توسط مدارات الکتریکی معادل مدل شوند (شکل ۲). همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است نمودارها دو گونه رفتار را ارائه می‌دهند.

به عبارت دیگر، در مورد تمامی نمودارها به جز گراف مربوط به ZAPP پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری که به دلیل حضور دو Relaxation Time توسط مدار ۲-ب مدل می‌شود، می‌توان از مدار ساده (شکل ۲-الف) استفاده کرد. در مدارات مذکور،  $R_s$ ،  $R_{ct}$  و  $C_{dl}$  به ترتیب بیانگر مقاومت محلول، مقاومت انتقال بار و ظرفیت لایه دوگانه می‌باشد، در حالی که  $R_f$  و  $C_f$  ارائه کننده عامل‌های مرتبط با لایه‌ای هستند که احتمالاً روی سطح رسوب یافته است. نمودارها به وضوح نشان می‌دهند که مقاومت انتقال بار نمونه‌های غوطه‌ور در محلول اشباع ZAPP در قیاس با ZP و Blank، مقادیر به مراتب بالاتری را به خود اختصاص داده‌اند. نکته حائز اهمیت دیگر، روند صعودی انتقال بار مرتبط با ZAPP طی زمان می‌باشد در حالیکه این روند در مورد ZP و Blank به صورت نزولی است.

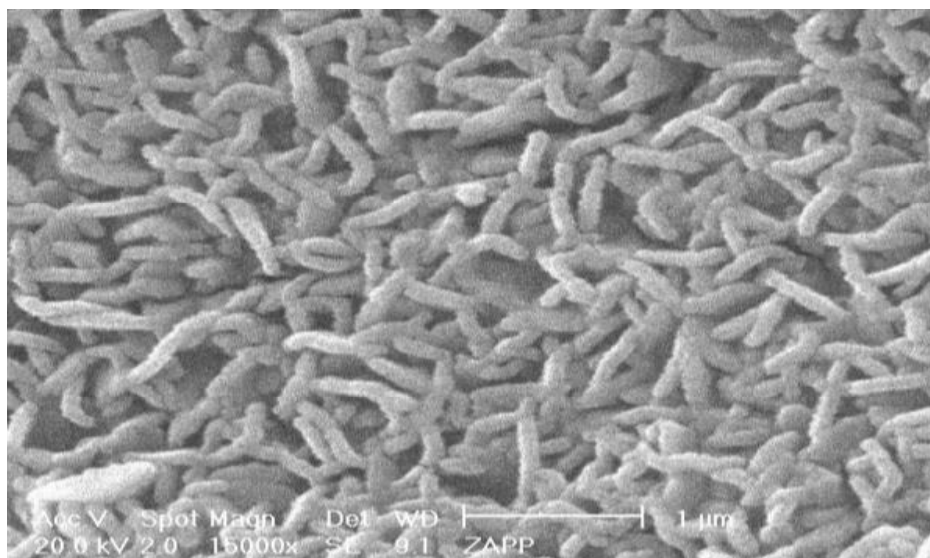
با توجه به نمودارهای Bode در می‌یابیم که رفتار آنها مشابه یکدیگر است با این تفاوت که نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول اشباع فسفات روی، مقادیر مقاومت انتقال بار بالاتری را نشان می‌دهند. بنابراین می‌توان گفت که اگرچه ZP قادر است تا حدودی عملکرد ضد خوردگی ارائه دهد اما این رفتار در قیاس با ZAPP بسیار ناچیز است. حالیت بالاتر پیگمنت پلی فسفات روی آلومینیوم در آب (حلالیت ZAPP و ZP به ترتیب  $0.28 \text{ g/l}$  و  $0.15 \text{ g/l}$  برآورد گردید)، حجم بالاتر فسفات در این ترکیب



شکل ۲- (الف) مدار معادل برای مدل نمودن رفتار نمونه‌های غوطه‌ور در تمام الکترولیت‌ها، (ب) بغیر از ZAPP بعد از ۲۴ ساعت



شکل ۳- تأثیر حضور پیگمنت‌های مختلف بر (الف) مقاومت پلاریزاسیون، (ب) دانسیته جریان و (ج) سرعت خوردگی



شکل ۴- مورفولوژی لایه رسوب کرده بر روی سطح نمونه غوطه‌ور در محلول اشباع پیگمنت ZAPP به مدت ۲۴ ساعت

۲- عملکرد ضد خوردگی پیگمنت‌های بازدارنده بر پایه فسفات و پلی‌فسفات را می‌توان از طریق آزمون‌های الکتروشیمیایی اعم از EIS و LP مورد ارزیابی قرار داد.

۳- به طور کلی آزمون‌های الکتروشیمیایی به همراه آنالیز سطح مورد استفاده در این مقاله، برتری عملکرد ترکیب پلی‌فسفات روی آلومینیوم به عنوان پیگمنت ضد خوردگی اصلاح شده بر پایه فسفات را نشان دادند.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله به دلیل حمایت‌های مالی در انجام این طرح تحقیقاتی، از شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی تشکر و قدردانی می‌کنند.

آنالیز سطح نمونه‌های غوطه‌ور در محلول اشباع پیگمنت‌ها پس از ۲۴ ساعت با استفاده از SEM/EDX فرض مطرح شده را به طور کامل به اثبات می‌رساند به این معنا که در حضور پلی‌فسفات روی آلومینیوم، رسوبی با مورفولوژی نمایش داده شده در شکل ۴، تشخیص داده شد در حالی که در مورد فسفات روی، تنها حضور محصولات خوردگی به صورت پراکنده بر روی سطح قابل مشاهده بود. آنالیزور EDX وجود عناصری از قبیل فسفر، آلومینیوم و روی را بر روی سطح نمونه غوطه‌ور در محلول به اثبات رساند که مقادیر آنها (۰/۸۳٪) Fe، (۰/۱۰٪) Zn، (۰/۲/۸٪) P و (۰/۰/۵٪) Al بود.

### نتیجه‌گیری

۱- مقادیر و روند تغییرات مقاومت‌های حاصل از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و همچنین نتایج آزمون پلاریزاسیون حاکمی از رسوب لایه‌ای محافظ بر روی سطح نمونه‌ها در حضور ZAPP می‌باشد.

## منابع

- [1] Sinko J., Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 42, pp. 267-282, 2001.
- [2] Buxbaum G. and Pfaff G. (eds.), *Industrial inorganic pigments*, 3<sup>rd</sup> Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [3] Fragata F., de la fuente D., Almeida E. and Santos D., Solvent borne paint systems on carbon steel and hot-dip galvanized steel for a wide range of atmospheric exposures, *JCT*, 4/1, pp. 75-87, 2007.
- [4] Thorn A., Adams A. and Gicuchi T., Improved corrosion control through nontoxic corrosion inhibitor synergies, *JCT Coatings Tech.*, 3/5, pp. 1-8, 2006.
- [5] Hernandez M. and Genesca J., Effect of an inhibitive pigment Zinc-Aluminum-Phosphate (ZAP) on the corrosion mechanisms of steel in waterborne coatings, *Prog. Org. Coat.*, Vol. 56, pp. 199-206, 2006.
- [6] Kalenda P., Properties of anticorrosion pigments depending on their chemical composition and PVC value, *Pigment and Resin Technology*, 35/4, pp. 188-199, 2006.
- [7] Vetere V., Deya M., Romagnoli R. and del Amo B., Calcium triphosphate: An anticorrosive pigment for paint, *JCT*, 73/917, pp. 57-63, 2001.
- [8] Kalendova A., Vesely D. and Brodinova J., Anticorrosive spinel-type pigments of the mixed metal oxides compared to metal polyphosphates, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 51, pp. 6-17, 2004.
- [9] Zin I.M., Lyon S.B. and Pokhmurskii V.I., Corrosion control of galvanized steel using a phosphate/calcium ion inhibitor mixture, *Corrosion Science*, Vol. 45, pp. 777-788, 2003.
- [10] Hatch G. and Rice O., Threshold treatment of water systems, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 37, pp. 710-715, 1945.
- [11] Hatch G., Polyphosphate inhibitors in portable water, *Materials Protection*, Vol. 8, pp. 31-35, 1969.
- [12] Ebrahimi Mehr M., Shahrabi T. and Hosseini M.G., Determination of suitable corrosion inhibitor formulation for a portable water supply, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 51, pp. 399-405, 2004.
- [13] Naderi R., Attar M.M. and Moayed M.H., EIS examination of mill scale on mild steel with polyester–epoxy powder coating, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 50, pp. 162-165, 2004.
- [14] Barsoukov E. and Ross Macdonald J. (eds.), *Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications*, 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley and Sons, 2005.
- [15] Naderi R., Attar M.M. and Moayed M.H., Investigation on the effect of various surface preparations on corrosion performance of powder coated steel by EIS, *Materials and Corrosion*, Vol. 56, pp. 325-328, 2005.
- [16] Mahdavian M. and Attar M.M., Investigation on zinc phosphate effectiveness at different pigment volume concentrations via electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, Vol. 50, pp. 4645-4648, 2005.
- [17] Deflorian F. and Felhosi I., Electrochemical impedance study of environmentally friendly pigments in organic coatings, *Corrosion*, Vol. 59, pp. 112-120, 2003.