



مروری بر پوشش‌های سیلیکات غنی از روی: بخش اول

محمد ناصر کاکایی^۱، داود زارعی^۲، ایمان دانایی^{۳*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بازرسی فنی، دانشکده مهندسی نفت شهید تندگویان، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران، صندوق پستی: ۶۱۹

۲- استادیار، گروه مهندسی پلیمر دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد واحد تهران جنوب، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۳۵-۱۱۳۶۵

۳- استادیار، دانشکده مهندسی نفت شهید تندگویان، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران، صندوق پستی: ۶۱۹

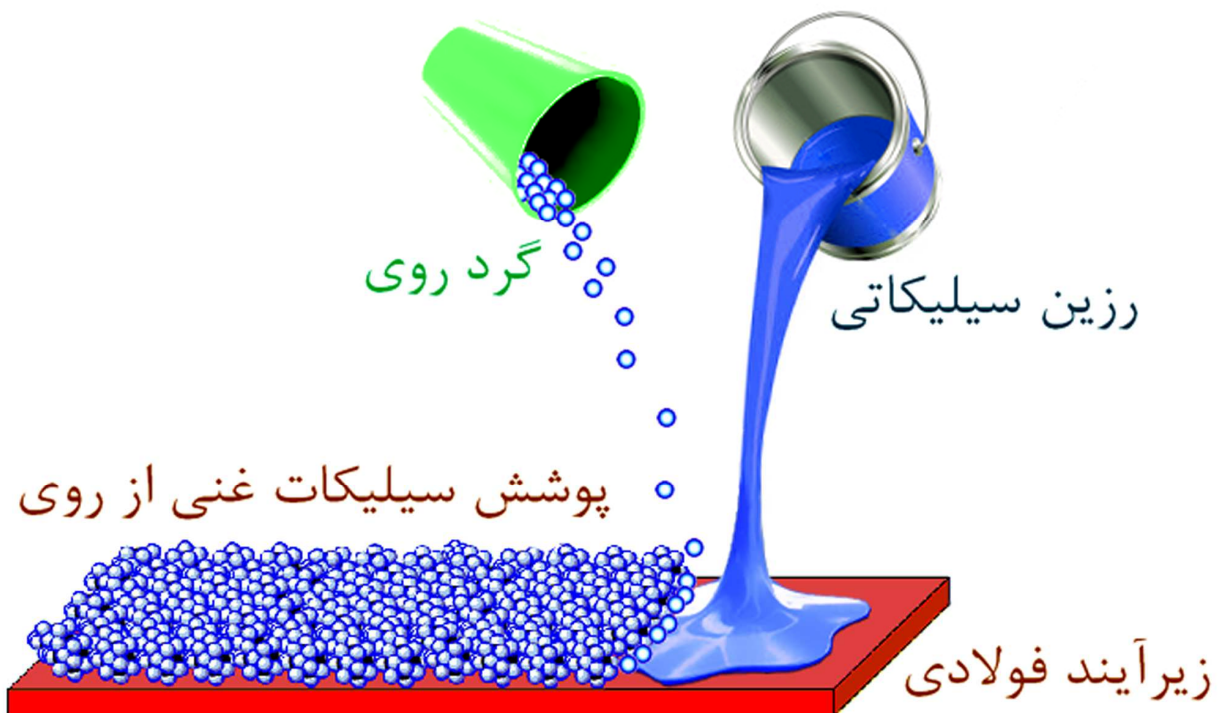
تاریخ دریافت: ۹۱/۳/۱ بازبینی: ۹۱/۴/۳ تاریخ پذیرش: ۹۱/۴/۱۰

چکیده

استفاده از پوشش‌های معدنی غنی از روی - به تنهایی یا به عنوان پرایمر سیستم‌های چند لایه - طی قرن اخیر از شیوه‌های کارآمد برای پیش‌گیری از خوردگی سازه‌های فولادی در اتمسفرهای خورنده بوده است. تخلخل ذاتی این پوشش‌ها باعث شده تا با گذشت زمان، محصولات خوردگی روی در حفرات سطح به دام افتند و سازوکار حفاظت گالوانی آنها به تدریج جای خود را به سدکنندگی بدهد. داشتن ساختاری معدنی و نزدیک به طبیعت و توانایی تغییر حفاظت فعال - سدی کلید دوام و کارایی ضدخوردگی عالی این پوشش‌ها است. این مقاله به معرفی، بررسی تاریخچه، انواع، ساختار رزین، مراحل پخت‌شدن پوشش‌های معدنی غنی از روی و برخی نکات کاربردی در این زمینه می‌پردازد.

واژه‌های کلیدی

غنی از روی، سیلیکات قلیایی، اتیل سیلیکات، غلظت حجمی بحرانی رنگدانه، حفاظت کاتدی، محصولات خوردگی روی.



۱- مقدمه

در اعمال قوانین و مقررات زیست محیطی بار دیگر توجه شرکت‌های سازنده و مراکز پژوهشی را معطوف به سیلیکات‌های قلیایی کرد تا یک چرخه کامل شکل گیرد [۹]. این مطالعه مروری در دو مقاله به معرفی ساختار، انواع، برخی خصوصیات، سازوکار حفاظتی، عیوب، روش‌های ارزیابی عملکرد و اجزاء پوشش و رنگ سیلیکات‌ی غنی از روی و همچنین به برخی پیشرفت‌ها در زمینه پوشش‌های حاوی رنگدانه روی می‌پردازد.

۲- معرفی پوشش معدنی غنی از روی (سیلیکاتی غنی از روی)

همان‌طور که از نامشان پیداست خصیصه بارز این پوشش‌ها مقدار زیاد رنگدانه فلزی روی است. در پوشش‌های مرسوم، رنگدانه‌ها توسط مقدار کمی رزین به یکدیگر چسبیده‌اند و غلظت حجمی رنگدانه (PVC)^{۱۱} بالاتر از مقدار بحرانی (CPVC)^{۱۲} آن است یعنی رزین به اندازه کافی برای محاط کردن و تر کردن همه رنگدانه‌ها وجود ندارد. هدف از این کار تسهیل هدایت الکتریکی با استفاده از اتصال مستقیم ذرات رنگدانه می‌باشد. برای انجام عملکرد فداشوندگی پوشش‌های غنی از روی می‌بایست، تماس مستقیم با زیرآیند داشته باشند به همین دلیل این پوشش‌ها در سیستم‌های چندلایه به عنوان پرایمر کاربرد دارند. عملکرد این پوشش‌ها تقریباً شبیه لایه گالوانیزه است البته مزیت آنها در آن است که می‌توانند در محل^{۱۳} اعمال شوند [۱۴-۱۲]. نسبت غلظت حجمی رنگدانه به غلظت حجمی بحرانی (PVC/CPVC) بیشتر از یک، باعث می‌گردد که پوشش‌های سیلیکات‌های غنی از روی ساختاری متخلخل و نفوذپذیر داشته باشند. بر خلاف پوشش‌های دیگر وجود این منافذ خللی در عملکرد آنها وارد نمی‌کند. با نفوذ الکترولیت به منافذ و رسیدن به سطح مشترک پوشش/ زیرآیند واکنش آندی ذرات روی و حفاظت کاتدی زیرآیند رخ می‌دهد. با گذشت زمان تجمع محصولات خوردگی روی که هدایت الکتریکی کمی دارند سطح فعال ذرات روی را کم می‌کند و رفته رفته تماس ذرات روی با یکدیگر و با زیرآیند قطع می‌شود. در نهایت حفرات بعضاً با محصولات انحلال ناپذیر خوردگی روی یا محصولات خوردگی روی با انحلال‌پذیری کم، پر می‌شوند و حفاظت کاتدی جای خود را به خاصیت سدکنندگی می‌دهد [۱۵، ۱۶].

۳- رزین سیلیکاتی

بیش از ۹۵٪ حجم پوسته زمین را کوارتز و سیلیکات‌های دیگر تشکیل داده‌اند، از این رو سیلیکات‌ها بسیار به طبیعت نزدیک هستند و این می‌تواند نشانه‌ای برای سازگاری آنها با طبیعت باشد [۹]. ساختار پلیمری سیلیکات‌ها را دو عنصر سیلیکات و اکسیژن شکل داده‌اند که روی هم دو سوم وزن پوسته زمین را به خود اختصاص می‌دهند [۱۷]. این دو عنصر می‌توانند با تشکیل یک شبکه سه بعدی ذرات روی را به یکدیگر متصل کنند که این مورد در شکل ۱ نشان داده شده است. از این روست که سیلیکات به عنوان

پوشش‌های ضدخوردگی با کارکردهای سدکنندگی^۱، بازدارندگی^۲، یا فداشوندگی^۳ ایفای نقش می‌کنند که در این میان فلز روی اصلی‌ترین بازیگر گروه سوم است [۱، ۲]. چندین قرن است که پوشش گالوانیزه برای حفاظت از زیرآیند فولادی مورد استفاده قرار می‌گیرد. اما در قرن بیستم برخی نیازها مانند نیاز به پوشش‌دهی سازه‌های عظیم یا تجهیزات درحال سرویس‌دهی، باعث تولد پوشش‌هایی شد که از خاصیت فداشوندگی روی در قالب رنگدانه بهره می‌برند [۳]. این دستاورد به سرعت جای خود را در صنعت به عنوان پوشش محافظ خوردگی در اتمسفرهای خورنده (دریایی و صنعتی)، ناحیه پاشش آب^۴ و برخی کاربردهای غوطه‌وری باز کرد [۱، ۴]. پوشش‌های معدنی غنی از روی جزء مقاوم‌ترین پوشش‌های در دسترس، در مقابل خوردگی اتمسفری (جوی) می‌باشند [۵]. در نیمه اول قرن بیستم خصوصیات ضدخوردگی فوق‌العاده گرد روی به عنوان رنگدانه تشریح و سازوکار حفاظتی دوتایی پوشش‌های غنی از روی تبیین شد تا زمینه ساز استفاده کاربردی از رنگدانه روی شود. آغاز استفاده صنعتی پوشش‌های معدنی غنی از روی به نوآوری ویکتور نایتینگال^۷ برمی‌گردد. وی در سال ۱۹۴۲ با استفاده از سدیم سیلیکات غنی از گرد روی خط لوله رو زمینی ۲۵۰ مایلی مورگان-ویالا^۸ در استرالیا را پوشش داد که هم اکنون پس از گذشت چندین دهه بدون مشکل به سرویس‌دهی ادامه می‌دهد. فرآیند پخت این پوشش توسط حرارت و در بالای دمای ۱۷۵ °C انجام شد [۶-۱۰]. انجام فرآیند پخت توسط حرارت در عمل محدودیت‌های فراوانی ایجاد می‌کرد. از این رو در دهه ۱۹۵۰ پس از اینکه شیمی ترکیبات سیلیکاتی به طور نسبتاً واضحی شناخته شد، نسل جدیدی از پوشش‌های معدنی غنی از روی بر پایه سدیم سیلیکات‌ی روانه بازار شد. این پوشش‌ها از نوع پس-پخت^۹ بودند و فرآیند پخت توسط محلول رقیق اسید فسفریک انجام می‌گرفت [۷، ۱۰]. اواخر دهه ۱۹۵۰ با پیدایش پوشش‌های غنی از روی معدنی خود پخت شونده^{۱۰} بر پایه پتاسیم سیلیکات‌ی کار تسهیل شد و سیر تکامل با معرفی پوشش‌های پایه حلالی آلکیل سیلیکاتی در دهه ۱۹۶۰ ادامه یافت [۷، ۱۱]. به دلیل شرایط جوی اروپا که عموماً خصوصیت آن دمای پایین و رطوبت زیاد است، پوشش معدنی پایه آبی غنی از روی در این قاره با مشکلات متعددی رو به رو بود. با وجود چالش‌هایی از این دست راه برای پوشش‌های غنی از روی اتیل سیلیکاتی هموار شد و پس از آن نیز شرایط سخت اعمال هر دو پوشش سیلیکاتی به تولد پوشش آلی غنی از روی منجر شد [۱۰]. در اواخر قرن بیستم و پس از آنکه اتیل سیلیکات، تا حد زیادی سیلیکات قلیایی را از گردونه بازار پوشش‌های معدنی غنی از روی خارج کرده بود، سخت‌گیری

¹ Barrier effect

² Inhibitive effect

³ Sacrificial effect

⁴ Substrate

⁵ Splash zone

⁶ Dust

⁷ Victor Nightingall

⁸ Morgan-Wyalla

⁹ Post-cure

¹⁰ Self-cure

¹¹ Pigment Volume Concentration (PVC)

¹² Critical Pigment Volume Concentration (CPVC)

¹³ In situ

و کاهش مقاومت به آب می‌شود [۵, ۹, ۱۷]. جدول ۱ مقادیر نسبت که در آن سیلیکات قلیایی به عنوان پوشش کاربرد دارد را نشان می‌دهد. نسبت را می‌توان با افزودن سیلیکای کلوییدی یا حل کردن سیلیکا ژل در سیلیکات قلیایی افزایش داد [۱۷, ۲۰].

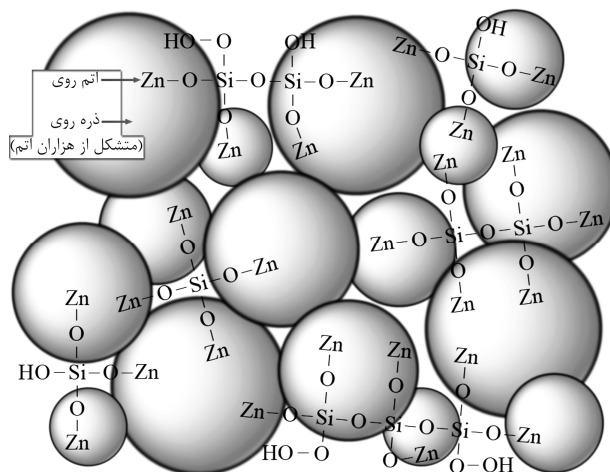
جدول ۱- نسبت‌های سیلیکا به اکسید فلز قلیایی در سیلیکات‌های [۵, ۹, ۱۷].

نسبت سیلیکا به اکسید فلز قلیایی	ترکیب شیمیایی	سیلیکات
۲.۴:۱ - ۴.۵:۱	SiO ₂ :Na ₂ O	سدیم سیلیکات
۲:۱ - ۵.۳:۱	SiO ₂ :K ₂ O	پتاسیم سیلیکات
۲:۱ - ۸.۵:۱	SiO ₂ :Li ₂ O	لیتیم سیلیکات

۳-۱-۱- مقایسه انواع سیلیکات‌های قلیایی

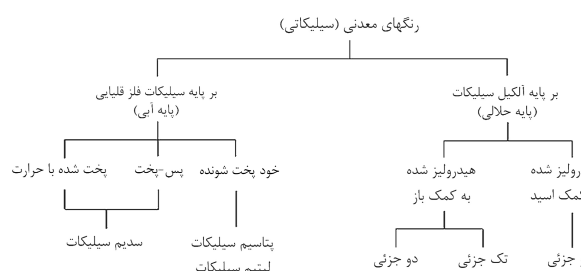
سدیم سیلیکات هنگام پخت‌شدن شوره می‌زند و نیازمند حرارت (تا دمای ۱۷۵°C) یا عامل پخت‌کننده است اما در عوض سرعت پخت نسبتاً بالایی دارد. در مقابل پتاسیم سیلیکات خود پخت‌شونده است. یعنی در دمای معمولی و بدون نیاز به عامل پخت‌کننده، پخت می‌شود. کمتر شوره می‌زند، اما هنگام پخت به رطوبت زیاد و دمای کم حساس است. اگر حین پخت‌شدن در معرض باران باشد، یا میعان بر روی سطح آن رخ دهد، یا غوطه‌ور شود امکان انحلال مجدد سیلیکات نیز وجود دارد و تنها تبخیر آب از پوشش به معنی پخت‌شدن آن نیست. لیتیم سیلیکات هم خود پخت‌شونده است. به علاوه به خاطر داشتن نسبت زیاد سیلیکا به اکسید پتاسیم، ظرف مدت یک ساعت پس از اعمال مقاومت خوبی در برابر آب پیدا می‌کند. لیتیم سیلیکات هم چنین کمترین میزان قلیابیت را دارد، عمر نگهداری در ظرف^۴ طولانی‌تری دارد و شوره نمی‌زند. و به‌طور کلی بهترین عملکرد را بین سیلیکات‌های قلیایی در کاربرد پوشش از خود نشان می‌دهد [۸, ۹, ۱۷, ۲۱]. یک مزیت دیگر پتاسیم سیلیکات این است که به‌عنوان چسب فلاکس^۵ الکتروود جوشکاری هم کاربرد دارد و در جوشکاری سازه با پوشش پتاسیم سیلیکات غنی از روی، قوس داغ یکنواخت^۶ در ولتاژ کمتری قابل دسترس است در نهایت جوش یکنواخت‌تر و با استحکام کششی بهتری ایجاد می‌کند و همین امر باعث می‌گردد تا پتاسیم سیلیکات در کاربرد به‌عنوان پرایمرهای موقت کارگاهی (پیش ساخت^۷) یا اصطلاحاً شاپ پرایمر^۸ بیشتر مورد استفاده قرار گیرد [۲۲, ۲۳]. سختی‌های اعمال و مشکلات سدیم سیلیکات از یک‌سو و قیمت بالای لیتیم سیلیکات از سوی دیگر موجب شده تا پتاسیم سیلیکات بیشترین کاربرد را در این میان داشته باشد. مخلوط‌کردن مقداری لیتیم با پتاسیم سیلیکات راهکاری به صرفه و اقتصادی برای بهره‌مندی از خواص لیتیم سیلیکات است.

رزین پوشش‌های معدنی غنی از روی استفاده می‌شود. شبکه پلی سیلیکاتی به پوشش، هدایت الکتریکی کنترل شده می‌دهد و در عین حال از لحاظ شیمیایی کاملاً خنثی است [۱۸].



شکل ۱- شمای ساختار یک پوشش معدنی غنی از روی که سیلیکات به وسیله پیوند کووالانس اولیه با اتم‌های روی، ذرات گرد روی را به هم متصل کرده است.

نوع رزین اساس تقسیم‌بندی پوشش‌های معدنی غنی از روی را تعیین می‌کند. شکل ۲ این دسته بندی را نشان می‌دهد [۵, ۱۷, ۱۹].



شکل ۲- دسته‌بندی پوشش‌های معدنی غنی از روی بر اساس نوع رزین [۵, ۱۷, ۱۹].

۳-۱-۲- سیلیکات پایه آبی (سیلیکات قلیایی)

سیلیکات‌های قلیایی به سه دسته پس-پخت، پخت، پخت‌شونده با حرارت^۱ و خود پخت‌شونده تقسیم می‌شوند که سدیم سیلیکات در دسته اول و دوم جای می‌گیرد و لیتیم و پتاسیم سیلیکات در دسته سوم قرار دارند [۹, ۱۷]. عامل تعیین‌کننده خصوصیات سیلیکات‌های قلیایی، نسبت سیلیکا به اکسید فلز قلیایی (یا به اختصار نسبت) است که افزایش آن موجب افزایش گرانیروی محلول، افزایش سرعت خشک‌شدن و پخت‌شدن، افزایش مقاومت شیمیایی پوشش و افزایش آسیب‌پذیری به دمای کم می‌شود. در حالی که کاهش این نسبت باعث افزایش چگالی، افزایش حلالیت در آب، افزایش pH، افزایش قدرت چسبانندگی^۲ و چسبندگی^۳

^۱ Baked
^۲ Binding power

^۳ Adhesion
^۴ Pot life
^۵ Flux
^۶ Steady hot arc
^۷ Preconstruction primers
^۸ Shop primer

هر اندازه مساحت سطح بیشتر باشد رزین بیشتری برای تر شدن نیاز است و غلظت حجمی بحرانی رنگدانه کاهش می‌یابد. شاخص رزین مورد نیاز رنگدانه میزان جذب روغن (ASTM D281, ASTM D1483) است.

۲- قدرت ترکندگی رزین: برای رنگدانه روی هر قدر رزین قطبی‌تر باشد قدرت ترکندگی آن بیشتر است و غلظت حجمی بحرانی رنگدانه را افزایش می‌دهد. به‌طور مثال قدرت ترکندگی با کاهش قطبیت در کلروکائوچو، وینیل، اپوکسی و سیلیکات کاهش می‌یابد [۱, ۲۷, ۲۹].

اولین تفاوتی که بین دو دسته سیلیکات غنی از روی خودنمایی می‌کند نوع حلال است. حضور آب به عنوان حلال در سیلیکات قلیایی مزایایی به همراه دارد: ماده آلی فرار^۱، بو و حساسیت‌زایی ندارد، غیر قابل اشتعال و غیر سمی و دوست‌دار محیط زیست است و از معایب آن می‌توان به سیالیت^۲ ضعیف، نرخ کم تبخیر و ایجاد حساسیت پوشش به رطوبت زیاد به هنگام پخت اشاره نمود [۹, ۲۰]. همچنین سیلیکات‌های قلیایی به آلودگی‌های سطحی مانند روغن و چربی حساس‌تر هستند چرا که از تمیزکاری ثانویه سطح توسط حلال (پس از تمیزکاری پاششی^۳) بهره نمی‌برند [۳۰]. ترک خوردگی گل گونه^۴ نام یکی از عیوب رایج در سیلیکات‌های غنی از روی است که پوشش شبیه بیابان بی آب ترک می‌خورد و به شکل پوسته پوسته از زیرآیند جدا می‌شود [۳۱]. ضمن ایجاد شدن این عیب لایه‌های بالایی پوشش سریع‌تر پخت می‌شوند و به لایه‌های زیرین تنش بیش از اندازه وارد می‌شود. شبکه سیلیکات که هنوز استحکام لازم و تحمل تنش داخلی وارده را ندارد ترک می‌خورد [۳۰].

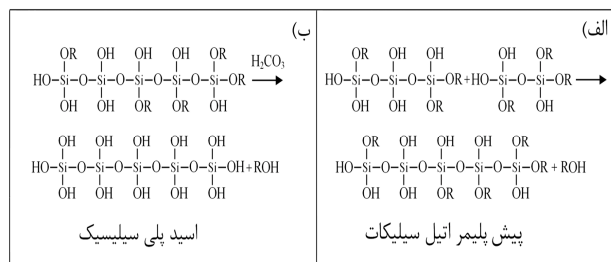
افزایش نسبت غلظت حجمی رنگدانه به مقدار بحرانی آن و افزایش ضخامت احتمال پیدایش ترک خوردگی گل گونه را می‌افزایند. اتیل سیلیکات به دو دلیل به این عیب حساس‌تر است: ۱- گرد روی میزان جذب روغن پایینی دارد (حدود ۷ g / ۱۰۰ g) که از اکثر رنگدانه‌ها و تقویت کننده‌ها^۵ کمتر است. لذا مقدار کمی رزین برای تر شدن احتیاج دارد. اتیل سیلیکات معمولاً علاوه بر گرد روی مقداری رنگدانه و تقویت کننده را در خود جای داده است که باعث می‌شود نسبت غلظت حجمی رنگدانه به مقدار بحرانی آن برای اتیل سیلیکات از سیلیکات قلیایی بیشتر باشد. در نتیجه در ضخامت‌های کمتری مستعد ترک خوردگی گل گونه است. ۲- اتیل سیلیکات سریع‌تر پخت می‌شود و تنش‌های داخلی بیشتری در آن ایجاد می‌شوند [۱۹, ۲۷]. اگر چه در ساختار نهایی فیلم جامد هر دو دسته مشابه یکدیگرند اما در سازوکار پخت شدن تفاوت دارند. در سیلیکات قلیایی با تبخیر شدن و در اتیل سیلیکات با جذب رطوبت پخت‌شدن به پیش می‌رود. یکی از مشکلاتی که سیلیکات پایه آبی با آن مواجه است قلیایی بودن بیش از اندازه سطح آن است که اگر مرتفع نشود موجب نقص در چسبندگی پوشش فوقانی^۶ می‌شود [۳۰]. لازم به ذکر

۲- استفاده از تجهیزات رطوبت‌زدای صنعتی که نرخ تبخیر را افزایش می‌دهند. به‌طور نمونه دمش هوای خشک از پایین و تخلیه هوای مرطوب از بالا یکی از سازوکارهاست.

۳- انجام عملیات پیش گرم برای فولاد و محیط اطراف آن [۲۶].

۲-۴- اتیل سیلیکات غنی از روی

ضمن فرآیند پخت اتیل سیلیکات آبکافت شده، نخست بیشتر حلال آلی تبخیر و مخلوط اتیل سیلیکات روی تغلیظ می‌شود و پیش پلیمرها شکل می‌گیرند (شکل ۴- الف). پس از آن اسید کربنیک (از واکنش رطوبت و دی اکسید کربن هوا) که موجب یونیزاسیون برخی اتم‌های روی در سطح ذرات روی می‌شود به ادامه واکنش پخت و تشکیل اسید پلی سیلیسیک کمک می‌کند (شکل ۴- ب). از این نقطه به بعد واکنش پخت‌شدن مشابه سیلیکات قلیایی غنی از روی است که طی آن اسید پلی سیلیسیک با زیرآیند فولادی و روی یونی واکنش می‌دهد تا در زمان طولانی و در طی مسیر سطح به عمق پوشش، شبکه پلیمری سه بعدی سیلیکات روی شکل گرفته و کامل شود. آهنگ این واکنش به شرایط محیط وابسته است [۵].



شکل ۴- دو مرحله اول پخت شدن اتیل سیلیکات [۵].

۵- مقایسه سیلیکات‌های غنی از روی پایه آبی و پایه حلالی (سیلیکات قلیایی و اتیل سیلیکات)

پیش از مقایسه این دو نوع سیلیکات، مفهومی که در ادامه و تا پایان این مطالعه به آن نیاز داریم باید مورد توجه قرار گیرد. غلظت حجمی بحرانی رنگدانه نقطه‌ای است که رزین دقیقاً به اندازه تر کردن تمام رنگدانه‌ها وجود دارد و نه بیشتر. مقدار تئوری غلظت حجمی بحرانی رنگدانه برای گرد روی (وزن مخصوص ۷ و جذب روغن ۷) ۶۵.۶٪ است [۲۷, ۲۸]. هر چند در محاسبه این شاخص تنها خصوصیات رنگدانه ملاک هستند اما در عمل این مقدار به دو عامل وابسته است:

۱- رنگدانه: اینکه یک رنگدانه برای تر شدن یا محاط شدن به چه مقدار رزین احتیاج دارد، به چگالی رنگدانه، اندازه، شکل و خصوصیات سطحی ذرات آن وابسته است.

الف) رنگدانه‌های ناهمجنس با توجه به چگالی و شرایط سطحی مختلف به مقادیر متفاوتی رزین برای تر شدن احتیاج دارند.

ب) در بین اشکال هندسی مختلف کره کمترین و ورق بیشترین نسبت سطح به حجم را دارند.

ج) در وزن ثابت، با کاهش اندازه ذرات مساحت سطح افزایش می‌یابد.

¹ Volatile Organic Compound (VOC)

² Flow

³ Blast Cleaning

⁴ Mudcracking

⁵ Extenders

⁶ Topcoat

است که مقاومت سایشی سیلیکات قلیایی حدوداً دو برابر اتیل سیلیکات است [۸].

۶- خصوصیات دیگری از سیلیکات‌های غنی از روی

۶-۱- تخلخل

گفته شد که در پوشش‌های غنی از روی نسبت غلظت حجمی رنگدانه به غلظت حجمی بحرانی بیش از واحد موجب می‌گردد ساختاری متخلخل و نفوذپذیر حاصل شود. کسر یاد شده اگر از حد مشخصی تجاوز کند رزین به اندازه کافی برای چسباندن ذرات به هم وجود ندارد و ضعف در چسبندگی^۱ و هم چسبی^۲ و نهایتاً ترک خوردن را موجب می‌گردد. هنگامی که سیستم پوشش به صورت تک لایه سیلیکات غنی از روی باشد، تخلخل سودمند و شرط لازم برای مرحله دوم حفاظتی (سد کنندگی) است چرا که نقش اصلی را در این مرحله محصولات انحلال ناپذیر خوردگی روی بازی می‌کنند که در حفرات ریشه کرده‌اند [۳۲]. پر شدن حفرات با محصولات خوردگی روی می‌تواند نرخ آسیب به روی را حتی تا ۱:۲۵ نرخ خوردگی آهن کم کند [۳] در مقابل در سیستم‌های چند لایه با پرایمر سیلیکات غنی از روی، تجمع آب و گازها در این حفرات موجب حباب^۳ و تاول زدن^۴ پوشش فوقانی و ایجاد سوراخ‌های ریز^۵ در آن می‌گردد [۷، ۲۴]. اگر هم بین اعمال پرایمر و لایه‌های بعدی وقفه‌ای مثلاً چند ماهه بیفتد تجمع آلودگی‌هایی مانند روغن، چربی و کلرید، سولفید و برخی دیگر از محصولات خوردگی روی در حفرات می‌تواند به‌طور مشابه در دسر ساز شود [۳، ۲۳، ۳۳].

۶-۲- آماده‌سازی سطح

حفاظت کاتدی نیازمند پیوستگی اتصال الکتریکی بین ذرات روی و زیرآیند فولادی در تمام سطح پوشش داده شده است و از سوی دیگر سیلیکات‌ها پیوند کووالانس اولیه با ذرات روی و زیرآیند می‌دهند [۳۰، ۳۴]. تحقق این دو مستلزم سطح تمیز و آماده سازی سطح عالی، SSPP SP-5, SA 2 1/2 و SSPP SP-10 است [۷، ۱۸، ۱۹، ۲۴، ۳۰، ۳۵، ۳۶].

۶-۳- محدودیت دمای کاربرد

از آنجا که رزین معدنی مقاومت حرارتی بالایی دارد، لذا خصوصیات روی تعیین‌کننده دمای کاربرد است. محدودیت دمای کاربرد دو جنبه دارد:

۱- در محیط‌های مرطوب یا در کاربرد غوطه‌وری با افزایش دما تا حدود ۶۰ °C نرخ فداشوندگی روی افزایش می‌یابد اما در یک دمای خاص بسته به ترکیب شیمیایی الکتروولت و پوشش پدیده واژگونی قطبیت^۶ با تشکیل فیلم نیمه رسانای اکسیدی به جای فیلم نارسای هیدروکسیدی رخ می‌دهد. به همین دلیل استفاده از این پوشش‌ها در کاربرد غوطه‌وری مانند داخل مخازن آب در دماهای بالای ۴۵ °C توصیه نمی‌شود [۳۰، ۳۷].

۲- سقف دمای کاربرد که اکثراً برای پوشش بدون لایه فوقانی ۴۰۰ °C قید می‌شود مبتنی بر دو اتفاق زیر در این دماست:

الف) اکسیداسیون سریع روی که به سرعت اتصال الکتریکی ذرات و در واقع حفاظت کاتدی را از بین می‌برد.

ب) رسیدن به نقطه ذوب روی که کمی بیشتر از ۴۰۰ °C است [۳۸]. البته بعضاً حد نهایی مقاومت حرارتی این پوشش‌ها حتی تا ۵۳۸ °C نیز عنوان می‌شود، با این توجیه که ذوب شدن روی اخلاقی در عملکرد پوشش ایجاد نمی‌کند چرا که ذرات روی در شبکه جامد سیلیکا به دام افتاده‌اند و امکان سیلان ندارند [۳۸، ۱۷].

با استناد به سقف دمای کاربرد، سیلیکات غنی از روی به عنوان پوشش محافظ خوردگی زیر عایق^۷ در یک برهه زمانی استفاده زیادی پیدا کرده بود. هر چند این پوشش در شرایط خشک عملکرد مناسبی داشته و دارد اما معایبی نظیر واژگونی قطبیت، مصرف سریع روی و دیگر مشکلاتی که ناشی از رسیدن رطوبت و آب به پوشش در اثر نشتی عایق بودند موجب گردید که تمایل به این پوشش با وظیفه پرایمر عایق حرارتی کم شود. در دمای بالا، جایی که رطوبت تبخیر می‌شود و امکان واژگونی قطبیت وجود ندارد مشکلی رخ نمی‌دهد. به همین خاطر در مرجع NACE RP0198 عنوان شده سیلیکات‌های غنی از روی را نباید به‌عنوان پرایمر عایق حرارتی بین دمای ۱۵۰-۵۰ °C استفاده کرد [۳۷، ۳۹، ۴۰].

۶-۴- محدودیت pH

رزین معدنی علاوه بر مقاومت حرارتی، مقاومت شیمیایی فوق العاده‌ای هم دارد و محدودیت pH هم متأثر از خواص روی است. فلز روی به دلیل اینکه آموتر است، هم به وسیله اسید و هم به وسیله بازهای قوی مورد حمله قرار می‌گیرد. لذا سیلیکات غنی از روی باید در یک بازه pH ایمن مورد استفاده قرار گیرد که کمینه آن را ۶-۵ و بیشینه آن را ۱۰/۵-۱۰ ذکر نموده‌اند [۲۸، ۳۰، ۳۴، ۳۸، ۴۱].

۶-۵- محدودیت عمر نگهداری در ظرف

وقتی همه اجزای رنگ سیلیکاتی مخلوط می‌شوند، روی به تدریج وارد واکنش شده و مصرف می‌شود. نرخ واکنش به نوع رزین و مواد افزودنی بستگی دارد به همین علت رنگ‌های سیلیکاتی غنی از روی معمولاً دو جزئی و نیازمند اختلاط پیش از اعمال هستند و باید در مدت زمان مشخصی پس از اختلاط اعمال شوند. البته از اتیل سیلیکات^۸ آکافت شده به کمک باز، آب کاملاً خارج شده و اجزاء رزین هم با روی واکنش نمی‌دهند. به همین خاطر سیستم‌های تک جزئی از این نوع موجود هستند [۵]. علت پایین بودن عمر نگهداری در ظرف سیلیکات‌های قلیایی غنی از روی واکنش بین روی فلزی و آب است که ساده شده آن را به صورت رابطه ۱ در نظر می‌گیرند [۲۱]:



⁷ Corrosion Under Insulation (CUI)

¹ Adhesion

² Cohesion

³ Bubbling

⁴ Blistering

⁵ Pinhole

⁶ Polarity reversal

باعث می‌شود که نقش اپوکسی به عنوان پوشش تعمیراتی پرنرنگ‌تر باشد [۳۳]. اپوکسی برخلاف سیلیکات پس از پخت همیشه تا حدی دچار چروکیدگی و آب رفتن^۱ است و این نقیصه می‌تواند در لبه‌ها و گوشه‌ها مشکل آفرین باشد [۱۹].

اما از طرف دیگر جایی که سازه هندسه پیچیده‌ای دارد (دسترسی مشکل است یا امکان تجمع رنگ وجود دارد) استفاده از اپوکسی معقول‌تر است زیرا اعمال آن راحت‌تر بوده و به ترک‌خوردگی گل‌گونه حساس نیست [۴,۴۱]. اعمال پوشش فوقانی روی اپوکسی راحت‌تر است و با مشکلاتی نظیر ترک‌شدن^۲ و عدم چسبندگی به خاطر قلیایی بودن سطح مواجه نمی‌شود [۳۰].

اپوکسی قابلیت جوشکاری ضعیفی دارد زیرا رزین آلی موجب حفره‌دار شدن درز جوش^۳ و تولید بخارات جوشکاری^۴ می‌شود [۱۹]. غیر از خصوصیات فنی عوامل دیگری نیز بر بازار پوشش‌های غنی از روی اثرگذار است. تمایل تولیدکنندگان پوشش به فروش اپوکسی غنی از روی غیر قابل انکار است چرا که اولاً اپوکسی با ضخامت بسیار بیشتر حفاظتی مشابه سیلیکات می‌دهد و این یعنی فروش رنگ بیشتر. ثانیاً سیلیکات ایرادات ساخت را در مراحل اولیه نشان می‌دهد و جایی را برای اشتباه سازنده نمی‌گذارد. ثالثاً عمر کاری پوشش‌های اپوکسی کوتاه‌تر از سیلیکات است و مجدداً به معنی فروش رنگ بیشتر است [۱۰].

شایان ذکر است که در آمریکا غالباً از سیلیکات‌های غنی از روی برای تجهیزات جدیدی مثل سازه‌های فرا ساحلی^۵ و پل‌ها استفاده می‌شود و اپوکسی‌ها فقط در تعمیر کاربرد دارند. اما در اروپا به خصوص فرا ساحل دریای شمال این اپوکسی‌های غنی از روی هستند که پیش‌تازند [۱۸].

۸- نتیجه‌گیری

این مقاله بخش اول مطالعه مروری بر پوشش‌های سیلیکات معدنی غنی از روی بود که در آن به معرفی اساس شیوه عملکرد، نقش و بررسی تاریخچه پوشش‌های سیلیکاتی غنی از روی پرداخته شد. انواع این پوشش‌ها معرفی شدند و با یکدیگر مورد مقایسه قرار گرفتند، ساختار رزین و مراحل پخت‌شدن پوشش‌های معدنی غنی از روی مورد مطالعه قرار گرفت. تفاوت‌ها و شباهت‌های سیلیکات غنی از روی با پوشش‌های غنی از روی آلی بررسی شدند و برخی نکات کاربردی و عملی سیلیکات‌های غنی از روی مطرح شد. این مطالعه در بخش دوم با بررسی سازوکارهای حفاظتی، الکتروشیمی حفاظت کاتدی، رنگدانه روی، محصولات خوردگی روی، افزودنی‌ها، ارزیابی عملکرد و برخی پیشرفت‌ها در زمینه پوشش‌های غنی از روی ادامه می‌یابد.

۶-۶- استفاده هم‌زمان پوشش‌های سیلیکاتی غنی از روی به

همراه سیستم حفاظت کاتدی توسط منبع خارجی

اگر نیاز باشد برای سازه‌ای که پوشش غنی از روی دارد از سیستم حفاظت کاتدی توسط منبع خارجی استفاده شود، پتانسیل پلاریزه سازه نباید از $V = 10$ - نسبت به الکتروود نقره-کلرید نقره منفی‌تر باشد. با این توضیح که اگر پتانسیل حفاظتی چیزی در حدود پتانسیل تامین شده توسط آندهای روی باشد، جریان تنها برای حفاظت ناحیه فولادی بدون پوشش (مثلاً درون شکاف) استفاده می‌شود که میزان محدودی است. اما اگر پتانسیل از این مقدار منفی‌تر باشد طبیعت رسانای پوشش موجب می‌شود رفتاری مانند رفتار زیرآیند بدون پوشش از خود نشان دهد و جریان بسیار زیادی بکشد [۴۲].

۷- مقایسه پوشش‌های غنی از روی معدنی و آلی

معایبی که از مهم‌ترین آنها سختی اعمال، نیاز به آماده‌سازی سطح عالی و بروز نقص در لایه‌های فوقانی سیلیکات‌های غنی از روی بود، موجب شد پوشش غنی از روی با رزین آلی متولد شود [۴۱]. اپوکسی پرکاربردترین رزین پوشش‌های غنی از روی آلی است. در ادامه به مقایسه اپوکسی و سیلیکات غنی از روی پرداخته می‌شود. سیلیکات‌ها پیوند کووالانس اولیه با زیرآیند می‌دهند در حالی‌که اپوکسی‌ها پیوند کووالانس ثانویه ایجاد می‌کنند.

قدرت کووالانس اولیه تا شش برابر نسبت به کووالانس ثانویه بیشتر است و این به معنای چسبندگی بالای رزین‌های سیلیکاتی نسبت به اپوکسی می‌باشد [۳۰]. اپوکسی به آلودگی‌های آلی (مثل روغن‌ها و چربی‌ها) روی سطح حساسیت کمتری از خود نشان می‌دهد [۱۹]. اما در مقابل به آلودگی سطح ناشی از نمک‌های کلریدی انحلال پذیر در آب حساس‌تر است به طوری‌که با غلظت آلودگی بالای 7 mg/m^2 دچار تاول می‌شود ولی سیلیکات با آلودگی سطحی حتی تا 50 mg/m^2 نقص بارزی از خود نشان نمی‌دهد [۱۸,۴۳].

در هر حال پیش از اعمال هر دو نوع پوشش، آلودگی‌های نمکی زیرآیند حتی المقدور بایستی تمیز شوند چرا که اگر تاول را هم به دنبال نداشته باشند بدون شک طول دوره حفاظت کاتدی را کاهش می‌دهند از این رو که می‌توانند اتصال ذرات روی با زیرلایه را قطع کنند و یا نقطه شروع و رشد محصولات جدید خوردگی باشند [۴۴].

اپوکسی غنی از روی پتانسیل حفاظتی کمتر (حدود 100 mV کمتر منفی)، بازه حفاظت کاتدی کوتاه‌تر [۳۰,۴۵] و معمولاً عمر کوتاه‌تری نسبت به سیلیکات غنی از روی به خصوص در اتمسفر خورنده (دریایی و صنعتی) دارد [۴۶]. به‌طور کلی اپوکسی به آماده‌سازی سطح کمتری محتاج است و اصطلاحاً به تمیزی سطح چشم‌پوشتر است [۱۹, ۳۰, ۴۱]. هزینه کمتر آماده‌سازی سطح اپوکسی و عمر طولانی‌تر سیلیکات هر یک ترازوی هزینه مجموع را از سمتی سنگین می‌کند [۱۴]. اپوکسی مقاومت به سایش و ضربه کمتری دارد اما انعطاف‌پذیرتر است [۱۴, ۳۸, ۴۱]. اپوکسی در قیاس با سیلیکات در مواردی که به مقاومت شیمیایی نیاز است کاربرد چندانی ندارد و سقف دمای کاربرد اپوکسی‌های معمول 120°C است [۱۹, ۳۸]. نیاز به آماده‌سازی سطح کمتر، هم‌چسبی بهتر و امکان اعمال در مساحت‌های کم

¹ Shrinkage

² Popping

³ Welding seam

⁴ Welding fumes

⁵ Offshore structure

1. P. A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C. E. Weinell, "Anticorrosive coatings: A review". *J. Coat. Technol. Res.* 6, 135-176, **2009**.
2. C. Challener, "Corrosion prevention in paints and coatings", *JCT Coatings Tech.* 2, 42-47, **2005**.
3. G. H. Brevoort, "Inorganic zinc-rich coatings and galvanizing: a comparison", *J. Protect. Coatings Linings.* 13(9), 66-74, **1996**.
4. F. Fragata, D. De La Fuente, E. Almeida, D. Santos, M. Morcillo, "Solventborne paint systems on carbon steel and hot-dip galvanized steel for a wide range of atmospheric exposures", *J. Coat. Technol. Res.* 4, 75-87, **2007**.
5. G. Parashar, D. Srivastava, P. Kumar, "Ethyl silicate binders for high performance coatings", *Prog. Org. Coat.* 42, 1-14, **2001**.
6. M. Morcillo, R. Barajas, S. Feliu, J. M. Bastidas, "A SEM study on the galvanic protection of zinc-rich paints", *J. Mater. Sci.* 25, 2441-2446, **1990**.
7. H. H. Kline, "Inorganic zinc-rich", *J. Protect. Coatings Linings.* 13, 73-105, **1996**.
8. E. Hemmings, N. Demirdjian, "Water based inorganic zincs - performance v's practicability", *ACA Newcastle technical papers*, accessed online **Jan. 2012**, <http://ppgamercoatau.ppgpmc.com/docs/technical%20papers/ACA%20Newcastle%202001%20Water%20Based%20Zinc%20Final%20Draft.pdf/> Jan/2012.
9. Thomas, "Waterborne silicates as coatings and construction materials part I: coatings", *Surface Coatings Australia* 46, 10-18, **2009**.
10. J. Devanney, "The short happy life of waterborne zinc", *Center for Tankship Excellence (USA)*, accessed online **Jan. 2012**, <http://www.c4tx.org/ctx/pub/znsi.pdf/> Jan/2012.
11. J. B. Schutt, "Alkali-metal silicate binders and methods of manufacture", *US Patent No.* 4162169, **1979**.
12. G. Bierwagen, K. Allahar, B. Hinderliter, H. Jung, "Zn-rich coatings revisited", *Tri-Service Corrosion Conference, TSCC 2007*, Denver, Colorado, USA, paper 1775, **2007**.
13. M. O'Donoghue, R. Garrett, V. J. Datta, S. Osborne, P. Roberts, "Windmills - fast production schedules with novel primers and polyaspartic ester topcoats", *Paint and Coatings Expo, PACE 2005*, Las Vegas, Nevada, USA, paper T-49, **2005**.
14. O. O. Knudsen, U. Steinsmo, M. Bjordal, "Zinc-rich primers - Test performance and electrochemical properties", *Prog. Org. Coat.* 54, 224-229, **2005**.
15. T. Szauer, A. Miszczyk, "Improving the performance of zinc-pigmented coatings", in *ACS Symposium Series*, Vol. 322, Chapter 21, American Chemical Society 1986, Washington, DC, USA, 229-233, **1986**.
16. R. A. Armas, C. A. Gervasi, A. Di Sarli, S. G. Real, J. R. Vilche, "Zinc-rich paints on steels in artificial seawater by electrochemical impedance spectroscopy", *Corrosion* 48, 379-383, **1992**.
17. G. Parashar, M. Bajpayee, P. K. Kamani, "Water-borne non-toxic high-performance inorganic silicate coatings", *Surf. Coat. Int. B Coat. Trans.* 86, 209-216, **2003**.
18. J. M. Keijman, "Inorganic and organic coatings - The difference", *PCE '99 conference*, Brighton, England, **1999**.
19. H. Undrum, "Silicate and epoxy zinc primers: A review", *J. Protect. Coatings Linings.* 23, 52-57, **2006**.
20. E. Montes, "Influence of particle size distribution of zinc dust in water-based, inorganic, zinc-rich coatings", *JCT Coatings Tech* 65, 79-82, **1993**.
21. P. Prabhakaram, A. K. Dey, S. Rao Addanki, D. K. Khan, "Performance evaluation of zinc rich primer based on soluble silicates", *NML Tech. Jour.* 25, 11-19, **1983**.
22. E. Montes, "Protective coating composition with early water resistance", *US Patent No.* 5888280, **1999**.
23. R. Kundsen, J. Eliasson, S. K. Boocock, "Using inorganic zincs as holding primers", *J. Protect. Coatings Linings.* 13, 4-6, **1996**.
24. T. P. Teng, "Adhesion criteria between water-based inorganic zinc coatings and their topcoats for steel", *U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration*, accessed online, **Jan. 2012/** http://www.elzly.com/docs/Adhesion_Between_Water_Based_Inorganic_Zinc_Coatings_and_their_Topcoats_for_Steel.pdf/ Jan/2012.
25. Szokolik, "Field testing inorganic zinc silicates", *J. Protect. Coatings Linings.* 12, 56-67, **1995**.
26. E. Falberg, J. E. Horton, S. P. Johannesen, "Applying water-borne inorganic zincs in high humidity", *J. Protect. Coatings Linings.* 12, 11-12, **1995**.
27. C. H. Hare, J. S. Kurnas, "Reduced PVC and the design of metal primers", *JCT Coatings Tech.* 72, 21-27, **2000**.
28. C. H. Hare, "Zinc-rich primers I: design principles", *J. Protect. Coatings Linings.* 15, 17-38, **1998**.
29. C. Giudice, J. Benitez, A. Pereyra, "Influence of extender type of performance of modified lamellar zinc primers", *J. Coat. Technol. Res.* 1, 291-304, **2004**.
30. H. Undrum, "Silicate- or epoxy zinc primers - The superior protection", *Jotun Coatings Marine and Protective Coatings*, accessed online **Jan. 2012** [http://www.jotun.no/www.com/20020115.nsf/viewunid/5591E5F4237F3C12571DF002B0EC8/\\$file/Silicate+or+epoxy+zinc+primers.pdf/](http://www.jotun.no/www.com/20020115.nsf/viewunid/5591E5F4237F3C12571DF002B0EC8/$file/Silicate+or+epoxy+zinc+primers.pdf/) Jan/2012.
31. G. T. Bayer, M. Zamanzadeh, "Failure analysis of paints and coatings", *Matco Associates, Inc.* accessed online **Jan. 2012/** http://www.plant-maintenance.com/articles/failure_analysis_paint_coating.pdf/ **Jan/2012**.
32. Ulkem, M. Winter, "Understanding inorganic zinc-rich primers and specifications", *J. Protect. Coatings Linings.* 27, 40-48, **2010**.
33. M. Keijman, S. Ozanic, A. M. Tolotto, "Repairing untopcoated IOZ coatings", *J. Protect. Coatings Linings.* 15, 4-8, **1998**.
34. Z. M. Muntasser, M. M. Al-Darbi, J. E. Paez, H. H. Vaziri, "Prevention of corrosion in a harsh environment using zinc primer", *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, SPE 2001*, Buenos Aires, Argentina, paper 67249, **2001**.
35. The Society for Protective Coatings, "SSPC-PAINT 20", *Zinc-rich coating type I - inorganic and type II - organic*, **2004**.
36. The Society for Protective Coatings, "SSPC-PAINT 29", *Zinc dust sacrificial primer, performance-based*, **2004**.
37. H. Bray, "Avoiding polarity reversal with zinc-rich coatings", *J. Protect. Coatings Linings.* 16, 83, **1999**.
38. B. Peroni, D. Bartlett, M. Mitchell, "Zinc-rich primers in high heat", *J. Protect. Coatings Linings.* 19, 25-28, **2002**.
39. M. O'Donoghue, V. Datta, T. Aben, "From trauma to transcendence: corrosion under insulation", *NACE Northern Area Western Conference, NACE 2010*, Calgary, Alberta, Canada, **2010**.
40. P. P. Bock, M. F. McLampy, "Coatings that provide corrosion protection in insulated service", *PetroMin Pipeliner* 6, 18-30, **2010**.
41. B. Tator, "Zinc-rich coatings: a primer on galvanic protection with paint", *J. Archit. Coatings*, 64-69, October-November **2006**.
42. J. F. Delahunt, J. Montle, Y. Korobov, "Using zinc-rich coatings with cathodic protection", *J. Protect. Coatings Linings.* 13, 17-18, **1996**.
43. Morcillo, "Soluble salts: their effect on premature degradation of anticorrosive paints", *Prog. Org. Coat.* 36, 137-147, **1999**.
44. H. Shi, F. Liu, E. Han, "The corrosion behavior of zinc-rich paints on steel: Influence of simulated salts deposition in an offshore atmosphere at the steel/paint interface", *Surf. Coat. Technol.* 205, 4532-4539, **2011**.
45. D. Pereira, J. D. Scantlebury, M. G. S. Ferreira, M. E. Almeida, "The application of electrochemical measurements to the study and behaviour of zinc-rich coating", *Corros. Sci.* 30, 1135-1147, **1990**.
46. M. van Londen, B. P. Alblas, "Corrosion control using zinc-based permanent primers", *J. Protect. Coatings Linings.* 14, 27-34, **1997**.