



مروری بر پوشش‌های سیلیکات معدنی غنی از روی: بخش دوم

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

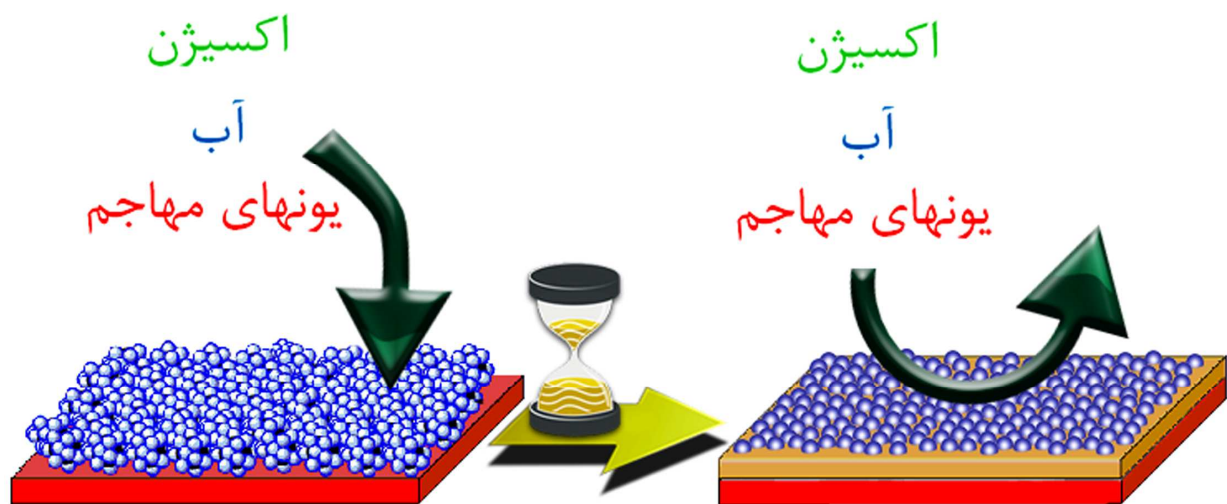
تاریخ دریافت: ۹۱/۳/۱ بازبینی ۱: ۹۱/۴/۳ بازبینی ۲: ۹۱/۴/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۱/۴/۱۸

چکیده

استفاده از پوشش‌های معدنی غنی از روی - به تنهایی یا به عنوان پرایمر سیستم‌های چندلایه - طی قرن اخیر از شیوه‌های کارآمد برای پیش‌گیری از خوردگی سازه‌های فولادی در اتمسفرهای خورنده بوده است. رفتار پیچیده سیلیکات‌های غنی از روی در حفاظت فولاد هنوز به‌طور کامل مورد شناسایی قرار نگرفته است. این یکی از دلایلی است که سبب شده تا با وجود کاستی‌هایشان کماکان پرکاربرد باشند. این مقاله به بررسی سازوکارهای حفاظتی، الکتروشیمی حفاظت کاتدی، رنگدانه روی، محصولات خوردگی روی، افزودنی‌ها، ارزیابی عملکرد و برخی پیشرفت‌ها در زمینه پوشش‌های غنی از روی اختصاص یافته است.

واژه‌های کلیدی

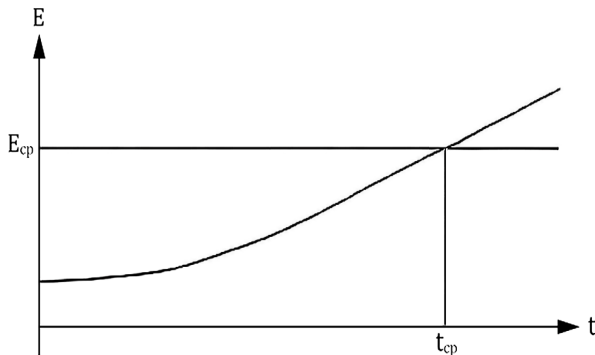
غنی از روی، سیلیکات قلیایی، اتیل سیلیکات، غلظت حجمی بحرانی رنگدانه، حفاظت کاتدی، محصولات خوردگی روی.



زیرآیند فولادی با پوشش سیلیکات غنی از روی

۱- مقدمه

پتانسیل مختلط^۴ روی و فولاد است و مقداری بین پتانسیل آزاد آن دو در یک محیط الکترولیت به خصوص دارد. با مصرف شدن روی پتانسیل رفته رفته مثبت‌تر و به پتانسیل آزاد فولاد نزدیک‌تر می‌شود [۴، ۵]. شکل ۱ شمای تغییرات پتانسیل آزاد سطح فولادی با پوشش غنی از روی را نشان می‌دهد. طول دوره حفاظت کاتدی (t_{cp}) مدت زمانی است که پتانسیل آزاد به پتانسیل معیار حفاظت کاتدی (E_{cp}) می‌رسد و بعد از آن مثبت‌تر می‌شود.



شکل ۱- شمای تغییرات پتانسیل آزاد سطح فولادی با پوشش غنی از روی.

معیار حفاظت کاتدی تعریفی است و مقادیر متفاوتی دارد اما هر تعریف برای همه انواع پوشش‌های غنی از روی یکسان است. معیاری که کاربرد وسیع‌تری پیدا کرده -780 mV/SCE است [۹-۱۲]. هرچند معیارهای دیگری مانند $860 \text{ m}^{\text{V/SCE}}$ [۱۳] و -800 mV/SCE [۵] نیز کاربرد دارند. طول دوره حفاظت کاتدی به عوامل متعددی بستگی دارد. از مهمترین آنها می‌توان به درصد روی فلزی در فیلم جامد، نوع رزین، مقدار و نوع افزودنی‌ها، اندازه ذرات روی، نسبت مساحت سطح روی فعال به فولاد، مقدار و نوع یون‌های الکترولیت، دمای کار، میزان پرشدگی حفرات و ضخامت پوشش اشاره کرد [۱، ۶، ۸]. در کاربرد غوطه‌وری ممتد به خصوص جایی که سیال جریان دارد پوشش غنی از روی بدون لایه فوقانی تنها با سازوکار حفاظت کاتدی ایفای نقش می‌کند و مرحله دوم معمولاً محتمل نیست به این دلیل که عمدتاً امکان تشکیل محصولات انحلال ناپذیر خوردگی و ایجاد سد نفوذی وجود ندارد. این امر موجب مصرف سریع روی و عمر کوتاه پوشش می‌شود [۶]. به همین علت برای پوشش غوطه‌ور دوره حفاظت کاتدی می‌تواند بسته به شرایط، به کوتاهی چندین ماه باشد [۱۸-۲۰، ۲، ۴، ۹، ۱۳]. این در حالی است که در محیط اتمسفری می‌تواند تا چندین سال به طول انجامد [۱۲، ۱۹، ۲۰]. شایان ذکر است که هنگام غوطه‌وری چرخه‌ای (سیکلی) عمر پوشش بیشتر است چرا که محصولات انحلال‌پذیر خوردگی فرصت می‌یابند تا به محصولات انحلال‌ناپذیر تبدیل شوند [۶].

این مقاله بخش دوم مطالعه مروری بر پوشش‌های سیلیکات معدنی غنی از روی است. در بخش نخست به معرفی، بررسی تاریخچه، انواع، ساختار رزین، مراحل پخت‌شدن پوشش‌های معدنی غنی از روی و برخی نکات کاربردی در این زمینه پرداخته شد. در این بخش به بررسی سازوکارهای حفاظتی، الکتروشیمی حفاظت کاتدی، رنگدانه روی، محصولات خوردگی روی، افزودنی‌ها، ارزیابی عملکرد و برخی پیشرفت‌ها در زمینه پوشش‌های غنی از روی پرداخته خواهد شد.

۲- سازوکار حفاظتی سیلیکات‌های غنی از روی

در مقاله نخست مختصراً درباره دو سازوکار حفاظتی پوشش‌های غنی از روی (حفاظت کاتدی و سد نفوذی) گفته شد که مهم‌ترین سازوکارها هستند. اکنون جزئیات بیشتری شرح داده می‌شود. برای پوشش سیلیکاتی غنی از روی سازوکارهای حفاظتی متعددی عنوان می‌شود که عبارتند از:

۱. حفاظت کاتدی خصوصاً در مراحل اولیه
 ۲. حفاظت توسط سازوکار سدکنندگی با انسداد حفرات توسط محصولات انحلال‌ناپذیر خوردگی روی مانند هیدروکسید روی، اکسید روی، هیدروکسی کلرید روی، هیدروکسی کربنات روی و غیره [۱-۳].
 ۳. کاهش نرخ خوردگی به وسیله افزایش pH زیر پوشش ناشی از محصولات خوردگی روی [۴].
 ۴. بازدارندگی توسط نمک‌های انحلال‌پذیر روی [۱-۳].
 ۵. بازدارندگی یا رویین‌کنندگی توسط ترکیبات دیگر مانند سیلیکات‌های آهن
 ۶. حفاظت با لایه سطحی سیلیکات بر روی زیرآیند که از احیای اکسیژن و انجام واکنش آندی ممانعت می‌کند [۳].
- همچنین به هنگام ایجاد خراش عمیق در پوشش، در صورتی که ناحیه آسیب دیده گسترده نباشد، روی اکسید نشده لایه‌های زیرین برای محافظت از زیرآیند فدا می‌شود و مجدداً محصولات خوردگی تا حدی خراش را پر می‌کنند. این سازوکار که چیزی جدای از دو سازوکار اول نیست خودترمیم شونده^۱ یا خود تعمیرشوندگی^۲ نام دارد [۵-۷]. تا زمانی که روی برای فداشدن موجود و حفاظت کاتدی برقرار است پوشش نسبت به خراش و خسارات اندک چشم پوش است. توانایی پوشش معدنی غنی از روی برای محافظت از فولاد آسیب دیده با فداشدن روی به جای آهن توان پرتاب^۳ نام دارد که می‌تواند تا ۶ mm از شکاف یا محل انفصال باشد [۶، ۸].

۲-۱- پتانسیل آزاد

در مرحله اول حفاظتی یعنی حفاظت کاتدی، روی برای حفاظت از فولاد فدا می‌شود. شاخص این رفتار پتانسیل آزاد فولاد پوشش‌دار است که

⁴ Mixed potential

⁵ Millivolts versus saturated calomel electrode

¹ Self-healing effect

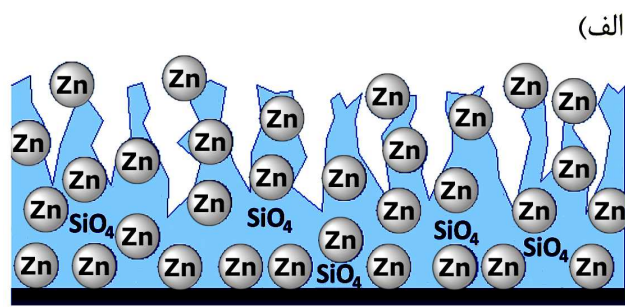
² Self-repairing effect

³ Throwing power

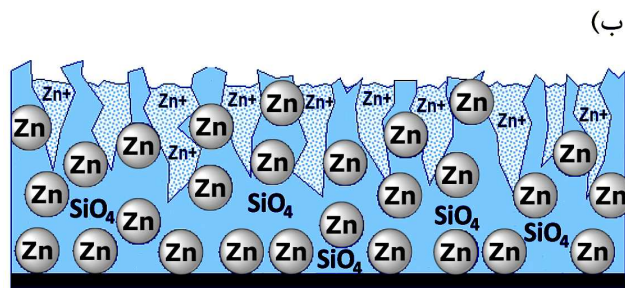
و در مویرگ‌ها شکل می‌گیرند. در نتیجه ذرات روی کمتر تحت تاثیر پلاریزاسیون محصولات خوردگی قرار می‌گیرند و مدت زمان حفاظت کاتدی بیشتر می‌شود. اما آن دسته از ذرات روی که توسط رزین احاطه شده‌اند محل انجام هر دو واکنش کاتدی و آندی بوده و به سرعت محصولات خوردگی اطراف آنها را می‌گیرد و پلاریزاسیون ناشی از این اتفاق نرخ خوردگی ذرات روی را کم می‌کند تا نتوانند برای مدت زیادی به عنوان آند زیرآیند را حفاظت کنند [۲۱]. نهایتاً این نکته قابل توجه است که رفتار گالوانیکی قوی الزاماً به معنی عمر طولانی پوشش نیست زیرا مرحله دوم حفاظت نقش بسیار مهمی دارد [۱۱].

۴- محصولات خوردگی روی

مرحله دوم حفاظت عمدتاً بر اثر نقش محصولات خوردگی روی تجمع یافته در حفرات و بر روی سطح پوشش است. اگر ملزومات آن مهیا باشد طول این مرحله از مرحله اول بسیار بیشتر است [۱]. شمای تغییرات یک پوشش سیلیکاتی غنی از روی طی زمان در شکل ۳ نشان داده شده است.



(الف)



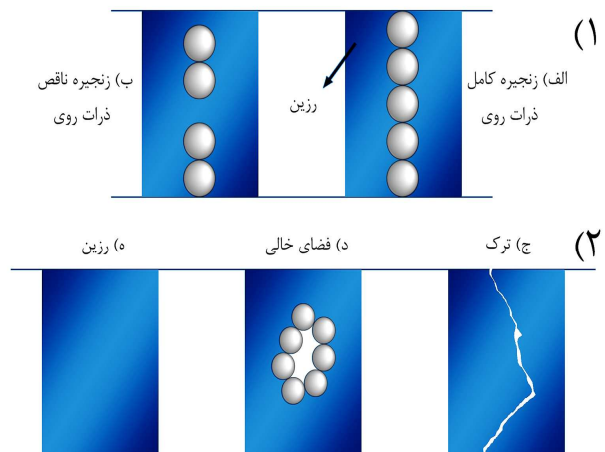
(ب)

شکل ۳- پوشش غنی از روی سیلیکاتی در (الف) مرحله اول حفاظت: قرار گرفتن در معرض H_2O , O_2 , CO_2 , SO_2 , Cl^- و ... و مصرف شدن روی (ب) مرحله دوم حفاظت: گیر افتادن محصولات انحلال‌ناپذیر خوردگی روی در حفرات.

محصولات خوردگی روی عبارتند از:

۱. اکسید روی (ZnO) اولین و جزء لاینفک محصولات خوردگی و نیمه رسانای الکتریکی است [۲۶-۲۱]. لذا تاثیر به‌سزایی در کاهش مصرف روی ندارد.
۲. هیدروکسید روی ($Zn(OH)_2$) که معمولاً محصول میانی خوردگی است و در اثر رطوبت به وجود می‌آید. اکسایش سریع ذرات روی ناشی از آب یا رطوبت می‌تواند موجب تشکیل لایه اسفنجی، غیر چسبنده و غیر

- ۳- الکتروشیمی حفاظت کاتدی در پوشش‌های غنی از روی به منظور حفاظت کاتدی، پوشش‌های غنی از روی نیاز به تحقق این دو شرط پایه‌ای دارند:
۱. مقدار زیاد روی که اتصال الکتریکی ذرات و زیرآیند یعنی مسیر هدایت الکترونی را فراهم آورد.
۲. شبکه‌ای از مویرگ‌ها^۱ بین نواحی آندی (ذرات روی) و نواحی کاتدی (فولاد) به عنوان مسیر هدایت یونی.



شکل ۲- تصویر شمایی مسیرهای هدایت (۱) الکترونی و (۲) یونی در پوشش‌های غنی از روی [۲۱].

مسیر هدایت الکترونی زنجیره کامل یا ناقص اتصال ذرات روی (شکل ۲-۱) و مسیر هدایت یونی ترک، فضای داخلی خالی، فاصله بین ذرات روی و ناحیه غنی از رزین است (شکل ۲-۲). ترک‌ها و فضاهای داخلی خالی زمانی بوجود می‌آیند که مقدار ذرات روی زیاد بوده و رزین ترکندگی ضعیفی داشته باشد. به‌طور کلی در رزین‌های سیلیکاتی به دلیل مقدار زیاد روی و ترکندگی ضعیف هدایت الکترونی از مسیر (الف) و هدایت یونی از مسیرهای (ج) و (د) است. وجود زنجیره کامل موجب شده همه ذرات روی در حفاظت کاتدی مشارکت کنند و این علت پتانسیل منفی‌تر پوشش سیلیکاتی غنی از روی در مقایسه با اپوکسی غنی از روی است. در اپوکسی به خاطر قدرت ترکندگی بیشتر، ذرات روی توسط رزین محاط شده‌اند و مسیر هدایت الکترونی زنجیره ناقص است (مسیر ب) و نواحی غنی از رزین هم در اپوکسی از سیلیکات بیشتر هستند. نتیجه این است که همه ذرات روی در فرآیند حفاظت کاتدی مشارکت نمی‌کنند. این امر باعث مصرف ذرات متصل و قطع اتصال الکتریکی درمدتی کوتاه‌تر در مقایسه با سیلیکات می‌شود. همچنین هدایت یونی از راه نواحی غنی از رزین (مسیر ه) رخ می‌دهد که البته با سختی همراه است. از یک دیدگاه دیگر آن دسته از ذرات روی که اتصال الکتریکی با زیرآیند دارند تنها محل وقوع واکنش آندی هستند. در این حالت محصولات خوردگی دور از ذرات روی

^۱ Capillaries

الف) غلظت حجمی رنگدانه بیش از اندازه موجب ضعف استحکام هم چسبی می‌شود و می‌تواند ترک و ترک خوردگی گل گونه را منجر شود [۲, ۲۱].

ب) مقدار روی فلزی کمتر از حد نیاز باعث ایجاد زنگ زدگی نقطه‌ای^۲ می‌شود [۳۱, ۳۲].

۲. عیوبی که بر اثر آماده‌سازی و تمیزکاری نادرست سطح بروز می‌کنند:

الف) آماده‌سازی سطح با درجه‌ای کمتر از میزان مورد نیاز می‌تواند نقص در چسبندگی و جدایش پوشش را به همراه داشته باشد [۵].

ب) بهتر است پروفیل زبری سطح بین ۷۵-۲۵ μm باشد. زبری کمتر ضعف چسبندگی را منجر می‌شود در حالی که زبری بیشتر باعث می‌شود که قله‌ها بی‌پوشش مانده و زنگ زدگی نقطه‌ای بروز نماید [۶].

۳. عیوبی که نتیجه اعمال ناصحیح پوشش هستند:

الف) شوره‌کردن^۳ و ترک خوردگی گل گونه در نتیجه ضخامت بیش از اندازه پوشش [۳۳].

ب) زنگ‌زدگی نقطه‌ای بر اثر ضخامت کم (مشابه آنچه که در ۲- ب در رابطه با زبری زیاد گفته شد) [۷, ۳۴].

ج) ذرات روی کروی در محلول رنگ تمایل زیادی به به هم چسبیدن^۴ و ته‌نشین شدن دارند. اگر رنگ هنگام اعمال به خوبی مخلوط نشود پوشش حاصل غیریکنواخت است که در بخش‌هایی از تخلخل زیاد و خواص مکانیکی ضعیف و در بخش‌هایی از رسانایی ناکافی و عدم حفاظت کاتدی رنج می‌برد [۳۵].

۴. عیوبی که از شرایط نامناسب محیطی هنگام پخت‌شدن حاصل آمده‌اند:

الف) عیوبی که در بخش تاثیر شرایط محیطی بر پخت‌شدن سیلیکات قلیایی (مقاله نخست) ذکر شد.

ب) هر عاملی که باعث پخت با سرعت بیش از حد شود می‌تواند موجب ترک خوردگی گل گونه شود مانند دمای بیش از اندازه زیرآیند [۳۶].

۵. عیوبی که بر اثر آماده‌سازی ناصحیح سطح پرایمر، زمان و نحوه اعمال نامناسب پوشش فوقانی به وجود می‌آیند: عیوب این دسته فراوانند. به عیوبی که پیش از این مختصراً در خصوص تخلخل پرایمر و قلیابیت زیاد سطح آن عنوان شد، اکتفا می‌شود. برای حل مشکل اول از لایه‌ای موسوم به پاشش گرد رنگ^۵ استفاده می‌شود و برای دومی شست و شوی سطح انجام می‌گردد [۶, ۳۱].

۶- روی

بازیگر اصلی این پوشش روی است. سه عامل مرتبط با روی، عملکرد پوشش غنی از روی را تحت تاثیر قرار می‌دهند: ۱- درصد روی فلزی در فیلم جامد ۲- اندازه ذرات روی ۳- شکل ذرات روی.

۱- براساس تعریف استانداردها و برهه‌های آزمون فنی^۶ روی باید بیش از یک درصد خاص در فرمولاسیون یا فیلم جامد باشد تا پوشش غنی از روی محسوب شود:

محافظ بر روی سطح از جنس هیدروکسید - اکسید روی شود که زنگ سفید نام دارد [۲۲].

۳. محصول خوردگی پایدار و انحلال‌ناپذیری که مسئول مقاومت به خوردگی قابل قبول در محیط اتمسفر معمولی است هیدروکسی کربنات روی $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ و $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ است که از تبدیل دو اکسید قبلی و به کمک دی اکسید کربن هوا به وجود می‌آید [۲۳, ۲۶-۲۸].

۴. یون کلرید - نماینده محیط اتمسفر ساحلی و دریایی - اثر دوگانه‌ای بر خوردگی پوشش غنی از روی دارد. اولین اثر موسوم به انحلال کلریدی موجب مصرف سریع روی می‌شود و نتیجه آن تشکیل نمک‌های کلریدی روی است که غالباً انحلال پذیرند. نرخ این خوردگی تابع شرایط سیلان الکترولیت (رطوبت روی سطح و داخل حفرات پوشش) است. اما اگر فعالیت (غلظت) کلرید الکترولیت به اندازه کافی بالا باشد، pH آن مقداری میانه (بین ۸-۶) داشته باشد و دما مناسب باشد، هیدروکسی کلرید روی یا سیمونکولیت^۱ $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ که نمکی انحلال‌ناپذیر در آب است تشکیل می‌شود و خوردگی روی را کم می‌کند. این نمک قابلیت رشد و نفوذ مناسبی داشته و امکان تشکیل آن ارتباط تنگاتنگی با چرخه رطوبتی دارد چرا که هم غلظت کلرید و هم سینتیک تشکیل نمک را تحت تاثیر قرار می‌دهد. میعان، شبنم، باران و برف الکترولیت را تامین می‌کنند [۲۲-۲۸].

۵. در محیط‌های شامل SO_x مانند اتمسفر صنعتی سولفات روی $(Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot nH_2O)$ و هیدروکسی سولفات روی $(Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot nH_2O)$ محصولات غالب خوردگی روی هستند که اولی انحلال‌پذیری نسبتاً بالایی دارد. جذب SO_x در الکترولیت آنرا اسیدی می‌کند و هیدروکسی کربنات و هیدروکسی کلرید روی را ناپایدار می‌سازد و آنها را به نمک‌های سولفاتی تبدیل می‌کند. از این‌روست که در محیط صنعتی نرخ خوردگی پوشش‌های غنی از روی بیشتر است [۲۴, ۲۶, ۲۷, ۲۹].

میزان انحلال‌پذیری، نفوذپذیری، فشردگی، پیوستگی، بار سطحی و ترشوندگی (زاویه تماس) یک لایه اکسیدی مهم‌ترین عوامل اثرگذار بر توان سدکنندگی آن هستند [۲۶-۲۸, ۳۰]. می‌توان به عنوان جمع‌بندی این‌گونه نتیجه‌گیری کرد که یک پوشش غنی از روی برای آنکه عملکرد مناسبی داشته باشد باید در گام اولیه حفاظت کاتدی کافی برقرار کند و در گام‌های بعدی پیش از مصرف شدن همه ذرات روی، لایه اکسیدی با بازده سدکنندگی زیاد ایجاد کند.

۵- عیوب در پوشش‌های سیلیکاتی غنی از روی

رنگ‌های معدنی غنی از روی اصولاً حساسند و در همه مراحل نیازمند دقت و کنترل می‌باشند. اشتباه در یکایک مراحل پیدایش عیوب را رقم می‌زند. عیوب آنها را می‌توان بر اساس منشاء دسته‌بندی کرد. مهم‌ترین عیوب این رنگ‌ها عبارتند از:

۱. عیوبی که ناشی از فرمولاسیون و ساخت نامناسب هستند:

² Freckle rusting / Pinpoint rusting

³ Sagging

⁴ Agglomeration

⁵ Mist coat

⁶ Specification (SPEC)

¹ Simonkollite

ب) با کاهش اندازه ذرات میزان فشردگی در چیده شدن افزایش می‌یابد که در نتیجه آن:

- تعداد و مساحت اتصالات الکتریکی بین ذرات افزایش می‌یابد.
- اندازه فضای خالی بین ذرات روی کاهش می‌یابد و پر شدن آنها توسط محصولات خوردگی (اکسیدی) راحت‌تر می‌شود و سدکنندگی بهتر و یکنواخت‌تری حاصل می‌آید [۳۹، ۴۱].

هر چند نتایج آزمایشگاهی بیشتر حاکی از آن است که ذرات با میانگین اندازه ۲ μm بهترین اثر را بر خواص ضد خوردگی دارند و تاکید بر پر شدن راحت‌تر حفرات با محصولات خوردگی است [۳۹، ۴۱]. اما نتایج مخالفی هم در مراجع یافت می‌شود [۳۱]. شاید در تفسیر این تناقض بتوان این‌گونه عنوان داشت که اتصال الکتریکی بهتر بین ذرات کوچک‌تر، حفاظت کاتدی مطمئنی را فراهم می‌کند اما از طرف دیگر نرخ مصرف روی را افزایش می‌دهد و می‌تواند منجر به کاهش دوره حفاظت کاتدی شود [۱۴]. با توجه به شرایط کاری یا آزمایش این امکان وجود دارد که پیش از تشکیل لایه محافظ، حداقل حفاظت کاتدی برای برخی نواحی از بین رفته باشد و نهایتاً نتایج ضعیف‌تری برای ذرات با اندازه کوچک‌تر رقم بخورد. در هر حال به جز خواص ضد خوردگی، گران‌روی رنگ و خواص مکانیکی پوشش هم در انتخاب اندازه ذره مورد توجه هستند.

۷- افزودنی‌ها

به جز رزین سیلیکات و رنگدانه روی برخی رزین‌های کمکی^۲، رنگدانه‌ها، تقویت‌کننده‌ها و دیگر افزودنی‌ها برای بهبود خصوصیات رنگ یا پوشش به فرمولاسیون اضافه می‌شوند. به برخی از این مواد اشاره می‌شود:

افزودن درصد کمی رزین آلی به فرمولاسیون می‌تواند به‌عنوان عامل ضد ته نشینی^۳ و افزایش دهنده ترکندگی رنگ ایفای نقش کند، حساسیت به رطوبت در هنگام پخت را کم کند و سختی اولیه، چقرمگی^۴ و انعطاف‌پذیری^۵ به پوشش دهد. از این دست ترکیبات می‌توان به شیرابه^۶ آلی ترکیبات وینیل (مانند استایرن)، دی اولفین (مانند بوتادین) و پلی اکریلات برای سیلیکات قلیایی غنی از روی اشاره نمود [۴۲-۴۵]. رنگدانه‌هایی که به منظور ایجاد تمایز بین زیرآیند خاکستری رنگ تمیز شده با پاشش و پوشش خاکستری رنگ غنی از روی به خدمت گرفته می‌شوند به‌عنوان مثال اکسید آهن و اکسید کروم از این گروه‌اند [۴۶]. تقویت‌کننده‌ها معمولاً به منظور کاهش هزینه و بهبود برخی خواص در فرمولاسیون پوشش غنی از روی وارد می‌شوند. استفاده از آنها در سیلیکات غنی از روی به سادگی امکان‌پذیر نیست و نیازمند کنترل و دقت خاصی است چرا که می‌تواند آثار مخربی بر عملکرد این پوشش‌ها داشته باشد. دو جنبه قابل تامل در این مسئله عبارتند از:

۱- تاثیر بر رسانایی پوشش: تقویت‌کننده‌ها از این نقطه نظر به دو دسته رسانا و نارسانا تقسیم می‌شوند:

الف) SSPP-20 Paint پوشش‌های غنی از روی را بر اساس درصد وزنی گرد روی در فیلم جامد به سه سطح دسته‌بندی می‌کند: سطح ۱- بیشتر یا مساوی ۸۵٪، سطح ۲- بیشتر یا مساوی ۷۷٪ و کمتر از ۸۵٪، سطح ۳- بیشتر یا مساوی ۶۵٪ و کمتر از ۷۷٪ [۳۷].

ب) SSPP-29 حداقل ۶۵٪ وزنی گرد روی در فیلم جامد را می‌پذیرد اما پذیرش موقوف به عملکرد پوشش است. (گرد روی مورد نظر این دو استاندارد مطابق با ASTM D520 حداقل ۹۴٪ وزنی روی فلزی دارد) [۳۷، ۳۸].

ج) ISO 12944 پرایمر غنی از روی را رنگی می‌داند که مقدار گرد روی آن حداقل ۸۰٪ وزنی از بخش غیر فرار رنگ باشد (گرد روی مورد نظر این استاندارد مطابق با ISO 3549 حداقل ۹۴٪ وزنی روی فلزی دارد) [۲، ۴]. همان‌طور که گفته شد روی در هر فرمولاسیون یک مقدار بهینه دارد، اگر مقدار آن از این حد بهینه تجاوز نماید افت در خواص مکانیکی پوشش اتفاق می‌افتد و احتمال ایجاد ترک و ترک‌خوردگی گل‌گونه افزایش می‌یابد و هر قدر از این حد بهینه کمتر باشد حفاظت کاتدی پوشش غیر یکنواخت‌تر است و سریع‌تر از بین می‌رود و احتمال بروز زنگ زدگی‌های نقطه‌ای و موضعی بالا می‌رود [۲، ۲۱، ۳۱، ۳۲].

۲- در اغلب پوشش‌های غنی از روی معمول از ذرات روی با اندازه‌های موسوم به استاندارد استفاده می‌شود. اندازه‌های ریز و خیلی ریز در پوشش‌های موقتی کارگاهی کاربرد دارند زیرا ضخامت این پوشش‌ها معمولاً از ۲۵ μm تجاوز نمی‌کند و در پوشش‌های پایه حلالی با درصد جامد بالا از ذرات روی زبر استفاده می‌شود. مشخصات اندازه‌های یاد شده در جدول ۱ آورده شده است [۶].

جدول ۱- انواع رنگدانه‌های گرد روی و مشخصات آنها بر اساس اندازه ذرات [۶].

معمول یا استاندارد	ریز	بسیار ریز	زبر	قطر میانگین (μm)
۶-۸	۴-۶	۲-۴	۸-۱۰	۱۰ μm < %
۶۵	۹۵	۹۹	۹۸	۴۴ μm < %
۰/۱۴	۰/۱۷	۰/۲	۰/۱۱	مساحت سطح (m ² /g)

ذرات روی با اندازه مختلف در دو چیز با هم تفاوت دارند: الف) نسبت مساحت سطح به وزن و ب) میزان فشردگی در چیدمان [۶، ۳۹، ۴۰].

الف) با کاهش اندازه ذرات، نسبت مساحت سطح به وزن افزایش می‌یابد لذا در یک درصد وزنی روی ثابت از فرمولاسیون، با کاهش اندازه ذرات مجموع مساحت سطح ذرات افزایش می‌یابد که در نتیجه آن:

- گران‌روی رنگ بالا می‌رود و اعمال سخت‌تر می‌شود [۴۰].
- رزین مورد نیاز برای تر شدن و غلظت حجمی بحرانی رنگدانه تغییر می‌کند. نهایتاً تغییر نسبت غلظت حجمی رنگدانه به مقدار بحرانی آن خواص مکانیکی و براقیت را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۴۱].

^۱ Packing

^۲ Co-binders

^۳ Anti-settling

^۴ Toughness

^۵ Flexibility

^۶ Latex

ذرات در مقایسه با روی کرووی در وزن یکسان مساحت سطح بیشتری دارند و در جهت‌گیری موازی با زیرآیند هم‌پوشانی و اتصال الکتریکی مطمئنی را برقرار می‌کنند. این ذرات بالتبع رزین بیشتری برای تر شدن احتیاج دارند پس غلظت حجمی بحرانی رنگدانه برای پوشش با رنگدانه لایه‌ای از همان برای پوشش با رنگدانه کرووی کمتر است. در هر حال استفاده از آنها در نسبت غلظت حجمی رنگدانه به غلظت حجمی بحرانی واحد و بیشتر نتایج غیرقابل قبولی خواهد داشت چرا که در این حالت میزان اتصال الکتریکی بیش از مقدار مورد نیاز است و ذرات لایه‌ای روی سریعاً مصرف می‌شوند. دیگر اینکه در پوشش حفرات حجیمی به وجود می‌آید که به سختی قابل پر شدن هستند [۴۱، ۳۵]. هر چند به نظر می‌رسد کم کردن درصد روی در فرمولاسیون حلال این مشکل باشد که در نتیجه آن قیمت تمام شده پوشش هم بسیار کمتر می‌شود اما کنترل اتصال الکتریکی تنها به این شیوه ممکن نیست زیرا در عوض تعداد آندها (ذرات روی) کاهش یافته و بالتبع عمر پوشش کم می‌شود. به همین علت است که پوشش‌های حاوی روی پرک برای اینکه به طور کامل جایگزین غنی از روی مرسوم شوند با مشکلاتی مواجه‌اند. در حال حاضر دو راهکار مورد استفاده برای به کارگیری بهینه از ذرات پرک و لایه‌ای عبارتند از: الف) به کارگیری برخی تقویت‌کننده‌های نارسانا مانند میکا به عنوان فاصله دهنده^۳ بین ذرات روی لایه‌ای تا اتصالشان را کم کند.

ب) جایگزین کردن بخشی از گرد روی با ذرات کرووی با روی پرک در ترکیب پوشش‌های غنی از روی [۴۶، ۱۹]. امروزه روش دوم به روشی مرسوم بدل شده و بیشتر پیشنهاد می‌شود. در توضیح آن باید گفت که ذرات کرووی به عنوان فاصله دهنده بین ذرات لایه‌ای عمل می‌کنند و تماس بین مجموعه ذرات هم مماسی (بین ذرات کرووی با هم و با ذرات لایه‌ای) و هم صفحه‌ای (بین ذرات لایه‌ای با هم) است. با این ترفند می‌توان درصد کل روی و هزینه را کمتر کرد و خواص ضد خوردگی را بهبود بخشید [۵۱، ۳۹، ۱۹].

مشکلات زیست محیطی ناشی از مواد آلی فرار در پوشش‌های غنی از روی پایه حلالی (معدنی و آلی) باعث شد پوشش‌های پودری^۴ حاوی روی فاقد حلال فرار آلی با رزین خشک ترموست پدید آیند. مقدار ذرات روی در این پوشش‌های پودری بین ۷۰-۱۰٪ وزنی است. اگر این مقدار بیش از ۷۰٪ باشد، پودر پوشش تولید شده غیریکنواخت است بدین معنی که رنگدانه، رزین و افزودنی‌ها به‌طور یکسان توزیع نشده‌اند که در نهایت اگر پوشش اعمال شود عملکرد غیرقابل قبولی خواهد داشت. برای اینکه رسانایی پوشش حفظ شود استفاده از رنگدانه‌های رسانایی مانند دوده چاره ساز شده است. هر چند رفتار حفاظتی این پوشش‌ها با پوشش‌های مایع غنی از روی برابری نمی‌کند اما از طرفی خطر آزاد شدن روی به محیط کمتر است. این پوشش‌ها هنوز مسیر طولانی را برای غلبه بر پوشش‌های غنی از روی مرسوم پیش رو دارند [۵۶، ۵۲].

یکی دیگر از پیشرفت‌های پوشش روی استفاده از پلیمر ذاتا رسانای^۵ پلی

الف- تقویت‌کننده‌های رسانای مختلفی برای حضور در فرمولاسیون این پوشش‌ها مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. اما اکثراً رسانایی پوشش را کم کرده و تاثیر منفی بر حفاظت کاتدی گذاشته‌اند. در این میان تنها فسفید آهن (Fe₂P)، کادمیوم و گاهی اوقات دوده^۱ توانسته‌اند موفق عمل کنند [۴۶، ۳۹، ۱]. استفاده از فسفید آهن که مطالعات آزمایشگاهی زیادی بر روی آن انجام شده اکنون دیگر کاملاً معمول است. فسفید آهن را می‌توان بدون اینکه آثار مخربی بر حفاظت داشته باشد تا ۲۵٪ در فرمولاسیون اتیل سیلیکات جایگزین روی کرد. مزیت این تقویت‌کننده بهبود خواص جوشکاری پوشش غنی از روی است که در پرایمرهای موقتی کارگاهی بیشتر اهمیت پیدا می‌کند. در حین جوشکاری سیلیکات غنی از روی، روی تبخیر می‌شود، به ریشه جوش نفوذ می‌کند، در آن گیر می‌افتد و تخلخل ایجاد می‌کند. کم کردن سرعت جوشکاری یک راه حل است ولی جایگزینی روی با فسفید آهن که تا حد زیادی این مشکل را برطرف می‌کند راه بهتری است [۴۹-۴۷، ۱۹]. دوده نتایج متناقضی از عملکرد نشان داده است اما در برخی شرایط کاربرد دارد و کادمیوم هم به دلیل تولید بخارات سمی حین جوشکاری مورد استقبال نیست [۴۶، ۳۹].

ب- تقویت‌کننده‌های نارسانا همان‌طور که انتظار می‌رود بین ذرات روی قرار می‌گیرند، اتصال الکتریکی و حفاظت کاتدی را کم می‌کنند. از تقویت‌کننده‌های نارسانای معمول برای سیلیکات غنی از روی می‌توان به میکا، باریت و تالک اشاره کرد. استفاده از این تقویت‌کننده‌ها تنها زمانی توجیه‌پذیر است که حفاظت کاتدی بیشتر (پتانسیل منفی‌تر) از مقدار مورد نیاز باشد و کم شدن آن آسیبی به عملکرد ضد خوردگی پوشش وارد نکند.

۲- همان‌طور که پیشتر گفته شد تقویت‌کننده‌ها معمولاً جذب روغن بیشتری نسبت به روی دارند و وارد کردن آنها در فرمولاسیون به هر ترتیب نسبت غلظت حجمی رنگدانه به مقدار بحرانی آن و در نتیجه تخلخل، خواص مکانیکی و خواص ظاهری پوشش و خواص رئولوژیکی رنگ را دست‌خوش تغییر می‌کند [۴۶]. افزودنی‌های دیگری نیز با وظایف مختلف و در درصد کم به فرمولاسیون رنگ اضافه می‌شوند که بسیار فراوانند. از آنها تنها به ذکر چند نمونه بسنده می‌شود: استفاده از ترکیبات سرب و کرومات در گذشته به منظور افزایش عمر نگهداری در ظرف، افزایش عمر پوشش و کاهش نرخ مصرف روی با سازوکار بازدارندگی بسیار معمول بود اما به دلیل سمی بودن و مسائل زیست محیطی کاربردها تا حدی محدود گردیده است [۵۰، ۱۹]. برخی افزودنی‌ها به منظور پایدار کردن محصولات خوردگی و تاثیر بر مرحله دوم حفاظت استفاده می‌شوند مثل فسفات روی و کلسیم سیلیکات [۴۲، ۱].

۸- برخی پیشرفت‌ها در پوشش‌های حاوی رنگدانه فداشونده

روی

پیدایش ذرات پرک و لایه‌ای شکل^۲ روی دستاورد جدیدی نیست. این

³ Spacer

⁴ Powder coatings

⁵ Inherently Conductive Polymer (ICP)

¹ Carbon black

² Flake and Lamellar

همچنین اقبال فزاینده‌ای به استفاده از رزین‌های پایه آبی یعنی سیلیکات‌های قلیایی به وجود آمده است.

۹- ارزیابی عملکرد پوشش غنی از روی

مانند هر پوشش دیگر علاوه بر آزمون‌های میدانی^۴ عملکرد پوشش‌های غنی از روی با آزمون‌های آزمایشگاهی هم سنجیده می‌شود. در بین روش‌های مختلف، بررسی تغییرات پتانسیل آزاد برحسب زمان (که بیشتر اشاره شد) [۵۹، ۵۶-۵۴، ۵۲، ۲۲، ۲۱، ۱۸-۱۰، ۸، ۴، ۲]، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی [۶۰، ۵۶-۵۳، ۴۲، ۲۲، ۱۸، ۱۶-۱۴، ۱۰-۸] و خوردگی شتاب‌یافته^۵ [۶۲-۵۹، ۵۱، ۴۲، ۴۱، ۳۵، ۲۸، ۱۰] بیشترین کاربرد را پیدا کرده‌اند. آزمون طیف‌سنجی امپدانس مبحث گسترده‌ایست و در توضیح آن تنها به یک پاراگراف بسنده می‌شود اما آزمون‌های خوردگی شتاب‌یافته که شاخص اصلی عملکرد پذیرفته شده در صنعت هستند در این بخش معرفی می‌شوند. هر چند طیف‌سنجی امپدانس به منظور مطالعه رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌های غنی از روی بسیار مورد استفاده گرفته است اما با توجه به پیچیدگی رفتار الکتروشیمیایی این پوشش‌ها قدرجمعی در تفسیر و مدل‌سازی طیف امپدانس وجود ندارد [۸]. طیف امپدانس الکتروشیمیایی این پوشش‌ها معمولاً دارای دو حلقه خازنی است. اما در پژوهش‌های مختلف از مدارهای متفاوتی از رندلز ساده^۶ گرفته تا مدل‌های خطوط انتقال^۷ برای تفسیر رفتار آنها استفاده شده است [۸، ۹، ۱۲، ۱۳، ۱۵، ۱۶].

آزمون‌های خوردگی شتاب‌یافته معمول مورد استفاده و استانداردهای شناخته شده مربوطه عبارتند از:

۱. آزمون پاشش یا مه نمکی^۸ مداوم (محیط خنثی) بر اساس ASTM B117 [35,37,38,42,59,60]، ISO 9227 [۴۱] و ISO 7253 [۴۲].
۲. آزمون مقاومت در برابر رطوبت: ASTM D2247 [۳۵، ۵۹]، ASTM D4585 [۴۲] و ISO 6270 [۴۲].
۳. آزمون میعان در محیط دی اکسید گوگرد: ISO 3231 [۶۲] و ISO 6988 [۴۱].

آزمون‌های چرخه‌ای با هر چرخه شامل دو یا بیشتر از مراحل زیر:

الف- پاشش یا مه نمکی

ب- قرار گرفتن در معرض نور فرابنفش / میعان رطوبت^۹

ج- قرار گرفتن در دماهای پایین

از این دسته می‌توان به ISO 20340 [۶۱] و ASTM D5894 [۳۷، ۶۱، ۶۲] اشاره کرد. هنوز هم ASTM B117 با وجود تمام کاستی‌هایش گسترده‌ترین حوزه کاربرد را در بین آزمون‌های خوردگی شتاب‌یافته دارد. نتایج آن برای پوشش بدون لایه فوقانی روایی^۱ بیشتری دارند. اما پوشش‌های دارای لایه فوقانی به خاطر شرایط بسیار مرطوب این آزمون خیلی زود دچار مشکل می‌شوند. پاشش مداوم، غلظت زیاد نمک و عدم وجود تابش از مغایرات ASTM B117

آنیلین به عنوان افزودنی با نام تجاری Catize هم‌زمان با روی است تا هم سدکنندگی و هم حفاظت فعال بهتری فراهم شود. همچنین استفاده از افزودنی نانو لوله‌های کربنی در ترکیب پوشش روی است که CarbOne نام دارد و مانند قبلی سدکنندگی و حفاظت کاتدی بهتری را بدست می‌دهد. البته این دو افزودنی هم اکنون تنها برای اپوکسی‌های دوجزئی و یورتان در دسترس هستند. مزیت این دو نوع پوشش نسبت به پوشش‌های مرسوم حاوی رنگدانه فعال روی، مقاومت به تنش بهتر، سدکنندگی مناسب‌تر، اعمال ساده‌تر، ظاهر زیباتر و مقدار کمتر روی و فلزات سنگین در ترکیب پوشش است [۵۷]. همان‌طور که مشهود است این پیشرفت‌ها به سمتی در حرکت هستند که مشکلات زیست محیطی کمتری به بار آید و مقدار رنگدانه فداشونده روی فلزی کاهش یابد تا هم هزینه و هم خطر آزاد شدن روی به محیط کم شود. بدین ترتیب به‌واسطه کاهش مقدار روی در فرمولاسیون موجب خارج شدن این پوشش‌ها از حوزه غنی از روی (حداقل ۶۵٪ وزنی گرد روی در فیلم جامد) می‌شوند. در هر حال این نوآوری‌ها هنوز از تصاحب بازار غنی از روی مرسوم دور هستند. پوشش‌های غنی از روی مرسوم از اواسط قرن پیش وارد صنعت شده‌اند و عمده پیشرفت‌های چشمگیر خود را طی دو دهه انجام داده‌اند و محصولات امروز شرکت‌های سازنده تفاوت اساسی چندانی با محصولات دو دهه پیش آنها ندارد. از تغییرات مهم در پوشش‌های غنی از روی مرسوم می‌توان به دو مورد زیر اشاره کرد:

یکی از مشکلاتی که پوشش‌های غنی از روی مرسوم از آن رنج می‌برند در خود ذرات روی نهفته است. فرآیند معمول استحصال گرد روی، تبخیر-میعان است که طی آن چیزی حدود ۳٪ روی به شکل اکسید در می‌آید. ذرات روی تشکیل شده به این روش رسانای ضعیفی هستند. تولید پودر روی به روش اتمیزه کردن^۱ و جایگزین کردن آن به صورت جزئی یا کامل به جای گرد روی معمول بهبود مقاومت خوردگی پوشش را به ارمغان می‌آورد. همچنین این امکان وجود دارد که پودر حاصل را در آسیاب‌های پرسرعت با انرژی جنبشی زیاد^۲ به ذرات پرک یا لایه‌ای تبدیل کرد [۱۹، ۵۸]. با هدف اصلی جلوگیری از حباب و تاول زدن پوشش فوقانی و ایجاد سوراخ‌های ریز در آن دسته جدیدی از اتیل سیلیکات‌های غنی از روی با نام معدنی غنی از روی تقویت شده^۳ تولید شده و بازار آمدند. در فرمولاسیون این پوشش‌ها از یک رزین آلی قطبی کمک گرفته شده تا ساختار نهایی آنها بدون تخلخل و منعطف‌تر باشد. این پوشش‌ها بر خلاف اتیل سیلیکات معمولی برای پخت‌شدن به رطوبت نیازی ندارند. این پوشش‌ها دارای دو جزء پایه و سخت‌کننده هستند که رنگدانه روی از پیش در جزء پایه با رزین مخلوط شده و پیش از اعمال کار مخلوط کردن اجزاء راحت‌تر شده است [۴۲]. در حقیقت تا زمانی که جنبه‌های زیست محیطی به صورت مقررات الزام آور در نیاید تمایلی برای ایجاد تغییر در غنی از روی مرسوم وجود ندارد. سخت‌گیری در مقررات زیست محیطی باعث شده تا سازندگان به اتیل سیلیکات با درصد جامد بالا روی آورند.

⁴ Field test

⁵ Accelerated corrosion test

⁶ Simple Randles

⁷ Transmission line models

⁸ Salt spray/fog

⁹ UV-Condensation Exposure

¹ Atomization

² High velocity kinetic energy mill

³ Reinforced

می‌آورد که در بسیاری موارد از پوشش‌های فلزی روی هم کارا تر است و این امتیاز را مرهون دو ویژگی است: اول رزین معدنی سیلیکات است که به خاطر شباهت به طبیعت میل به تغییر نداشته و پایدار است و همچنین نقش کاهنده بر هدایت الکتریکی پوشش دارد تا مصرف روی را کنترل کند و دوم ساختار متخلخل این پوشش‌هاست که به تجمع محصولات خوردگی روی و برقراری سد نفوذی کمک می‌کند. یک پوشش معدنی غنی از روی برای آنکه عملکرد ضد خوردگی مناسبی داشته باشد باید در گام اولیه حفاظت کاتدی کافی برقرار کند و در گام‌های بعدی پیش از مصرف شدن همه ذرات روی، لایه اکسیدی با بازده سدکنندگی زیاد ایجاد کند. چنین پوششی با داشتن ذرات روی مصرف نشده در لایه‌های زیرین خود خاصیت خود تعمیرشوندگی هم خواهد داشت. در انتخاب اجزاء تشکیل دهنده پوشش معدنی غنی از روی و مقدار آنها می‌بایستی دقت کافی صورت گیرد چرا که تغییرات جزئی در فرمولاسیون می‌تواند خواص پوشش را شدیداً تحت تاثیر قرار دهد. دشواری‌های اعمال سیلیکات‌های غنی از روی از یک سو و مخاطرات زیست محیطی مواد آلی فرار و روی آزاد شده از سوی دیگر موجب شدند تلاش‌هایی برای یافتن جایگزین این پوشش‌ها صورت پذیرد. با توجه به اینکه پوشش جایگزین نباید معایب معدنی غنی از روی را داشته باشد و قیمت تولید آن کمتر و کارایی آن بهتر یا حداقل یکسان با سیلیکات غنی از روی باشد، تا به امروز جایگزینی که جمیع شرایط را یک جا داشته باشد به دست نیامده یا عمومیت نیافته است لذاست که پوشش‌های معدنی غنی از روی مرسوم هم‌چنان با قدرت به حیات خود ادامه می‌دهند. روی آوردن به رزین‌های پایه آبی برای تطابق با مقررات مواد آلی فرار و کمک گرفتن از رنگدانه‌های روی لایه‌ای برای کم کردن مقدار روی آزاد شده به محیط و کاهش هزینه‌ها، راهکارهایی هستند که رواج یافته و رو به رشدند.

شرایط واقعی است. اما می‌تواند برای مقایسه فرمولاسیون‌های مختلف استفاده شود [۶۲]. با نگاه جزئی‌تر در آزمون مه نمکی، وجود غلظت زیاد کلرید و رطوبت بالا در سطح پوشش شرایط را برای تشکیل و تثبیت بلور سیمونکولیت (هیدروکسی کلرید روی آبدار)، فراهم می‌کند. این محصول چگال خوردگی، لایه ضخیمی بر روی سطح تشکیل می‌دهد که سد نفوذی بسیار قدرتمندی است. اما در شرایط خوردگی اتمسفری واقعی و در غلظت‌های کم کلرید و وجود چرخه‌های شست و شو، هیدروکسی کربنات روی محصول غالب خوردگی باقیمانده روی سطح (انحلال ناپذیر) است که لایه نازک‌تری شکل می‌دهد. از این نقطه نظر دو تفاوت آزمون مه نمکی با شرایط واقعی عبارتند از:

الف) مساحت سطح روی در معرض الکترولیت زیاد است، ذرات با سرعت بیش از اندازه مصرف می‌شوند و دوره حفاظت کاتدی سریعاً از بین می‌رود. ب) طبیعت محصول خوردگی پایدار تشکیل شده روی سطح و قدرت سدکنندگی آن در مقایسه با شرایط واقعی تفاوت دارد [۲۸]. آزمون‌های چرخه‌ای شرایطی شبیه‌تر به واقعیت دارند. اما دو استاندارد معمول برای پوشش غنی از روی چندان مناسب نیستند: ASTM D5894 هرچند غلظت‌های کمتری از نمک دارد اما محیط آن اسیدی است و به پوشش غنی از روی آسیب می‌زند. این استاندارد برای پوشش‌های غنی از روی بدون لایه فوقانی توصیه نمی‌شود [۶۲]. آزمون ISO 20340 از سخت‌ترین آزمون‌های ارزیابی عملکرد پوشش‌ها در صنعت است و برای ارزیابی پوشش‌های مورد استفاده در محیط شدیداً خوردنده دریایی و فراساحلی (ISO 12944 C5M) مناسب است. به‌طور کلی استانداردها و برگه‌های آزمون فنی پوشش‌های روی نیازمند بازنگری و تغییرات هستند تا هم تحولات و نوآوری‌ها را در برگیرند و هم روش‌های دقیق‌تری برای ارزیابی عملکرد معرفی کنند [۶۱].

۱۰- نتیجه‌گیری

روی هنوز هم بهترین گزینه در عملکرد فداشوندگی برای حفاظت فولاد است. استفاده هم‌زمان رنگدانه روی با رزین سیلیکات پوششی به وجود

۱۲- مراجع

1. 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.
2. 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/5591E5F45F4237F3C12571DF002B0EC8/\\$file/Silicate-or+epoxy+zinc+primers.pdf](http://www.jotun.no/www/com/20020115.nsf/viewunid/5591E5F45F4237F3C12571DF002B0EC8/$file/Silicate-or+epoxy+zinc+primers.pdf).
3. A. M. van Londen, B. P. Alblas, "Corrosion control using zinc-based permanent primers", J. Protect. Coatings Linings. 14(11), 27-34, 1997.
4. O. O. Knudsen, U. Steinsmo, M. Bjordal, "Zinc-rich primers - Test performance and electrochemical properties", Prog. Org. Coat. 54, 224-229, 2005.
5. H. Undrum, "Silicate and epoxy zinc primers: A review", J. Protect. Coatings Linings. 23, 52-57, 2006.
6. H. H. Kline, "Inorganic zinc-rich", J. Protect. Coatings Linings. 13, 73-105, 1996.
7. J. M. Keijman, S. Ozanic, A. M. Tolotto, "Repairing untopcoated IOZ coatings", J. Protect. Coatings Linings. 15, 4-8, 1998.
8. C. M. Abreu, M. Izquierdo, P. Merino, X. R. Novoa, C. Perez, "A new approach to the determination of the cathodic protection period in zinc-rich paints", Corrosion 55, 1173-1181, 1999.
9. D. Xie, J. Wang, J. Hu, J. Zhang, "Electrochemical behavior of organic and inorganic zinc-rich coatings in 3.5% NaCl Solution", Trans. Nonferrous Met. Soc. China 13, 421-425, 2003.
10. L. Caseres, "Evaluation of Zn-rich primers by cyclic salt spray and immersion tests", Department of Defence Corrosion Conference, 2009 DoD Corrosion, Washington, DC, USA, 2009.
11. L. MacDowell, L. Calle, "Evaluation of inorganic zinc-rich

- primers (ZRP's) using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in combination with atmospheric exposure", NASA - Kennedy Space Center, accessed online **Jan. 2012**, <http://corrosion.ksc.nasa.gov/pubs/94-2082.pdf>.
12. S. Feliu Jr., M. Morcillo, S. Feliu, "Deterioration of cathodic protection action of zinc-rich paint coatings in atmospheric exposure", *Corrosion* 57, 591-597, **2001**.
 13. N. Hammouda, H. Chadli, G. Guillemot, K. Belmokre, "The corrosion protection behaviour of zinc rich epoxy paint in 3% NaCl Solution", *Adv. Chem. Eng. Sci.* 1, 51-60, **2011**.
 14. 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**.
 15. 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**.
 16. S. G. Real, A. C. Elias, J. R. Vilche, C. A. Gervasi, A. Di Sarli, "An electrochemical impedance spectroscopy study of zinc rich paints on steels in artificial sea water by a transmission line model", *Electrochim. Acta* 38, 2029-2035, **1993**.
 17. R. Romagnoli, V. F. Vetere, R. A. Armas, "Influence of the composition of zinc-ethyl silicate paints on electrochemical properties", *J. Appl. Electrochem.* 24, 1013-1018, **1994**.
 18. L. Caseres, D. S. Dunn, "Zn-rich primer evaluation for corrosion protection of US marine corps ground vehicles", *Corrosion 2009 Conference & Expo, NACE, Atlanta, Georgia, USA*, paper 09501, **2009**.
 19. C. H. Hare, "Zinc-rich primers I: design principles", *J. Protect. Coatings Linings*. 15, 17-38, **1998**.
 20. J. M. Bastidas, S. Feliu Jr., S. Feliu, M. Morcillo, "Evolution of the protective mechanisms of zinc-rich paints during atmospheric exposure", *JCT Coatings Tech.* 65(826), 43-48, **1993**.
 21. 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**.
 22. 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**.
 23. I. Suzuki, "The behavior of corrosion products on zinc in sodium chloride solution". *Corros. Sci.* 25, 1029-1034, **1985**.
 24. Q. Qu, C. Yan, Y. Wan, C. Cao, "Effects of NaCl and SO₂ on the initial atmospheric corrosion of zinc", *Corros. Sci.* 44, 2789-2803, **2002**.
 25. Q. Qu, L. Li, W. Bai, C. Yan, C. Cao, "Effects of NaCl and NH₄Cl on the initial atmospheric corrosion of zinc", *Corros. Sci.* 47, 2832-2840, **2005**.
 26. L. Veleva, M. Acosta, E. Meraz, "Atmospheric corrosion of zinc induced by runoff", *Corros. Sci.* 51, 2055-2062, **2009**.
 27. T. H. Muster, I. S. Cole, "The protective nature of passivation films on zinc: Surface charge" *Corros. Sci.* 46, 2319-2335, **2004**.
 28. E. Almeida, D. Pereira, O. Figueiredo, "The degradation of zinc coatings in salty atmospheres", *Prog. Org. Coat.* 17, 175-189, **1989**.
 29. G. H. Brevoort, "Inorganic zinc-rich coatings and galvanizing: a comparison", *J. Protect. Coatings Linings*. 13, 66-74, **1996**.
 30. T. H. Muster, A. K. Neufeld, I. S. Cole, "The protective nature of passivation films on zinc: wetting and surface energy", *Corros. Sci.* 46, 2337-2354, **2004**.
 31. 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_Criteria_Between_WaterBased_Inorganic_Zinc_Coatings_and_their_Topcoats_for_Steel.pdf.
 32. 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.
 33. J. M. Keijman, "Inorganic and organic coatings - The difference", PCE '99 conference, Brighton, England, **1999**.
 34. L. D. Vincent, "Inorganic zinc coatings-well known, yet commonly forgotten facts", *Materials Performance*, 39, 38-41, **2000**.
 35. 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**.
 36. 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**.
 37. The Society for Protective Coatings, "SSPC-PAINT 20", Zinc-rich coating type I - inorganic and type II - organic, **2004**.
 38. The Society for Protective Coatings, "SSPC-PAINT 29", Zinc dust sacrificial primer, performance-based, **2004**.
 39. P. A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C. E. Weinell, "Anticorrosive coatings: A review". *J. Coat. Technol. Res.* 6, 135-176, **2009**.
 40. E. Montes, "Influence of particle size distribution of zinc dust in water-based, inorganic, zinc-rich coatings", *JCT Coatings Tech* 65, 79-82, **1993**.
 41. A. Kalendova, "Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings", *Prog. Org. Coat.* 46, 324-332, **2003**.
 42. 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**.
 43. R. R. Savin, "Silicate coating compositions", US Patent No. 6638628, **2003**.
 44. G. H. Davies, P. A. Jackson, P. J. McCormack, F. Banim, "Primer coating of steel", US Patent No. 7166328, **2007**.
 45. C. H. Hare, "Trouble with zinc-rich primers, part I: non-topcoated systems", *J. Protect. Coatings Linings*. 15, 29-46, **1998**.
 46. G. Parashar, D. Srivastava, P. Kumar, "Ethyl silicate binders for high performance coatings", *Prog. Org. Coat.* 42, 1-14, **2001**.
 47. G. M. Falberg, "Corrosion resistant, weldable coating compositions", US Patent No. 5580371, **1996**.

48. J. M. Bastidas, S. Feliu, M. Morcillo, "Effect of the di-iron phosphide conductive extender on the protective mechanisms of zinc-rich coatings", *JCT Coatings Tech.* 63, 67-72, **1991**.
49. J. M. Bastidas, S. Feliu, S. Feliu Jr., M. Morcillo, "Zinc reactivity in zinc-rich coatings co-pigmented with di-iron phosphide", *JCT Coatings Tech.* 63(793), 31-34, **1991**.
50. P. Prabhakaram, A. K. Dey, S. Rao Addanki, D. K. Khan, "Performance evaluation of zinc rich primer based on soluble silicates", *NML Tech. J.* 25, 11-19, **1983**.
51. 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", *Prog. Org. Coat.* 58, 253-258, **2007**.
52. H. Marchebois, S. Touzain, S. Joiret, J. Bernard, C. Savall, "Zinc-rich powder coatings corrosion in sea water: influence of conductive pigments", *Prog. Org. Coat.* 45, 415-421, **2002**.
53. H. Marchebois, M. Keddamb, C. Savall, J. Bernard, S. Touzain, "Zinc-rich powder coatings characterisation in artificial sea water EIS analysis of the galvanic action", *Electrochim. Acta* 49, 1719-1729, **2004**.
54. H. Marchebois, S. Joiret, C. Savall, J. Bernard, S. Touzain, "Characterization of zinc-rich powder coatings by EIS and Raman spectroscopy", *Surf. Coat. Technol.* 157, 151-161, **2002**.
55. H. Marchebois, C. Savall, J. Bernard, S. Touzain, "Electrochemical behavior of zinc-rich powder coatings in artificial sea water". *Electrochim. Acta* 49, 2945-2954, **2004**.
56. A. Meroufel, S. Touzain, "EIS characterisation of new zinc-rich powder coatings", *Prog. Org. Coat.* 59, 197-205, **2007**.
57. C. Challener, "Corrosion prevention in paints and coatings", *JCT Coatings Tech.* 2, 42-47, **2005**.
58. R. R. Savin, "Zapping corrosion with zinc", *Finishing Today* 84, 34-35, **2008**.
59. E. Akbarinezhad, H. R. Faridi, A. Ghanbarzadeh, "Evaluation of zinc rich ethyl silicate primer by applying electrochemical methods", *Surf. Eng.* 25, 163-166, **2009**.
60. N. Lindsey, R. Conrad, C. Bowles, "Evaluation of coatings for corrosion control of topside naval systems", *The NACE International Annual Conference and Exposition, Corrosion 96*, Denver, Colorado, USA, paper 619, **1996**.
61. I. Ulkem, M. Winter, "Understanding inorganic zinc-rich primers and specifications", *J. Protect. Coatings Linings.* 27, 40-48, **2010**.
62. S. Vonckx, J. Montle, J. J. Kettenis, B. P. Alblas, "Accelerated testing of inorganic zinc", *J. Protect. Coatings Linings.* 18, 17-22, **2001**.