

# عوامل موثر بر رفتار جدایش کاتدی پوشش‌های پلی‌یورتان آروماتیک ۱۰۰٪ جامد و اپوکسی پلی‌آمین بدون حلال حاوی پرک شیشه

نرگس طهماسبی<sup>۱</sup>، نسیم سبجانی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> استادیار، گروه مهندسی پلیمر، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران  
<sup>۲</sup> کارشناس ارشد، گروه مهندسی پلیمر، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران

\* نویسنده مسئول: n.tahmassebi@mhriau.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۳/۳۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۰۹

## چکیده

تأثیر ضخامت پوشش، پتانسیل اعمال شده، زمان غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم، غلظت، دما و pH محلول کلرید سدیم بر رفتار جدایش کاتدی پوشش‌های اپوکسی پلی‌آمین بدون حلال حاوی پرک شیشه و پلی‌یورتان آروماتیک ۱۰۰٪ جامد مورد بررسی قرار گرفت. تحلیل نتایج تأثیر ضخامت و زمان غوطه‌وری بر رفتار جدایش کاتدی پوشش‌ها نشان داد که سازوکار نفوذ آب، اکسیژن و کاتیون سدیم در پوشش پلی‌یورتان و اپوکسی پلی‌آمین به ترتیب از راه پوشش و حفره است. هم‌چنین یک رابطه خطی معکوس میان پتانسیل اعمال شده و شعاع جدایش کاتدی هر دو پوشش مشاهده گردید. درحالی که افزایش غلظت محلول کلرید سدیم در بازه ۳/۵ تا ۵٪ موجب ازیاد سطح جدایش هر دو پوشش شد، افزایش غلظت از ۷ به ۹٪، کاهش سطح جدایش را در پی داشت. افزایش دما و pH محلول کلرید سدیم نیز منجر به افزایش نرخ جدایش کاتدی هر دو پوشش گردید.

**کلمات کلیدی:** جدایش کاتدی، عوامل موثر، سازوکار نفوذ، اپوکسی پلی‌آمین بدون حلال حاوی پرک شیشه، پلی‌یورتان آروماتیک ۱۰۰٪ جامد؛

# Effective Factors on The Cathodic Disbonding Behavior of Solvent Free Glass Flake Epoxy Polyamine and 100% Solid Aromatic Polyurethane Coatings

N. Tahmassebi <sup>1\*</sup>, N. Sobhani <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Assistant Professor, Department of polymer Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran

<sup>2</sup> M. Sc., Department of polymer Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran

\* Corresponding Author: n.tahmassebi@mhriau.ac.ir

Submission: 2017, 06, 21      Acceptance: 2018, 08, 28

## Abstract

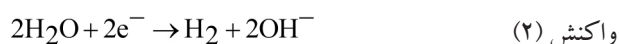
The influences of coating thickness, applied potential, immersion time in NaCl solution, concentration, temperature and pH of NaCl solution on the cathodic disbonding behavior of solvent free glass flake epoxy polyamine and 100% solid aromatic polyurethane coatings were investigated. The results of studying coating thickness and immersion time in NaCl solution showed that the diffusion mechanism of water, oxygen and sodium cation for polyurethane and epoxy coatings were through the intact coating and defect in coating, respectively. The cathodic disbonding radius was inversely proportional to applied potential. The cathodic disbonding area increased with increasing NaCl concentration in the range 3.5 to 5%, while it decreased from 7 to 9%. It was also found that an increase in the temperature and pH of NaCl solution reduced the cathodic disbonding rate of the coatings.

**Keywords:** Cathodic Disbonding, Effective Factors, Diffusion Mechanism, Pipeline Coating, Solvent Free Glass Flake Epoxy Polyamine, 100% Solid Aromatic Polyurethane;

## ۱- مقدمه

پوشش‌های پلیمری بدلیل مقاومت الکتریکی بالا و تراوایی کم، مقرون به‌صرفه‌ترین روش حفاظت از انواع سازه‌های فلزی صنعتی هستند. البته بروز نقص و آسیب دیدگی در این پوشش‌ها، حین عملیات اجرایی و یا در اثر تنش‌های وارده از طرف محیط، اجتناب ناپذیر است. لذا برای حفاظت از سازه‌های فلزی علاوه بر پوشش‌های پلیمری، از روش حفاظت کاتدی نیز بطور هم‌زمان استفاده می‌شود. سامانه‌های حفاظت کاتدی با تبدیل نمودن سطح سازه‌های فلزی به کاتد به کمک اعمال جریان الکتریکی و یا اتصال به آندهای فداشونده، موجب کاهش فرایند خوردگی می‌شوند [۱ و ۲].

با وجود مزایای متعدد استفاده هم‌زمان از پوشش‌های پلیمری و حفاظت کاتدی، افت چسبندگی پوشش‌ها در نواحی آسیب دیده موسوم به جدایش کاتدی، عمده‌ترین عیب این سامانه‌ها است. سازوکارهای مختلفی برای جدایش کاتدی پوشش‌ها پیشنهاد شده است که اساس همه آن‌ها، بروز واکنش‌های کاتدی ۱ و ۲ در ناحیه آسیب دیده است. نتیجه هر دوی این واکنش‌ها، آزاد شدن یون  $\text{OH}^-$  و در نتیجه افزایش موضعی pH است. سرعت واکنش‌های ۱ و ۲، نرخ خروج گروه‌های هیدروکسیل تولید شده از ناحیه آسیب‌دیده و بروز برخی از واکنش‌های بافری مانند واکنش ۳ از جمله عوامل موثر بر میزان pH در لبه‌های ناحیه جدایش هستند [۳-۸].



افزایش موضعی pH می‌تواند حل شدن لایه‌های اکسیدی موجود بر سطح سازه‌های فلزی، شکسته شدن پیوندهای شیمیایی و فیزیکی میان سطح سازه و پوشش، تخریب قلیایی پوشش و نیز تغییر ماهیت ترمودینامیکی سطح سازه‌ها را در پی داشته باشد [۹-۱۳].

رفتار و مقاومت به جدایش کاتدی پوشش‌ها علاوه بر نوع و ویژگی‌های آن‌ها، به استحکام چسبندگی میان پوشش و سازه،

ویژگی‌های سطح سازه، مقدار پتانسیل اعمال شده، نوع، غلظت، دما و pH الکترولیت (محیط) نیز بستگی دارد [۱۴-۲۴]. مطالعات انجام شده توسط بلاچی و همکارانش نشان داد که اپوکسی بیس فنل F در مقایسه با اپوکسی بیس فنل A و در مقایسه با اپوکسی نووالاک دارای مقاومت به جدایش کاتدی بالاتری است [۲۱]. رمضان‌زاده و همکارش نیز با بررسی تاثیر نوع آماده‌سازی سطح زیرلایه بر مقاومت به جدایش کاتدی نشان دادند که استفاده از پوشش‌های تبدیلی کروم (III) - کبات (II) و کروم (III) - نیکل (II) می‌تواند به‌طور قابل ملاحظه‌ای موجب بهبود مقاومت به جدایش کاتدی پوشش اپوکسی حاوی نانو اکسیدروی گردد [۲۵]. سیکز و همکارش نیز دریافتند که افزایش غلظت کلرید سدیم و پتانسیل موجب افزایش نرخ جدایش کاتدی پوشش اپوکسی می‌گردد. آنان هم‌چنین نشان دادند که نرخ جدایش کاتدی پوشش اپوکسی غوطه‌ور شده در محلول کلرید پتاسیم در مقایسه با کلرید سدیم بیش‌تر است [۱۴]. خیون و همکارش نیز با افزودن مقادیر مختلف از نانولوله‌های کربنی به پوشش پلی‌یورتان سعی نمودند با کاهش تراوایی پوشش، مقاومت به جدایش کاتدی آن‌را افزایش دهند [۲۶].

در این مقاله تاثیر ضخامت پوشش، پتانسیل اعمال شده، زمان غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم، غلظت، دما و pH محلول کلرید سدیم بر رفتار جدایش کاتدی پوشش‌های اپوکسی پلی‌آمین بدون حلال حاوی پرک شیشه و پلی‌یورتان آروماتیک ۱۰۰٪ جامد مورد بررسی قرار گرفته است. این دو پوشش کاربرد گسترده‌ای در انواع سازه‌های ساحلی و فراساحلی، خطوط لوله‌های انتقال نفت و گاز، مخازن نگهداری و عملیاتی نفت، مواد شیمیایی، پساب‌ها و آب دارند [۲۷-۳۱].

## ۲- مواد و روش تحقیق

## ۲-۱- مواد

در این مطالعه از ورق‌های فولادی به ابعاد ۱۰ در ۱۵ سانتی‌متر و ضخامت ۲ میلی‌متر به عنوان زیرلایه استفاده شده است. پوشش‌های مورد مطالعه شامل پوشش‌های پلی‌یورتان آروماتیک دو جزیی ۱۰۰٪ جامد و اپوکسی پلی‌آمین بدون حلال حاوی پرک شیشه بودند که بصورت ساخته شده و آماده مورد استفاده قرار گرفتند. درجداول ۱ و ۲ برخی از مشخصات فیزیکی و مکانیکی این دو پوشش نشان داده شده است.

جدول ۱- مشخصات فیزیکی و مکانیکی پوشش پلی‌یورتان آروماتیک دو جزئی ۱۰۰٪ جامد

| درصد جامد حجمی                  | ۱۰۰٪                     | مدت زمان<br>ژل شدن         | ۳۵ دقیقه                               |
|---------------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------------------|
| پوشاندگی تئوری<br>(هزار میکرون) | $1 \text{ m}^2/\text{L}$ | سختی<br>(shore D)          | ۷۶/۲                                   |
| چگالی (جزء ۱)                   | $1/29 \text{ Kg/lit}$    | مقاومت سایشی<br>ASTM D4060 | کم‌تر از ۸۵ میلی گرم                   |
| چگالی (جزء ۲)                   | $1/24 \text{ Kg/lit}$    | ضربه                       | بیش‌تر از ۱۰ ژول                       |
| چگالی (جزء ۱+۲)                 | $1/27 \text{ Kg/lit}$    | روش اعمال                  | برس، افشانه معمولی،<br>افشانه بدون هوا |

جدول ۲- مشخصات فیزیکی و مکانیکی پوشش اپوکسی پلی‌آمین بدون حلال حاوی پرک شیشه

| درصد جامد حجمی | $98 \pm 2 \%$                     | نسبت وزنی<br>اختلاط رزین و<br>سخت کننده | ۱ به ۴                        |
|----------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|
| پوشاندگی تئوری | $1/0 - 3/98 \text{ m}^2/\text{L}$ | عمر کاربری <sup>۵</sup>                 | یک ساعت در $23^\circ\text{C}$ |
| وزن مخصوص      | $1/4 \pm 0/50 \text{ gr/cm}^3$    | روش اعمال                               | افشانه بدون هوا               |

## ۲-۲-۲- روش کار

## ۲-۲-۱- آماده‌سازی سطح زیرلایه

سطح زیرلایه‌ها به وسیله ذرات مس‌بار به قطر ۰/۵ تا ۲/۵ میلی‌متر تا درجه SA ۲۱/۲ شات بلاست گردیدند. پروفایل زیرلایه‌های آماده‌سازی شده با استفاده از زبری‌سنج Testex مدل 7326STX2 اندازه‌گیری شد که مقدار Rz آن‌ها معادل ۷۵ میکرون بود. زیرلایه‌های شات بلاست شده با استفاده از وایت اسپریت چربی‌گیری شدند و بر روی آن‌ها پوشش‌های پلی‌یورتان آروماتیک دو جزئی ۱۰۰٪ جامد (PU) و اپوکسی پلی‌آمین بدون حلال حاوی پرک شیشه (EP) در ضخامت‌های مورد نظر توسط افشانه بدون هوا اعمال شدند. پس از خشک شدن پوشش‌ها به مدت ۷ روز در دمای  $25^\circ\text{C}$ ، ضخامت آن‌ها با استفاده از ضخامت سنج دیجیتالی الکو متر مدل ۴۵۶ اندازه‌گیری شد.

## ۲-۲-۲- آزمون‌ها

## ۲-۲-۱- آزمون جدایش کاتدی

آزمون جدایش کاتدی براساس استانداردهای ASTM G8 و DIN30671 توسط الکتروود مرجع کالومل و با ایجاد حفره‌ای به قطر ۷ میلی‌متر در وسط پوشش‌ها انجام شد. مطابق این استانداردها، قطر حفره ایجاد شده در پوشش نباید کوچک‌تر از ۶ میلی‌متر و کم‌تر

از سه برابر ضخامت پوشش باشد [۳۲ و ۳۳]. از منبع تغذیه جریان مستقیم Matrlax مدل MPS-3005L-3 برای اعمال ولتاژهای مورد نیاز به پوشش‌ها استفاده شد. پس از سپری شدن مدت زمان آزمون، نمونه‌ها از الکترولیت خارج و بلافاصله با آب مقطر شسته و توسط هوای گرم خشک شدند. سپس برش‌های شعاعی هم مرکز در اطراف حفره با استفاده از تیغه فولادی در پوشش ایجاد گردید و پس از زودودن پوشش جدا شده، میانگین شعاع جدایش اندازه‌گیری شد. در شکل ۱، تصویر یکی از پوشش‌های در حال آزمون همراه با نمونه برش داده شده، نشان داده شده است. تاثیر زمان غوطه‌وری در محلول کلریدسدیم، ضخامت پوشش، ولتاژ اعمال شده، غلظت، دما و pH محلول کلریدسدیم بر مقاومت به جدایش کاتدی پوشش‌های PU و EP مورد مطالعه قرار گرفت. شرایط انجام آزمون جدایش کاتدی در جدول ۳ نشان داده شده است. برای بررسی تکرارپذیری داده‌ها، سه نمونه برای هر یک از شرایط در نظر گرفته شد. pH الکترولیت‌ها، با افزودن اسید کلریدریک و یا هیدروکسیدسدیم تنظیم گردید و میزان pH با استفاده از pH متر مدل D114-AST-2665301119 اندازه‌گیری شد. هم‌چنین برای انجام آزمون جدایش کاتدی در دماهای بیش‌تر از  $23^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد، نمونه‌ها در یک آون ساخت شرکت ممرت مجهز به فن قرار داده شدند.



شکل ۱ - الف) تصویر یکی از پوشش‌های در حال آزمون ب) نمونه برش داده شده

جدول ۳ - شرایط انجام آزمون جدایش کاتدی

| نام متغیر                         | زمان غوطه‌وری (روز) | ضخامت پوشش (میکرون) | پتانسیل (ولت) | غلظت محلول کلرید سدیم (درصد وزنی) | pH | دما (سانتیگراد) |
|-----------------------------------|---------------------|---------------------|---------------|-----------------------------------|----|-----------------|
| ضخامت پوشش                        | ۲۸                  | ۸۰۰                 | -۱/۵          | ۳/۵                               | ۷  | ۲۳              |
|                                   |                     | ۱۰۰۰                |               |                                   |    |                 |
|                                   |                     | ۱۲۰۰                |               |                                   |    |                 |
|                                   |                     | ۱۵۰۰                |               |                                   |    |                 |
| زمان غوطه‌وری (روز)               | ۵                   | ۸۰۰                 | -۱/۵          | ۳/۵                               | ۷  | ۲۳              |
|                                   | ۱۰                  |                     |               |                                   |    |                 |
|                                   | ۱۵                  |                     |               |                                   |    |                 |
|                                   | ۲۰                  |                     |               |                                   |    |                 |
|                                   | ۲۸                  |                     |               |                                   |    |                 |
| پتانسیل (ولت)                     | ۲۸                  | ۸۰۰                 | -۰/۸          | ۳/۵                               | ۷  | ۲۳              |
|                                   |                     |                     | -۱/۵          |                                   |    |                 |
|                                   |                     |                     | -۲/۵          |                                   |    |                 |
|                                   |                     |                     | -۳/۵          |                                   |    |                 |
| غلظت محلول کلرید سدیم (درصد وزنی) | ۲۸                  | ۸۰۰                 | -۱/۵          | ۳/۵                               | ۷  | ۲۳              |
|                                   |                     |                     |               | ۵                                 |    |                 |
|                                   |                     |                     |               | ۷                                 |    |                 |
|                                   |                     |                     |               | ۹                                 |    |                 |
| دما (سانتیگراد)                   | ۲                   | ۸۰۰                 | -۱/۵          | ۳/۵                               | ۷  | ۲۳              |
|                                   |                     |                     |               |                                   |    | ۴۵              |
|                                   |                     |                     |               |                                   |    | ۶۵              |
| pH محلول کلرید سدیم               | ۲۸                  | ۸۰۰                 | -۱/۵          | ۳/۵                               | ۳  | ۲۳              |
|                                   |                     |                     |               |                                   | ۵  |                 |
|                                   |                     |                     |               |                                   | ۹  |                 |
|                                   |                     |                     |               |                                   | ۱۱ |                 |

۲-۲-۲-۲- چسبندگی

استحکام چسبندگی پوشش‌های مورد مطالعه به روش pull off مطابق استاندارد ASTM D4541 توسط دستگاه دیجیتال مدل A108 ساخت شرکت الکومتر پس از ۴۸ و ۱۰۰ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ در دمای ۶۵ سانتی‌گراد مورد ارزیابی قرار گرفت [۳۴].

### ۳- نتایج و بحث

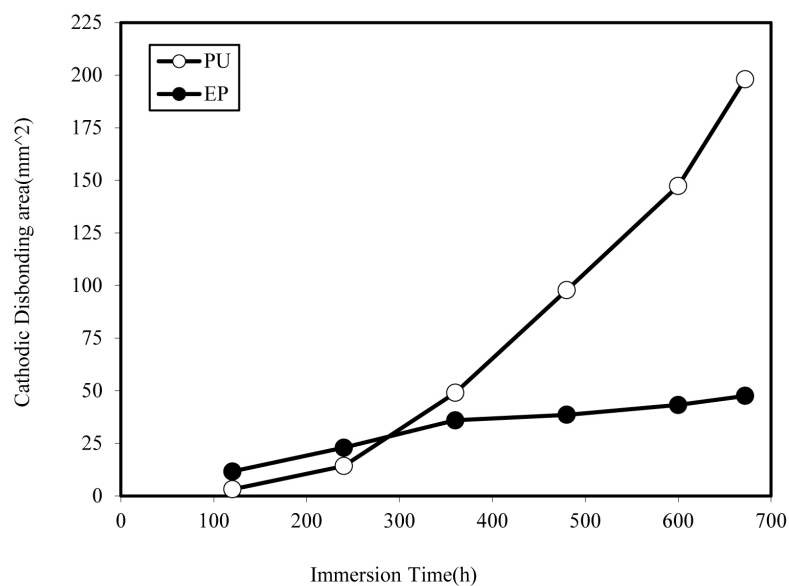
### ۳- ۱- اثر زمان غوطه‌وری و ضخامت پوشش بر جدایش کاتدی

در شکل ۲ تاثیر زمان غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ بر سطح جدایش کاتدی پوشش‌های PU و EP نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد با وجود تاثیر کاملاً مشهود زمان غوطه‌وری بر میزان سطح جدایش کاتدی پوشش PU، این عامل تاثیر چندانی بر عملکرد جدایش کاتدی EP ندارد. هم‌چنین نرخ جدایش کاتدی پوشش PU از  $0.468 \text{ mm}^2/\text{h}$  در ابتدا به  $1.867 \text{ mm}^2/\text{h}$  افزایش یافته است، در حالی که این روند برای EP نزولی است و میزان آن از  $0.507 \text{ mm}^2/\text{h}$  به  $0.152 \text{ mm}^2/\text{h}$  کاهش یافته است.

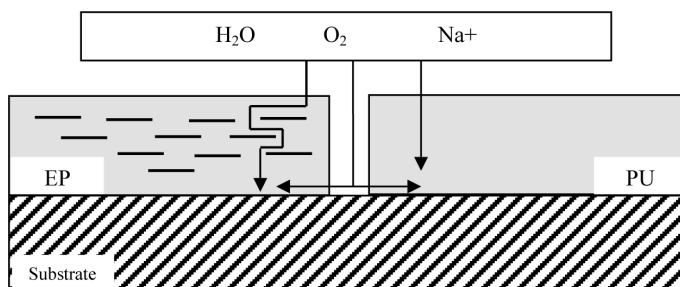
تولید یون‌های هیدروکسیل در فصل مشترک پوشش/زیرآیند نیازمند تامین پیوسته آب، اکسیژن و کاتیون‌ها است. پس از شروع واکنش‌های کاتدی و افزایش تعداد یون‌های هیدروکسیل، تجمع آن‌ها در مرز ناحیه جدایش کاتدی می‌تواند موجب کاهش نرخ جدایش گردد. کاتیون‌ها با خنثی نمودن یون‌های هیدروکسیل و ایجاد توازن بار الکتریکی مانع بروز این پدیده می‌شوند. در شکل ۳ مسیرهای دسترسی آب، اکسیژن و کاتیون سدیم به مرز ناحیه جدایش کاتدی پوشش‌های PU و EP نشان داده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود مسیر نفوذ از راه پوشش و کانال‌های مویینه موجود در آن می‌تواند کوتاه‌تر از فاز آبی و فصل مشترک پوشش/ زیرآیند یا همان حفره باشد. به‌رحال وجود پرک‌های شیشه و چیدمان موازی آن‌ها در پوشش EP موجب طولانی‌تر شدن مسیر نفوذ از راه پوشش خواهد

شد. لذا بخش عمده کاتیون سدیم، اکسیژن و آب عبور از راه حفره را ترجیح خواهند داد. این وضعیت برای PU برعکس است، نفوذ آسان تر و سریع تر این مواد بویژه کاتیون سدیم از راه پوشش می تواند با افزایش سرعت خنثی سازی یون های هیدروکسیل تولید شده و جلوگیری از تجمع آن ها در زیر پوشش، موجب تسریع فرآیند جدایش کاتدی گردد. با گذشت زمان، افت مقاومت الکتریکی پوشش در نتیجه جذب آب موجب افزایش نرخ نفوذ کاتیون ها از راه پوشش و لذا افزایش سرعت گسترش جدایش کاتدی می شود. درحالی که گذشت زمان منجر به طولانی تر شدن مسیر دست یابی مواد از راه حفره به مرز ناحیه جدایش در پوشش EP می گردد که نتیجه آن کندتر شدن روند جدایش کاتدی است. وجود پروفایل بر سطح زیرلایه در نتیجه شات بلاست کردن آن، مسیر نفوذ از راه حفره را طولانی تر نیز خواهد کرد. بر اساس مطالب ذکر شده به نظر می رسد که افزایش نرخ جدایش کاتدی پوشش PU در مقایسه با EP طی زمان غوطه وری در محلول کلرید سدیم  $3/5\%$ ، می تواند ناشی از نفوذ بیش تر و آسان تر آب، اکسیژن و کاتیون سدیم از راه پوشش باشد. درحالی برای پوشش EP مسیر ترجیحی طی شده توسط این مواد عمدتا از راه فاز آبی و حفره است. برون یابی بخش ابتدایی منحنی تغییرات سطح جدایش برحسب زمان غوطه وری نیز حاکی از بزرگ تر بودن زمان تاخیر (زمان لازم برای شروع فرآیند جدایش کاتدی) پوشش PU در مقایسه با EP است [۴، ۱۰، ۱۷، ۳۵ و ۳۶]. این پدیده نیز می تواند دلیل دیگری برای سازوکار نفوذ از راه پوشش برای PU باشد.

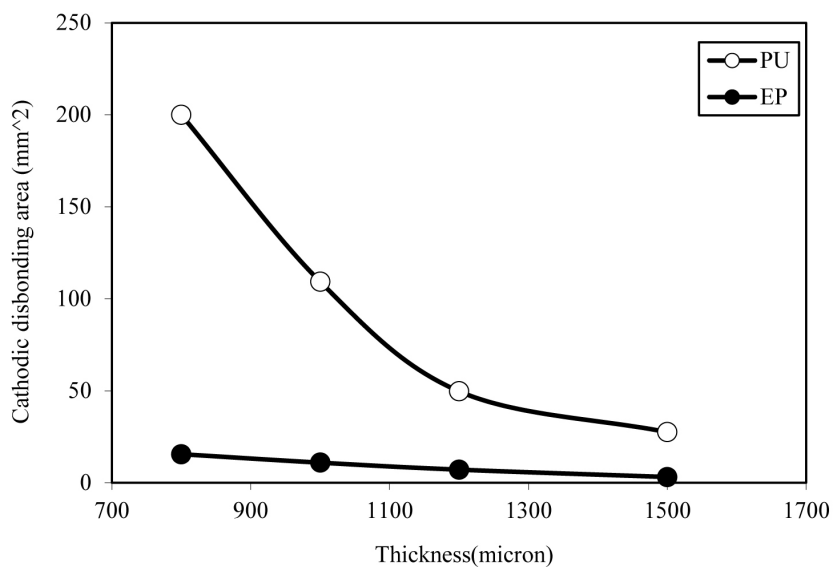
برای بررسی دقیق‌تر چگونگی نفوذ کاتیون سدیم، آب و اکسیژن به مرز جدایش کاتدی، لازم است تاثیر ضخامت پوشش‌ها نیز بر روند جدایش کاتدی آن‌ها مورد بررسی قرار گیرد. همان‌گونه که در شکل ۴ مشاهده می‌گردد، برخلاف پوشش PU، سطح جدایش کاتدی EP چندان تحت تاثیر ضخامت آن نیست که تاییدی بر عدم نفوذ کاتیون سدیم، آب و اکسیژن از راه پوشش است. این در حالی است که افزایش ضخامت PU موجب کاهش شدید سطح جدایش کاتدی آن شده است.



شکل ۲ - تاثیر زمان غوطه‌وری در کلرید سدیم ۳/۵٪ بر سطح جدایش پوشش‌های PU و EP



شکل ۳ - مسیرهای دسترسی آب، اکسیژن و کاتیون سدیم به مرز جدایش کاتدی پوشش‌های PU و EP

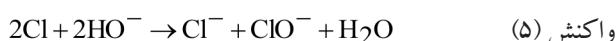


شکل ۴ - تاثیر ضخامت پوشش بر سطح جدایش کاتدی پوشش‌های PU و EP



## ۳-۲- اثر دما بر جدایش کاتدی

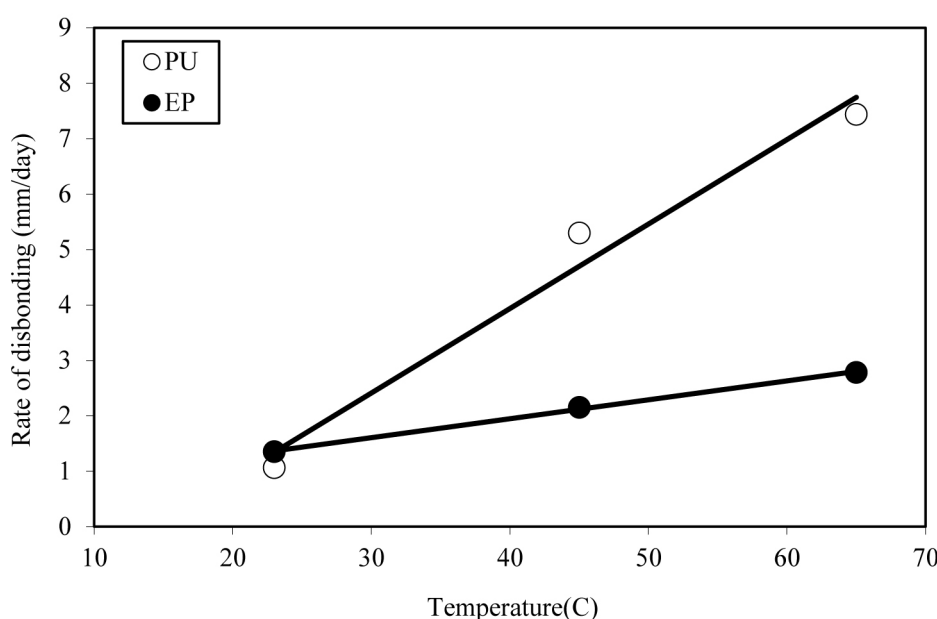
شکل ۵ تاثیر دما را بر نرخ جدایش کاتدی پوشش‌های PU و EP نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد در حالی که رابطه میان نرخ جدایش کاتدی هر دو پوشش با دما خطی است، تاثیر دما بر نرخ جدایش پوشش EP بسیار کم‌تر از PU است. افزایش دما با منسب نمودن سطح ناحیه جدایش، افزایش شدت جریان الکتریکی را در پی خواهد داشت. مطالعات انجام شده توسط هولوب و همکارانش نشان می‌دهد که افزایش دما از  $23^{\circ}\text{C}$  به  $65^{\circ}\text{C}$  می‌تواند موجب دو برابر شدن شدت جریان الکتریکی گردد. افزایش شدت جریان الکتریکی علاوه بر تسریع واکنش‌های کاتدی و در نتیجه افزایش نرخ جدایش، می‌تواند با الکترولیز نمودن کلرید سدیم منجر به تولید ماده بسیار خورنده و اکسیدکننده کلرات سدیم شود (واکنش‌های ۴ و ۵). کلرات سدیم در دماهای بالا توانایی تخریب اکسایشی سطح پوشش‌ها و لذا کاهش ضخامت آن‌ها را داراست [۳۷ و ۳۸]. افزایش دما هم‌چنین با منسب نمودن پوشش و کانال‌های مویینه موجود در آن، موجب آسانی عبور آب، اکسیژن و کاتیون‌ها از داخل پوشش می‌گردد. وابسته بودن مقاومت به جدایش کاتدی پوشش PU به ضخامت و سازوکار نفوذ از راه پوشش در آن، می‌تواند دلیل تاثیر بیش‌تر دما بر نرخ جدایش این پوشش در مقایسه با پوشش EP باشد.



بررسی‌ها نشان می‌دهد که رابطه میان سطح جدایش کاتدی با دما از نوع آرنیوسی است که در رابطه ۱ نشان داده است که در آن A، B و T به ترتیب سطح جدایش، ضریب پیش‌نمایی و دمای مطلق (K) است.  $E_a$  و R نیز انرژی فعال‌سازی فرآیند جدایش کاتدی و ثابت گازها است [۹ و ۱۵]. همان‌گونه که در شکل ۶ مشاهده می‌گردد با ترسیم لگاریتم سطح جدایش برحسب عکس دما می‌توان انرژی فعال‌سازی فرآیند جدایش کاتدی را از شیب خط حاصل بدست آورد که میزان آن برای پوشش‌های PU و EP به ترتیب  $81/82 \text{ KJ/mol}$  و  $30/36 \text{ KJ/mol}$  است. با وجود بیش‌تر بودن میزان انرژی لازم برای شروع فرآیند جدایش کاتدی در پوشش PU، بزرگ بودن نرخ جدایش آن در مقایسه با EP می‌تواند ناشی از استحکام چسبندگی کم آن و حساسیت زیاد این عامل به دما باشد.

$$A = B \exp \frac{-E_a}{R.T} \quad \text{رابطه (۱)}$$

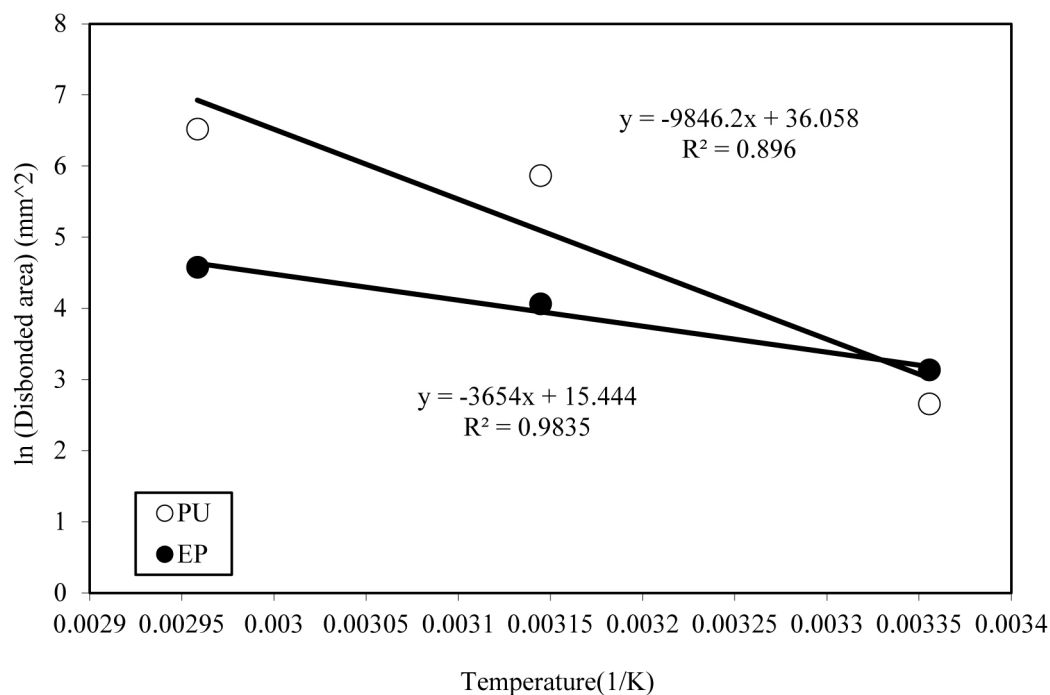
در شکل ۷ نتایج ارزیابی استحکام چسبندگی پوشش‌های PU و EP طی غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ در دمای  $65^{\circ}\text{C}$  نشان داده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود استحکام چسبندگی پوشش EP پیش و پس از غوطه‌وری بیش‌تر از PU است. استحکام چسبندگی پوشش‌ها تحت تاثیر نوع برهم‌کنش میان آن‌ها با زیرلایه‌ها است. این برهم‌کنش‌ها می‌توانند مکانیکی، اسید-باز و شیمیایی باشند که برای پوشش EP شانس تشکیل هر



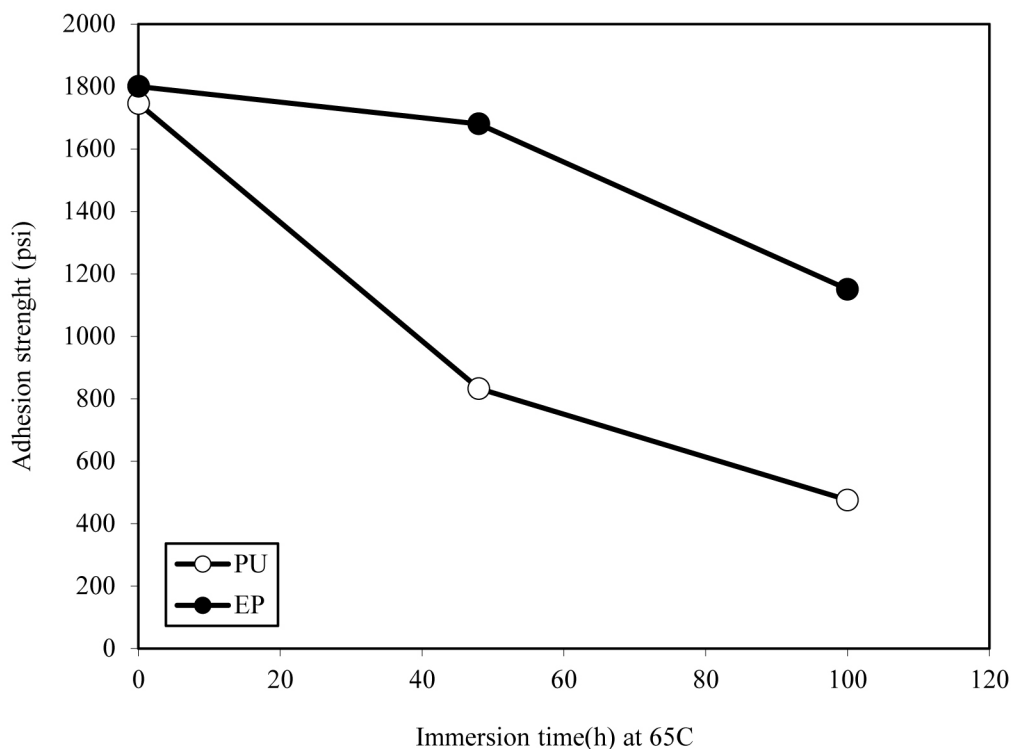
شکل ۵- تاثیر دما بر نرخ جدایش کاتدی پوشش‌های PU و EP



سه آن‌ها وجود دارد، درحالی که در PU امکان ایجاد پیوندهای شیمیایی با زیرآیند مسیر نیست و بیش‌تر برهم‌کنش‌ها از نوع اسید-باز است. این نوع از برهم‌کنش‌ها به آب بویژه در دماهای بالا بسیار حساس هستند [۳۹].



شکل ۶ - تغییرات لگاریتم سطح جدایش پوشش‌های PU و EP برحسب عکس دما



شکل ۷ - استحکام چسبندگی پوشش‌های PU و EP برحسب زمان غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ در دمای ۶۵°C

### ۳-۳- اثر پتانسیل اعمال شده بر جدایش کاتدی

شکل ۸ تاثیر پتانسیل اعمال شده بر شعاع جدایش کاتدی پوشش‌های PU و EP را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود افزایش پتانسیل به سمت مقادیر منفی‌تر، موجب افزایش شعاع جدایش کاتدی هر دو پوشش شده است و یک رابطه خطی معکوس میان پتانسیل اعمال شده و شعاع جدایش کاتدی وجود دارد. هم‌چنین میزان شعاع جدایش پوشش PU بیش‌تر از EP است. بررسی نمودارهای پوربه الکترولیز آب نشان می‌دهد که واکنش ۱ در پتانسیل‌های متوسط و واکنش ۲ در پتانسیل‌های منفی‌تر رخ می‌دهند. تولید هم‌زمان گاز  $H_2$  و یون  $OH^-$  در واکنش ۲ می‌تواند موجب تشدید تخریب و شکسته شدن پیوندهای میان پوشش و زیرلایه گردد. هم‌چنین افزایش پتانسیل بطور مستقیم منجر به افزایش شدت جریان الکتریکی و لذا افزایش نرخ نفوذ یون‌ها و تسریع واکنش‌های کاتدی می‌شود [۹، ۱۵، ۳۵ و ۴۰].

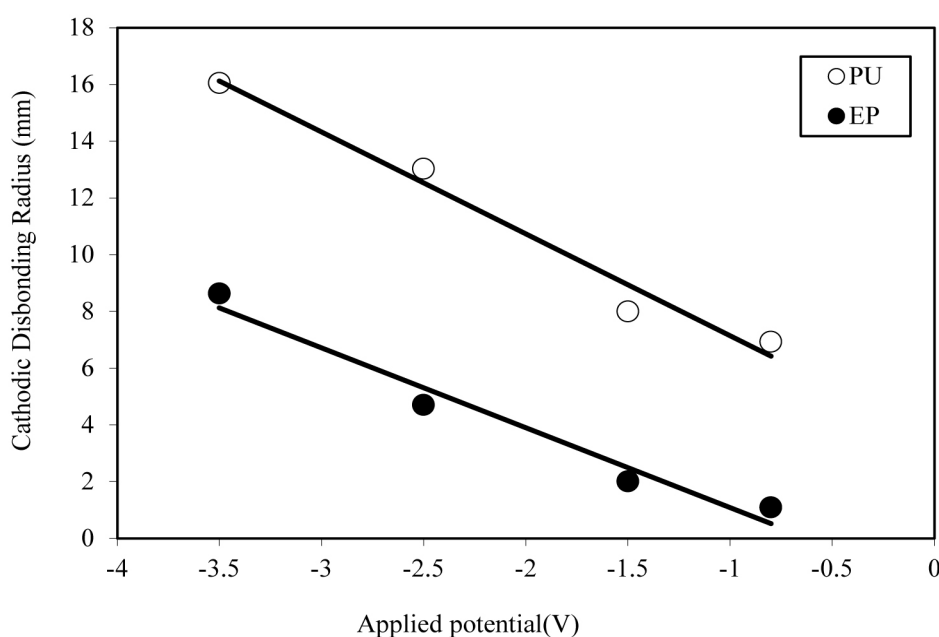
### ۳-۴- اثر غلظت محلول کلرید سدیم بر جدایش کاتدی

شکل ۹ تاثیر غلظت محلول کلرید سدیم را بر سطح جدایش کاتدی پوشش‌های PU و EP نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود افزایش غلظت کلرید سدیم از ۳/۵ به ۵٪ با افزایش جدایش کاتدی هم‌راه است، درحالی‌که افزایش بیش‌تر غلظت، موجب کاهش سطح جدایش کاتدی هر دو پوشش شده است. افزایش غلظت الکترولیت، افزایش تعداد یون‌ها و رسانایی محلول

کلرید سدیم و از همه مهم‌تر افزایش گرادیان غلظت کاتیون سدیم در خارج و مرز ناحیه جدایش را در پی دارد که نتیجه آن، افزایش نرخ نفوذ کاتیون سدیم به مرز جدایش و تسریع فرایند خنثی‌سازی یون‌های هیدروکسیل و لذا از یاد نرخ جدایش کاتدی است. از طرف دیگر، افزایش بیش از حد غلظت کلرید سدیم موجب کاهش حلالیت اکسیژن و فعالیت آب موجود در محلول کلرید سدیم می‌شود که بروز هر دو پدیده می‌تواند موجب کاهش نرخ جدایش کاتدی پوشش‌ها گردد [۹، ۳۵ و ۴۱]. تاثیر غلظت کلرید سدیم بر رسانایی و میزان اکسیژن موجود در آن در شکل ۱۰ نشان داده شده است [۴۲].

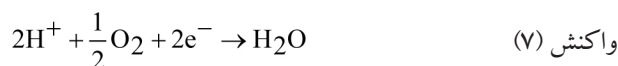
### ۳-۵- اثر pH محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ بر جدایش کاتدی

در شکل ۱۱ تاثیر pH محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ بر شعاع جدایش کاتدی پوشش‌های PU و EP نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد افزایش pH در هر دو حالت اسیدی و قلیایی موجب افزایش شعاع جدایش کاتدی هر دو پوشش شده است. هم‌چنین با تغییر pH از ۵ به ۷، روند جدایش کاتدی افزایش بیش‌تری را نشان می‌دهد، درحالی‌که افزایش pH از خنثی به قلیایی تغییری چندانی بر روند جدایش کاتدی پوشش‌ها ندارد. در pH اسیدی واکنش‌های کاتدی ۷ و ۸ به ترتیب در الکترولیت‌های اسیدی با و بدون اکسیژن رخ می‌دهند. عدم تولید یون هیدروکسیل در این دو واکنش می‌تواند دلیلی بر شدت کم‌تر روند جدایش

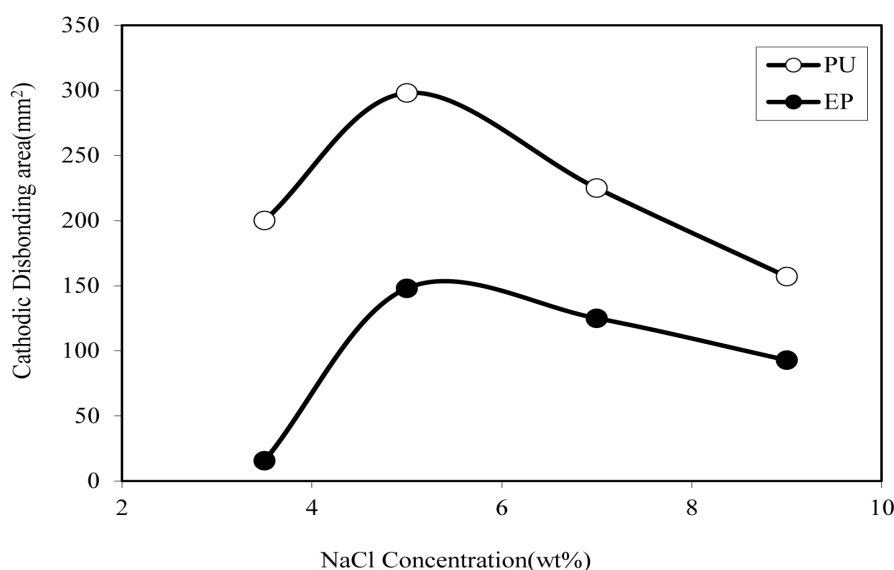


شکل ۸- تاثیر پتانسیل اعمال شده بر شعاع جدایش کاتدی پوشش‌های PU و EP

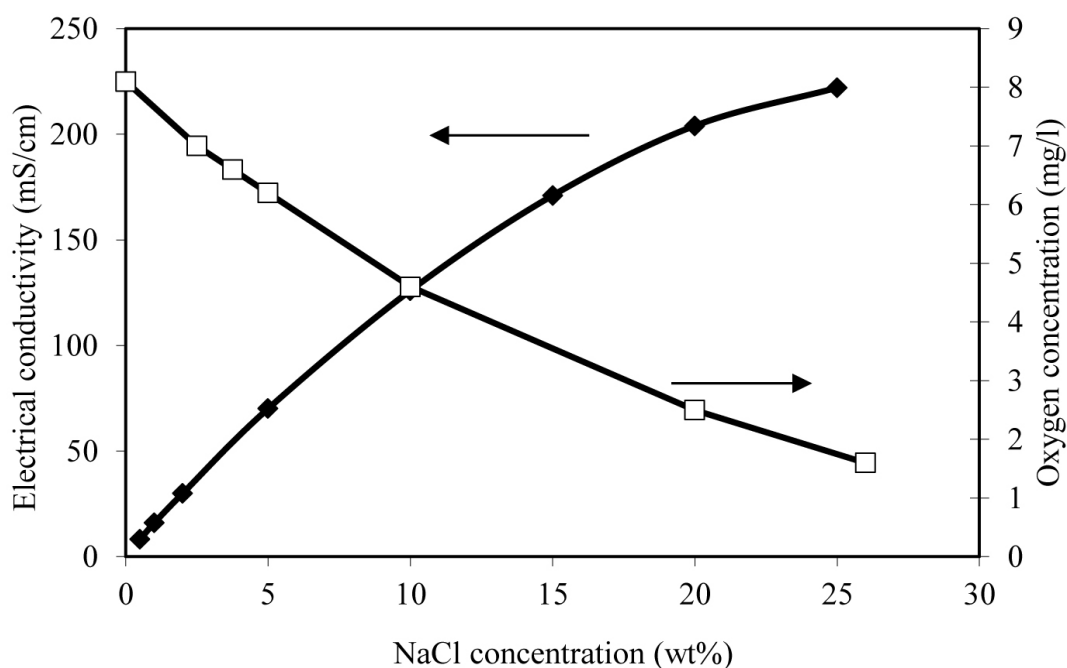
کاتدی می‌شود و تأثیری بر روند جدایش ایجاد نمی‌نماید.



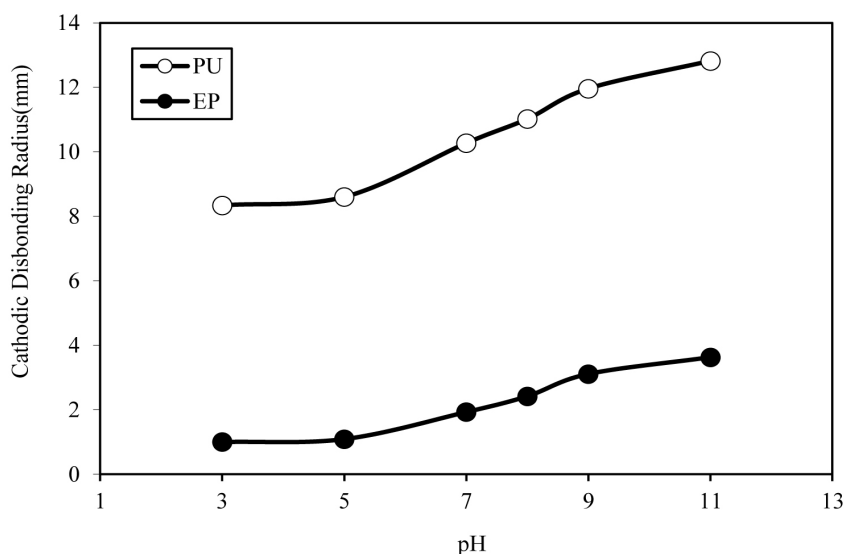
کاتدی هر دو پوشش در الکترولیت اسیدی باشد. در حالی که تغییر pH از اسیدی به خنثی با شروع واکنش ۱ و تولید مقادیر قابل ملاحظه‌ای از یون  $OH^-$  می‌تواند تشدید جدایش کاتدی را در پی داشته باشد. بهر حال با افزایش pH از خنثی به قلیایی نوع واکنش‌های کاتدی تغییری نمی‌کند. لذا افزایش pH صرفاً موجب افزایش تعداد یون‌های هیدروکسیل و لذا از یاد شعاع جدایش



شکل ۹ - تأثیر غلظت محلول کلرید سدیم بر سطح جدایش کاتدی پوشش‌های PU و EP



شکل ۱۰ - تأثیر غلظت محلول کلرید سدیم بر رسانایی و میزان اکسیژن موجود در آن [۴۲]



شکل ۱۱ - تاثیر pH محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ بر شعاع جدایش کاتدی پوشش‌های PU و EP

### نتیجه‌گیری

- ۱ - نتایج مطالعه تاثیر ضخامت و زمان غوطه‌وری بر جدایش کاتدی نشان داد که سازوکار نفوذ کاتیون سدیم، اکسیژن و آب برای پوشش‌های اپوکسی پلی‌آمین بدون حلال حاوی پرک شیشه و پلی‌یورتان آروماتیک ۱۰۰٪ جامد به ترتیب از راه حفره و پوشش است.
- ۲ - بررسی تاثیر دما بر جدایش کاتدی نشان داد که افزایش ۱۰ درجه ای دما به ترتیب می‌تواند موجب ۳ و ۱/۵ برابر شدن سطح جدایش پوشش‌های پلی‌یورتان آروماتیک ۱۰۰٪ جامد و اپوکسی پلی‌آمین بدون حلال حاوی پرک شیشه گردد.
- ۳ - با استفاده از داده‌های تاثیر دما بر جدایش کاتدی، میزان انرژی فعال‌سازی فرآیند جدایش کاتدی برای پوشش‌های پلی‌یورتان آروماتیک ۱۰۰٪ جامد و اپوکسی پلی‌آمین بدون حلال حاوی پرک شیشه به ترتیب ۸۱/۸۲ KJ/mol و ۳۰/۳۶ KJ/mol تعیین گردید.
- ۴ - یک رابطه خطی معکوس میان پتانسیل اعمال شده و شعاع جدایش کاتدی هر دو پوشش مشاهده گردید که روند تغییرات آن به تغییر نوع واکنش کاتدی با منفی تر شدن پتانسیل نسبت داده شد.
- ۵ - افزایش غلظت محلول کلرید سدیم در ابتدا بدلیل افزایش رسانایی موجب از یاد شعاع جدایش هر دو پوشش گردید، اما در ادامه با کاهش میزان اکسیژن موجود در محلول، افت جدایش کاتدی را در پی داشت.
- ۶ - افزایش pH محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ به علت از یاد تعداد یون‌های هیدروکسیل منجر به افزایش شعاع جدایش کاتدی هر دو پوشش گردید.

### مراجع

- [1] M. E. Parker, Ed. G. Peattie, Pipeline corrosion and cathodic protection, Elsevier Science, Third Ed. , 1999.
- [2] P. A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C. E. Weinell, Anticorrosive coatings: a review, Journal of coatings technology and research., Vol. 6, No. 2, 2009, pp.135-176.
- [3] H. Leidheiser, JR. Wendy Wang, L. Igetoft, The mechanism for the cathodic delamination of organic coatings from a metal surface, Progress in Organic Coatings, Vol. 11, 1983, pp.19-40.
- [4] E. L. Koehler, The mechanism of cathodic disbondment of protective organic coatings, Aqueous displacement at elevated pH, Corrosion- NACE, Vol. 40, No. 1, 1984, pp. 5-8.
- [5] M. R. Horner, F. J. Boeberio, Cathodic Delamination of an Epoxy/Polyamide Coating from Steel, Journal of Adhesion, Vol. 32, 1990, pp. 141-156.

- [6] B. W. Cherry, A. N. Gould, Mechanisms for a heat shrink polyethylene coating on a cathodically protected hot pipeline, *Journal of Adhesion*, Vol. 33, 1991, pp. 223-237.
- [7] k. Kamimura, H. Kishikawa, Mechanism of cathodic disbonding of three-layer polyethylene-coated steel pipe, *Corrosion*, Vol. 54, 1998, pp.979-987.
- [8] D. Roy, G.P. Simon, M. Forsyth, J. Mardel, Modification of thermoplastic coatings for improved cathodic disbondment performance on a steel substrate: a study on failure mechanisms, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, Vol. 22, 2002, pp. 395-403.
- [9] J. I. Skar, U. Steinsmo, Cathodic disbonding of paint films-transport of charge, *Corrosion Science*, Vol. 35, 1993, pp. 1385-1389.
- [10] O. Ø. Knudsen, U. Steinsmo, Effects of cathodic disbonding and blistering on current demand for cathodic protection of coated steel, *Corrosion*, Vol. 56, 2000, pp.256-264.
- [11] D. Roy, G. P. Simon, M. Forsyth, J. Mardel, Towards a Better Understanding of the Cathodic Disbondment Performance of Polyethylene Coatings on Steel, *Advances in Polymer Technology*, Vol. 21, No. 1, 2002, pp. 44-58.
- [12] C. T. Love, G. Xian, V. M. Karbhari, Cathodic disbondment resistance with reactive ethylene terpolymer blends, *Progress in Organic Coating*, Vol. 60, 2007, pp.287-296.
- [13] M. Farzam, Hydrogen degradation of steel diffusion and deterioration, *Iranian Journal of Science & Technology, Transaction B*, Vol. 28, No. B2, 2004, pp. 255-263.
- [14] H. Bi, J. Sykes, Cathodic delamination of un-pigmented and pigmented epoxy coatings from mild steel, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 90, 2016, pp.114-125.
- [15] U. Steinsmo, J.I. Skar, Factors influencing the rate of cathodic disbonding of coatings, *Corrosion*, Vol. 50, 1994, pp. 934-939.
- [16] W. Furbeth, M. Stratmann, The delamination of polymeric coatings from electro-galvanized steel, a mechanistic approach, Part 1: delamination from a defect with intact zinc layer, *Corrosion Science*, Vol. 43, 2001, pp. 207-227.
- [17] F. Defolrian, S. Rossi, The role of ions diffusion in the cathodic delamination rate of polyester coated phosphatized steel”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol.17, No. 2, 2003, pp. 291-306.
- [18] M. K. Harun, J. Marsh, S. B. Lyon, The effect of surface modification on the cathodic dis-bondment rate of epoxy and alkyd coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 54, 2005, pp.317-321.
- [19] A. Collazo, M. Izquierdo, X.R. N’ovoa, C. P’erez, Surface treatment of carbon steel substrates to prevent cathodic delamination, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, 2007, pp.7513-7518.
- [20] P.A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C.E. Weinell, Influence of substrate topography on cathodic delamination of anticorrosive coatings, *Progress in organic coatings*, Vol. 64, 2009, pp. 142-149.
- [21] R. Balaji, K. Gadhav, Investigating the role of key ingredients on cathodic delamination resistance of high-build pigmented epoxy coatings, *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol.10, 2013, pp.87-95.
- [22] T. T., X. Hang, N. T. Duong, Effects of hydrotalcite intercalated with corrosion inhibitor on cathodic disbonding of epoxy coatings, *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol.12, 2015, pp. 375-383.

- [23] Sh. William Guan, A. Kehr, High Temperature CD Testing for Pipeline Coatings, NACE International, March 2014, Paper # 3860 presented at NACE 2014 Corrosion Conference in San Antonio, Texas, USA
- [24] B. Ramezanzadeh, M. M. Attar, M. Farzam, Corrosion performance of a hot-dip galvanized steel treated by different kinds of conversion coatings, Surface and coatings technology, Vol. 205, 2010, pp. 874–884.
- [25] B. Ramezanzadeh, M. M. Attar, Evaluation of the effects of surface treatments on the cathodic delamination and anti corrosion performance of an epoxy-nano composite on steel substrate, Journal of coatings and technolog research, Vol. 10, 2013, pp. 47–55.
- [26] N. W. Khun, G. S. Frankel, Cathodic delamination of polyurethane multi-walled carbon nano-tube composite coatings from steel substrates, Progress in organic coatings, Vol. 99, 2016, pp. 55–60.
- [27] D. E. Harley, Update: Flake glass lining in FGD unit is A-OK after 14 years, Journal of protective coatings and linings, Vol. 11, 2006, pp. 57-61.
- [28] J. Gonzalez-Guzman, J. J. Santana, S. Gonzalez, R. M. Souto, Resistance of metallic substrates protected by an organic coating containing glass flakes, Progress in organic coatings, Vol. 68, 2010, pp. 240-243.
- [29] Sh. William guan, 100% solids polyurethane coatings technology for corrosion protection in water and waste water systems, 9th Middle east corrosion conference, February 12-14, 2001, Manama, Bahrain
- [30] Sh. William Guan, “100% solids polyurethane coatings technology and its application on pipeline corrosion protection”, ASCE pipeline 2003.
- [31] U. Stirna, A. Fridrihsone, V. Yakushin, D. Vilson, Processing and properties of spray applied, 100% solids polyurethane coatings from rapeseed oil polyols, Journal of Coatings Technology and Research, Vol. 11, No. 3, 2014, pp. 409-420.
- [32] Standard test methods for cathodic disbonding of pipeline coatings, Annual Book of ASTM Standards, ASTM Standard, 6.02, G8, 2003.
- [33] Thermoset Plastic Coating for Buried Steel pipes, DIN 30671, 1992.
- [34] Standard test method for pull off strength of coatings using portable adhesion tester, Annual Book of ASTM Standards, ASTM Standard, 6.02, D4541, 2009.
- [35] J. L Luo, C. J Lin, Q Yang, S. W Guan, Cathodic disbonding of a thick polyurethane coating from steel in sodium chloride solution, Progress in Organic Coatings, Vol. 31, 1997, pp. 289-295.
- [36] P. A. Sørensen, K. Dam-Johansen, C. E. Weinell, S. Kiil, Cathodic delamination of seawater-immersed anticorrosive coatings: Mapping of parameters affecting the rate, Progress in Organic Coatings, Vol. 68, 2010, pp. 283-292.
- [37] J. Holub, D. T. Wong, M. Tan, “Analysis of CDT methods and factors affecting cathodic disbondment”, in proceedings of the NACE corrosion conference and expo, 2007, USA
- [38] Sh. William Guan, A. Kehr, High temperature cathodic disbondment testing for pipeline coatings, in proceedings of the corrosion conference, 2014, Texas, USA.
- [39] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, P. J. Pigram, “Adhesion of polymers”, Progress in Polymer Science Vol. 34, 2009, pp. 948–968.
- [40] P. Castano, R. Rodrigues, C. Fernández, Influence of Applied Potential and Temperature on the Cathodic Disbondment for Offshore Structures, NACE International, 2011.
- [41] A. Leng, H. Streckel, M. Stratmann, The delamination of polymeric coatings from steel. Part 2: first stage of delamination, effect of type and concentration of cations on delamination, chemical analysis of the interface, Corrosion Science, Vol. 41, 1998, pp. 579–59.
- [42] CRC Handbook of Chemistry, and Physics, CRC Press, 70th Edition, 1989