

شناسایی زود هنگام خوردگی فولاد St-۳۷ توسط پوشش اپوکسی حاوی شناساگر فلورسنتی

شمیم روشن^۱، علی اصغر سرابی داریانی^{۲*}، جواد مختاری^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

^۲ استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

^۳ دانشیار، دانشکده فنی، دانشگاه کیلان

* نویسنده مسئول: sarabi@aut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۴/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۷/۲۵

چکیده

در این پژوهش عملکرد ۸-هیدروکسی کوئینولین در پوشش اپوکسی، به عنوان شناساگر خوردگی فولاد St-۳۷، در مراحل اولیه شروع فرآیند خوردگی مورد بررسی قرار گرفت. عدم برقراری پیوند شیمیایی با پوشش اپوکسی و نشر فلورسنس پس از تشکیل کمپلکس با یون‌های آهن آزاد شده طی فرآیند خوردگی فولاد موجب انتخاب این ماده به عنوان شناساگر خوردگی در پوشش اپوکسی گردید. تاثیر حضور درصدهای وزنی مختلف از این شناساگر (۰، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۵، ۱) در پوشش اپوکسی، بر خواص پوشش، نظیر: عملکرد شناسایی خوردگی، امپدانس الکتروشیمیایی، خواص نوری و چسبندگی با استفاده از میکروسکوپ فلورسنس، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، طیف سنجی نوری و آزمون Pull-off مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد، که پوشش حاوی ۰/۱ درصد وزنی از شناساگر، دارای عملکرد قابل قبولی از نظر شناسایی خوردگی، خواص الکتروشیمیایی، نوری و چسبندگی می‌باشد.

کلمات کلیدی: ۸-هیدروکسی کوئینولین، شناساگر خوردگی، پوشش اپوکسی، میکروسکوپ فلورسنس، آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

Early detection of epoxy coated St-37 underlying corrosion by fluorescent indicator

Sh. Roshan ¹, A. A. Sarabi Daryani ^{2*}, J. Mokhtari ³

¹ M. Sc. Student, Faculty of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology.

² Assistant Professor, Faculty of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology.

³ Associate Professor, Faculty of Textile Engineering, Guilan University of Technology.

* Corresponding Author: sarabi@aut.ac.ir

Submission: 2015, 07, 07 Acceptance: 2015, 10, 17

Abstract

In the present work, the application of 8-hydroxyquinoline (8-HQ) as a ferric ion sensitive indicator, in epoxy-polyamine coating was investigated. Having turn-on mechanism and showing no prematurely fluorescence when mixed with the coating precursors make 8HQ useful for detecting undercoating corrosion of St-37 which is covered by epoxy coating. The effect of different concentrations of 8HQ(0.05,0.1,0.5,1w.t%) in epoxy coating, on corrosion detection, optical, electrochemical and adhesion properties of applied coating were studied respectively by fluorescence microscopy, UV- Visible spectroscopy, electrochemical impedance spectroscopy and Pull-off methods. In the process, the sample with 0.1w.t% of 8HQ not only, showed acceptable corrosion detection performance, but also was good in optical, electrochemical and adhesion properties.

Keywords: 8-hydroxyquinoline, Corrosion indicator, Epoxy coating, Fluorescence microscope, Electrochemical Impedance Spectroscopy

۱- مقدمه

خوردگی سطوح فلزی به دلیل کابرد بسیار گسترده‌ی فلزات در صنایع مختلف همواره مورد توجه بوده است، لذا یافتن راهی جهت شناسایی، جلوگیری از خوردگی و یا محافظت از سطوح فلزی حائز اهمیت می‌باشد [۱-۲]. تاکنون راه‌های مختلفی برای کنترل خوردگی به کار گرفته شده است که از جمله آن‌ها می‌توان به استفاده از مواد ذاتاً مقاوم به خوردگی، بازدارنده‌ها، حفاظت کاتدی، حفاظت آنودی و استفاده از پوشش‌های محافظ اشاره کرد. پوشش‌های محافظ به علت عملکرد مناسب در شرایط مختلف و مقرون به صرفه بودن مورد توجه واقع شدند، که آن‌ها را می‌توان در دو دسته کلی پوشش‌های غیرآلی و پوشش‌های آلی جای داد [۳-۴]. استفاده از پوشش‌های آلی در چند دهه‌ی گذشته جزو یکی از پرکاربردترین روش‌ها جهت محافظت از سطوح فلزی بوده است. نکته‌ای که باید در نظر گرفته شود، این است که این پوشش‌ها متخلخل هستند و تا حدودی نسبت به آب، اکسیژن و یون‌های خورنده نفوذپذیرند. طی گذر زمان این عوامل خورنده از پوشش عبور کرده و به سطح مشترک فلز-پوشش می‌رسند و آسیب‌های جدی به سطح فلز وارد می‌کنند [۵-۷]. از آن‌جا که خوردگی‌ای که در فصل مشترک پوشش و زیرآیند رخ می‌دهد با چشم قابل رویت نیست و تنها زمانی شناسایی می‌شود که در سطح پوشش تغییر شکلی دیده شود، لذا یافتن راهی جهت شناسایی خوردگی در مکان (In Situ) و در مراحل اولیه‌ی وقوع (Early Detection) آن حائز اهمیت می‌باشد. تاکنون از روش‌های مختلفی برای شناسایی خوردگی استفاده شده نظیر: عکس‌های حرارتی [۸-۱۰] اشعه ایکس [۱۱-۱۵]، سنسورهای فلزی [۱۲]، مگنتومتری [۱۳] و شناساگرها [۱۴-۱۸]، که شناساگرها خود به دو دسته‌ی شناساگرهای تغییر رنگ‌دهنده و شناساگرهای فلورسنتی تقسیم‌بندی می‌شوند. ژانگ و فرانکل [۱۹] در سال ۱۹۹۹ از شناساگرهای تغییر رنگ‌دهنده و شناساگر فلورسنتی برای شناسایی خوردگی آلومینیوم در مراحل اولیه وقوع استفاده کردند. این شناساگرها حساس به pH بوده و با شروع خوردگی و افزایش pH ناحیه‌ی کاتدی، تغییر رنگ یا فلورسنس می‌دادند. آگاروالا و همکارانش [۲۰] نشان دادند که ۸-هیدروکسی کوئینولین می‌تواند از طریق تشکیل کمپلکس با یون آلومینیوم فلورسنت شده و نواحی خورده شده را شناسایی کند.

آگوستینیاک و همکارانش [۲۱-۲۲] از شناساگر FDI* به عنوان شناساگر فلورسنتی استفاده کردند، نتایج حاصل از پژوهش‌های آن‌ها نشان داد که FDI می‌تواند به منظور شناسایی خوردگی فولاد و آلومینیوم مورد استفاده قرار گیرد. ضمن اینکه عملکرد فلورسنتی این شناساگر بر این دو زمینه به ترتیب از طریق تشکیل کمپلکس و حساسیت به pH مناطق آندی بود.

در پژوهش‌هایی که تا کنون بر روی شناساگرهای فلورسنتی انجام شده، همواره یافتن شناساگری جهت استفاده در پوشش اپوکسی چالش برانگیز بوده است. این شناساگرها معمولاً به علت گروه‌های عاملی موجود در این رزین و هاردنرهای مورد استفاده هیدرولیز شده و قبل از شروع خوردگی فلورسنت می‌شوند [۲۳]. از طرفی تحقیقات اندکی بر روی شناسایی خوردگی فولاد از طریق شناساگرهای فلورسنتی انجام شده است، لذا در این پژوهش عملکرد ۸-هیدروکسی کوئینولین برای نخستین بار به عنوان شناساگر خوردگی فولاد St-۳۷ در پوشش اپوکسی مورد بررسی قرار گرفت. این شناساگر از طریق تشکیل کمپلکس با یون آهن و گسیل فلورسنس قادر است تا وقوع خوردگی فولاد را در مکان و در مراحل اولیه شناسایی کند، از طرفی تاثیر حضور این شناساگر با درصدهای وزنی مختلف بر خواص نوری، چسبندگی و الکتروشیمیایی پوشش اپوکسی و وجود ارتباط بین آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و زمان ظهور نقاط رنگی مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد

۸-هیدروکسی کوئینولین و کلراید آهن ۶ آبه از کمپانی مرک تهیه شدند. رزین اپوکسی بر پایه دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنول A با درصد جامد تقریباً معادل ۱۰۰، ارزش اپوکسی ۱۹۲-۱۸۵، دانسیته 1.17 g.cm^{-3} و هاردنر (Epikure F205) از کمپانی shell تهیه شده و مورد استفاده قرار گرفتند. افزودنی‌های ضد کف و یکنواخت‌کننده تحت نام‌های DELTA-FC® 1040 و DELTA-SC® 2777 نیز از کمپانی Delta specialties تهیه شدند.

فولاد کم کربن St-۳۷ برای این پژوهش در نظر گرفته شد که ترکیب شیمیایی این فولاد در جدول شماره ۱ آورده شده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد St-۳۷ (درصد وزنی)

Fe	Cu	Mn	Cr	Ni	P	S	Mo	Si	C	ذرات آلوده درصد
۹۹/۲۰	۰/۰۲۸	۰/۲۹۵	۰/۰۷۸	۰/۰۶۳	۰/۰۰۴	۰/۰۳۰	۰/۰۰۷	۰/۱۲۵	۰/۱۱۲	عناصر
St-37										

* spiro [1H-isoindole-1,9'-[9H]xanthen]-3(2H)-one, 3',6'-bis(diethylamino)-2-[(1-methylethylidene) amino]³

۲-۲- مشخصات آزمون‌ها و روش تحقیق

طیف جذب و نشر فلورسنس نمونه‌ها توسط طیف‌سنج فلورسنس Perkin-Elmer LS-5S و عکس‌های فلورسنت توسط میکروسکوپ فلورسنس Nickoneclipse E800 و با استفاده از فیلتر ۳۸۰-۳۳۰ نانومتر به دست آمدند. از دستگاه اسپکتروفتومتر 6715 UV/Vis.JENWAY به منظور بررسی خواص نوری پوشش‌ها استفاده شد. آزمون Pull-off برای بررسی چسبندگی پوشش بر روی سطح فولاد استفاده شد. در این آزمون قطعاتی به نام دالی بر روی پوشش چسبانده و میزان نیروی لازم برای جدا شدن پوشش از زیرآیند فلزی توسط دستگاه محاسبه شد. اعداد بدست آمده با واحد MPa معیاری کمی برای چسبندگی پوشش به سطح زیرین در نظر گرفته شد. از دستگاه طیف‌سنج امپدانس الکتروشیمیایی مدل AUTOLAB PGSTAT 302N با دامنه ۱۰mV و فرکانس ۱۰^{-۲} Hz تا ۱۰^۵ Hz به منظور بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها استفاده شد. نرم افزار NOVA1.11 برای آنالیز نتایج به دست آمده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت. الکترود مرجع Ag/AgCl، الکترود کمکی پلاتین و قسمتی از نمونه در معرض قرار گرفته (۱×۱ سانتیمتر) در نقش الکترود کار، به عنوان سه الکترود آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید استفاده شد. به منظور بررسی عملکرد ۸-هیدروکسی کوئینولین به عنوان شناساگر یون‌های آهن، محلول‌هایی با نسبت‌های مولی مختلف از یون آهن / شناساگر (۰/۱، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۲) تهیه شد و شدت فلورسنس آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه به منظور ارزیابی عملکرد ۸-هیدروکسی کوئینولین در پوشش اپوکسی، فیلم آزاد از پوشش حاوی ۰/۱ و ۱ درصد وزنی از شناساگر تهیه شد. به منظور پخش بهتر ابتدا ۸-هیدروکسی کوئینولین در حلال رزین اپوکسی حل شده و سپس به مخلوط اپوکسی و هاردنر اضافه شد و پس از اعمال بر روی زیرآیند، به مدت یک هفته در دمای محیط قرار گرفت تا پخت کامل اتفاق بیفتد. در نهایت فیلم آزاد با ضخامت 5 ± 30 میکرون به دست آمد. سپس طیف فلورسنس فیلم‌های آزاد تهیه شده قبل از غوطه‌وری در محلول ۰/۰۰۵ مولار کلراید آهن و بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری توسط طیف‌سنج فلورسنس اندازه گیری شد. جهت بررسی تاثیر شناساگر بر شفافیت و ظاهر پوشش، فیلم‌های آزاد از درصد‌های وزنی مختلف شناساگر (۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۵، ۱، ۲) مشابه روش قبل تهیه شده و تحت اسپکتروسکوپی UV-Visible قرار گرفتند.

ورق‌های فولاد St-۳۷ به ابعاد ۱۰×۷cm و ضخامت ۱mm برش داده شدند و پس از آماده سازی با کاغذ سنباده سلیکون کارباید شماره

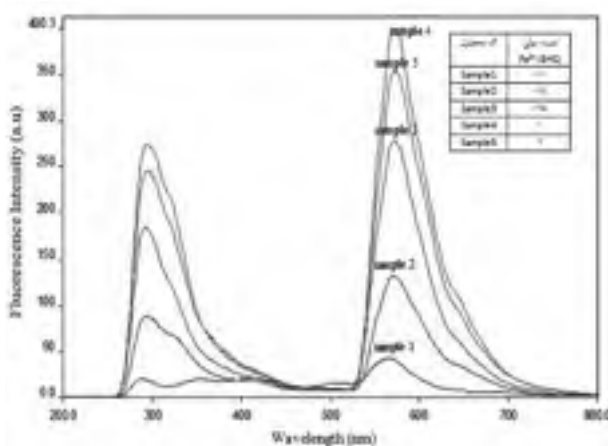
۴۰۰ و ۸۰۰ توسط استون چربی‌گیری و درون اسید کلریدریک ۱۵٪ حجمی اسیدشویی شدند. شناساگر ۸-هیدروکسی کوئینولین (۰/۱ درصد وزنی) پس از حل شدن در حلال اپوکسی به مخلوط رزین اپوکسی و هاردنر پلی آمین افزوده شد و پس از اعمال و یک هفته قرارگیری در دمای محیط به منظور پخت کامل، در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید غوطه‌ور گردید و فرآیند خوردگی طی زمان با میکروسکوپ فلورسنس مورد بررسی قرار گرفت.

آزمون امپدانس الکتروشیمیایی بر روی نمونه‌های با ضخامت ۳۰ میکرون و حاوی درصد‌های وزنی مختلف از شناساگر (۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۵، ۱) انجام شد تا تاثیر شناساگر بر خواص مقاومت به خوردگی پوشش اپوکسی بررسی شود و با مطالعات میکروسکوپی طی زمان از نمونه‌های مذکور وجود ارتباط بین زمان ظهور نقاط فلورسنس و امپدانس الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت. ارزیابی خاصیت چسبندگی پوشش به زیرآیند نیز توسط آزمون Pull-off بر روی نمونه‌های با درصد‌های مختلف از شناساگر انجام شد.

۳- نتایج و بحث

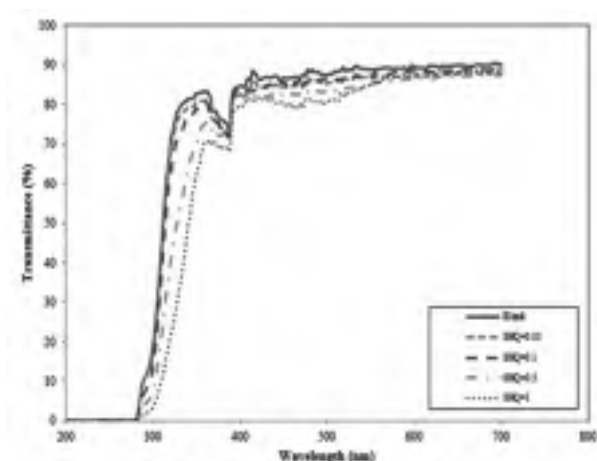
۳-۱- طیف‌سنجی فلورسنس

شکل ۱ تاثیر افزایش غلظت یون آهن بر میزان گسیل فلورسنس را نشان می‌دهد، شدت فلورسنس محلول ۸-هیدروکسی کوئینولین با افزایش غلظت یون آهن افزایش می‌یابد که این امر تشکیل کمپلکس این ماده با یون‌های آهن موجود در محلول را تایید می‌کند. از طرفی افزایش بیش از اندازه غلظت یون آهن موجب کاهش شدت فلورسنس شده است. مواد فلورسنت به غلظت خود و مواد جانبی موجود در محلول حساس هستند. غلیظ شدن محلول باعث می‌شود فلورسنس منتشر شده یا انرژی مولکول‌های برانگیخته توسط یون‌های آهن اضافی موجود در محلول جذب شود [۲۴-۲۵].



شکل ۱- تاثیر افزایش غلظت یون آهن در محلول ۸-هیدروکسی کوئینولین

شناساگر نشان می‌دهد. در شکل ۳ مشخص است که حضور ۸-هیدروکسی کوئینولین تاثیر کمی بر شفافیت پوشش می‌گذارد با افزایش میزان ذرات پدیده جذب و انتشار بیشتر می‌شود. لذا کمترین میزان شفافیت مربوط به نمونه حاوی ۱ درصد وزنی شناساگر است که نسبت به نمونه بدون شناساگر حدوداً ۶ درصد افت داشته است. کاهش شفافیت در طول موج‌های کمتر مشهودتر است که این امر احتمالاً به علت جذب این ماده در طول موج‌های پایین است.



شکل ۳- مقایسه تاثیر غلظت‌های مختلف از شناساگر بر شفافیت پوشش با استفاده از اسپکتروسکوپی UV-Vis

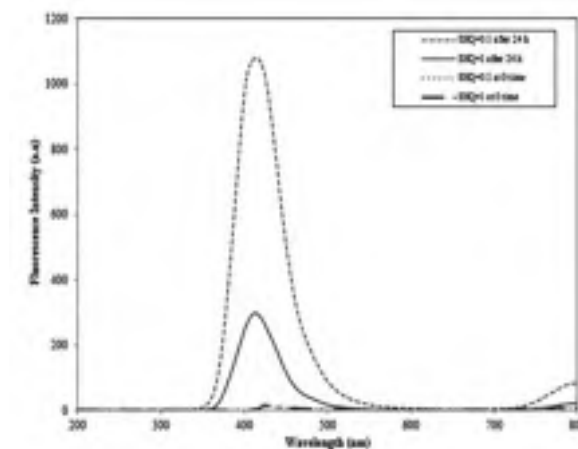
۳-۳- آزمون چسبندگی

نتایج آزمون چسبندگی بر روی نمونه‌های حاوی غلظت‌های مختلف نشان داد که حضور شناساگر در پوشش در غلظت‌های ۰/۰۵ و ۰/۱ تاثیر منفی قابل توجهی بر چسبندگی پوشش نمی‌گذارد. در غلظت‌های بالاتر چسبندگی به میزان ناچیزی افت می‌کند، حضور درصد‌های وزنی بالا از شناساگر در پوشش موجب می‌شود که پوشش اعمال شده تا حدودی یکنواختی خود را از دست بدهد چرا که ممکن است با خروج حلال از درون پوشش ذرات شناساگر درون پوشش تجمع پیدا کنند. تجمع ذرات در برخی نواحی پوشش از تشکیل فیلم یکنواخت و بی‌عیب جلوگیری کرده و موجب افت چسبندگی می‌شود.

۳-۴- امپدانس الکتروشیمیایی

نتایج حاصل از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به دو صورت نایکوئیست و باد در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است.

در شکل ۲ عملکرد ۸-هیدروکسی کوئینولین در فیلم آزاد پوشش اپوکسی، با استفاده از آزمون طیف‌سنجی فلورسنس نشان داده شده است. نمونه حاوی ۰/۱ درصد وزنی از شناساگر به منظور انجام این آزمون انتخاب شد، همانطور که در شکل ۲ مشخص است، قبل از غوطه‌وری گسیل فلورسنس مشاهده نمی‌شود که این امر موید غیر فلورسنت بودن شناساگر پیش از تشکیل کمپلکس با یون‌های آهن می‌باشد. با افزایش زمان غوطه‌وری به ۲۴ ساعت، شدت فلورسنس به میزان قابل توجهی افزایش یافت. با افزایش غلظت شناساگر در پوشش تا ۱۰ برابر، ضمن تایید عملکرد فلورسنتی شناساگر، مشخص شد که میزان افزایش شدت فلورسنس نسبت به حالت قبل کاهش قابل توجهی (حدوداً یک چهارم برابر) دارد. بنابراین افزایش غلظت شناساگر ممکن است به خودی خود موجب خاموشی فلورسنس شود میزان ۱ درصد وزنی از شناساگر با توجه به دانسته اندک شناساگر مقدار قابل توجهی محسوب می‌شود. به نظر می‌رسد پس از خروج حلال در نقاط مختلف پوشش تجمعاتی از شناساگر تشکیل شده باشد. حضور این تجمعات باعث می‌شود که فلورسنس شناساگر خاموش شود و در نهایت شدت گسیل نهایی کاهش پیدا کند [۱].



شکل ۲- شدت فلورسانس فیلم آزاد حاوی ۰/۱ و ۱ درصد شناساگر قبل از غوطه‌وری و بعد از غوطه‌وری (۲۴ ساعت) در محلول ۰/۰۰۵ مولار آهن کلرید

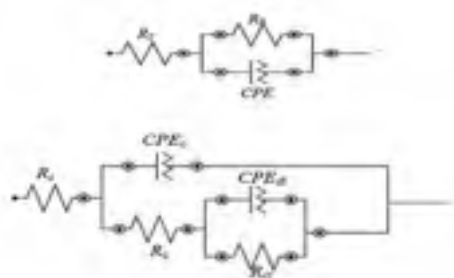
۳-۲- اسپکتروسکوپی UV-Visible

شکل ۳ نتایج حاصل از اسپکتروسکوپی UV-Visible بر روی نمونه‌های فیلم آزاد حاوی ۰، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۵، ۱ درصد وزنی

جدول ۲- تاثیر غلظت‌های مختلف از شناساگر بر میزان چسبندگی پوشش اپوکسی به زیرآیند.

درصد وزنی شناساگر	۰	۰/۰۵	۰/۱	۰/۵	۱
استحکام پیوند (Mpa)	۱/۳۰	۱/۱۰	۱/۲۵	۱/۰۰	۰/۸۰

نامناسب ذرات ۸-هیدروکسی کوئینولین و یا تجمع احتمالی آنها در نواحی مختلف، یکنواختی فیلم پوشش را بر هم زده و از طرف دیگر نفوذ آب به درون پوشش را زیاد می کند. با ایجاد راه های نفوذ بیشتر در فیلم پوشش، دسترسی الکترولیت به سطح راحت تر شده، فصل مشترک پوشش/فلز فعالتر گشته و در نتیجه مقاومت انتقال بار کاهش می یابد. از طرفی ممکن است در اثر پیشرفت فرآیند خوردگی و تجمع محصولات خوردگی در فصل مشترک فلز/پوشش مقاومت انتقال بار با گذشت زمان غوطه وری سهم بیشتری از مقاومت کل پوشش را به خود اختصاص دهد. مقاومت پوشش و انتقال بار نمونه های حاوی درصد های مختلف از شناساگر در جدول های ۳ و ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴- مدار معادل جهت برازش نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی طی غوطه وری در محلول سدیم کلراید ۳/۵ درصد وزنی

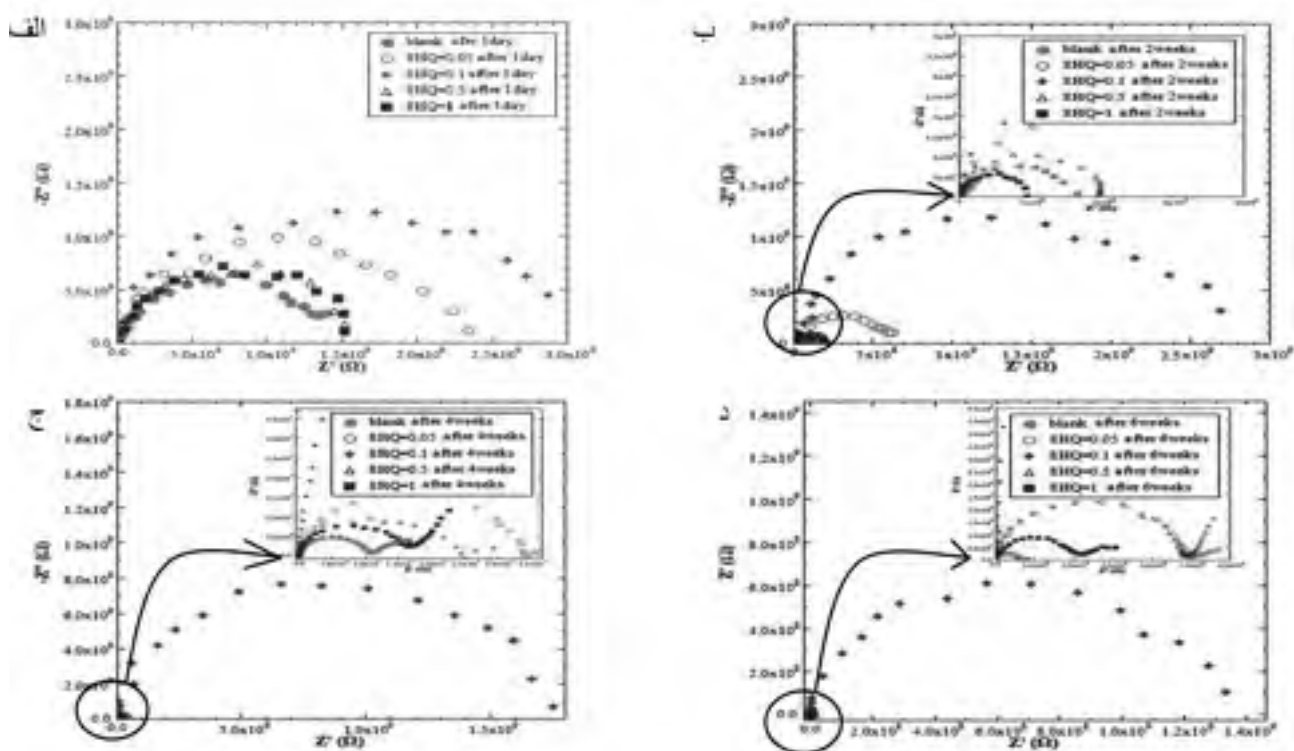
در نمودار نایکوئیست، نیمدایره اول مربوط به فرآیند موجود در لایه پوشش آلی می باشد و نیمدایره دوم مربوط به واکنشهای خوردگی در فصل مشترک پوشش و زمینه است. در دو هفته اول از غوطه وری، حضور تنها یک نیمدایره در منحنی نایکوئیست نشان دهنده اختلاف کم بین ثابت زمانی پوشش و واکنش خوردگی در سطح فلز است [۲۶]. در هفته چهارم و ششم نیمدایره دوم که مربوط به مقاومت انتقال بار است ظاهر شده است. مدارهای معادل جهت برازش نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که از نمودارها بر می آید، قطر نیمدایره اول منحنی نایکوئیست که مربوط به مقاومت پوشش است با گذشت زمان غوطه وری دچار کاهش می گردد. این مسأله به غیر از پوشش حاوی ۰/۱ درصد وزنی از شناساگر تقریباً در تمام نمودارها مشهود است. به طور معمول، مقاومت پوشش با افزایش زمان غوطه وری کاهش می یابد. روندی که در این پوشش ها مشاهده می شود. این کاهش مربوط به ایجاد راههای رسانا در پوشش بدلیل نفوذ مواد خورنده نظیر یون سدیم، کلر، مولکول اکسیژن و آب است [۲۷]. افت مقاومت برای نمونه های دارای درصد بیشتر شناساگر را می توان اینگونه توضیح داد که در درصد های بالای شناساگر، قابلیت شناساگرها برای آرایش مناسب درون پوشش کاهش می یابد. آرایش

جدول ۳- مقاومت پوشش نمونه های حاوی درصد های مختلف از شناساگر در زمان های مختلف غوطه وری در محلول سدیم کلراید ۳/۵ درصد وزنی.

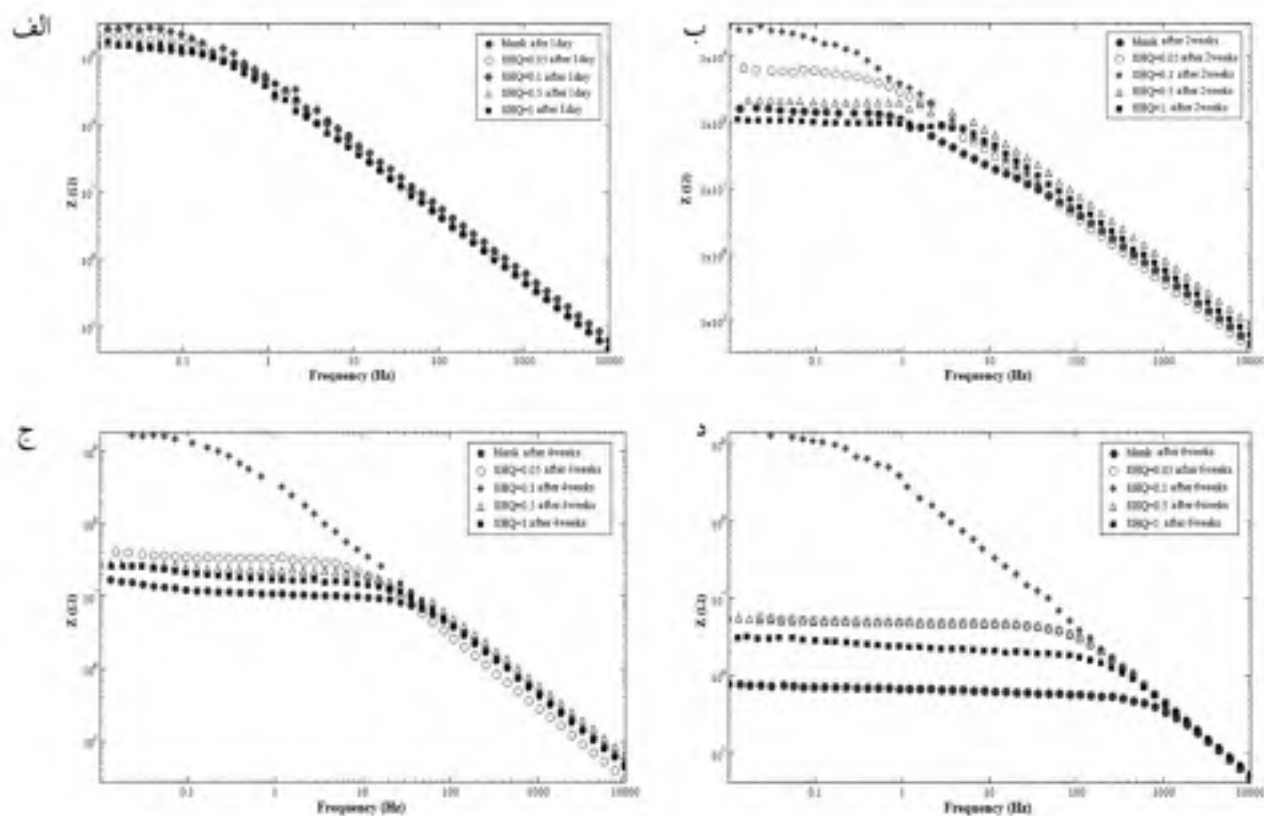
کد نمونه	مقاومت پوشش (مگا اهم سانتی متر مربع) در زمان های مختلف غوطه وری			
	روز ۱	هفته ۲	هفته ۴	هفته ۶
Blank	۱۳۳۰	۱۶۴	۱۰/۷	۰/۶۱۶
8HQ=0.05	۲۲۲۰	۶۲۰	۳۴/۸	۵/۰۰
8HQ=0.1	۲۸۵۰	۲۶۰۰	۱۶۶۰	۱۲۹۰
8HQ=0.5	۱۵۱۰	۱۹۷	۲۵/۱	۴/۱۸
8HQ=1	۱۵۰۱	۹۵/۴	۱۷/۲	۲/۲۹

جدول ۴- مقاومت انتقال بار نمونه های حاوی درصد های مختلف از شناساگر در زمان های مختلف غوطه وری در محلول سدیم کلراید ۳/۵ درصد وزنی.

کد نمونه	مقاومت انتقال بار (مگا اهم سانتی متر مربع) در زمان های مختلف غوطه وری	
	هفته ۴	هفته ۶
Blank	۱۱/۵	۰/۱۸۳
8HQ=0.05	۴/۹۲	۱/۹۶
8HQ=0.5	۱۰/۸	۲/۳۶
8HQ=1	۲۳/۲	۱/۳۳



شکل ۵- نمودار نایکوئیست نمونه‌های حاوی ۰، ۰/۰۵، ۱/۰، ۵/۱ درصد وزنی از شناساگر طی زمان الف. ۱ روز، ب. ۲ هفته، ج. ۴ هفته، د. ۶ هفته



شکل ۶- نمودار باد نمونه‌های حاوی ۰، ۰/۰۵، ۱/۰، ۵/۱ درصد وزنی از شناساگر طی زمان الف. ۱ روز، ب. ۲ هفته، ج. ۴ هفته، د. ۶ هفته

شناساگر را گرفته و باعث از بین رفتن یکنواختی پوشش می شود، از آنجا که ثابت دی الکتریک آب تقریباً ۲۰ برابر بزرگتر از یک پوشش معمول می باشد، این امر باعث افزایش بیشتر جذب آب در سیستم می شود [۲۸].

۳-۵-آزمون میکروسکوپ فلورسنس

شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ فلورسنسی به دست آمده از نمونه پوشش داده شده با پوشش اپوکسی حاوی ۰/۱ درصد وزنی از شناساگر را نشان می دهد، پس از ۴ روز غوطه وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید، نقطه روشن کوچکی بر سطح زیرآیند مشاهده شد. ۲ روز بعد، نقطه روشن دیگری در نزدیکی نقطه قبلی ظاهر شد با افزایش مدت زمان غوطه وری تا ۸ روز، تعداد این نقاط افزایش یافت. پس از ۱۵ روز مشخص شد که در اثر تجمع محصولات خوردگی در مرکز نقاط روشن، فلورسنس خاموش می شود. ضمن اینکه همچنان با گذشت زمان بر تعداد نقاط روشن افزوده می شود. شکل ۸ بزرگنمایی نقطه فلورسنت اولیه را پس از ۱۵ و ۲۰ روز نشان می دهد. به وضوح مشخص است که نقطه فلورسنت از مرکز، رو به خاموشی است و طی زمان لکه سیاه رنگ که ناشی از تجمع محصولات خوردگی است بزرگتر می شود [۲۱].

به منظور بررسی وجود ارتباط بین افت مدول آزمون الکتروشیمیایی امیدانس و زمان ظهور اولین نقاط فلورسنس از پوشش های حاوی شناساگر با درصد وزنی های مختلف طی زمان غوطه وری در محلول خورنده سدیم کلراید ۳/۵ درصد تصاویر میکروسکوپی تهیه شد و مشخص شد که بر سطح زیرآیند نمونه های حاوی ۰/۰۵، ۰/۵ و ۱ درصد وزنی از شناساگر، پس از ۴ روز غوطه وری اولین نقاط فلورسنت ظاهر شد در حالیکه بر سطح زیرآیند نمونه ۰/۱ درصد وزنی از شناساگر هیچ نقطه فلورسنسی مشاهده نشد. این در حالی

ظرفیت پوشش را می توان بعنوان معیاری برای نفوذ آب بداخل پوشش تعریف نمود، افزایش ظرفیت پوشش طی فرآیند غوطه وری را معمولاً به جذب آب آن نسبت می دهند. ظرفیت پوشش با استفاده از رابطه ۱ محاسبه می شود. از طرفی جذب آب به عنوان پارامتری معمول جهت پیش بینی رفتار ضد خوردگی پوشش های آلی مورد توجه قرار می گیرد. رابطه ۲ معادله تجربی Brasher-Kingsburg را نشان می دهد که جذب آب را با ظرفیت پوشش مرتبط می سازد [۲۸].

$$C = (Y_0 \times R^{1-n}) / n \quad \text{رابطه ۱}$$

در این رابطه R مقاومت پوشش، Y_0 و n پارامترهای به دست آمده از برازش داده ها توسط مدار معادل هستند.

$$Xv (\% v / v) = \frac{\log(Ct / C_0)}{\log \epsilon_{H_2O}} \times 100 \quad \text{رابطه ۲}$$

در این رابطه C_t و C_0 به ترتیب ظرفیت پوشش در زمان مورد نظر و زمان اولیه هستند. ϵ_{H_2O} ثابت دی الکتریک آب است که معادل ۸۰ در دمای ۲۰-۲۵ درجه سانتیگراد در نظر گرفته شده است.

در جدول ۵ R_0 و R_t به ترتیب بیانگر مقاومت اولیه پوشش و مقاومت پوشش پس از ۶ هفته غوطه وری هستند. همچنین C_0 و C_t نشانگر ظرفیت اولیه پوشش و ظرفیت پوشش پس از ۶ هفته غوطه وری هستند. همانطور که در جدول ۵ دیده می شود. با گذشت زمان ظرفیت پوشش ها افزایش می یابد. افزایش ظرفیت پوشش را می توان به شکل گیری راه های جدید و منافذ موئینگی در پوشش در اثر غوطه وری در آب نیز نسبت داد که ورود آب به داخل فیلم از طریق این منافذ صورت می گیرد. این آب به تدریج اطراف ذرات

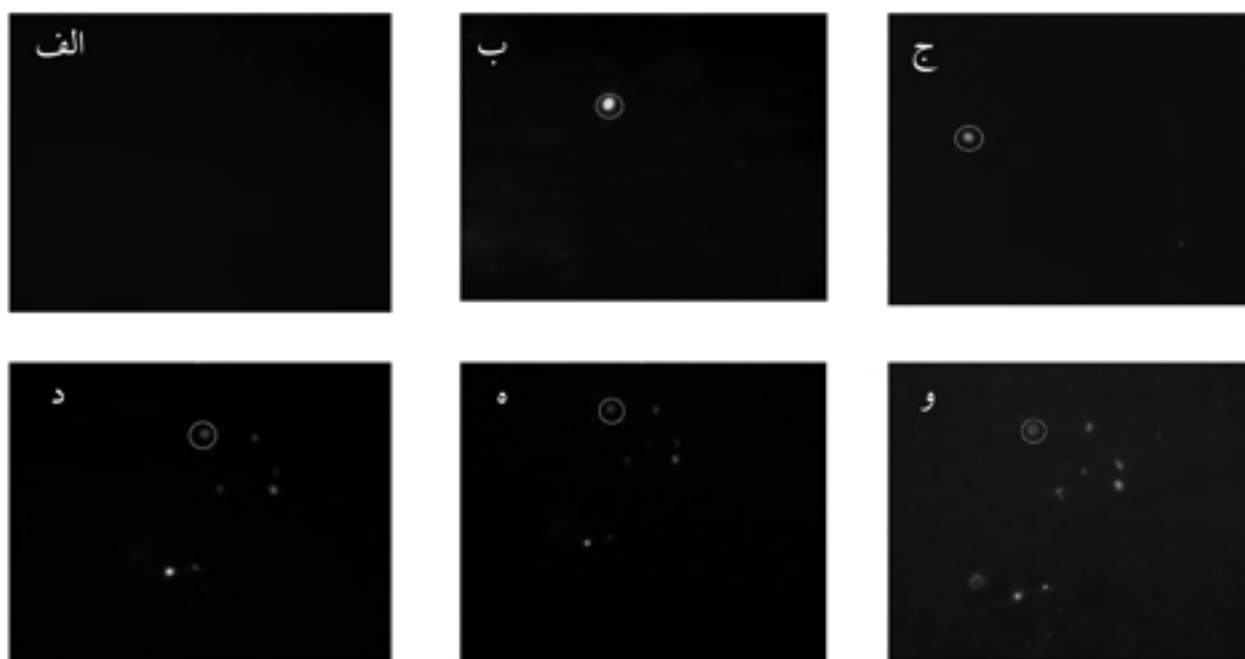
جدول ۵- مقادیر ظرفیت پوشش و درصد جذب آب پوشش های حاوی درصد های وزنی مختلف از شناساگر طی ۶ هفته غوطه وری.

کد نمونه/المان	R_0 ($M\Omega.cm^2$)	Y_0 ($s^2p\Omega^{-1}.cm^{-2}$)	n	C_0 ($pF.cm^{-2}$)	R_t ($M\Omega.cm^2$)	Y_t ($s^2p\Omega^{-1}.cm^{-2}$)	n	C_t ($pF.cm^{-2}$)	جذب آب (%)
Blank	۱۳۵۶	۳/۳۱	۰/۸۷	۲/۸۷	۰/۶۱۶	۹/۹۶	۰/۹۱	۴/۵۶	۱۰/۵
8HQ=0.05	۲۳۲۱	۳/۰۱	۰/۸۵	۲/۸۲	۵/۰۰	۳/۹۶	۰/۹۸	۳/۴۰	۴/۲۶
8HQ=0.1	۲۸۷۶	۲/۹۶	۰/۹۵	۲/۹۱	۱۲۹۰	۳/۳۰	۰/۹۴	۳/۱۰	۱/۴۴
8HQ=0.5	۱۵۴۵	۳/۲۲	۰/۹۴	۳/۱۴	۴/۱۸	۴/۶۱	۰/۹۸	۴/۰۵	۵/۸۰
8HQ=1	۱۵۳۱	۳/۱۴	۰/۹۴	۳/۰۶	۲/۲۹	۴/۸۶	۰/۹۸	۴/۲۳	۷/۳۸

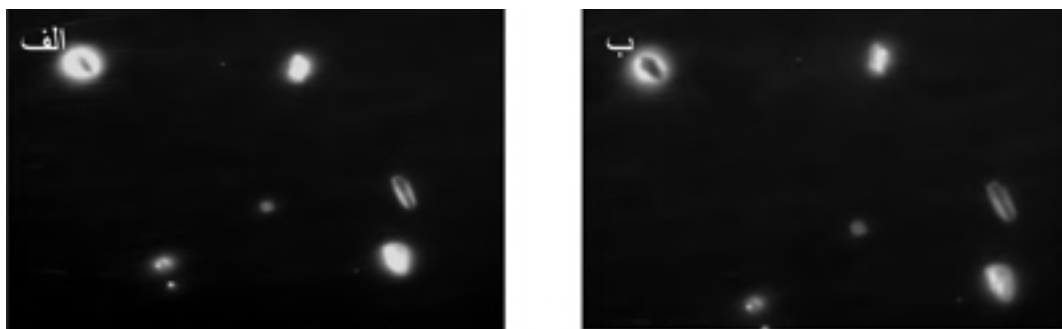
نتیجه گیری

در این پژوهش مشخص شد که ۸-هیدروکسی کوئینولین یک شناساگر مناسب جهت شناسایی خوردگی اولیه فولاد St-۳۷ پوشیده شده توسط پوشش اپوکسی می باشد. داشتن مکانیزم روشن شوندگی به هنگام تشکیل کمپلکس با یون آهن موجب مشاهده و شناسایی هرچه آسانتر و سریعتر مناطق خورده شده توسط میکروسکوپ فلورسنسی می شود، ضمن اینکه شناساگر حساسیت زیادی به یون آهن داشته و در مقادیر بسیار اندک (۰/۱ درصد وزنی) قادر است خوردگی را شناسایی کند با توجه به اینکه حضور این شناساگر در مقدار ذکر شده نه تنها تاثیر منفی بر خواص ظاهری و چسبندگی پوشش نمی گذارد، بلکه موجب بهبود قابل توجه خاصیت مقاومت در برابر خوردگی پوشش می شود.

بود که پس از ۹ روز یک نقطه فلورسنت بر سطح زیرآیند ظاهر شد که این امر در تطابق با نتایج به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی می باشد. همانطور که انتظار می رفت این نمونه به علت داشتن مقاومت بالاتر در برابر خوردگی، در مقایسه با نمونه های مذکور دیرتر فلورسنس نشان داد. همچنین در نمودارهای باد مربوط به نمونه ها، افت مدول از هفته ی دوم به بعد به وضوح مشخص است و در تصاویر فلورسنسی نیز در هفته ی دوم، بر تعداد نقاط فلورسنت افزوده شد. در آزمون امپدانس الکتروشیمیایی ممکن است رسوب محصولات خوردگی موجب بستن راه های نفوذ عوامل خورنده شده و افت مقاومت چندان مشاهده نشود اما تصاویر فلورسنت خوردگی را در مرحله اولیه شناسایی و رسوب محصولات خوردگی را به صورت لکه های سیاه نشان می دهند.



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ فلورسنس نمونه حاوی ۰/۱ شناساگر غوطه ور در محلول ۳/۵ درصدوزنی سدیم کلراید طی زمان: الف. بعد از یک روز، ب. بعد از ۲ روز، ج. بعد از ۶ روز، د. بعد از ۸ روز، ه. بعد از ۱۵ روز، و. بعد از ۲۰ روز



شکل ۸- بزرگنمایی تصاویر میکروسکوپ فلورسنس الف. بعد از ۱۵ روز غوطه وری، ب. بعد از ۲۰ روز غوطه وری

مراجع

- [1] B. Valdez Salas, M. Schorr, Environmental and Industrial Corrosion - Practical and Theoretical Aspects, InTech, 2012
- [2] G. H. Koch. Cost of corrosion in military equipment. In Corrosion, New Orleans, FL, 2004. Paper Number 04252.
- [3] J. R. Davis. Corrosion: understanding the basics. ASM International, Materials Park, OH, 2000.
- [4] R. R. Winston and H. H. Uhlig. Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and Engineering. A John Wiley & Sons Inc. Hoboken, NJ, 2008.
- [5] C. H. Chang, J. H. Park, J. S. Kim, M. K. Joo, G. D. Lee, K. Y. Kim, A. Nishikata, and T. Tsuru. Nondestructive evaluation of corrosion beneath organic coatings by synchrotron x-rays. Corrosion Science, Vol. 45, 2003, Pp. 2689-2695
- [6] P. A. Schweitzer. Paint and Coatings: application and corrosion resistance. Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2006.
- [7] Z. W. Wicks, F. N. Jones, S. P. Pappas, and D. A. Wicks. Organic Coatings: Science and Technology. A John Wiley & Sons Inc. Hoboken, NJ, 2007.
- [8] V. S. Agarwala and S. Ahmad. Corrosion detection and monitoring a review. In Corrosion, Orlando, FL, 2000. Paper No.00271, NACE International.
- [9] P. A. Schweitzer. Paint and Coatings: application and corrosion resistance. Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2006.
- [10] S. M. Shepard. Introduction to active thermography for non-destructive evaluation. Anti Corr. Meth. and Mat., Vol. 44, 1997, Pp. 236
- [11] R. G. Buchheit, H. Guan, S. Mahajanam, and F. Wong. Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings. Prog. Org. Coat., Vol. 47, 2003, Pp. 174
- [12] V. S. Agarwala and A. Fabiszewski. Thin film microsensors for integrity of coatings, composites, and hidden structures. In Corrosion, Houston, TX, 1994. Paper No.00342, NACE International.
- [13] N. Goldne and N. A. Greig. Using electromagnetic sensors (magnetometers and dielectrometers) to detect corrosion beneath and moisture within paint coatings on aircraft. In Corrosion, Houston, TX, 1994. Paper No.00353, NACE International.
- [14] J. Barbosa, "Indicators," in Encyclopedia of Analytical Science, A. Townshend, ed., (London, U.K.: Academic Press, 1995, Pp. 2-109.
- [15] F. W. D. Rost. Quantitative Fluorescence Microscopy. Cambridge University Press, New York, NY, 2001.
- [16] R. E. Johnson, K. S. Rajan, and V. S. Agarwala. Fluorescence based sensors for corrosion detection. Microstructural Science, Vol. 25, 1997, Pp. 65-70
- [17] E. Bardez, I. Devol, B. Larrey, and B. Valeur. Excited-state processes in 8-hydroxyquinoline: Photoinduced tautomerization and solvation effects. J. Phys. Chem. B, Vol. 101, 1997, Pp. 7786-7793
- [18] C. Xu, Y.-R. Ni, C.-H. Lu, Z.-Z. Xu, Preparation and properties of 8-hydroxyquinoline complex, J. Funct. Mater. Vol. 5, 2010, Pp. 433-436
- [19] J. Zhang and G. S. Frankel. Investigation of the corrosion-sensing behavior of an acrylic based coating system. Corrosion, Vol. 55, 1999, Pp. 957
- [20] M. G. Durrett, R. E. Johnson, and V. S. Agarwala. Ici, intelligent corrosion indicator, and its use for the early detection of corrosion on aluminum alloy surfaces by fluorescence. In Corrosion, Houston, TX, 2000. Paper No.00285, NACE International.

- [21] A. Augustyniak, J. Tsavalas, W. Ming, Early Detection of Steel Corrosion via “Turn-On” Fluorescence in Smart Epoxy Coatings, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, 2009, Pp. 2618-2623
- [22] A. Augustyniak, W. Ming, Early detection of aluminum corrosion via “turn-on” fluorescence in smart coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 71, 2011, Pp. 406-412
- [23] R. E. Johnson and V. S. Agarwala. Fluorescence based chemical sensors for corrosion detection. In *Corrosion*, Houston, TX, 1997. Paper No. 304, NACE International.
- [24] J. Joseph, T. R. Ananthakrishnan. Effect of Ce^{3+} ion on the X-RAY induced fluorescence emission from CaS , *Modern Physics Letters B*, Vol. 9, No. 23, 1995, Pp. 1507-1511
- [25] D.E. Bryant, D. Greenfield, The use of fluorescent probes for the detection of under-film corrosion, *Prog. Org. Coatings*, Vol. 57, 2006, Pp. 416-420
- [26] R. Raman, Corrosion behaviour of painted HSLA panels in chloride environment - A comparative study of different paints, *Anti-corrosion Methods and materials*, Vol. 48, Pp. 188-193, 2001
- [27] J. J. Suay, M. T. Rodríguez, K. A. Razzaq, J. J. Carpio and J. J. Saura, “The Evaluation of Anticorrosive Automotive Epoxy Coatings by Means of Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *Progress in Organic Coatings*, Vol. 46, Pp. 121-129, 2003
- [28] C. Moreno, S. Hernández, J.J. Santana, J. González-Guzmán¹, R.M. Souto¹, S. González, Characterization of Water Uptake by Organic Coatings Used for the Corrosion Protection of Steel as Determined from Capacitance Measurements, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 7, Pp. 8444 – 8457, 2012

