

ارائه راهبرد جدید برای پیش‌بینی عملکرد پوشش‌های محافظ سطوح داخلی قبل از استفاده در سرویس

فرشته رضایی*، اسمعیل اکبری‌نژاد

استادیار، گروه پژوهش پوشش، پژوهشکده حفاظت صنعتی، پژوهشگاه صنعت نفت

* نویسنده مسئول: rezaeif@ripi.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۹/۰۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۲/۱۳

چکیده

پیش‌بینی عملکرد حفاظتی پوشش‌ها قبل از استفاده در میدانی عملیاتی فاکتوری بسیار مهم و کلیدی می‌باشد. انجام آزمایش‌های کنترل کیفیت مطابق استانداردهای بین‌المللی غالباً زمانبر و نتایج آنها نیز کیفی است. در این پژوهش سعی شده است، راهبردی جدید برای سنجش عملکرد پوشش‌های سطوح داخلی مخازن و ظروف پالایشگاهی تهیه شود که ضمن سرعت در ارزیابی، بتوان با استفاده از نتایج کمی، قضاوت دقیق‌تری از خواص حفاظتی پوشش‌ها به عمل آورد. آزمایش‌های خیس‌اندن پوشش در آب گرم، غوطه‌وری و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در دمای بالا و چسبندگی خشک و تر بعد از اتمام آزمایش غوطه‌وری، به عنوان آزمون‌های کلیدی انتخاب و بر روی چهار پوشش اپوکسی تجاری مختلف انجام شده است. با انجام آزمایش‌های آنالیز شیمیایی مانند طیف‌سنجی FTIR و آنالیز حرارتی DSC بررسی واکنش مخلوط استوکیومتری دو جز اپوکسی و هاردنر و خواص فیزیکی ماتریس پلیمر و تاثیر آن بر مقاومت پوشش در مقابل خوردگی بررسی شده است. نتایج آزمایش‌های آنالیزی مختلف نشان داد که پوشش‌های انتخابی به لحاظ ساختار شیمیایی و دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) متفاوت می‌باشند. نتایج حاصل از آزمایش‌های مکانیکی و الکتروشیمیایی نیز موید آن است که عملکرد حفاظتی این پوشش‌ها تابع ساختار شیمیایی و دمای T_g ماتریس پلیمری می‌باشد. از سوی دیگر با استفاده از این راهبرد، پیش‌بینی عملکرد حفاظتی پوشش‌ها در مدت کوتاه و به صورت کمی امکان‌پذیر است. نتایج آزمایش‌های انجام شده روی این چهار نوع پوشش اپوکسی نشان داد که اگر چه نوع پایه پوشش در هر چهار مورد اپوکسی و بنا به توصیه سازنده مناسب برای استفاده در شرایط سرویس است اما عملکرد حفاظتی و مقاومت آنها در مقابل نفوذ الکترولیت بسیار متفاوت می‌باشد.

کلمات کلیدی: خوردگی، پوشش اپوکسی، آزمایش غوطه‌وری، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، چسبندگی تر؛

New strategies for predicting the protective internal coatings performance before using in service

F. Rezaei*, E. Akbarinezhad

Assistant Professor, Coating Research Group, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), P.O. Box 18745-4163, Tehran, Iran.

* Corresponding Author: Rezaei@ripi.ir

Submission: 2016, 11, 26 Acceptance: 2017, 05, 03

Abstract

Anticipating the protection performance of coatings, before using them in the field is a significantly factor. Quality control testing in accordance with the international standards is time-consuming, and the results are qualitative. In this research, a new strategy for determining vessel and tank internal coating performance has been developed, which is a fast assessment method with quantitative results. Some tests such as hot water soak, Immersion and electrochemical spectroscopy, impedance in high temperature conditions, and dry and wet adhesion have been selected as critical tests which were done on four different commercial Epoxy coating samples. The reaction of stoichiometric mixture of two components (Epoxy and hardener) and the effect of physical properties of polymer matrix on the coating resistance and corrosion control have been investigated by using FTIR measurement and thermo gravimetric analysis (TGA). The results of TGA and FTIR have shown that the selected coatings are different in terms of chemical structures and glass transition temperature (T_g). The results of mechanical and electrochemical tests have confirmed that the protective performance of these coatings is related to their chemical structures and T_g of polymer matrices. On the other hand, this new strategy makes it possible to quantitatively predict the protective performance of the coating, in a short time. The results of tests on the four epoxy coatings are demonstrated that although all of the coating samples are epoxy-based and suitable for using as recommended by the manufactures, their protective performance and resistance against electrolyte diffusions are considerably variant.

Keywords: Corrosion, Epoxy Coating, Immersion Test, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Wet Adhesion;

۱- مقدمه

با توجه به اینکه فلز سازنده اکثر مخازن و ظروف مختلف در صنایع شیمیایی و نفتی از جنس فولاد ساده کربنی است که مقاومت به خوردگی پایین دارد، پوشش‌های داخلی به منظور حفاظت فلز و قطع ارتباط مستقیم آن با محیط‌های خوردنده به کار می‌روند. عوامل خوردنده در محیط داخلی تجهیزات و ظروف شیمیایی معمولاً متناسب با نوع خوراک و فرایند شیمیایی است که در آن‌ها انجام می‌شود. در صنایع نفت و گاز، این عوامل عمدتاً از نوع سولفید هیدروژن، دی اکسید کربن، نمک‌ها و آب هستند. پوشش‌های پایه اپوکسی به‌طور گسترده به عنوان یک گزینه مهم برای حفاظت فلزات در محیط‌های خوردنده مطرح و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه می‌باشند [۱].

علاوه بر این، فیلم ترموست پوشش‌های اپوکسی، دارای مقاومت مکانیکی و چقرمگی بسیار عالی، مقاومت بالا در محیط‌های شیمیایی، مرطوب و خواص دی الکتریک مناسب هستند [۲]. هم‌چنین مطالعات نشان داده که بررسی میزان جذب رطوبت در پوشش‌های اپوکسی یک فاکتور کلیدی در ارزیابی عملکرد طولانی مدت این پوشش‌ها است. جذب رطوبت می‌تواند از طریق حجم آزاد موجود در ماتریس پلیمر و وجود گروه‌های قطبی مانند گروه‌های هیدروکسیل در ساختار اپوکسی و هاردنر آن صورت گیرد [۳]. تحقیقات نشان داده که مقدار تعادلی آب در پوشش غوطه‌ور، تابع غلظت گروه‌های قطبی موجود در ماتریس پلیمر است [۴]. از سوی دیگر مشخص گردید که، حجم آزاد موجود در پلیمر، تابع حلالیت و غلظت گروه‌های قطبی نیست اما بر تعداد ارتباطات ممکن بین مولکول‌های آب و شبکه‌ی پلیمر تاثیر گذار است [۴]. نفوذ آب در پوشش از آن جهت اهمیت دارد که آب یک محمل مناسب برای رساندن یون‌های هیدراته و اکسیژن به سطح فلز می‌باشد [۱]. در فرایند خوردگی زیر پوشش، وجود عواملی مانند آب، اکسیژن و یون‌ها و نحوه رسیدن آنها به حد فاصل فلز/ پوشش مطرح است. پر واضح است که مقاومت پوشش‌های آلی و فیلم‌های پلیمری با زمان، به علت اثر فاکتورهای محیطی، کاهش می‌یابد. مطالعات نشان داده است که جذب آب بوسیله پوشش یک فرایند نامتجانس است و در نواحی از پوشش، موسوم به نواحی D، که در آن نواحی درجه شبکه اتصالات عرضی پوشش کم^۱ و وزن مولکولی پائین است، صورت می‌پذیرد. قرار گرفتن پوشش در معرض شرایط محیطی سبب رشد وسعت نواحی D و بروز عوارض مختلف مانند تاول زدگی و زنگ زیر پوشش می‌شود [۵].

قدرت چسبندگی عالی پوشش‌های اپوکسی به علت ایجاد باندهای مختلف شیمیایی بین گروه‌های عاملی و سطح آماده‌سازی شده فولاد می‌باشد. البته تجمع آب در حدفاصل پوشش / فلز در

محیط‌های مرطوب سبب تخریب باندهای چسبنده و شروع فرایند خوردگی در سطح فلز می‌شود. از سوی دیگر دمای محیط یک پارامتر بسیار مهم برای نفوذ عوامل خوردنده به داخل پوشش است. با توجه به مقادیر انرژی اکتیواسیون، فرایندهای انتقال در دمای ۷۵°C، پنجاه برابر بیشتر از دمای ۲۵°C است [۶]. استفاده از دمای یک روش مناسب برای تسریع کردن فرایند تخریب پوشش است. بنابراین یکی از آزمایش‌ها تسریع شده برای ارزیابی عملکرد حفاظتی پوشش‌های مقاوم، استفاده از آزمایش غوطه‌وری در دمای بالا یا استفاده از محلول‌های به شدت خوردنده است [۶].

با توجه به وجود تنوع وسیعی از پوشش‌های اپوکسی تجاری برای سطوح داخلی و خارجی، بررسی طول عمر سرویس و عملکرد حفاظتی پوشش در مقابل محیط‌های خوردنده و میزان انطباق مشخصات فنی مورد ادعای تولیدکننده پوشش با شرایط سرویس از فاکتورهای بسیار مهم در انتخاب این پوشش‌ها است. طول عمر سرویس برای پوشش‌های اپوکسی سطوح داخلی مخازن و ظروف، با توجه به هزینه‌های مستقیم آماده‌سازی و اعمال پوشش‌های تعمیر و یا جایگزین و هزینه‌های غیرمستقیم شامل خسارت‌های ناشی از زمان توقف جهت انجام عملیات تعویض پوشش، طولانی مدت در نظر گرفته می‌شود و ضمناً همواره یکی از دغدغه‌های مهم صنعت، وجود زمان‌های طولانی برای ارزیابی عملکرد حفاظتی پوشش‌ها قبل از استفاده در سرویس است. لذا وجود یک راهبرد برای ارزیابی عملکرد پوشش منطبق بر شرایط میدان عملیاتی و در مدت کوتاه، بسیار ضروری به نظر می‌رسد. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی یک روش بسیار مناسب برای ارزیابی مقاومت پوشش به‌طور کمی است [۷-۹] اما در آزمایشات متداول طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، سطح پوشش بطور کامل در معرض محلول خوردنده قرار می‌گیرد و معمولاً سطح نمونه پوشش هم کوچک در نظر گرفته می‌شود، ضمناً مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که کوچک بودن سطح سبب ایجاد خطای تصادفی در نتایج آزمایش می‌شود و حداقل سطح مورد نیاز آزمایش نباید از $11/4 \text{ cm}^2$ کمتر باشد [۱۰]. از سوی دیگر ارزیابی عملکرد پوشش‌های سطوح داخلی مخازن و ظروف پالایشگاهی، معمولاً مطابق روش استاندارد NACE TM0174 که یک روش بسیار رایج برای پیش‌بینی عملکرد حفاظتی پوشش‌های سطوح داخلی است انجام می‌شود. اما این روش بسیار زمانبر بوده و طبق استاندارد، حداقل به ۶ ماه زمان نیاز دارد [۱۱]. از مزایای این روش استاندارد، شبیه‌سازی شرایط آزمایش، مطابق شرایط داخل مخازن از نظر وجود فاز مایع و بخار است. در این روش دو سوم سطح پوشش در مجاورت محلول خوردنده و یک سوم سطح در مجاورت بخارات محلول خوردنده است. در این پژوهش، با استفاده از تلفیق

نمونه‌های با وزن ۱۳ mg در بوته پلاتینی قرار گرفتند و آزمایش در اتمسفر نیتروژن با نرخ حرارت‌دهی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در دامنه دمایی 200°C - ۰ انجام شده است. جهت تعیین میزان چسبندگی پوشش به زیرآیند از آزمون چسبندگی pull off مطابق روش استاندارد ASTM D4541 استفاده شده است. طراحی آزمایش به صورتی است که این آزمایش بر روی دو دسته مختلف از پوشش‌ها انجام شود. دسته اول پوشش‌هایی هستند که چسبندگی آنها به زیرآیند، بعد از سخت شدن کامل فیلم پوشش در شرایط آزمایشگاه انجام شده است و موسوم به چسبندگی فیلم خشک هستند. برای انجام این آزمایش از صفحات پوشش دار در ابعاد 100×150 میلی متر مربع استفاده شده است. دسته دوم، انجام آزمایش چسبندگی روی صفحات پوشش دار، بعد از اتمام آزمایش غوطه‌وری است که به عنوان آزمایش چسبندگی تر، نامگذاری شده است. آزمایش چسبندگی با دستگاه posi Test AT شرکت Defelsko انجام شده است. طراحی دستگاه به گونه‌ای است که بارگذاری یکنواخت از طریق اعمال نیرو بر سطح پوشش و با حداقل تنش برشی صورت پذیرد. نیروی لازم برای جدا شدن پوشش در زاویه 90° درجه از زیرآیند برحسب واحد مگاپاسکال ثبت می‌شود. برای این منظور ابتدا سطح پوشش توسط یک کاغذ سنباده مناسب مختصری زیر شده و سپس دالی آلومینیومی دستگاه با اندازه 20mm ، توسط چسب مخصوص به سطح پوشش چسبانده می‌شود. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت به منظور سخت شدن کامل چسب در شرایط آزمایشگاه نگهداری می‌شوند. سپس اطراف محل دالی با کاتر مخصوص از بقیه سطح پوشش جدا می‌شود. نرخ تنش اعمالی بر سطح، برای جدا کردن دالی $0.25/10\text{MPa}$ است. آزمایش خیساندن پوشش در آب گرم، با قرار دادن کامل صفحات پوشش دار، در آب با دمای سرویس و برای مدت زمان حداقل ۲۴ ساعت، مطابق پیوست I استاندارد NACE RP 0394-02 انجام شده است. معمولاً چسبندگی پوشش تر با ایجاد یک مربع کامل روی سطح پوشش و فرو بردن کاتر به زیر پوشش در اطراف اضلاع مربع سنجیده می‌شود. نتیجه جدا شدن

روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با روش غوطه‌وری، نه فقط سطح نمونه پوشش مطابق استاندارد می‌شود بلکه امکان ارزیابی مقاومت پوشش در شرایط نفوذ بخار در پوشش و کوتاه شدن زمان آزمایش نیز فراهم می‌شود. بالتبع بررسی روند افت مقاومت پوشش به صورت کمی و در مدت کوتاه تر، امکان پیش‌بینی دقیق تر عملکرد حفاظتی پوشش را در شرایط سرویس فراهم می‌کند. در این مقاله سعی شده است که رفتار ضد خوردگی پوشش‌های آلی در محیط‌های خورنده داخل مخازن و ظروف، از طریق این راهبرد جدید و با آزمایش‌ها مختلف آنالیزی، روش تلفیق طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و آزمایش غوطه‌وری، خیساندن^۱ پوشش در دمای سرویس و آزمایش چسبندگی بررسی و تحلیل شود.

۲- مواد روش تحقیق

چهار نوع پوشش اپوکسی دو جزئی تجارتي و مناسب برای مقاومت در مقابل محیط خورنده داخل مخازن و ظروف انتخاب شدند که مشخصات آن در جدول ۱ آمده است. برای اجرای هر پوشش اختلاط دو جزء اپوکسی پایه و هاردنر مطابق دستورالعمل تولید کننده انجام شده است و مخلوط بر روی صفحات فولادی (مطابق ASTM D 609) و آماده‌سازی شده به روش پاشش ساینده تا درجه‌ی فلز سفید (SSPC-SP5)، توسط قلم اعمال شده‌اند. سخت شدن فیلم پوشش‌ها به مدت یک هفته در دمای آزمایشگاه صورت گرفته است. تعیین ضخامت فیلم خشک^۲ نمونه‌های مورد آزمایش مطابق روش استاندارد ASTM D7091 و با استفاده از دستگاه ضخامت‌سنج Minitest 2000 انجام شد. میانگین ضخامت فیلم خشک پوشش برای تمام نمونه‌های تحت آزمایش 50 ± 50 میکرون تعیین گردید.

طیف^۳ FTIR با استفاده از طیف‌سنج Bruker Vertex 70 با رزولوشن 2cm^{-1} تهیه شده است. منحنی‌های گرماسنجی روبشی تفرقی^۴ (DSC) با استفاده از دستگاه TGA/DSC1 شرکت Mettler Toledos ساخت کشور سوئیس انجام شده است.

جدول ۱- مشخصات پوشش‌های اپوکسی منتخب با قابلیت تحمل دمای 80°C مطابق مشخصات فنی تولید کننده

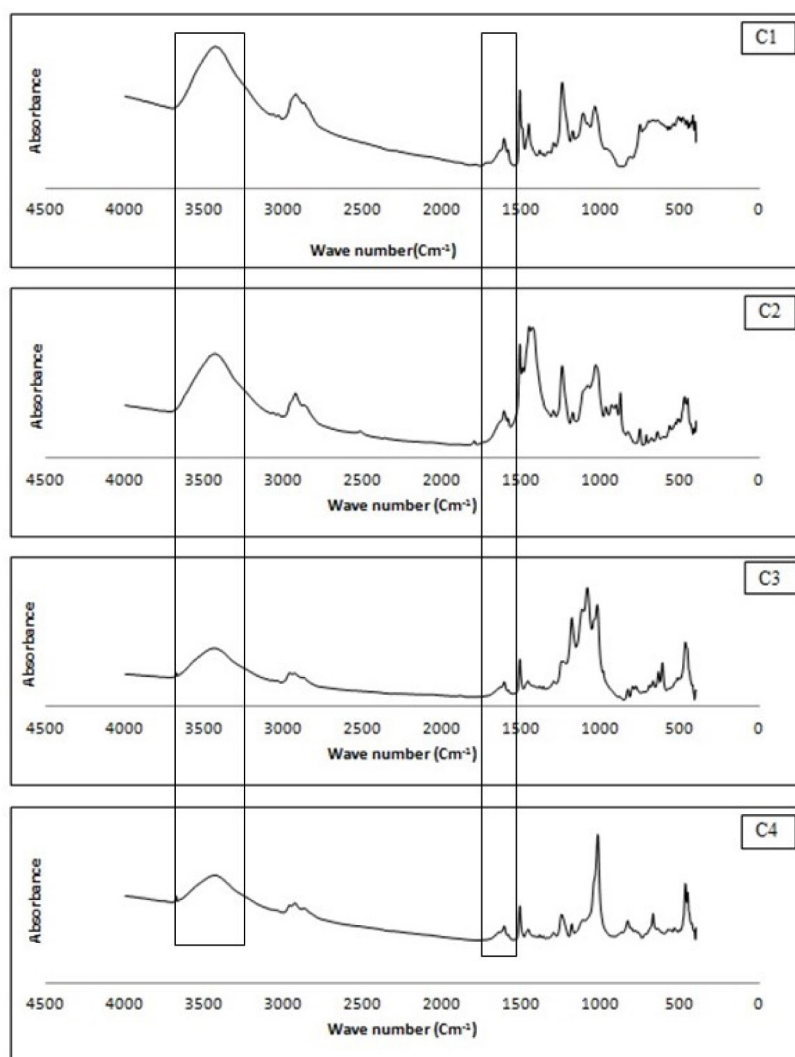
پوشش	ترکیبات پوشش	نسبت اختلاط دو جزء	دانسیته مخلوط (g/cm^3)	درصد جامد وزنی
C1	اپوکسی - فنلیک با پرک شیشه	۱۰۰:۳۲/۵	۱/۶	۸۷/۵
C2	اپوکسی فنلیک نوولاک با دی اکسید تیتانیوم	۱۰۰:۱۶	۱/۵	۹۹/۶
C3	اپوکسی - پلی آمینو آمید با پرک شیشه	۱۰۰:۱۰	۱/۸	۹۳
C4	اپوکسی فنلیک نوولاک با پیگمنت سرامیکی	۱۰۰:۱۰	۱/۳	۹۹/۱

دامنه پتانسیل ± 20 تا ± 500 میلی ولت انجام شد [۱۲]. این آزمون در فواصل زمانی مشخص بر روی نمونه پوشش‌های غوطه‌ور انجام شده و داده‌های آزمایش با نرم افزار ZSim 3.22 پردازش شده است.

۳- نتایج و بحث

بررسی ساختار شیمیائی دو جزء تشکیل دهنده پوشش اپوکسی و واکنش پخت مخلوط استوکیومتری آنها با استفاده از تکنیک طیف‌سنجی FTIR مورد مطالعه قرار می‌گیرد. شکل ۱ طیف‌های جذبی FTIR پوشش‌های C1 تا C4 را نشان می‌دهد. کاهش غلظت گروه‌های عاملی مربوط به منومر و پیشرفت دو مرحله واکنش پخت اپوکسی را می‌توان با شدت پیک‌های مربوطه در طیف FTIR بررسی نمود [۱۳]. در طیف FTIR دی‌گلیسیدیل اتر بیس فنل A رزین اپوکسی وجود پیک در محدوده 915 cm^{-1} معمولاً به C-O کششی ارتعاشی در حلقه اکسیران اختصاص دارد [۱۴].

پوشش از زیرآیند با درجه بندی ۱ تا ۵ مشخص می‌شود. آزمایش غوطه‌وری (NACE TM0174) روی صفحات پوشش داده شده با ابعاد 170×170 میلی‌متر در محلول آب نمک ۳/۵٪ به عنوان الکترولیت انجام شده است. مطابق استاندارد، معمولاً دمای سل 25°C بالاتر از دمای سرویس تعیین می‌شود که در این مطالعه حداکثر دما معادل 80°C درجه سانتی گراد، با توجه به دمای سرویس، انتخاب شده است. آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیو استات PGSTAT 302N ساخت شرکت Metrohm و با مدول امپدانس FRA32M انجام شده است. صفحات پوشش‌دار به عنوان الکترود کاری (WE)، گرافیت به عنوان الکترود کمکی (CE) جهت اعمال جریان و الکترود (Ag/AgCl) به عنوان الکترود مرجع (RE) جهت اندازه‌گیری پتانسیل استفاده شد. ارزیابی طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس 10000 تا 0.1 هرتز تحت پتانسیل مدار باز و با اعمال جریان متناوب با



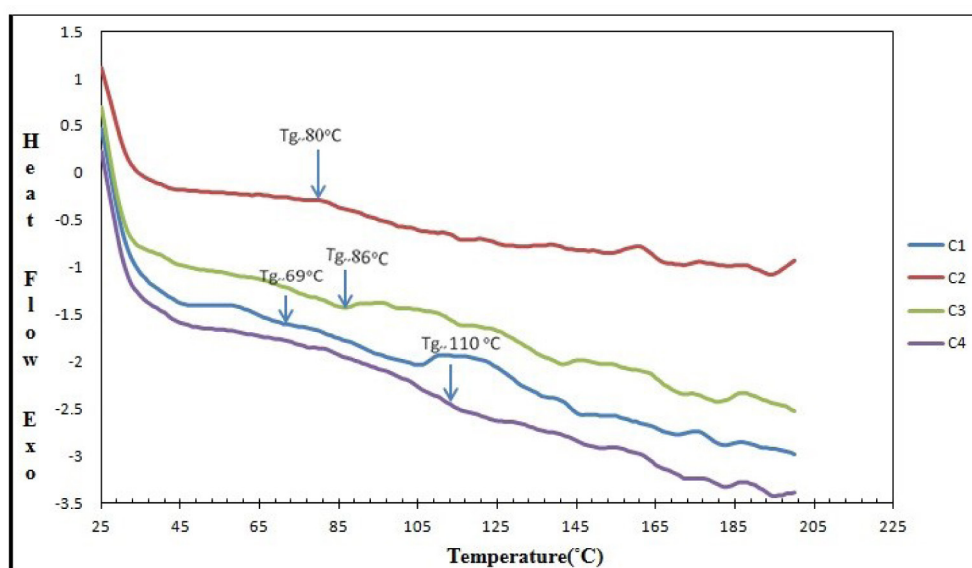
شکل ۱- طیف FTIR تهیه شده از پوشش‌های اپوکسی C1، C2، C3، C4.

منحنی‌ها، دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر برای پوشش C1 معادل 69°C و پوشش C2 معادل 80°C و C3 معادل 86°C و C4 معادل 110°C درجه سانتی‌گراد می‌باشد. اختلاف دمای T_g پوشش‌ها در این تحقیق به اختلاف ساختار رزین اپوکسی و هاردنر در پوشش‌های مختلف برمی‌گردد [۱۶]. طیف FTIR پوشش‌های مختلف در شکل ۱ هم اختلاف در ترکیبات آلی موجود در این پوشش‌ها در دامنه $500-1500\text{ cm}^{-1}$ را تأیید می‌کند.

۳-۱- نتایج آزمایش چسبندگی

نتایج آزمایش چسبندگی فیلم خشک پوشش‌های اپوکسی و آنالیز آماری آنها در جدول ۲ ارائه شده است. این آزمون شاخص خوبی برای درجه‌بندی قدرت چسبندگی پوشش‌های مختلف به زیرآیند است [۱۷، ۱۸]. شکل ۳ تصاویر آزمون چسبندگی pull off روی فیلم پوشش‌های اپوکسی مختلف را نشان می‌دهد. داده‌های جدول ۲ نشان می‌دهد میانگین چسبندگی در سه پوشش

[۱۳]. ناپدید شدن این پیک نشان دهنده باز شدن حلقه‌های اپوکسی در تمام پوشش‌های C1 تا C4 است و از سوی دیگر نمایش یک باند پهن قوی در $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ که مربوط به O-H کششی ارتعاشی است، ظهور یک پیک در تقریباً 1609 cm^{-1} در کلیه پوشش‌ها نمایانگر تشکیل گروه هیدروکسیل در اثر باز شدن حلقه اپوکسی و واکنش با هاردنر می‌باشد. فقدان جذب حلقه اپوکسی و حضور گروه‌های هیدروکسیل، تبدیل گروه اپوکسی به پلیمر مربوطه و همین‌طور شبکه اتصالات عرضی را تأیید می‌کند [۱۵]. با توجه به طیف‌های FTIR، مشخص است که هر چهار پوشش C1 تا C4 از نوع اپوکسی هستند و واکنش پخت دو جزء به صورت کامل صورت گرفته است اما طیف‌های FTIR چهار پوشش کاملاً مشابه یکدیگر نبوده و مشخص است که از نظر ساختار شیمیایی، پوشش اپوکسی در این چهار نوع یکسان نمی‌باشد. در شکل ۲ منحنی‌های گرماسنجی روبشی تفرقی در رژیم دینامیک از نمونه پوشش‌های سخت شده، ارائه شده است. با توجه به این



شکل ۲- منحنی‌های DSC نمونه پوشش‌های اپوکسی C1، C2، C3، C4.

جدول ۲- آنالیز آماری نتایج آزمایش چسبندگی پوشش‌های اپوکسی مورد آزمایش

پوشش	نمونه ۱ (MPa)	نمونه ۲ (MPa)	نمونه ۳ (MPa)	میانگین (MPa)	انحراف معیار
C1	۳/۱۲	۴/۸۶	۳/۶۵	۳/۸۷	۰/۸۹۱
C2	۱۲/۱۰	۸/۸۱	۹/۲۱	۱۰/۰۴	۱/۷۹۵
C3	۶/۱۰	۶/۲۴	۶/۳۰	۶/۲۱	۰/۱۰۲
C4	۶/۷۹	۶/۸۵	۷/۲۰	۶/۹۴	۰/۲۲۱

عملکرد حفاظتی پوشش در کوتاه مدت است و اگر پوشش نسبت به غوطه‌وری در آب گرم حساس باشد، می‌توان نتیجه ضعف عملکرد پوشش را به راحتی مشاهده نمود. آزمایش خیساندن در آب با دمای 80°C به مدت ۲۴ و ۹۶ ساعت انجام شد. شکل ۴ نتایج چسبندگی پوشش‌های اپوکسی بعد از اتمام آزمایش خیساندن در آب 80°C به مدت ۲۴ ساعت را نشان می‌دهد. درجه چسبندگی پوشش‌های C2 و C4 مطابق استاندارد NACE RP 0394-02 معادل ۱ می‌باشد. اما پوشش C3 دارای درجه ۲ و پوشش C1 درجه ۳ می‌باشد که نشان دهنده افت چسبندگی در شرایط غوطه‌وری در آب 80°C است.

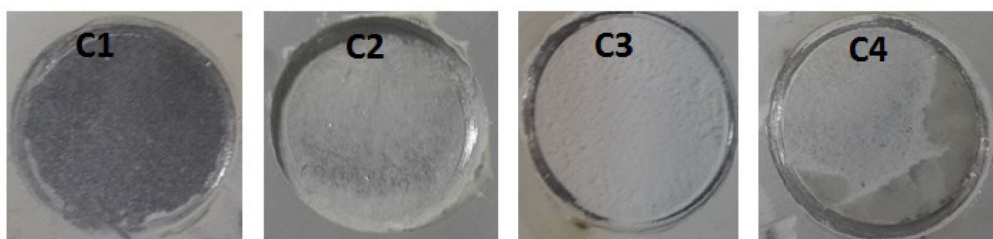
۳-۳- نتایج آزمون غوطه‌وری

آزمایش غوطه‌وری از این جهت اهمیت دارد که امکان ارزیابی عملکرد پوشش در هر دو فاز مایع و بخارات آن وجود دارد. با توجه به اینکه در فاز بخار، همواره مولکول‌ها کوچکتر هستند لذا امکان نفوذ آنها به داخل پوشش بیشتر می‌شود لذا در این فاز، شرایط تهاجمی‌تر از فاز مایع می‌باشد. تجربه نشان داده که در ابتدا عوارضی مانند تاول زدگی در مزر بین فاز بخار و مایع ظاهر می‌شود. در این آزمایش جهت شبیه‌سازی شرایط واقعی پوشش در مخازن فقط یک طرف صفحات فلزی دارای پوشش و در معرض محیط خورنده است و پشت صفحات در معرض هوا در شرایط محیطی می‌باشد که این مورد سبب تاثیر دیواره سرد روی شار دمایی در

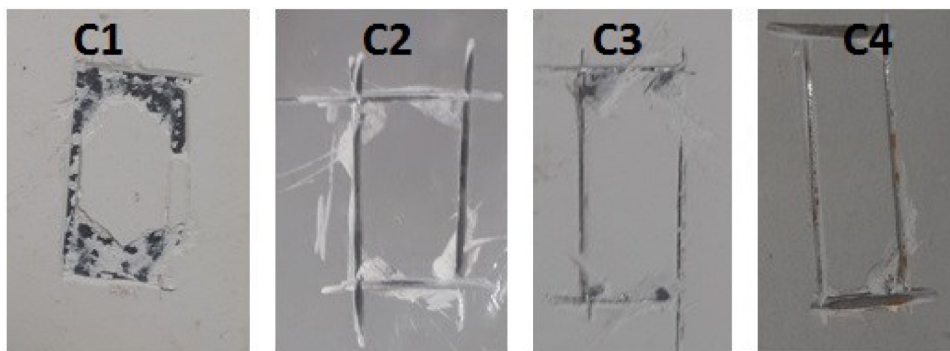
C2، C3 و C4 در حد مطلوب و پوشش C1 ضعیف می‌باشد. شاخص انحراف معیار نشان دهنده این است که یکنواختی در پوشش‌های C3 و C4 بالاتر از پوشش‌های C1 و C2 است. البته یکنواختی فیلم پوشش هم به نوع فرمولاسیون و روش ساخت پوشش و هم به نوع اعمال فیلم پوشش برمی‌گردد و لذا با توجه به شرایط یکسان اعمال پوشش می‌توان نتیجه گرفت که خاصیت هم تراز و ترکندگی زیرآیند در پوشش‌های C3 و C4 نسبت به C2 بهتر بوده است. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، در نمونه‌های C1 و C2، پوشش به طور کامل از سطح فلز جدا شده است اما در نمونه‌های C3 و C4 شکست پوشش از نوع شکست پیوند بین لایه‌ی پوشش است.

۳-۲- نتایج آزمایش خیساندن در آب گرم

آزمایش خیساندن در آب گرم یک آزمایش تسریع شده جهت ارزیابی پدیده پیر شدگی پوشش تحت دما و رطوبت با مکانیسم تخریب مشابه با شرایط سرویس است. با توجه به اینکه با افزایش هر ۱۰ درجه دما، سرعت واکنش شیمیائی دو برابر می‌شود، پس یک ماه آزمایش خیساندن پوشش در دمای 100°C بطور تقریبی می‌تواند طول عمری معادل ۲۱ سال غوطه‌وری در دمای 20°C در شرایط سرویس را مشابه سازی نماید [۱۹]. از سوی دیگر دمای بالا سبب وقوع مکانیسم نرم شدگی در پلیمر و جذب آب بیشتر می‌شود و یک عامل تاثیر گذار بر خواص مکانیکی از جمله چسبندگی می‌باشد [۲۰]. این آزمون یک آزمون مناسب برای ارزیابی



شکل ۳ - نتایج آزمایش چسبندگی فیلم خشک پوشش‌های اپوکسی به ترتیب از چپ به راست، پوشش C1، C2، C3، C4.

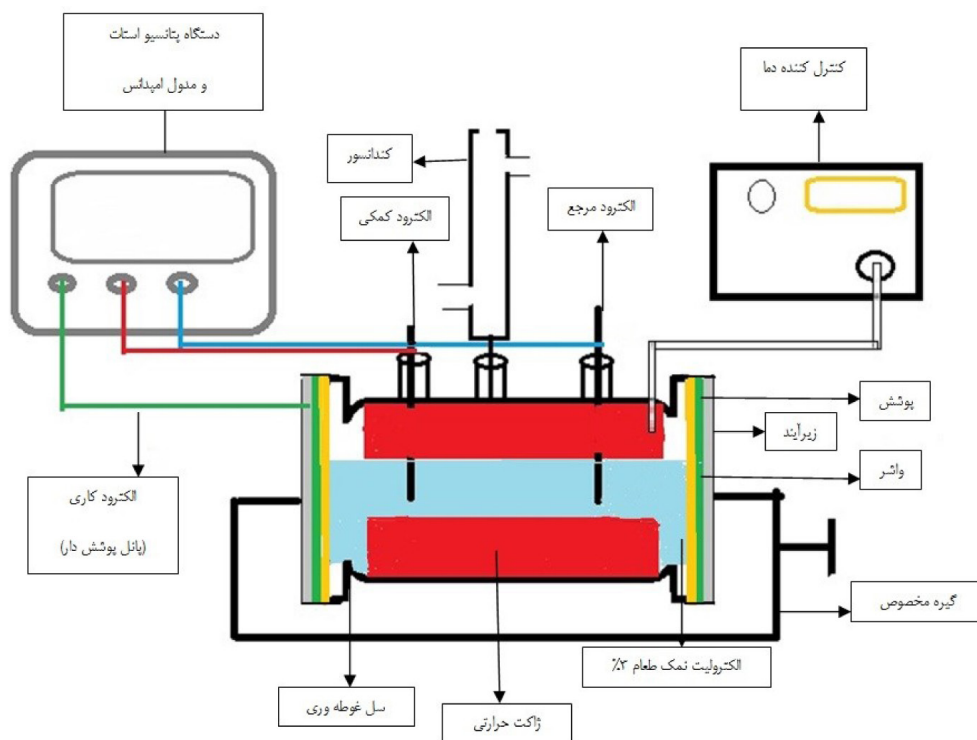


شکل ۴- نتایج چسبندگی پوشش‌های اپوکسی بعد از اتمام آزمایش خیساندن در آب 80°C به مدت ۲۴ ساعت.

از گذشت ۷ روز حداکثر مقدار امپدانس پوشش C1 در مرتبه 10^6 و C2، 10^7 ، و C3 و C4 تقریباً نزدیک به هم و در مرتبه نزدیک به 10^8 می‌باشند. آزمایش پوشش C1 به دلیل افت شدید مقاومت متوقف گردید. مقاومت پوشش C4، بعد از گذشت ۳۰ روز هم‌چنان از سایر نمونه‌های C1 و C2 بالاتر می‌باشد. در شکل ۷ روند افت مقاومت پوشش‌های C3 و C4 در طول مدت غوطه‌وری ۶۰ روز ارائه شده است. مقایسه بین نمودارهای باد پوشش C3 و C4 نشان می‌دهد که مقاومت پوشش C3 در روز ۶۰ نسبت به مقاومت در روز ۳۰ افت چشمگیری داشته در حالیکه تغییر مقاومت در پوشش C4 اندک می‌باشد. مدار معادل مورد استفاده در تفسیر داده‌های امپدانس در شکل ۸ ارائه شده است. اجزای مدار در این شکل C_c ظرفیت خازنی پوشش، R_c مقاومت روزنه در پوشش، R_{ct} مقاومت انتقال بار و CPE_{dl} المان ثابت فازی لایه دو گانه می‌باشد. ضمناً نمودارهای حاصل از پردازش داده‌ها با نرم‌افزار ZSim نیز به صورت خطی در شکل‌های ۶ و ۷ ارائه شده است و در جدول ۳ نیز مقادیر پارامترهای مختلف استخراج شده از داده‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی آورده شده است. مقایسه مقادیر مقاومت پوشش‌ها که در جدول ۳ ارائه شده است نشان دهنده اختلاف معنی‌دار بین پوشش‌های مختلف در همان ابتدای غوطه‌وری می‌باشد. به طوریکه مقاومت پوشش C4 در ابتدای غوطه‌وری در حدود ۱۰ برابر بیشتر از سایر پوشش‌ها می‌باشد و این اختلاف، با افزایش مدت زمان غوطه‌وری نیز حفظ شده است. مقادیر اختلاف فاز در فرکانس

فولاد می‌شود [۲۱]. ارزیابی کمی نتایج این آزمون با انجام آزمایش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی صورت گرفته است. ارزیابی طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی یک روش دقیق و غیر مخرب برای مشاهده شروع کاهش خواص سدکنندگی در پوشش‌های محافظ است [۲۲]. در صورتیکه پایش مقادیر امپدانس پوشش‌ها روی سل غوطه‌وری در دمای 80°C صورت پذیرد، دو مزیت خواهد داشت. اولاً دما یک فاکتور تشدید کننده و موثر بر نفوذ آب به پوشش و حلالیت آن است [۲۳] و دوماً امکان ارزیابی کمی مقاومت پوشش در مقابل نفوذ بخارات محلول خورنده، روی سطح بزرگ پانل‌های پوشش دار به مساحت 130 cm^2 به عنوان الکتروود کاری (WE) که در معرض دو فاز الکترولیت و بخارات آن قرار گرفته‌اند فراهم می‌آید. آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در فواصل زمانی مشخص بر روی نمونه پوشش‌هایی که مشخصات آنها در جدول ۱ داده شده، و مطابق شماتیک شکل ۵ در الکترولیت نمک طعام ۳/۵٪ غوطه‌ور شده‌اند، انجام شده است.

نمودارهای نایکوئیست و باد پوشش‌های اپوکسی C1، C2، C3 و C4 در شکل ۶ ارائه شده است. بررسی نمودارها در لحظه اولیه اندازه‌گیری که یک ساعت پس از شروع آزمایش غوطه‌وری و به دلیل رسیدن دمای الکترولیت به دمای 80°C با نرخ حرارتی 1°C/min می‌باشد، نشان می‌دهد که حداکثر مقدار امپدانس برای پوشش C4 حدوداً ۱۰ برابر بالاتر از سایر نمونه‌ها است. بعد

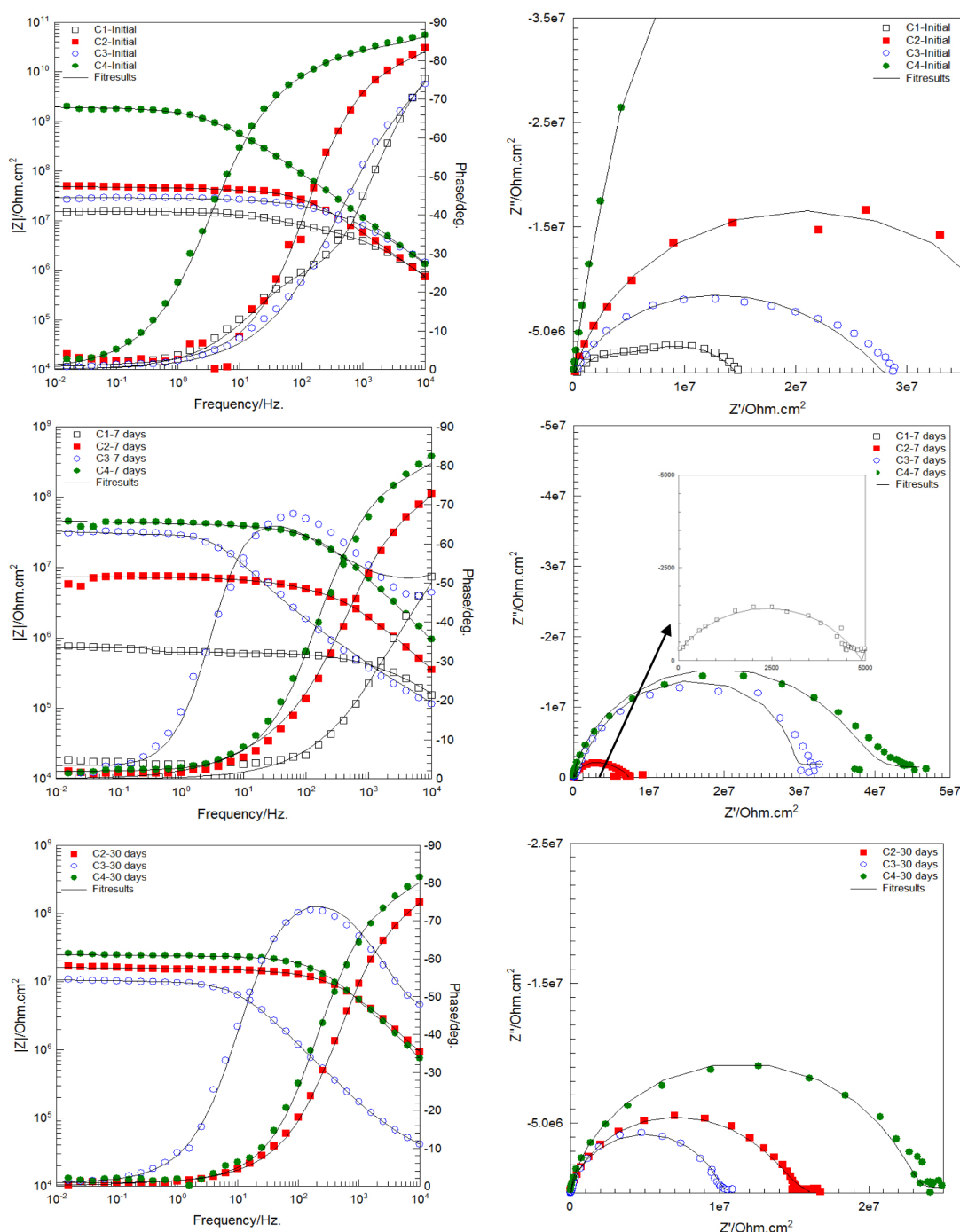


شکل ۵- شماتیک سل غوطه‌وری مجهز به سیستم کنترل کننده دما و سیستم طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.

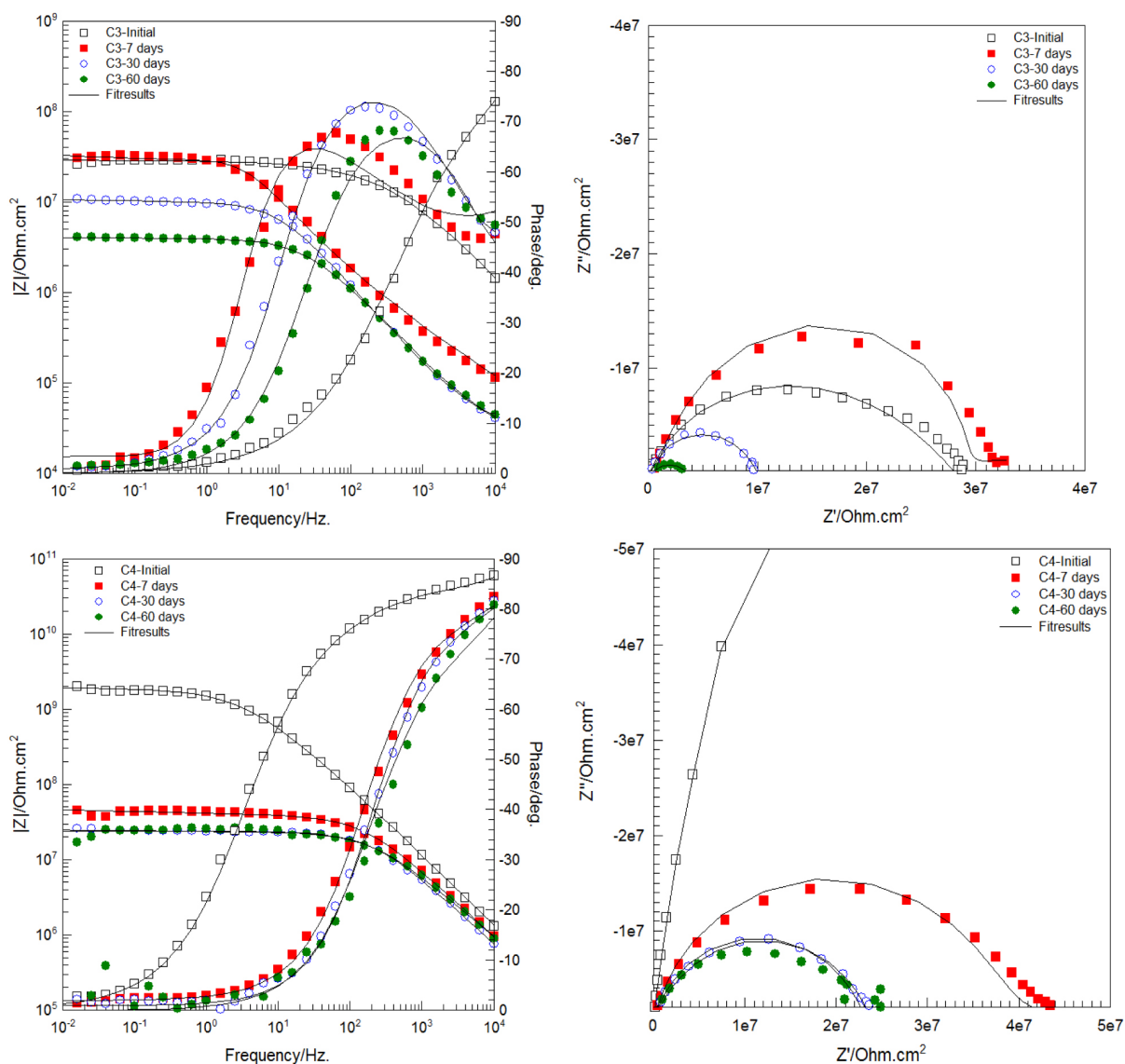
مربع می‌باشند. مقدار اختلاف فاز در فرکانس بالا در پوشش C4 نزدیک به عدد ۹۰ درجه بوده که نشان می‌دهد این پوشش بعد از ۶۰ روز غوطه‌وری در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد نیز خواص خازنی خود را حفظ کرده است. و با توجه به آنچه در مراجع اشاره شده، این پوشش دارای عملکرد ضد خوردگی مناسب می‌باشد [۲۶].

از سوی دیگر مقایسه کلی بین عملکرد حفاظتی پوشش‌های

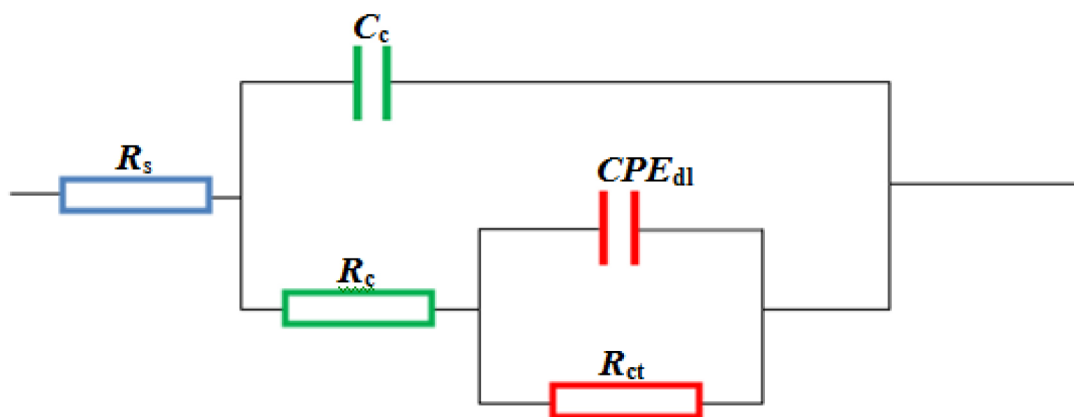
بالا و مدول امپدانس در فرکانس پایین نیز معیارهای مناسبی برای مقایسه‌ی خواص حفاظتی پوشش‌ها می‌باشد [۲۴-۲۶]. مقایسه داده‌های اختلاف فاز در فرکانس بالا و مقدار مدول امپدانس در فرکانس پایین که در جدول ۳ ارائه شده نشان می‌دهد که این مقادیر برای پوشش C4 به ترتیب بزرگتر از ۸۰ درجه و 10^7 اهم سانتیمتر مربع بوده در حالیکه در مورد سایر پوشش‌ها این مقادیر به ترتیب در محدوده‌ی ۴۷ تا ۷۵ درجه و 10^5 تا 10^6 اهم سانتیمتر



شکل ۶- نمودارهای نایکوئیست (راست) و باد (چپ) نمونه‌های مختلف در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد.



شکل ۷ - نمودارهای نایکوئیست و باد مربوط به نمونه پوشش‌های C3 (بالا) و C4 (پایین) طی زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد.



شکل ۸ - مدار معادل استفاده شده در تفسیر داده‌های حاصل از ارزیابی طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.

بعد از اتمام مدت زمان غوطه‌وری در نمونه پوشش‌های اپوکسی، بررسی سطح پوشش و آزمایش چسبندگی pull off بر روی نمونه‌ها در دو فاز بخار و مایع انجام شده است. میانگین نتایج چسبندگی تر پوشش‌های اپوکسی در دو فاز بخار و مایع پس از آزمایش غوطه‌وری در دمای ۸۰ °C، در جدول ۴ و تصاویر مربوطه در شکل‌های ۹ و ۱۰ ارائه شده است. مقایسه نتایج در جدول ۴ نشان می‌دهد که نفوذ بخارات الکترولیت به داخل پوشش به دلیل کوچکتر بودن اندازه‌ی مولکول‌ها سریعتر

C1 و C3 که هردو حاوی پرک شیشه هستند، نشان می‌دهد که در دمای بالا پارامتر دمای Tg پوشش است که حاکم بر فرایند نفوذ عوامل خوردنده به داخل پوشش است. مشاهده می‌شود که پوشش C1 با دمای Tg کمتر، افت مقاومت بیشتری دارد. پارامتر موثر دیگر درصد جامد وزنی پوشش‌های C1 و C3 است. هر چه میزان جامد وزنی پوشش کمتر باشد، میزان حلال‌های آلی پوشش بیشتر است و خروج حلال از پوشش در هنگام سخت شدن ممکن است با ایجاد منافذ ریز^۱ همراه باشد که می‌تواند در افت مقاومت موثر باشد.

جدول ۳- مقادیر پارامترهای مختلف استخراج شده از داده‌های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی

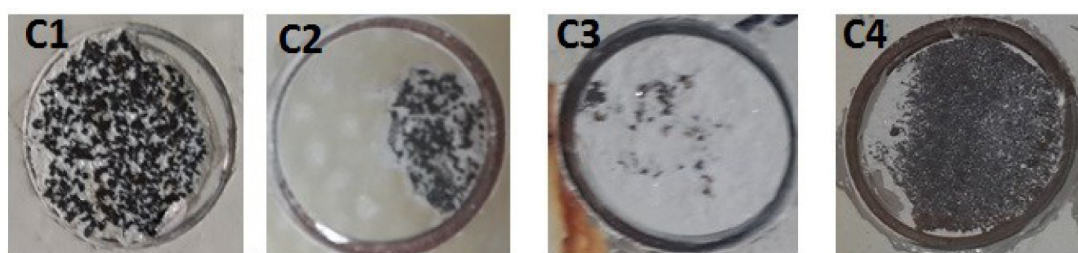
Sample-Time	R _c Ohm.cm ²	C _c F.cm ⁻²	R _{ct} Ohm.cm ²	CPE _{dl}		-Phase _{10KHz} Degree	Z _{0.01Hz} Ohm.cm ²
				Y			
				S.Sec ⁿ	n		
C1-Initial	5.42 x10 ⁶	1.71 x10 ⁻¹¹	9.14 x10 ⁶	3.09 x10 ⁻⁹	0.5227	75.2	1.37 x10 ⁷
C1-7days	1.92 x10 ⁵	1.72 x10 ⁻¹¹	4.50 x10 ⁵	6.10 x10 ⁻⁹	0.6015	51.5	7.72 x10 ⁵
C2-Initial	4.56 x10 ⁶	1.93 x10 ⁻¹¹	4.16 x10 ⁷	2.24 x10 ⁻¹⁰	0.6814	83.3	4.06 x10 ⁷
C2-7days	2.83 x10 ⁵	3.07 x10 ⁻¹¹	7.07 x10 ⁶	1.81 x10 ⁻⁹	0.5899	72.8	9.18 x10 ⁶
C2-30days	2.98 x10 ⁵	1.27 x10 ⁻¹¹	1.43 x10 ⁷	3.22 x10 ⁻¹⁰	0.6613	75.0	1.48 x10 ⁷
C3-Initial	2.38 x10 ⁶	8.62 x10 ⁻¹¹	2.64 x10 ⁷	5.05 x10 ⁻¹⁰	0.5883	73.9	2.44 x10 ⁷
C3-7days	2.21 x10 ⁵	5.23 x10 ⁻¹¹	3.02 x10 ⁷	2.74 x10 ⁻⁹	0.7967	47.5	3.02 x10 ⁷
C3-30days	5.24 x10 ⁴	1.06 x10 ⁻¹⁰	9.83 x10 ⁶	2.82 x10 ⁻⁹	0.8654	47.9	1.09 x10 ⁷
C3-60days	3.61 x10 ⁴	5.84 x10 ⁻¹¹	3.97 x10 ⁶	4.02 x10 ⁻⁹	0.8214	49.38	4.04 x10 ⁶
C4-Initial	1.50 x10 ⁷	1.09 x10 ⁻¹¹	1.91 x10 ⁹	5.82 x10 ⁻¹¹	0.6772	86.6	2.12 x10 ⁹
C4-7days	4.15 x10 ⁶	1.29 x10 ⁻¹¹	3.94 x10 ⁷	4.14 x10 ⁻¹¹	0.6229	82.4	4.68 x10 ⁷
C4-30days	3.17 x10 ⁵	1.51 x10 ⁻¹¹	2.34 x10 ⁷	2.22 x10 ⁻¹⁰	0.6829	81.5	2.59 x10 ⁷
C4-60days	5.08 x10 ⁵	1.35 x10 ⁻¹¹	2.42 x10 ⁷	3.59 x10 ⁻¹⁰	0.6196	80.7	1.70 x10 ⁷

جدول ۴- نتایج آزمایش چسبندگی پوشش‌های مختلف در فاز بخار و مایع پس از پایان آزمایش غوطه‌وری

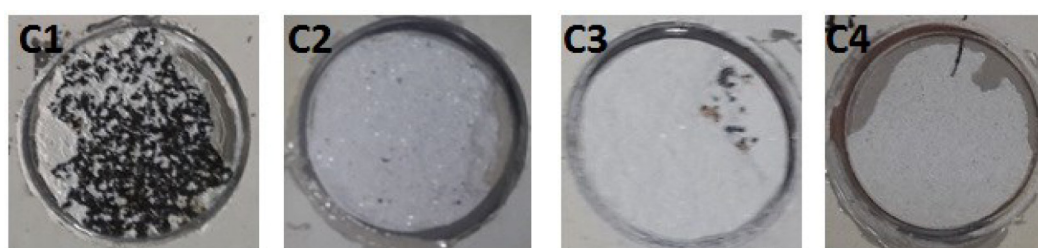
C4	C3	C2	C1	نوع پوشش اپوکسی
۶۰	۶۰	۳۰	۷	مدت زمان غوطه‌وری (روز)
۴/۶۲	۴/۲۳	۲/۵۶	۱/۸۸	میانگین چسبندگی فاز بخار (MPa)
۵/۵۰	۴/۵۲	۳/۶۱	۲/۴۱	میانگین چسبندگی فاز مایع (MPa)

الکتروشیمیایی در دمای سرویس استفاده نمود که امکان ارزیابی سریع و کمی پوشش‌ها را فراهم می‌آورد. از طرفی با انجام آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بر روی سل با سطح غوطه‌وری زیاد (۱۳۰ سانتیمتر مربع) می‌توان تاثیر نواحی با درجه شبکه اتصالات عرضی کم و وزن مولکولی پایین (نواحی D)، وجود عوارض ناشی از فرآیند اعمال فیلم و یا آلودگی‌های احتمالی روی سطح زیر آینه را نیز بررسی نمود و نتایج با شرایط سرویس هماهنگی بیشتری خواهند داشت. این در حالی است که در شرایط غوطه‌وری مطابق روش استاندارد NACE TM 0174-02، که از روش‌های متداول جهت ارزیابی پوشش‌های سطوح داخلی است نیاز به مدت زمان طولانی تا ۶ ماه بوده و در نهایت نیز نتایج حاصله کیفی بوده و ارزیابی کمی میسر نخواهد شد.

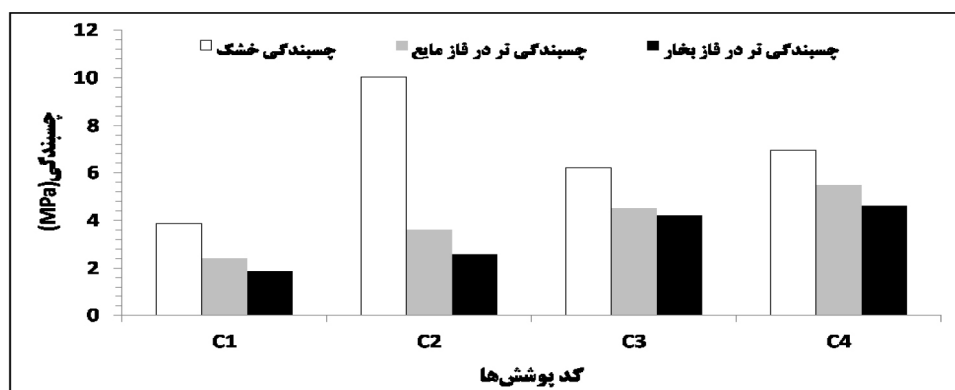
اتفاق می‌افتد، لذا افت چسبندگی تر بعد از اتمام غوطه‌وری در فاز بخار نسبت به فاز مایع بیشتر است. از سوی دیگر بررسی سطح پوشش‌های اپوکسی نشان داد که بروز عوارض تاول زدگی پوشش در فاز بخار نسبت به فاز مایع سریع‌تر رخ داده و اندازه تاول‌ها بزرگ‌تر می‌باشد هم‌چنین میزان زنگ تشکیل شده Fe_3O_4 (سیاه‌رنگ) در زیر پوشش در فاز بخار بیشتر است. از سوی دیگر مقایسه چسبندگی تر و خشک پوشش‌های اپوکسی که در شکل ۱۱ نشان داده شده است، گویای افت میزان چسبندگی با نفوذ الکتروولیت در پوشش‌ها است. البته با احتساب مدت زمان غوطه‌وری برای هر نمونه افت نیروی چسبندگی برای پوشش‌های C1، C2 بیشتر از پوشش‌های C3 و C4 می‌باشد. با توجه به این نتایج می‌توان جهت ارزیابی پوشش‌های مورد استفاده در سطوح داخلی ظروف پالایشگاهی از تکنیک ارزیابی



شکل ۹- نتایج چسبندگی تر پوشش‌های اپوکسی در فاز بخار بعد از اتمام آزمایش غوطه‌وری در دمای ۸۰ °C.



شکل ۱۰- نتایج چسبندگی تر پوشش‌های اپوکسی در فاز مایع بعد از اتمام آزمایش غوطه‌وری در دمای ۸۰ °C.



شکل ۱۱- مقایسه‌ی نتایج آزمون چسبندگی خشک و چسبندگی تر در فاز مایع و بخار برای پوشش‌های مختلف.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج آزمایش طیف‌سنجی FTIR نشان می‌دهد که پوشش‌های مورد مطالعه از نوع اپوکسی و واکنش پخت مخلوط استوکیومتری آنها به طور کامل انجام شده است. نتایج آزمایش گرماسنجی روبشی تفرقی پوشش‌های اپوکسی نشان داد که دمای Tg ماتریس اپوکسی در چهار پوشش C1، C2، C3 و C4 متفاوت بوده است. این تفاوت ناشی از اختلاف در ساختار رزین اپوکسی و هاردنر در پوشش‌های مختلف است ولی قدر مسلم آن است که پوشش با دمای Tg بالاتر، برای استفاده در سرویس با دمای بالا، مناسب‌تر است. نتایج آزمایش‌ها چسبندگی خشک و تر (بعد از انجام آزمایش غوطه‌وری) نشان داد که کلیه پوشش‌های مورد مطالعه در اثر نفوذ الکترولیت و بخارات آن دچار افت چسبندگی شده‌اند اما میزان کاهش در پوشش‌های C3 و C4 نسبت به چسبندگی خشک کمتر است. نتایج آزمایش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در دمای ۸۰ °C نشان داد که افت مقاومت در نتیجه نفوذ الکترولیت و بخارات آن در پوشش با دمای Tg بالاتر، کمتر می‌باشد، بدین

لحاظ پوشش C4 با دمای Tg بالاتر مقاومت بهتری در مقابل خوردگی نشان داده است. بعلاوه با این روش می‌توان اطلاعات کمی و سریع در خصوص میزان مقاومت پوشش‌های مورد استفاده در سطوح داخلی ظروف پالایشگاهی بدست آورد به طوریکه حتی در همان ساعات اولیه بعد از غوطه‌وری نیز برآورد اولیه‌ای در خصوص کیفیت پوشش‌ها امکان‌پذیر است. به لحاظ ضرورت ارزیابی عملکرد حفاظتی پوشش قبل از استفاده در سرویس، ارائه این راهبرد، پیش‌بینی عملکرد پوشش در کوتاه مدت را امکان‌پذیر ساخته است. در مجموع نتایج کلی آزمایش‌های انجام شده بر روی چهار پوشش نشان می‌دهد که پوشش اپوکسی فنلیک نوولاک با پیگمنت سرامیکی (پوشش C4) با درصد جامد وزنی ۹۹/۱ و Tg معادل ۱۱۰ درجه سانتیگراد مقاومترین پوشش برای سطوح داخلی در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. در مقابل، پوشش اپوکسی - فنلیک با پرک شیشه (پوشش C1) با درصد جامد وزنی ۸۷/۵ و Tg معادل ۶۹ درجه سانتیگراد ضعیف‌ترین پوشش برای این شرایط محیطی می‌باشد.

مراجع

- [1] G. Bouvet, N. Dang, S. Cohendoz, X. Feaugas, S. Mallarino, S. Touzain, Impact of polar groups concentration and free volume on water sorption in model epoxy free films and coatings, Progress in Organic Coatings, Vol. 96, 2016, Pp. 32–41.
- [2] M. Fache, C. Mont  r  mal, B. Boutevin, S. Caillol, Amine hardeners and epoxy cross-linker from aromatic renewable resources, European Polymer Journal Vol. 73, 2015, Pp. 344–362.
- [3] F. Deflorian, S. Rossi, An EIS study of ion diffusion through organic coatings, Electrochimica Acta, Vol. 51, No. 8, 2006, Pp. 1736–1744.
- [4] S. Morsch, S. Lyon, P. Greensmith, S.D. Smith, S.R. Gibbon, Water transport in an epoxy–phenolic coating, Progress in Organic Coatings, Vol. 78, 2015, Pp. 293–299.
- [5] S.B. Lyon, R. Bingham, D.J. Mills, Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know, Progress in Organic Coatings, Vol. 102, 2017, Pp. 2–7.
- [6] D. J. Mills, S.S. Jamali, The best tests for anti-corrosive paints. And why: A personal Viewpoint, Progress in Organic Coatings, in press, Vol. 102, 2017, Pp. 8–17.
- [7] D. Laveday, P. Peterson, B. Rodgers, Evaluation of Organic with Electrochemical Impedance Spectroscopy Part 1: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy, JCT Coat. Technol., Vol. 8, 2004, Pp. 46–52.
- [8] D. Laveday, P. Peterson, B. Rodgers, Evaluation of Organic with Electrochemical Impedance Spectroscopy Part 2: Application of EIS to Coating, JCT Coat. Technol., Vol. 10, 2004, Pp. 22–27.
- [9] D. Laveday, P. Peterson, B. Rodgers, Evaluation of Organic with Electrochemical Impedance Spectroscopy Part 3: Protocols for Testing Coating with EIS, JCT Coat. Technol., Vol. 2, 2005, Pp. 88–93.
- [10] V.S. Bontiz, B.R. Hinderliter, G.P. Bierwagen, Random and systematic error as a function of sample area in electrochemical impedance spectroscopy data, Progress in Organic Coatings, Vol. 77, 2014, Pp. 2100–2106.

- [11] NACE TM0174-02, Laboratory Methods for the Evaluation of Protective Coatings and Lining Materials on Metallic Substrates in Immersion Service.
- [12] E. Akbarinezhad, F. Rezaei, J. Neshati, Evaluation of high resistance paint coating with EIS measurements: Effect of high AC perturbation, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 61, No. 1, 2008, Pp.45-52.
- [13] S. T. Cholake, M.R. Mada, R.K.S. Raman, Y. Bai, X. Zhao, S. Rizkalla, S. Bandyopadhyay, Quantitative Analysis of Curing Mechanisms of Epoxy Resin by Mid- and Near-Fourier Transform Infra Red Spectroscopy, *Defence Science Journal*, Vol. 64, No.3, 2014, Pp.314-321.
- [14] G. Nikolic, S. Zlatkovic, M.Cakic, S. Cakic, C. Lacnjevac, Z. Rajic, Fast Fourier transform IR characterization of epoxy GY systems crosslinked with aliphatic and cycloaliphatic EH polyamine adducts, *Sensors (Basel)*, Vol. 10, 2010, Pp.684-696.
- [15] N.N.A.H. Meis, L.G.J. van der Ven, R.A.T.M. van Benthem, G. de With, Extreme wet adhesion of a novel epoxy-amine coating on aluminum alloy 2024-T3, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 77, No.1, 2014, Pp. 176– 183.
- [16] H. Liu, A. Uhlherr, M.K. Bannister, Quantitative structure–property relationships for composites: prediction of glass transition temperatures for epoxy resins, *Polymer* Vol. 45, No. 6, 2004, Pp.2051–2060.
- [17] G. Nikolic, S. Zlatkovic, M. Cakic, S. Cakic, C. Lacnjevac, Z. Rajic, Fast Fourier Transform IR Characterization of Epoxy GY Systems Crosslinked with Aliphatic and Cycloaliphatic EH Polyamine Adducts, *Sensors*, Vol.10, No.1, 2010, Pp. 648-696.
- [18] T.H. Wu, A. Foyet, A. Kodentsov, L.G.J. van der Ven, R.A.T.M. van Benthem, G. de With, Wet adhesion of epoxy-amine coatings on 2024-T3 aluminum alloy, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 145, N.3, 2014, Pp. 342-349.
- [19] E. Gamboa, N. Coniglio, R. Kurjia, G. Callar, Hydrothermal ageing of X65 steel specimens coated with 100% solids epoxy, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 76, No. 10, 2013, Pp.1505–1510.
- [20] N. Guermazi, K. Elleuch, H.F. Ayedi, The effect of time and aging temperature on structural and mechanical properties of pipeline coating, *Materials and Design*, Vol. 30, No.6, 2009, Pp. 2006–2010.
- [21] G. Reian, High-Temperature Crude Oil Testing of Tank Linings, *Material Performance*, Vol. 52, No. 10, 2013, Pp.42-44.
- [22] H. Ochs, J. Vogelsang, Effect of temperature cycles on impedance spectra of barrier coatings under immersion conditions, *Electrochimica Acta*, Vol. 49, No. 17, 2004, Pp. 2973–2980.
- [23] G.P. Bierwagena, L. He, J. Li, L. Ellingson, D.E. Tallman, Studies of a new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance — thermal cycling testing, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 39, No.1, 2000, Pp. 67–78.
- [24] M. Mahdavian, M.M. Attar, Another approach in analysis of paint coatings with EIS measurement: phase angle at high frequencies, *Corrosion Science*, Vol. 48, 2006, Pp. 4152–4157.
- [25] E. Akbarinezhad, M. Bahremandi, H.R. Faridi, F. Rezaei, Another approach for ranking and evaluating organic paint coatings via electrochemical impedance spectroscopy, *Corrosion Science*, Vol. 51, 2009, Pp. 356–363
- [26] E. Akbarinezhad, H. R. Faridi, Different approaches in evaluating organic paint coatings with electrochemical impedance spectroscopy, *Surface Engineering*, Vol. 24, No. 4, 2008, Pp.280-286.
- [27] H. Vakili, B. Ramezanzadeh, R. Amini, The corrosion performance and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrates treated by cerium-based conversion coatings, *Corrosion Science*, Vol. 94, 2015, Pp. 466–475.