

مدل جدید تخمین جذب آب توسط پوشش با استفاده از ارزیابی اسپکتروسکوپی امیدانس الکتروشیمیایی

اسمعیل اکبری نژاد^۱

۱ استادیار، پژوهشکده حفاظت صنعتی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: akbarinezhade@ripi.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۸/۰۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۳/۰۵

چکیده

در این پژوهش با استفاده از داده‌های اسپکتروسکوپی امیدانس الکتروشیمیایی و بر اساس تئوری متوسط موثر، مدلی جدید برای تخمین جذب آب پوشش‌ها توسعه داده شد. برای این منظور فرض شده، جزء حجمی الکترولیت (آب) در مقطع عرضی فیلم پوششی به صورت یک تابع توانی که به ضخامت و ظرفیت خازنی پوشش وابسته است تغییر می‌کند. پروفایل مقاومت ویژه و تراوایی پوشش غوطه‌ور شده در محلول الکترولیت را نیز می‌توان طبق یک فرمول بر مبنای تئوری متوسط موثر حاصل از ترکیب موازی دو محیط شامل الکترولیت و ماده‌ی پوششی محاسبه کرد و با انتگرال گیری از این جزء حجمی الکترولیت در طول ضخامت فیلم پوششی، مقدار کل جذب آب قابل محاسبه است. در ادامه برای اعتبار سنجی نتایج حاصل از مدل توسعه داده شده، نتایج حاصل از مدل ارائه شده با نتایج محاسبه شده بر مبنای تئوری براشر-کینگزبری و روش وزن سنجی در مورد یک نمونه پوشش اپوکسی تجاری که به مدت ۱۲۰ روز در محلول ۳٫۵ درصد کلرید سدیم غوطه‌ور شده بود مقایسه گردید. نتایج حاصل نشان داد که حداکثر مقدار جذب آب تخمین زده شده طبق مدل پیشنهادی، روش وزن سنجی و طبق رابطه براشر کینگزبری به ترتیب برابر ۷٫۵، ۷٫۱ و ۱۰٫۳ درصد می باشد و نتایج این مدل با نتایج وزن سنجی همخوانی نسبتاً خوبی دارد. ضمن اینکه با این روش امکان تخمین پروفایل جذب آب پوشش، تغییرات مقاومت ویژه و تراوایی پوشش در طول زمان غوطه‌وری نیز میسر گردید.

کلیدواژه: اسپکتروسکوپی امیدانس الکتروشیمیایی، جذب آب، مدل، پوشش اپوکسی، مدل براشر کینگزبری

New Model for Estimating Water Absorption by Coating using Electrochemical Impedance Spectroscopic Evaluation

E.Akbarinezhad¹

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

* Corresponding Author: akbarinezhade@ripi.ir

Submission: 2020, 10, 27 Acceptance: 2021, 05, 26

Abstract

A new model for estimating the water absorption of coatings has been developed using electrochemical impedance spectroscopy data and based on an effective medium theory. It is assumed that the volume fraction of the electrolyte varies along the cross section of coating thickness according to a power-law which is defined based on coating thickness and its capacitance capacity and the coating resistivity and permittivity profiles of immersed coating can be calculated through an effective medium theory (EMT) formula corresponding to a parallel combination of the two media (electrolyte and coating material). The total volume water uptake of proposed model was compared with the results calculated based on the Brusher-Kingsbury theory and gravimetric data for a commercial epoxy coating sample immersed in 3.5% sodium chloride solution for 120 days. The results showed that the estimated water absorption values according to this model, gravimetric method and Brusher-Kingsbury model is 7.5, 7.1 and 10.3%, respectively, and the results of this model are in good agreement with the gravimetric results.. In addition, this method made it possible to estimate the water absorption profile of the coating, changes in specific strength and permeability of the coating during immersion time.

Keywords: EIS; Water uptake; Model; Epoxy coating Brusher-Kingsbury theory

۱- مقدمه

امروزه استفاده از پوشش‌های آلی برای محافظت فلزات در برابر خوردگی کاربرد وسیعی پیدا کرده است. این پوشش‌ها عموماً از طریق ایجاد یک سد فیزیکی که عبور یون‌های خورنده، آب و اکسیژن را کند کرده و مانع از تماس سریع آن‌ها با سطح فلز می‌شوند عمل می‌کنند. تاکنون تلاش‌های زیادی به منظور ارزیابی عملکرد پوشش‌های آلی تحت شرایط محیطی و شرایط تشدید شده انجام گرفته است [۴-۱]. جذب آب، یکی از دلایل اصلی تخریب پوشش‌های محافظ خوردگی است که بر خواص فیزیکی- مکانیکی و حفاظت خوردگی موثر می‌باشد. در واقع در اثر جذب آب در داخل فیلم پوششی، اکسیژن و یون‌های خورنده نیز فرصت عبور از داخل منافذ میکرونی موجود در پوشش و رسیدن به سطح فلز را پیدا می‌کنند. مقدار آب جذب شده در پوشش معمولاً با استفاده از روش وزن سنجی و روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) تخمین زده می‌شود چرا که EIS روشی غیر مخرب است که قادر است خواص الکتروشیمیایی پوشش و زیرآیند فلزی را مشخص کند. اندازه‌گیری و محاسبه میزان جذب آب پوشش با استفاده از روش‌های وزن سنجی و تعیین ظرفیت خازنی امکان‌پذیر است [۶-۵]. مقدار جذب آب یک پوشش محاسبه شده با روش EIS در برخی موارد با مقدار محاسبه شده با روش وزن سنجی اختلاف دارد و در برخی موارد نیز نتایج آزمون وزن سنجی می‌تواند غیر واقعی باشد [۹-۷]. تحقیقات مختلفی به منظور تعیین دلایل اختلاف نتایج امپدانس الکتروشیمیایی با روش وزن سنجی و یا درک مکانیزم جذب آب پوشش تاکنون انجام گرفته است و مدل‌های مختلفی نیز توسعه داده شده‌اند. اختلاف بین مقادیر جذب آب دو روش می‌تواند به این دلیل باشد که محاسبه مقدار آب جذب شده در پوشش با استفاده از اندازه‌گیری ظرفیت، بر اساس فرضیاتی است که همیشه در عمل رعایت نمی‌شوند و یا روش وزن سنجی نیز به دلیل خطاهای آزمایشگاهی و یا به دلیل پدیده انحلال مواد موجود در پوشش می‌تواند غیر واقعی باشد [۱۳-۱۰]. تئوری تعیین میزان جذب آب از طریق اندازه‌گیری ظرفیت، بر این اساس استوار است

که هنگامی که یک فلز پوشش داده شده در معرض آب قرار می‌گیرد، ظرفیت آن با گذشت زمان افزایش می‌یابد. این افزایش ظرفیت به عنوان تابعی از میزان نفوذ آب به داخل پوشش (میزان جذب آب پوشش) می‌باشد چرا که ثابت دی الکتریک آب بسیار بیشتر از پوشش‌های آلی می‌باشد (۸۰ برای آب در برابر ۸ تا ۴ برای اغلب پوشش‌های آلی) [۱۴]. مشهورترین مدل استفاده شده برای تخمین جذب آب یک پوشش با استفاده از روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی بر مبنای رابطه براشر کینگزبری می‌باشد [۹] (رابطه ۱).

$$\phi_{water} = \frac{\log(C_t/C_0)}{\log \epsilon_{water}} \quad (1)$$

در این رابطه C_0 و C_t به ترتیب عبارتند از ظرفیت خازنی فیلم پوششی در زمان t و ظرفیت خازنی فیلم خشک، ϵ_{water} ثابت دی الکتریک آب و ϕ_{water} جزء حجمی آب جذب شده توسط پوشش است.

لیندکوئیست [۱۵] نتایج جذب آب تئوری براشر کینگزبری را با پنج رابطه ترکیبی مشتق شده از تئوری خواص دی الکتریک مواد غیر هموژن مقایسه کرده و به این نتیجه رسید که رابطه جذب آب ارائه شده توسط براشر کینگزبری نتایجی در توافق با روش وزن سنجی ارائه می‌دهد. بلوچی و نیکودمو [۱۶] دو مدل گسسته (DM) و پیوسته (CM) را به ترتیب برای پوشش‌های نازک و ضخیم جهت تعیین نسبت $\frac{\phi}{\phi_{\infty}}$ ارائه کردند. در این مدل‌ها ϕ جزء حجمی آب جذب شده در پوشش و ϕ_{∞} جزء حجمی آب تعادلی می‌باشد. آنها فرض کردند که پوشش‌های نازک مشابه یک خازن ایده آل موازی با

یک مقاومت عمل می‌کنند درحالی‌که برای فیلم‌های ضخیم، فیلم پوششی به لایه‌های نازکی تقسیم بندی می‌شود که هر یک به شکل یک خازن موازی با مقاومت عمل می‌کنند که با هم به صورت سری قرار گرفته اند (ترکیبی از RC های سری با یکدیگر). کاستلا و همکارانش [۱۷-۱۸] برای تخمین میزان جذب آب پوشش مدلی ارائه دادند که در این مدل فرض شده است یک فیلم پوششی متشکل از سه فاز است: فاز جامد (پوشش)، فاز مایع (محلول) و فاز گاز (هوا) که با یکدیگر ممزوج شده‌اند. آنها فرض کردند که خواص الکتریکی و مقاومت یونی هر فاز در سرتاسر ضخامت آن یکسان بوده و به شکل سرهای محدودی از RC ها بیان می‌شوند [۱۷-۱۸].

$$\varepsilon_{film} = \varepsilon_{coat} \times \phi_{coat} + \varepsilon_{air} \times \phi_{air} + \varepsilon_{sol} \times \phi_{sol} \quad (2)$$

که ϕ_{coat} و ϕ_{air} و ϕ_{sol} عبارتند از جزء حجمی هر یک از فازها و ε_{coat} و ε_{air} و ε_{sol} به ثابت دی الکتریک، پوشش، هوا و محلول اشاره دارند.

فریرا و همکاران [۱۹] از مدل منافذ درهم‌تنیده (Tortuosities pore model) برای تخمین جذب آب پوشش‌های چسبیده به سطح و فیلم‌های آزاد استفاده کردند. آنها نیز فیلم پوشش را یک سیستم سه تایی متشکل از فاز مایع (الکترولیت)، فاز جامد (ماتریس پوشش) و فاز گاز (هوا) فرض کردند و با استفاده از رابطه زیر مقادیر جذب آب را تعیین کردند.

$$\phi_{TPM} = \frac{\varepsilon_{film,sat} - \varepsilon_{film,t=0} - \varepsilon_{sol} \rho_{sol} (1/\rho_{film,sat} - 1/\rho_{film,t=0})}{2\varepsilon_{coat} [(\omega \varepsilon_0 \varepsilon_{coat})^2 \rho_{coat} \rho_{sol} / (1 + \omega^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_{coat} \rho_{coat} \varepsilon_{sol} \rho_{sol}) - \ln(\omega \varepsilon_0 \varepsilon_{coat} \rho_{sol})]} \quad (3)$$

که در این رابطه نیز ϕ_{coat} و ϕ_{sol} و ϕ_{air} عبارتند از جزء حجمی هر یک از فازها (به ترتیب پوشش، هوا، محلول و فیلم نازک)، ε_{coat} و ε_{air} و ε_{sol} ثابت دی الکتریک هر یک از فازها و ρ_{sol} مقاومت ویژه محلول و ω فرکانس زاویه‌ای در هر لحظه (توضیحات کامل مربوط به پارامترها را می‌توانید در مرجع ۱۹ پیدا کنید).

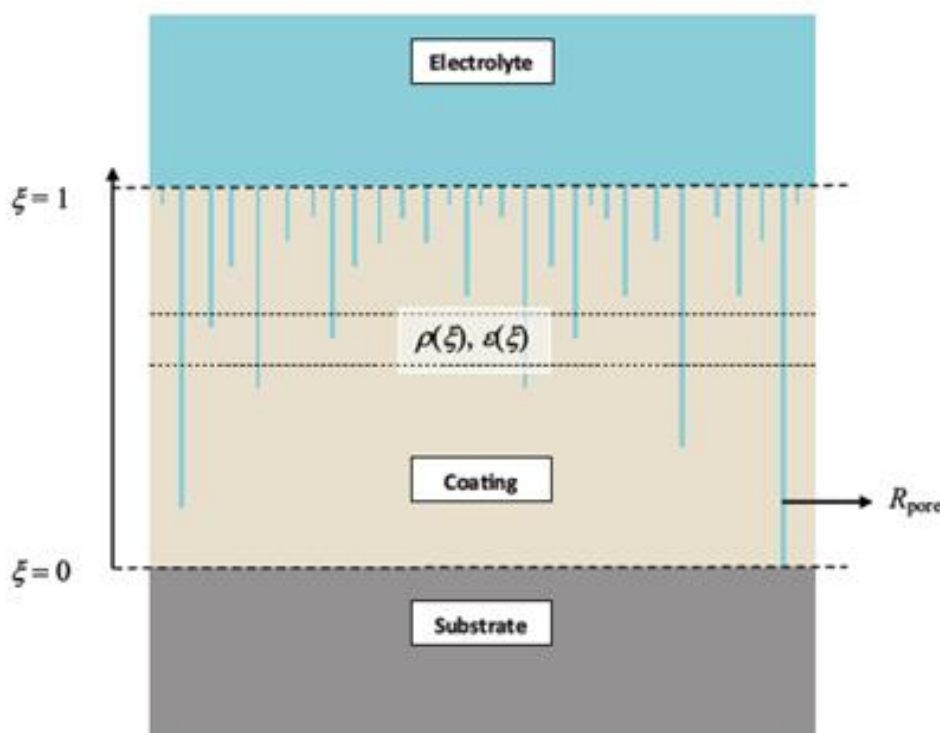
آمند و همکاران [۲۰] و اکبرزاده و همکاران [۲۱] با استفاده از عناصر فاز ثابت و به کمک تئوری متوسط موثر (EMT) روشی برای تعیین پروفایل مقاومت ویژه و تراوایی پوشش ارائه کرده‌اند. اما میزان جذب آب نهایی پوشش در گزارش ارائه شده توسط آمند و همکاران منعکس نشده است. در این مقاله سعی شده است با اصلاح و توسعه روش بکار گرفته شده توسط آمند و همکاران، میزان جذب آب نهایی پوشش محاسبه گردد. در نهایت، اعتبار سنجی مدل ارائه شده از طریق مقایسه نتایج حاصل از این تئوری با نتایج آزمایشگاهی حاصل شده برای یک نمونه پوشش اپوکسی تجاری در طول ۱۲۰ روز غوطه‌وری در محلول آب نمک ۳٫۵ درصد انجام شده است. لازم به ذکر است بر مبنای این تئوری می‌توان پارامترهای مربوط به پوشش از قبیل پروفایل تراوایی، پروفایل مقاومت ویژه پوشش و جذب آب نهایی را به راحتی و بر مبنای نتایج حاصل از روش EIS تعیین کرد.

۲- تئوری

در این مقاله فرض بر این است که پوشش اجرا شده بر روی سطح فلز دارای منافذ ریزی است که به صورت یکنواخت در تمام حجم پوشش توزیع شده‌اند و این منافذ دارای طول‌های مختلف و در جهت عمود بر سطح

در فیلم پوششی نشان داده شده است. چنانکه در این شکل نشان داده شده است منافذ فرضی موجود در پوشش دارای طولهای مختلف بوده و در سرتاسر فیلم گسترش یافته‌اند.

می‌باشند که برخی از آنها تا سطح زیرآیند نیز امتداد یافته‌اند در شکل ۱ طرح‌واره‌ای از مقطع عرضی فیلم پوششی اجرا شده روی سطح یک زیرآیند که در معرض الکترولیت قرار گرفته است و نیز پارامترهای مختلف بکار گرفته شده در این مدل و منافذ ریزی فرضی موجود



شکل ۱- طرح‌واره‌ای از منافذ ریز موجود در پوشش که سبب جذب آب می‌شود [۲۰].

زیرآیند به ضخامت کل پوشش بصورت زیر تعریف شده است.

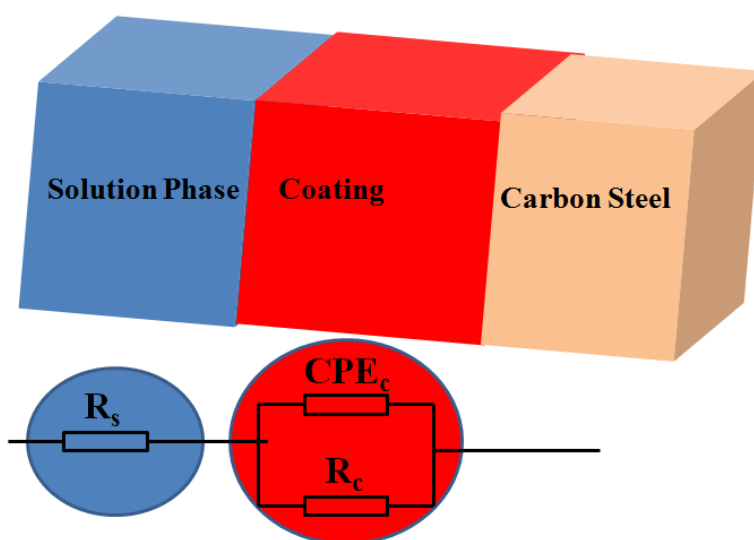
$$\zeta = \frac{x}{\delta} \quad (4)$$

که x فاصله از زیر آیند و δ ضخامت فیلم می‌باشد.

با قرار گرفتن پوشش در مجاورت الکترولیت، آب به تدریج به داخل این منافذ نفوذ کرده و باعث پر شدن منافذ می‌شود. بنابراین صفحات مختلف موازی با فصل مشترک پوشش / زیرآیند هر یک تعدادی از این منافذ را دربر خواهند داشت که تعداد این منافذ وابسته به فاصله این صفحات از زیرآیند بوده که با پارامتر بدون بعد ζ مشخص می‌شود. پارامتر بدون بعد ζ که عبارتست از نسبت فاصله هر صفحه‌ی فرضی از

شیه سازی رفتار پوشش استفاده کرد (با این فرض واکنش های فصل مشترک در نظر گرفته نخواهند شد که البته این واکنش ها تاثیری بر میزان جذب آب پوشش نخواهند داشت). با این فرضیات، مقدار جذب آب پوشش در هر لحظه برابر است با کل حجم آب موجود در داخل منافذ وجود در پوشش که با انتگرال گیری قابل محاسبه می باشد.

آن دسته از منافذی که تا سطح زیرآیند گسترش یافته اند می توانند مسیرهایی با مقاومت پایین بین الکترولیت و زیرآیند ایجاد کنند که در شکل ۱ با R_{pore} نشان داده شده است (مقاومت پوشش) و سایر نواحی پوشش نیز دارای امپدانس برابر با Z_c بوده که بصورت موازی با مقاومت پوشش (R_{pore}) قرار گرفته است و بنابراین می توان مدار معادل شکل ۲ را برای



شکل ۲- مدار معادل رندلز استفاده شده جهت مدلسازی داده های EIS و تعیین میزان جذب آب پوشش

حال با در نظر گرفتن مدار معدل رندلز (شکل ۲)، مقدار امپدانس کل را می توان با رابطه زیر محاسبه کرد.

$$Z_T(\omega) = \frac{1}{Z_c(\omega)^{-1} + R_{pore}^{-1}} + R_s \quad (6)$$

در رابطه (۵) $\rho(\zeta)^{-1}$ و $\varepsilon(\zeta)$ عبارتند از هدایت پذیری و تراوایی پوشش که برطبق تئوری متوسط

با فرض اینکه هر لایه بسیار نازک از پوشش را می توان به شکل ترکیبی موازی از یک مقاومت $\rho(\zeta)d\zeta$ و یک خازن $\varepsilon_0/d \varepsilon(\zeta)$ در نظر گرفت مقدار امپدانس پوشش را می تواند با رابطه ۵ محاسبه کرد [۲۰].

$$Z_c(\omega) = \delta \int_0^1 \frac{1}{\rho(\zeta)^{-1} + j\omega \varepsilon(\zeta) \varepsilon_0} \quad (5)$$

می کند، در این مقاله رابطه توانی زیر در نظر گرفته شده است.

$$\varphi(\zeta) = \frac{2\zeta^{\frac{\gamma}{\beta}}}{1+\zeta^{\frac{\gamma}{\beta}}} \quad (9)$$

در این رابطه γ و β عبارتند از:

$$\gamma = \frac{1}{1-n} \text{ و } \beta = \frac{Y_t}{Y_c}$$

که n و Y پارامترهای مربوط به عنصر فاز ثابت پوشش

$$\varphi(0) = 0 \text{ و } \varphi(1) = 1 \text{ می باشند و}$$

بنابراین درصد حجمی جذب آب پوشش طبق رابطه قابل محاسبه است.

$$\text{Volume water uptake(\%)} = 100 * \int_0^1 \varphi(\zeta) d\zeta \quad (10)$$

در شکل ۳ پروفایل جذب آب پوشش برای یک پوشش فرضی برحسب تغییرات پارامترهای γ و β ترسیم شده است. چنانکه در شکل ۳ مشاهده می شود با افزایش مقدار β میزان آب جذب شده در لایه های مختلف پوشش نیز افزایش داشته است درحالیکه تاثیر پارامتر γ بر میزان آب جذب شده بلعکس می باشد. تاثیر پارامترهای β و γ بر پروفایل مقاومت ویژه و تراوانی پوشش نیز در شکل های ۴ و ۵ نشان داده شده است. با افزایش مقدار γ مقدار مقاومت ویژه پوشش نیز افزایش یافته و تراوانی پوشش کاهش داشته است و پارامتر γ تاثیر بلعکس را بر تراوانی و مقاومت ویژه دارد.

موثر (Effective medium theory) به کمک روابط زیر قابل محاسبه می باشند [۲۰].

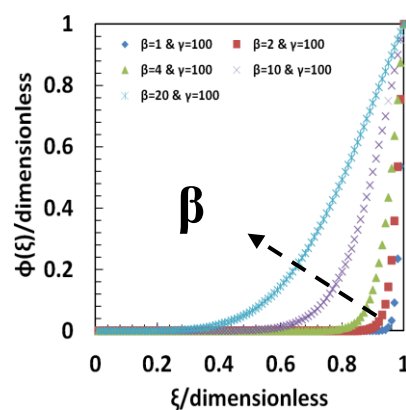
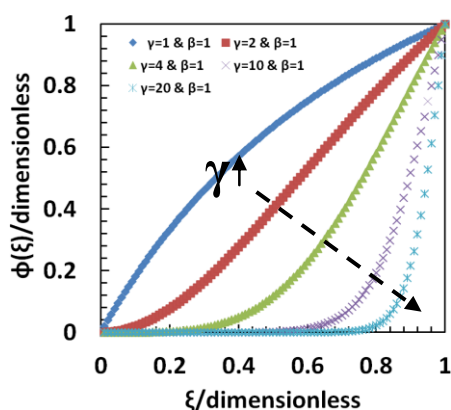
$$\rho(\zeta)^{-1} = \rho_w^{-1}\varphi(\zeta) + \rho_c^{-1}[1 - \varphi(\zeta)] \quad (7)$$

$$\varepsilon(\zeta) = \varepsilon_w \varphi(\zeta) + \varepsilon_c[1 - \varphi(\zeta)] \quad (8)$$

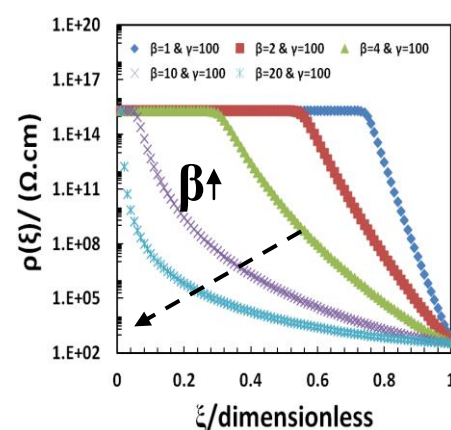
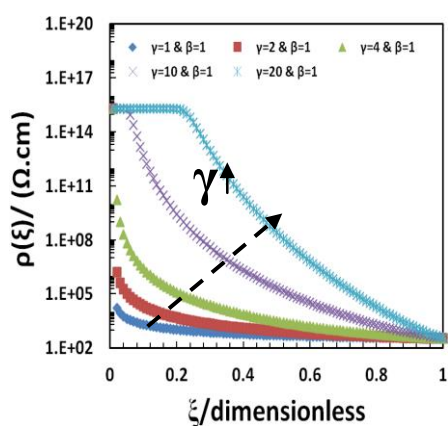
در روابط فوق $\varphi(\zeta)$ جزء حجمی آب جذب شده در المانی از پوشش با فاصله ζ از زیرآیند، مقدار مقاومت ویژه آب ρ_c مقاومت ویژه پوشش، ε_w تراوانی آب و ε_c تراوانی پوشش می باشند. با توجه به اینکه $\rho_w^{-1} \gg \rho_c^{-1}$ یا $\rho_c \gg \rho_w$ و $\varphi(\zeta) \ll 1$ بنابراین $\rho(\zeta)^{-1}$ به صورت خطی به $\varphi(\zeta)$ وابسته است.

با توجه به این واقعیت که زبری سطح باعث می شود پوشش مشابه یک خازن غیر ایده آل عمل کند و این مساله باعث جذب آب غیر هموژن در فیلم پوششی می شود، استفاده از ظرفیت خازنی بجای عنصر فاز ثابت^۱ برای تعیین مقدار جذب آب می تواند باعث بروز خطا در محاسبات شود [۲۰]. غیر هموژن بودن پوشش باعث جذب نایکخواخت آب در پوشش شده و میزان آب جذب شده در لایه های نزدیک به فصل مشترک الکترولیت/پوشش بیشتر بوده و با حرکت در عمق ضخامت پوشش، میزان جذب آب پوشش کاهش یافته و از یک قانون توانی پیروی می کند. برای محاسبه $\varphi(\zeta)$ با این فرض که جزء حجمی آب جذب شده در فصل مشترک پوشش و زیرآیند صفر و در سطح پوشش برابر یک می باشد و تغییرات آب جذب شده در طول ضخامت پوشش از یک رابطه توانی پیروی

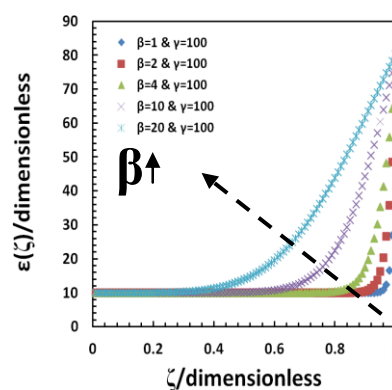
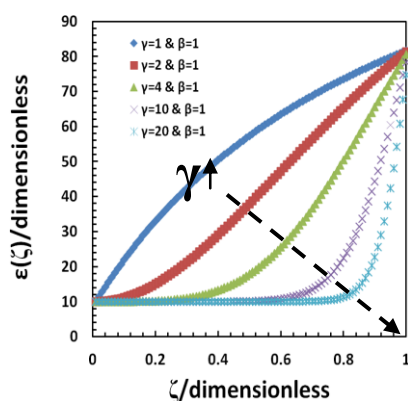
^۱ Constant phase element



شکل ۳- پروفایل جذب آب پوشش بر حسب تغییرات پارامترهای γ و β



شکل ۴- پروفایل مقاومت ویژه پوشش بر حسب تغییرات پارامترهای γ و β



شکل ۵- پروفایل تراوایی پوشش بر حسب تغییرات پارامترهای γ و β

محاسبه شده مطابق رابطه (۳) را برای مقادیر مختلف R_{pore} نشان می‌دهد (مقادیر پارامترهای ثابت در زیرنویس شکل ارائه شده است).

مطابق رابطه ۲ و ۳ و در فرکانس صفر داریم:

$$Z_c(0) = \delta \int_0^1 \rho(\xi) d\xi \quad (8)$$

$$Z_T(0) = \frac{1}{Z_c^{-1}(0) + R_{pore}^{-1}} \quad (9)$$

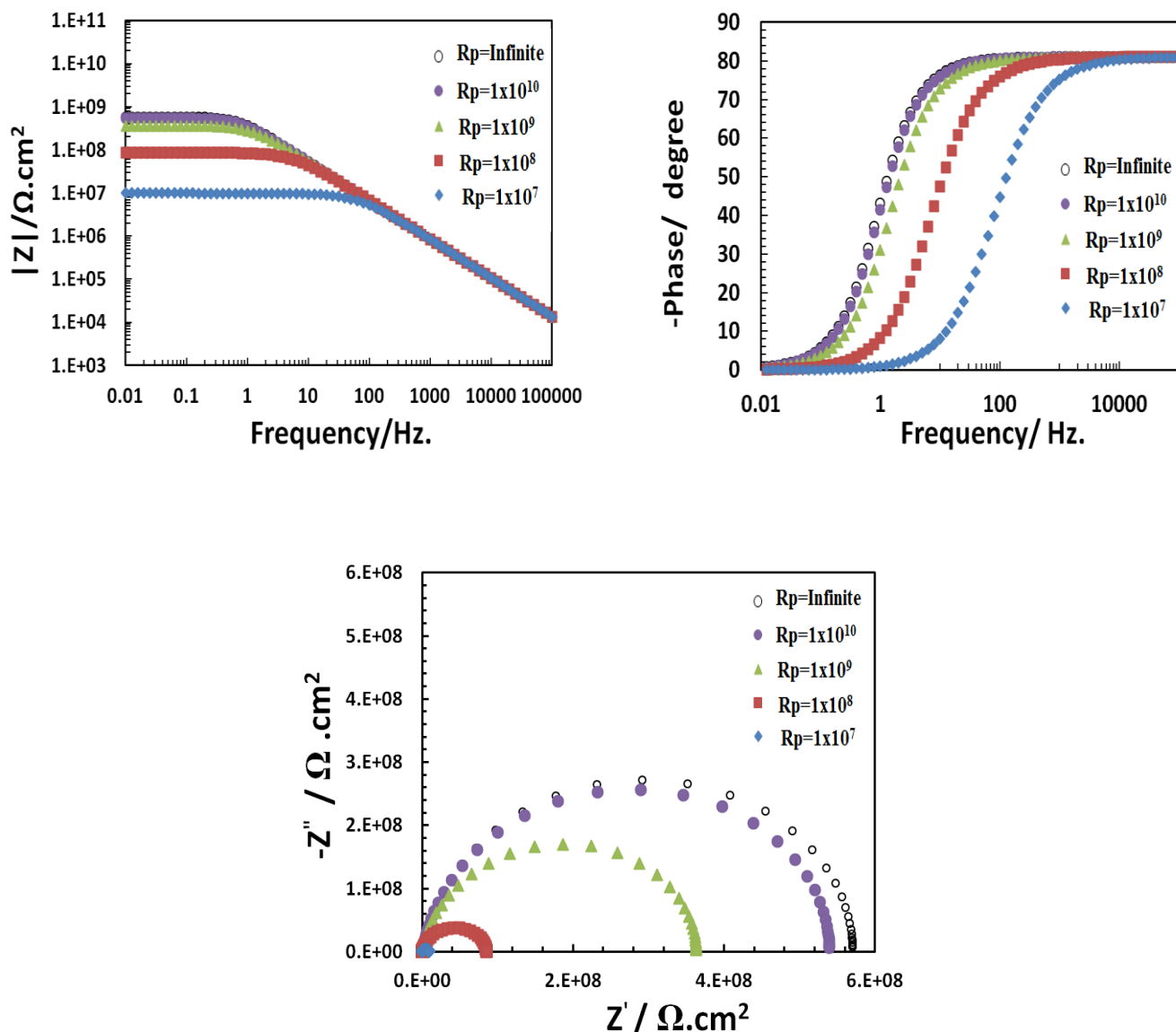
حال اگر $Z_c(0) >> R_{pore}^{-1}$ باشد، داریم $Z_T(0) = Z_c(0)$

بنابراین مقدار Z_T دارای یک حد ماکزیم در فرکانس صفر می‌باشد. اما اگر مقدار R_{pore} کاهش یابد و در مقایسه با Z_c خیلی بزرگتر نباشد مقدار امپدانس کل نیز بتدریج کاهش می‌یابد و در مقادیر R_{pore} پایین به این مقدار نزدیک خواهد شد و انتقال از رفتار خازنی به رفتار مقاومتی به فرکانس‌های بالاتر منتقل می‌شود (شکل ۶). چنانکه در شکل ۶ج نشان داده شده است با افزایش مقدار R_{pore} نمودار نایکویست حالت مقارن تر به خود می‌گیرد.

مقادیر جذب آب محاسبه شده برای یک پوشش فرضی با تغییرات پارامترهای β و γ در جدول ۱ ارائه شده است. اگر فرض شود در زمان‌های اولیه بعد از فرآیند غوطه‌وری پوشش در الکترولیت، مقدار γ خیلی بالا (به عنوان مثال برابر ۱۰۰) بوده و β برابر یک باشد میزان جذب آب محاسبه شده برابر ۰٫۹ درصد خواهد بود. حال با فرض ثابت ماندن مقدار γ اگر مقدار Y (ثابت دی الکتریک پوشش که با توجه به داده‌های EIS قابل محاسبه است) طی غوطه‌وری افزایش یابد (افزایش β) میزان جذب آب نیز افزایش خواهد یافت که منطقی می‌باشد و اگر مقدار β به ۲۰ برسد (یعنی Y به میزان ۲۰ برابر نسبت به شروع غوطه‌وری افزایش یابد) کل آب جذب شده در پوشش حدود ۲۱ درصد خواهد بود. در مورد تغییرات پارامتر γ که با افزایش زمان غوطه‌وری کاهش می‌یابد نیز تغییرات به همین شکل بوده و چنانکه در جدول ۱ مشاهده می‌شود کاهش مقدار γ منجر به افزایش میزان جذب آب شده است. دقت شود در عمل با افزایش زمان غوطه‌وری، پارامترهای γ و β بطور همزمان تغییر کرده (β افزایش و γ کاهش می‌یابد) و در هر لحظه با معلوم بودن مقدار β و γ میزان جذب آب پوشش به راحتی قابل محاسبه می‌باشد. شکل ۶ نمودارهای امپدانس

جدول ۱- تغییرات جذب آب پوشش فرضی بر حسب تغییرات پارامترهای γ و β

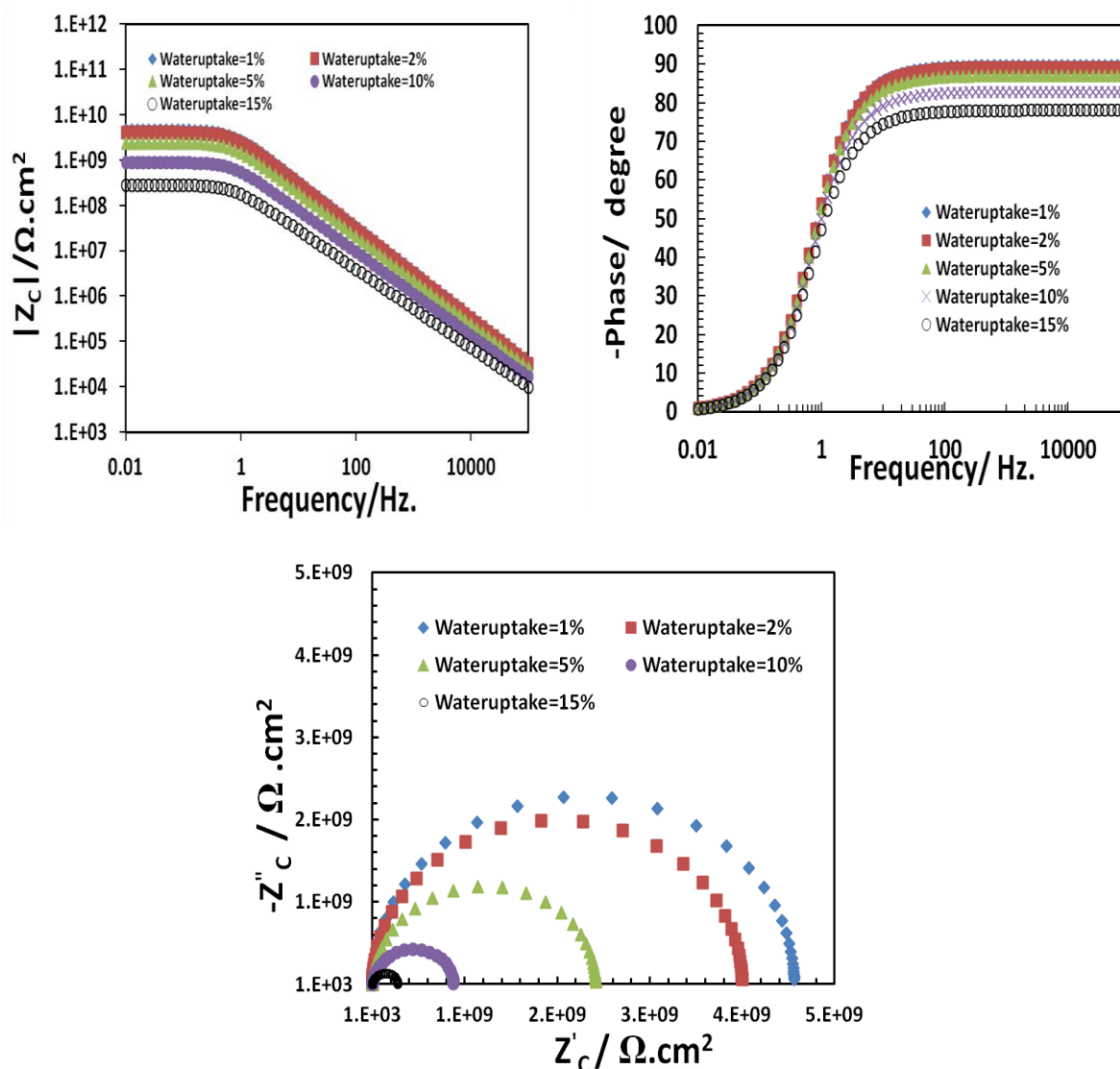
No	Beta(dimensionless)	Gama(dimensionless)	Volume water uptake (%)
1	1	100	0.91
2	2	100	2.22
3	4	100	4.80
4	10	100	11.88
5	20	100	21.83
6	1	1	60.86
7	1	2	42.42
8	1	4	26.10
9	1	10	11.88
10	1	20	6.05



شکل ۶- نمودارهای امپدانس کل شبیه سازی شده برای یک پوشش فرضی با ضخامت ۱۰۰ میکرون و $\epsilon_c = 5$ و $\rho_c = 5 \times 10^{11}$ بر حسب تغییرات مقاومت پوشش (R_p) در $\text{Gama}/\text{beta} = 10$ ($\rho_w = 330$, $\epsilon_w = 82$) فرض شده اند

در طول مدت زمان غوطه وری رسم شده است و هدف نشان دادن میزان تاثیر جذب آب بر نتایج امپدانس می باشد درحالی که در شرایط واقعی با جذب آب پارامترهای فوق همگی تغییر خواهند کرد و با داشتن مقادیر هر یک از پارامترهای فوق این نمودار ها به راحتی قابل ترسیم می باشد.

در شکل ۷ نمودارهای امپدانس یک پوشش فرضی برای مقادیر مختلف جذب آب ارائه شده است. چنانکه در این شکل مشاهده می شود جذب آب باعث کاهش مقدار امپدانس پوشش و نیز افت مقدار زاویه فاز در فرکانس های بالا شده است. دقت شود که این نمودارها با فرض ثابت بودن مقادیر R_{Pore} ، ϵ_c ، ρ_c ،



شکل ۷- نمودارهای امپدانس پوشش شبیه سازی شده برای یک پوشش فرضی با ضخامت ۱۰۰ میکرون و $\epsilon_c=5$ و $\rho_c=5 \times 10^{11}$ بر حسب تغییرات میزان جذب آب پوشش ($\rho_w=330$, $\epsilon_w=82$ فرض شده اند)

۳- اعتبار سنجی مدل

به منظور ارزیابی صحت نتایج حاصل از مدل پیشنهاد شده، یک نمونه پوشش اپوکسی، به مدت زمان ۱۲۰ روز در محلول آب نمک ۳/۵ درصد در دمای محیط غوطه ور شد و آزمایش های EIS در فواصل زمانی مشخص بر روی این پوشش انجام شد. در شکل ۸ نمودار باد و نایکوئیست این پوشش در زمان های مختلف پس از غوطه وری ارائه شده است.

چنانکه در شکل ۸ مشاهده می شود در تمام زمان ها فقط یک ثابت زمانی (یک نیم دایره) در نمودار نایکوئیست مشاهده می شود. بنابراین برای شبیه سازی نتایج و تعیین پارامترهای الکتروشیمیایی پوشش می توان از مدار معدل رندلز که در شکل ۲ نشان داده شده است استفاده کرد [۲۲-۲۴]. در جدول ۲ پارامترهای استخراج شده از داده های امپدانس الکتروشیمیایی پوشش در زمان های مختلف ارائه شده است.

مقادیر γ و β نیز بر مبنای نتایج پارامترهای n و y مربوط به هر زمان غوطه‌وری محاسبه و در جدول ۲ ارائه شده است. مقادیر جذب آب محاسبه شده طبق رابطه برآش کینگربری و مقادیر محاسبه شده طبق تئوری ارائه شده در این مقاله نیز در جدول ارائه شده است. با توجه به مقادیر γ و β محاسبه شده برای پوشش در زمان‌های مختلف و طبق رابطه در نظر گرفته شده برای پروفایل جذب آب (رابطه ۶)، در شکل ۹ پروفایل جذب آب پوشش در زمان‌های مختلف ترسیم شده است.

نکته مهم در مدل ارائه شده این است که با این روش می‌توان پروفایل جذب آب را تعیین نمود در حالیکه با استفاده از تئوری برآش کینگربری و یا روش وزن سنجی فقط تخمینی از کل آب جذب شده توسط پوشش قابل محاسبه است.

در شکل ۱۰ و ۱۱ نیز پروفایل مقاومت ویژه و تراوایی پوشش در زمان‌های مختلف ترسیم شده است.

چنانکه در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود مقاومت ویژه پوشش با گذشت زمان و با جذب آب کاهش می‌یابد. جذب آب باعث کاهش مقاومت ویژه پوشش می‌شود اما این تغییرات مقاومت ویژه در طول ضخامت پوشش یکسان نبوده و در زمان‌های اولیه بعد از غوطه‌نری فقط لایه نازکی از پوشش با افت مقاومت ویژه روبرو خواهد شد و به تدریج با گذشت زمان و نفوذ آب به عمق پوشش، در لایه‌های زیرین نیز مقاومت ویژه پوشش کاهش می‌یابد.

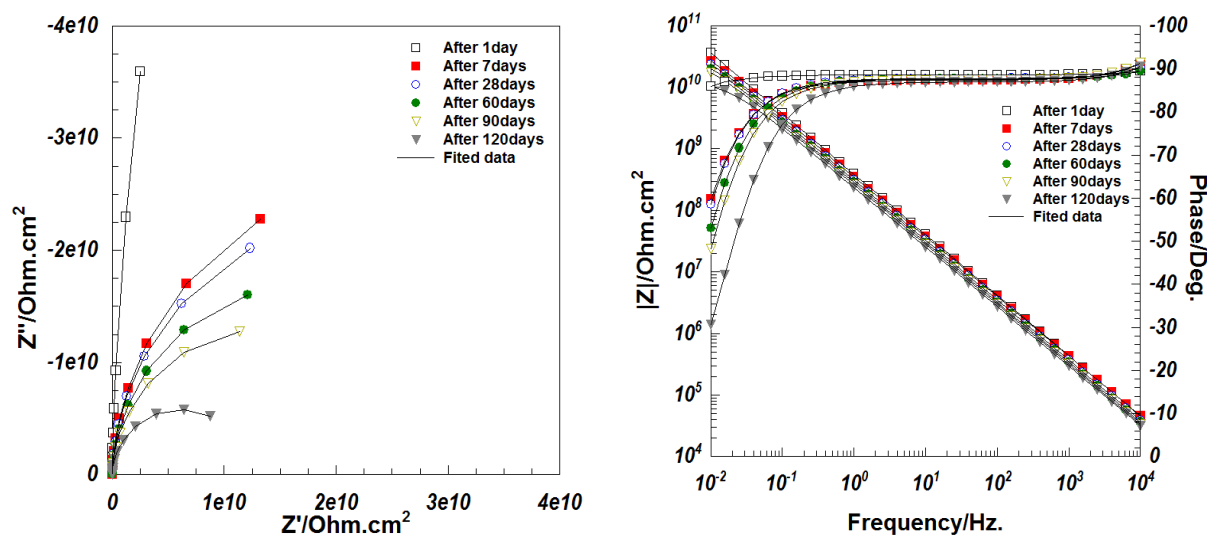
اخیرا اثر مدت زمان معرض دهی بر میزان جذب آب

پوشش اپوکسی، توسط توزین و همکارانش بررسی شده است و نتایج حاکی از تاثیر افزایشی پارامتر زمان بر میزان جذب آب می‌باشد [۲۵].

چنانکه در شکل ۱۱ مشخص است، تراوایی پوشش در لایه‌های بالایی پوشش (۲۰ درصد بالای ضخامت پوشش) با گذشت زمان افزایش یافته است که می‌تواند به علت تاثیر یون‌های خورنده و اثر تخریبی آنها بر کیفیت پوشش باشد. با استفاده از مدل پیشنهاد شده در این مقاله، پروفایل تراوایی و مقاومت ویژه پوشش به راحتی قابل محاسبه بوده و محاسبات مربوط به جذب آب پوشش نیز بر مبنای مقادیر واقعی مقاومت ویژه و تراوایی در مقطع عرضی پوشش قابل محاسبه است و بر این اساس نتایج حاصل از این روش با نتایج مدل برآش کینگربری که فقط از تغییرات کلی ظرفیت خازنی پوشش استفاده می‌کند دقیق‌تر خواهد بود.

در نهایت با مشخص شدن کلیه پارامترهای مربوط به پوشش مورد مطالعه، نمودارهای امپدانس حاصل از نتایج تجربی اندازه‌گیری شده با نمودارهای شبیه‌سازی شده برای این پوشش در زمان‌های مختلف در شکل ۱۲ نشان داده شده است.

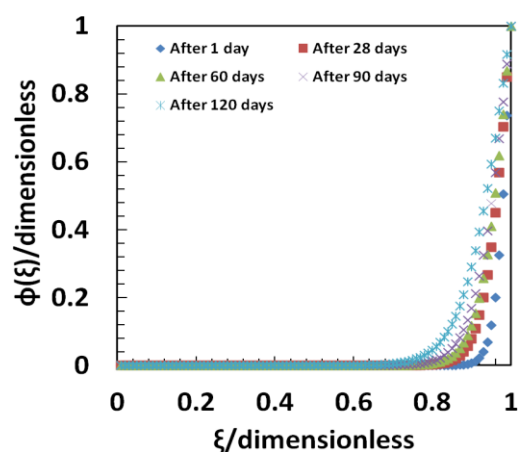
چنانکه در این شکل مشاهده می‌شود همخوانی قابل قبولی بین نتایج تجربی و مقادیر محاسبه شده تئوری وجود دارد و با این روش می‌توان کلیه پارامترهای مربوط به پوشش از قبیل جذب آب، پروفایل تراوایی، و مقاومت ویژه را تعیین نمود. لازم به ذکر است تاکنون روشی برای تعیین پروفایل تراوایی و مقاومت ویژه پوشش در مقالات گزارش نشده شده است.



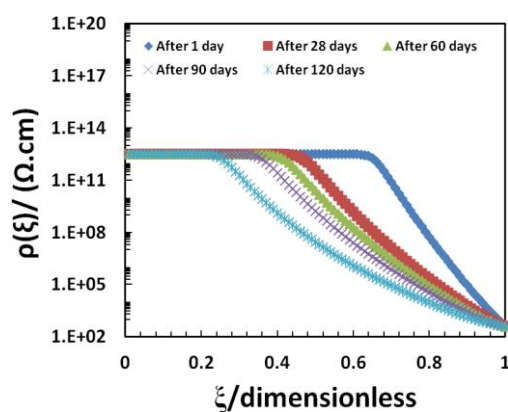
شکل ۸- منحنی‌های باد و نایکوئیست پوشش اپوکسی تجاری مورد مطالعه بعد از یک روز، ۷ روز، ۲۸ روز، ۶۰ روز، ۹۰ روز و ۱۲۰ روز، غوطه‌وری در محلول آب نمک ۳٫۵ درصد وزنی

جدول ۲- پارامترهای استخراج شده از داده‌های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی پوشش اپوکسی در زمان‌های مختلف پس از غوطه‌وری در محلول آب نمک ۳٫۵ درصد وزنی

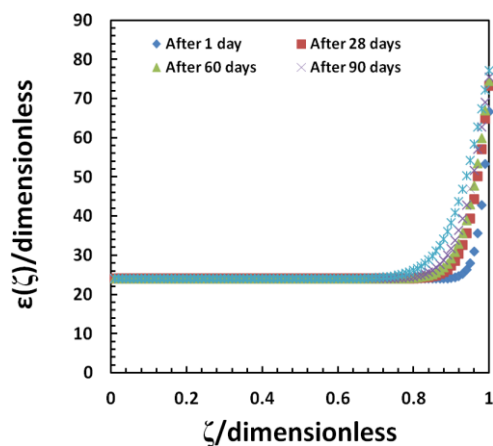
زمان (روز)	مقاومت پوشش (Rp) (Ω.cm²)* X10 ¹⁰	عناصر فاز ثابت (CPE)		$\gamma = 1/(1-n)$ (dimensionless)	$\beta = Y_t/Y_0$ (dimensionless)	جذب آب	جذب آب طبق این مقاله	جذب آب طبق روش سنجی
		Y (S.sec. ⁿ) X10 ⁻¹⁰	n (dimensionless)			رابطه برآش (%)	رابطه ۷ (%)	وزن سنجی (%)
1	32.88	4.51	0.9818	54.94	1.002	4.22	2.99	3.00
7	4.88	4.55	0.9773	44.05	1.011	4.73	3.61	4.21
28	4.87	4.83	0.9752	40.32	1.073	6.12	4.09	4.61
60	3.54	5.15	0.9739	38.31	1.144	6.67	4.51	4.70
90	2.71	5.65	0.9722	35.97	1.256	8.78	5.16	5.50
120	1.22	7.24	0.9667	30.03	1.609	10.29	7.49	7.10



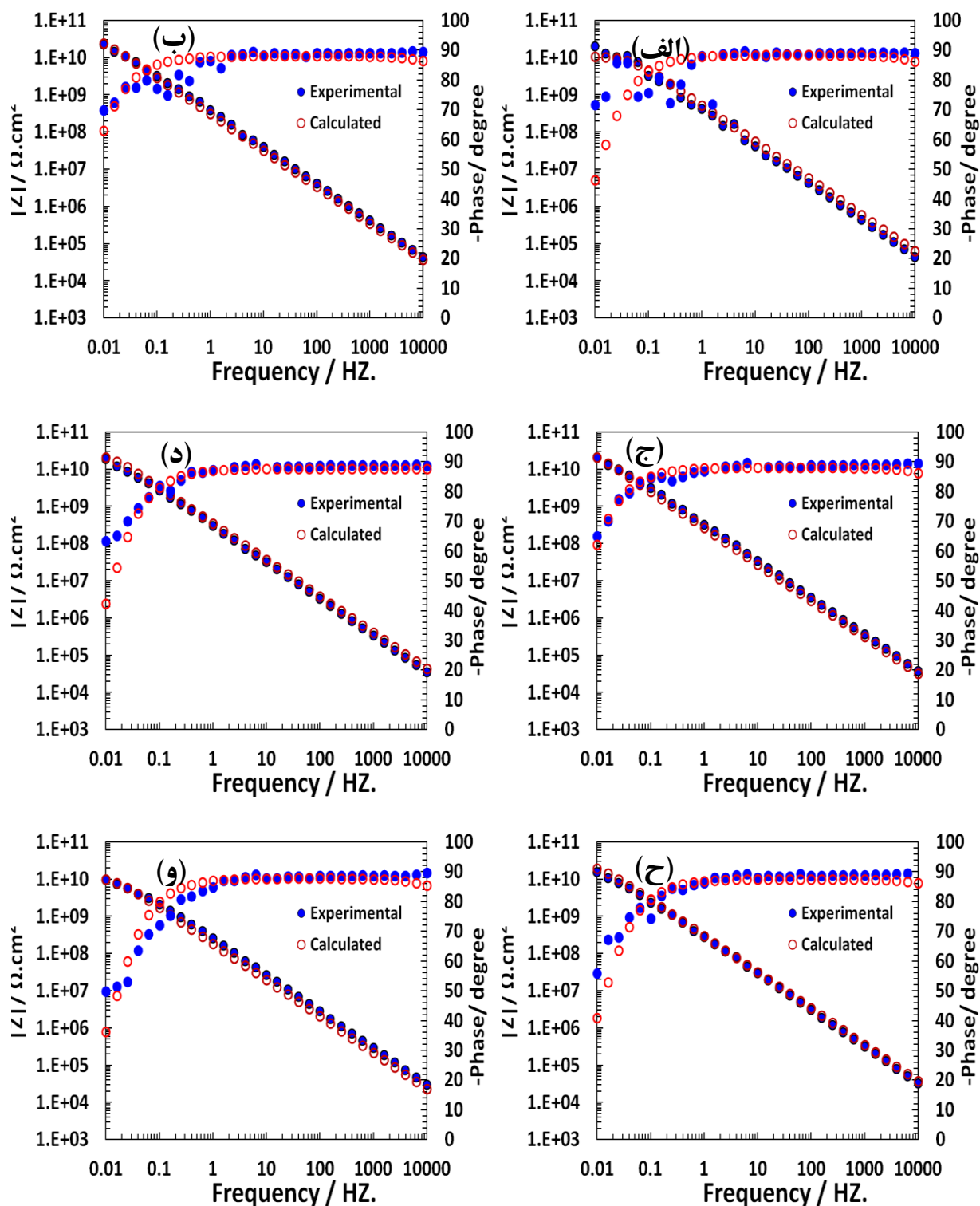
شکل ۹- پروفایل جذب آب پوشش اپوکسی در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول آب نمک ۳,۵ درصد وزنی



شکل ۱۰- پروفایل مقاومت ویژه نمونه پوشش اپوکسی تجاری در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول آب نمک ۳,۵ درصد وزنی



شکل ۱۱- پروفایل تراوایی نمونه پوشش اپوکسی تجاری در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول آب نمک ۳٫۵ درصد وزنی



شکل ۱۲- منحنی‌های باد-مدول و باد-فاز یک نمونه پوشش اپوکسی بعد از یک روز (الف)، ۷ روز (ب)، ۲۸ روز (ج)، ۶۰

روز (د)، ۹۰ روز (ح) و ۱۲۰ روز (و)، غوطه‌وری در محلول آب نمک ۳٫۵ درصد وزنی

نتیجه گیری

مدلی جدید ارائه شده برای تخمین جذب آب پوشش که با فرض جذب آب غیر هموژن در مقطع عرضی پوشش و استفاده از تئوری متوسط موثر و با فرض رابطه توانی برای جزء حجمی آب جذب شده در مقطه عرضی پوشش پیشنهاد شد دارای کارایی قابل قبول برای تخمین جذب آب پوشش می باشد. نتایج حاصل از این مدل با نتایج وزن سنجی همخوان بود (خطای نسبی حدود ۵ درصد) در حالیکه نتایج حاصل بر مبنای مدل براشر کینگزبری در مورد پوشش مورد مطالعه به میزان ۴۴ درصد نسبی دارای خطا بود. با این روش امکان تعیین دقیق تغییرات پروفایل جذب آب پوشش، پروفایل مقاومت ویژه و تراوایی پوشش در طول زمان غوطه وری فراهم گردید. تجزیه و تحلیل نتایج اسپکتروسکوپی امپدانس حاصل از یک نمونه پوشش اپوکسی تجاری غوطه ور در محلول آب نمک، با استفاده از مدل ارائه شده نشان داد که همخوانی قابل قبولی بین نتایج حاصل از مدل ارائه شده در این مقاله با نتایج محاسبه شده بر مبنای تئوری براشر-کینگزبری و وزن سنجی وجود دارد.

مراجع

- [1] F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi, C. Zanella, Comparison of organic coating accelerated tests and natural weathering considering meteorological data, *Progress in Organic Coatings*, 59 (2007)Pp. 244-250.
- [2] G.P. Bierwagen, 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*, 39 (2000)Pp.67-78.
- [3] N. Fredj, S. Cohendoz, X. Feaugas, S. Touzain, Ageing of marine coating in natural and artificial seawater under mechanical stresses, *Progress in Organic Coatings*, 63 (2008)Pp. 316-322.
- [4] M. Kendig, F. Mansfeld, S. Tsai, Determination of the long term corrosion behavior of coated with A.C. impedance measurements, *Corrosion Science*, 23 (1983)Pp.317-329.
- [5] N.L. Thomas, The barrier properties of paint coatings, *Progress in Organic Coatings*, 19 (2) (1991)p. 101.
- [6] V.N. Nguyen, F.X. Perrin, J.L. Vernet, Water permeability of organic/inorganic hybrid coatings prepared by sol-gel method: a comparison between gravimetric and capacitance measurements and evaluation of non-Fickian sorption models, *Corrosion Science*, 47 (2005)Pp. 397-412.
- [7] M. Del Grosso Destreri, J. Vogelsang, L. Fedrizzi, Water up-take evaluation of new waterborne and high solid epoxy coatings.: Part I: measurements by means of gravimetric methods, *Progress in Organic Coatings*, 37 (1999)Pp.57-67.
- [8] N. Fredj, S. Cohendoz, S. Mallarino, X. Feaugas, S. Touzain, Evidencing antagonist effects of water uptake and leaching processes in marine organic coatings by gravimetry and EIS, *Progress in Organic Coatings*, 67 (2010)Pp.287-295.
- [9] D.M. Brasher, A.H. Kingsbury, Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake, *Journal of Applied Chemistry*, 4(1954)Pp.62-72.
- [10] E. P. M. van Westing, G. M. Ferrari, J. H. W. de Wit, The determination of coating performance with impedance measurements-I. Coating polymer properties, *Corrosion Science*, 34(9) (1993)p.1511.
- [11] H. Leidheiser Jr., Electrical and electrochemical measurements as predictors of corrosion at the metal - organic coating interface, *Progress in Organic Coatings*, 7 (1979) p.79.
- [12] Mehrdad Hoseinpoor, Tomáš Prošek, Ludovic Babusiaux, and Jacky Mallégol, 'Simplified Approach to Assess Water Uptake in Protective Organic Coatings by Parallel Plate Capacitor Method', *Materials Today Communications* (2020), in press.

- [13] Lucas Ollivier-Lamarque, Mickaël Lallart, Nicolas Mary, Tetsuya Uchimoto, Sébastien Livi, Marcelin, and Hiroyuki Miki, 'Dielectric Analysis of Water Uptake in Polymer Coating Using Spatially Defined Fick's Law and Mixing Rule', *Progress in Organic Coatings*, 148 (2020), 105846.
- [14] I.C.P. Margarit-Mattos, EIS and organic coatings performance: revisiting some key points, *Electrochimica Acta*, 354 (2020), p.136725.
- [15] S.A. Lindqvist, Theory of dielectric properties of heterogeneous substances applied to water a paint film, *Corrosion*, 41 (1985)Pp.69-75.
- [16] F. Bellucci, L. Nicodemo, Water transport in organic coatings, *Corrosion*, 49 (1993)Pp.235-247.
- [17] A.S. Castela, A.M. Simões, An impedance model for the estimation of water absorption in organic coatings. Part I: A linear dielectric mixture equation, *Corrosion Science*, 45 (2003)Pp.1631-1646.
- [18] A.S. Castela, A.M. Simões, An impedance model for the estimation of water absorption in organic coatings. Part II: A complex equation of mixture, *Corrosion Science*, 45 (2003)Pp.1647-1660.
- [19] R.G. Duarte, A.S. Castela, M.G.S. Ferreira, A new model for estimation of water uptake of an organic coating by EIS: The tortuosity pore model, *Progress in Organic Coatings* 65 (2009)Pp.197-205.
- [20] S. Amand, M. Musiani, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier. Constant-phase element behavior caused by inhomogeneous water uptake in anti-corrosion coatings., *Electrochim Acta* 87(2013)Pp.693-700.
- [21] S. Akbarzadeh, R. Naderi, M. Mahdavian, Fabrication of a highly protective silane composite coating with limited water uptake utilizing functionalized carbon nano-tubes, *Composites Part B: Engineering*, 175(2019)Pp.107-109.
- [22] Q. Le Thu, H. Takenouti and S. Touzain, EIS characterization of thick flawed organic coatings aged under cathodic protection in sea water, *Electrochimica Acta*, 51(2006)Pp.2491-2502.
- [23] E. Akbarinezhad, H.R. Faridi, Different approaches in evaluating organic paint coatings with electrochemical impedance spectroscopy, *Surface Engineering* , 4 (2008)Pp.280-286.
- [24] M. Del Grosso Destreri, J. Vogelsang, L. Fedrizzi, F. Deflorian, Water up-take evaluation of new waterborne and high solid epoxy coatings. Part II: electrochemical impedance spectroscopy, *Progress in Organic Coatings*, 37 (1999)Pp.69-81.
- [25] Y. Elkebir, S. Mallarino, D. Trinh, S. Touzain, 'Effect of Physical Ageing onto the Water Uptake in Epoxy Coatings', *Electrochimica Acta*, 337 (2020), 135766.

