

تأثیر پارامترهای عملیاتی بر فرآیند رنگ آمیزی بروش الکترودیپوزیشن کاتدی

محمد علی موسویان

دانشیار گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

محمد رضا گودرزی

فارغ التحصیل کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

جواد ایوانی

مربی گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۸۱/۹/۲۴، تاریخ دریافت روایت اصلاح شده ۸۲/۳/۲، تاریخ تصویب ۸۳/۸/۱۶)

چکیده

افزایش کارآیی و بهبود خواص رنگهای الکترودیپوزیشن کاتدی مستلزم آگاهی از چگونگی تغییرات پارامترهای موثر بر فرآیند و تأثیر آنها نسبت به یکدیگر می‌باشد. در این تحقیق سعی شده است تأثیر پارامترهای عملیاتی فرآیند الکترودیپوزیشن بر روی خواص مکانیکی پوشش رنگ، مورد ارزیابی قرار گیرد. در آزمایش‌های انجام شده ۸۵ حالت مختلف برای ولتاژ و دمای واکنش در نظر گرفته شده و نمونه‌هایی با این شرایط تهیه شده‌اند. آزمونهایی که جهت بررسی خواص پوشش رنگ مورد استفاده قرار گرفته‌اند شامل چسبندگی، ضخامت پوشش، انعطاف پذیری و مقاومت در برابر خوردگی می‌باشند که همه این آزمایشها بر اساس استاندارد ASTM انجام پذیرفته‌اند.

با توجه به نتایج تجربی بدست آمده مشخص گردید که دمای 35°C یک دمای بحرانی برای حمام رنگ الکترودیپوزیشن کاتدی بوده و استفاده از دماهای بالاتر از 35°C باعث کاهش خواص پوشش رنگ، بخصوص مقاومت در برابر خوردگی شده است. استفاده از ولتاژهایی بالاتر از ولتاژ شکست فیلم رنگ نیز، کلیه خواص پوشش را تحت تأثیر قرار داده و باعث کاهش شدید خواص فیلم رنگ گردیده است. بر اساس نتایج تجربی، برای زمان واکنش ۱۵۰ ثانیه بهترین محدوده دما $30-32^{\circ}\text{C}$ و مناسبترین ولتاژ $26-24\text{V}$ بدست آمده است.

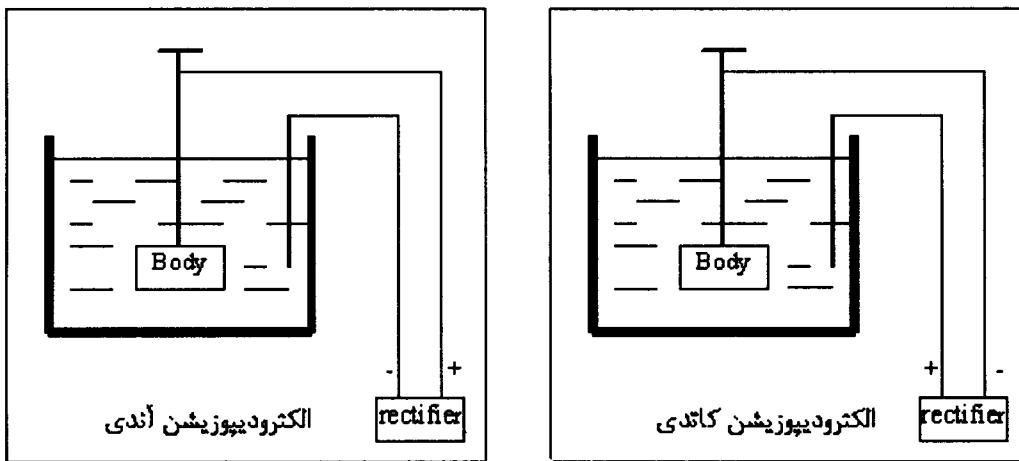
واژه‌های کلیدی: الکترودیپوزیشن، کاتد، خوردگی، رزین، محلول در آب، اپوکسی، رنگدانه، فیلم رنگ، الکتروفورز، ولتاژ شکست

مقدمه

شرکتها ارائه می‌گردد. استفاده از روش الکترودیپوزیشن کاتدی در صنایع خودروسازی و لوازم خانگی کشور ما نیز از ده سال اخیر آغاز شده و به سرعت رو به گسترش می‌باشد.

فرآیند الکترودیپوزیشن پیشرفته‌ترین و موفق‌ترین راه برای محافظت کردن فلزات، از طریق ایجاد یک پوشش حد واسط می‌باشد. تجهیزات این فرآیند شامل یک مخزن غوطه‌وری محتوی ماده پوششی محلول در آب است، که حمام یا حوضچه نامیده می‌شود و برای تشکیل فیلم بر روی قطعات احتیاج به یک جریان پیوسته برق دارد[۱].

امروزه حفاظت از فلزات در برابر پدیده خوردگی از اهمیت بالایی برخوردار بوده و حدود دو تا چهار درصد تولید ناخالص ملی کشورها صرف خسارات ناشی از خوردگی می‌شود. برای پوشش قطعاتی مانند بدنه خودروها که دارای شکل پیچیده و سطوح غیرقابل دسترس هستند، استفاده از روش الکترودیپوزیشن کاتدی^۱ برای کاربرد رنگ به میزان زیادی گسترش یافته است. تکنولوژی ساخت رنگهای الکترودیپوزیشن کاتدی در اتحادیه چند شرکت بزرگ اروپایی و آمریکایی بوده و کلیه عملیات مربوط به نصب و راهاندازی و خدمات فنی صرفاً توسط همین



شکل ۱: شماتیک از فرآیند الکترودیپوزیشن.

برس، پیستوله، غلتک، غوطه‌وری ساده یا الکتریکی و غیره بر روی یک جسم تشکیل می‌گردد و با تبدیل آن از حالت مایع به جامد، یک فیلم خشک بوجود می‌آید. عملاً این رزینها هستند که تحت مکانیزم‌های مختلفی از قبیل پلیمریزاسیون و با تبخیر حلal، از حالت مایع به جامد تبدیل شده و فیلم حاصل دارای خواص فیزیکی متفاوتی می‌باشد [۱].

رزینهای مورد استفاده در فرآیند الکترودیپوزیشن پلیمرهایی هستند که در طول یا در انتهای زنجیره‌هایشان دارای بار منفی (روش آندی) یا مثبت (روش کاتدی) می‌باشند، یا اینکه پلیمرهای خنثی بوده‌اند که به کمک بازها یا اسیدها بصورت محلول در آب درآمده‌اند. رنگدانه‌ها نیز بصورت فشرده داخل این زنجیره‌ها قرار گرفته‌اند. همچنین علاوه بر رنگدانه‌ها، حلالهای کمکی غیر آبی، پلیمرهای خنثی و باردار نشده و عوامل سخت کننده فیلم رنگ در این پلیمرها حبس می‌گردند [۲، ۱]. پلیمرهای کاتدی اولیه که برای فرآیند الکترودیپوزیشن سنتز می‌شوند، شامل گروههای کربوکسی بودند که با گروههای آمین جانشین می‌شدند. با پیشرفت تکنولوژی، رزینهای اپوکسی^۳ که مقاومت خودگی و خواص مکانیکی خوبی دارند، در صنایع خودروسازی مورد استفاده قرار گرفتند [۴، ۳].

رنگدانه‌ها در فرآیند الکترودیپوزیشن، مشخص کننده فام و باعث ایجاد پوشش، برآقیت، سختی، افزایش چسبندگی و همچنین مقاومت در برابر خوردگی

شکل (۱) به صورت شماتیک نحوه عملکرد فرآیند الکترودیپوزیشن را نمایش می‌دهد. براساس اینکه قطعه‌ای که می‌خواهیم پوشش دهیم به آند (قطب مثبت) یا کاتد (قطب منفی) وصل شده باشد، فرآیند الکترودیپوزیشن را به ترتیب آندی یا کاتدی می‌نامیم.

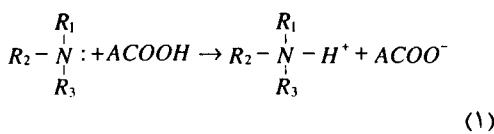
در الکترودیپوزیشن آندی، ذرات ماده پوششی دارای بار منفی بوده و در اثر اختلاف پتانسیل به سمت آند مهاجرت می‌کنند، که نتیجه آن رسوب کردن پوشش در آند (سطح قطعه) می‌باشد. مخزن (الکترودهای درون آن) حامل بار منفی بوده و کاتد را تشکیل می‌دهد.

در الکترودیپوزیشن کاتدی، ذرات دارای بار مثبت بوده و به سمت کاتد (قطعه مورد نظر) مهاجرت می‌کنند. در این حالت مخزن (الکترودهای درون آن) به عنوان آند عمل خواهد کرد. مزیت روش الکترودیپوزیشن کاتدی به آندی در این است که در الکترودیپوزیشن کاتدی قطعه به کاتد وصل شده است، بنابراین فلز و پوشش فسفاته نمی‌توانند در بدو ورود به حمام رنگ حل شوند.

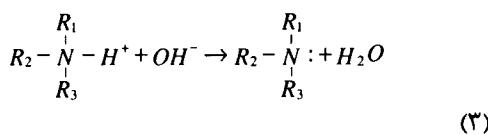
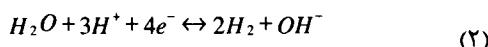
تئوری و مطالعات انجام شده

رنگ ترکیبی است از رزین‌ها، رنگدانه‌ها، برکننده‌ها، عوامل شبکه کننده^۴ و برخی افزودنیهای دیگر که درون یک حلal آلی یا آبی پراکنده شده‌اند. اصولاً فیلم تر یک رنگ با روش‌های مختلف از قبیل

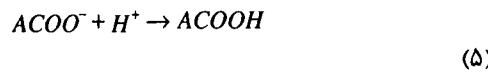
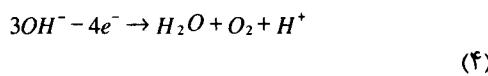
فرمیک، اسید استیک و یا اسید لاکتیک خنثی شده و مطابق رابطه (۱) خاصیت محلول در آب یا محلولهای سازگار با آب را پیدا می‌کنند [۹،۸،۱].



واکنشهایی که در کاتد اتفاق می‌افتد عبارتند از:



واکنشهایی که در آند اتفاق می‌افتد بصورت زیر می‌باشند:



وقتی جریان مستقیم (DC) از حمام الکترود پیوژن عبور می‌کند، الکترولیز آب صورت گرفته و طبق واکنشهای (۲) و (۴)، در نزدیکی سطح کاتد، اسیدیته تا حدود $\text{PH} = ۱۲$ افزایش یافته و در نزدیکی سطح آند تا حدود $\text{PH} = ۲$ کاهش می‌یابد. یونهای OH^- که در سطح کاتد تشکیل می‌شوند، تعادل عامل خنثی کننده رزین را بر هم می‌زنند و به این ترتیب رزینهای باردار شده آب از دست داده و به صورت نامحلول در می‌آیند و به همراه رنگدانه‌ها، ادتیوها و مقداری از حللاهای روی سطح کاتد (قطعه کار) منعقد می‌شوند. به عبارتی منجر به انعقاد الکتریکی مواد رنگ الکترودپیوژن، بر روی سطح قطعه می‌شوند.

یونهای H_3O^+ که از واکنش الکترولیز بر روی سطح آند بوجود آمداند، تشکیل اسید می‌دهند و مازاد یونهای اسیدی از غشای نیمه تراوا عبور کرده و به همراه آب خروجی، از سیستم خارج می‌شوند.

می‌شوند. رنگدانه‌هایی که معمولاً مورد استفاده قرار می‌گیرند شامل دی‌اسید تیتانیم بصورت روتیل، مولیبدات قرمز، سولفید روی، اکسید آهن زرد، اکسید آهن سیاه، کربن سیاه وغیره می‌باشد. رنگدانه‌هایی که بمنظور مقاومت پوشش در برابر خوردگی بکار می‌روند شامل اکسید آهن قرمز، اکسید آهن زرد، سیلیکو کرمات سرب، کرمات سرب وغیره می‌باشند. مناسبترین رنگدانه‌ها برای هر رزین با انجام آزمایش و بدست آوردن شرایط بهینه برای فیلم رنگ، انتخاب می‌شوند [۵].

حلالهایی که معمولاً در حمام رنگ الکترودپیوژن کاتدی مورد استفاده قرار می‌گیرند، از نوع الکلی بوده و بیشتر شامل بوتیل گلیکول، فنیل گلیکول، فنوكسی پروپانول و انواع دیگر حلال می‌باشند. مقدار حلالی که در حمام رنگ الکترودپیوژن استفاده می‌شود، حدود دو تا سه درصد است [۲،۶].

بیشتر رنگهای الکترودپیوژن کاتدی تجاری، از دو بسته‌بندی مجزا تشکیل شده‌اند که معمولاً درون بشکه به کارخانه مصرف کننده حمل می‌شوند. این دو بسته شامل خمیر رنگی ^۴ و رزین می‌باشند. بدین ترتیب پس از خالی کردن محتویات دو بسته درون آب نرم داخل تانک، حمام رنگ الکترودپیوژن تهیه می‌شود. ترکیب خمیر رنگی بصورت زیر می‌باشد [۱]:

- رزین ۱۰ تا ۱۵ درصد
- پرکننده ۲۰ تا ۳۰ درصد
- رنگدانه‌های ضد خوردگی ۳ تا ۷ درصد
- اکسیدهای فلزی آلی ۱ تا ۲ درصد ۴۵ تا ۴۶ درصد
- آب نرم

ترکیب رزین بصورت زیر می‌باشد:

| | |
|---|----------------------------|
| ▪ رزین اپوکسی آمین اصلاح شده ۲۵ تا ۳۰ درصد | ▪ شبکه کننده ۱۰ تا ۱۲ درصد |
| ▪ اسید آلی ۰/۵ تا ۱ درصد | ▪ اسید آلی ۱ تا ۳ درصد |
| ▪ حللاهای آلی ۵۹ تا ۶۸ درصد | ▪ آب نرم |
| ▪ عامل اصلی تشکیل دهنده فیلم رنگ الکترودپیوژن، رزین، می‌باشد. در الکترودپیوژن کاتدی رزینها شامل گروه پایه می‌باشند و با اسیدهایی مثل اسید | |

- ولتاژ بکار رفته جهت پوشش قطعات
 - زمان فرآیند الکترودیپوزیشن
- مقدار بهینه پارامترهای شیمیایی توسط شرکت سازنده رنگ اعلام می‌گردد، که معمولاً دارای محدوده مشخص و ثابتی بوده و بیشتر در ارتباط با فرمولاسیون رنگ هستند و بررسی آنها فراتر از محدوده تحقیقات در نظر گرفته شده می‌باشد. اما پارامترهای عملیاتی که توسط شرکت سازنده اعلام می‌گردد، دارای محدوده وسیعتری بوده و به سرعت و شرایط خط تولید ارتباط دارند و با تغییر آنها می‌توان شرایط مناسبتری را برای خط تولید پیش‌بینی کرد. بنابراین سه پارامتر، دما، زمان و ولتاژ برای بررسی در این تحقیق انتخاب شدند.
- برای افزایش تولید، زمان واکنش را از ۱۸۰ ثانیه به ۱۵۰ ثانیه کاهش داده‌ایم، که در این صورت حدود ۲۰٪ به طرفیت خط تولید افزوده خواهد شد. با ثابت نگاه داشتن پارامترهای شیمیایی و زمان ۱۵۰ ثانیه، بهترین مقدار دما و ولتاژ را بدست می‌آوریم. محدوده دمایی مورد نظر $25\text{--}40^{\circ}\text{C}$ ، در نظر گرفته شده که فاصله بین تغییرات دما $2/5^{\circ}\text{C}$ می‌باشد.
- محدوده تغییرات ولتاژ نیز $7\text{--}400\text{--}1400\text{--}500\text{--}0$ در نظر گرفته شده است و فاصله بین تغییرات ولتاژ $7\text{--}20\text{--}0$ می‌باشد.
- مواد مورد استفاده در دوبسته مجزا، شامل خمیر رنگی و رزین است^[۶]. بمنظور انجام آزمایش‌های مورد نظر، حدود ۲۰۰ ورق فلزی به ابعاد $9*19\text{ cm}^2$ و 7 mm ضخامت 0.7 تهیه نموده‌ایم. دیگر تجهیزاتی که جهت انجام آزمایش‌های مورد نظر احتیاج است عبارتند از:
۱. رکتیفایر با دامنه ولتاژ متغیر $0\text{--}500\text{--}7$
 ۲. ظرفی با ابعاد $cm^3 320*200*120$ و از جنس شیشه یا پلی‌اتیلن
 ۳. همزن الکتریکی
 ۴. گرمکن الکتریکی
 ۵. آند از جنس فولاد ضدزنگ و ابعاد $cm^2 30*2/5$
 ۶. کوره پخت رنگ در دمای 180°C
- این وسایل مطابق شکل (۲) نصب می‌شوند.

رنگهای الکترودیپوزیشن علاوه بر رزین شامل ذرات رنگدانه و پرکننده نیز هستند که این ذرات درون محلول بصورت بدون بار می‌باشند. در حمام الکترودیپوزیشن، ملکولهای رزین جذب سطحی ذرات رنگدانه شده و تشکیل ذره بزرگتری را می‌دهند که دارای بار الکتریکی ملکولهای رزین بوده و به کمک پدیده الکتروفورز^۵ به طرف کاتد (الکترودیپوزیشن کاتدی) یا آند (روش آندی) حرکت می‌کنند. در واقع بدین ترتیب رنگدانه‌ها هم باردار شده و همراه ملکولهای رزین بر روی قطعه رسوب می‌کنند^[۱۰].

در طول فرآیند الکترودیپوزیشن ضخامت فیلم، ابتدا بسرعت افزایش می‌یابد و درنتیجه مقاومت الکتریکی فیلم مرطوب افزایش یافته و بنابراین سرعت افزایش ضخامت کم شده و به سمت پایان رسوبگذاری پیش می‌رویم. در واقع با زیاد شدن مقاومت الکتریکی تولید یونهای OH^- و H^+ (فرآیند کاتدی یا آندی) در اطراف سطح قطعه بتدریج متوقف شده و پس از این پوشش بیشتری بر روی سطح قطعه نخواهد نشست^[۵,۱].

شرح آزمایش‌های انجام شده

در این تحقیق سعی شده است اثر پارامترهای عملیاتی فرآیند الکترودیپوزیشن بر روی خواص فیلم رنگ تشکیل شده مورد بررسی قرار گیرد، تا بتوانیم ضمن افزایش میزان تولید، پوششی را با خواص مورد نظر بدست آوریم. به منظور انجام آزمایش‌های مورد نظر، لازم است که پارامترهای موثر بر فرآیند الکترودیپوزیشن را شناسایی نماییم. در حالت کلی پارامترهای موثر بر این فرآیند به دو دسته تقسیم می‌شوند^[۷,۶,۱]:

۱. پارامترهای شیمیایی، که مربوط به شرایط حمام رنگ بوده و شامل موارد ذیل می‌باشند:
 - نسبت رنگدانه به رزین
 - درصد جامد حمام رنگ
 - درصد حللهای موجود در حمام رنگ
 - اسیدیتۀ حمام رنگ
۲. پارامترهای عملیاتی، که مربوط به شرایط کاربرد رنگ می‌باشند و شامل:
 - دمای حمام رنگ

می‌توان پوشش داد بدون آنکه تغییر عمدہای در شرایط مواد داخل حمام رنگ بوجود آید. پس به منظور ثابت ماندن شرایط آزمایش، برای انجام هر سری از آزمایشها که در یک دمای بخصوص انجام می‌گیرد، حمام رنگی با مواد تازه آماده کرده‌ایم.

شرایط مناسب برای حمام رنگ الکترودیپوژیشن مطابق جدول (۱) می‌باشد. با توجه به اینکه کیفیت فیلم رنگ تشکیل شده در آزمایش‌های تجربی تحت تأثیر شرایط حمام رنگ قرار می‌گیرد، لازم است که شرایط حمام‌های تهیه شده یکسان باشند و تا پایان آزمایش، این مقادیر نسبتاً ثابت بمانند. بنابراین مشخصات حمام‌های تهیه شده را قبل و بعد از انجام آزمایشها مورد بررسی قرار داده‌ایم.

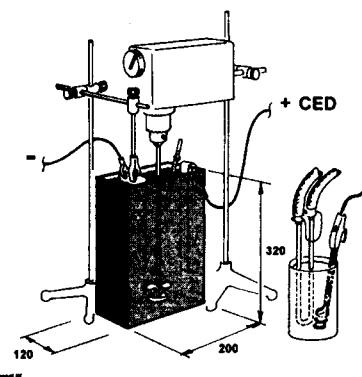
جدول ۱: شرایط مناسب یک نمونه حمام رنگ.

| | |
|-------------------------------------|-------------------------|
| $۱۹ \pm ۲\%$ | درصد جامد: |
| $۰/۵ \pm ۰/۳$ | نسبت رنگدانه به رزین: |
| $۱۳۰۰ \pm ۳۰۰ \text{ } \mu\text{S}$ | هدایت الکتریکی: |
| $۶ \pm ۰/۴$ | PH |
| $۴۰ \pm ۵ \text{ mMol / ۱۰۰ gr}$ | ظرفیت اسید: (رزین جامد) |

پس از آماده شدن حمام رنگ، برای انجام اولین مرحله آزمایشها دمای حمام رنگ را با استفاده از یک گرمکن الکتریکی به ۲۵°C می‌رسانیم. سپس اولین نمونه را داخل حمام قرار داده و سیمه‌های برق را به کاتد (ورق فلزی) و آند متصل می‌نماییم [۶].

زمان ۱۵۰ ثانیه را به زمانستج رکتیفاير داده و همزن الکتریکی را روشن می‌کنیم. پس از تنظیم ولتاژ رکتیفاير بر روی عدد ۱۴۰V ، جریان برق را وصل می‌نماییم. با برقرار شدن جریان الکتریسته، واکنش الکترودیپوژیشن کاتدی آغاز می‌شود. پس از گذشت ۱۵۰ ثانیه زمانستج بطور خودکار جریان برق را قطع نموده و رکتیفاير خاموش می‌شود.

با احتیاط نمونه رنگ شده از داخل حمام رنگ خارج کرده و با استفاده از جریان آب می‌شویم تا مواد حمام، که بدون انجام واکنش بر روی فیلم رنگ نشسته است، برطرف گردد. در نهایت نمونه رنگ شده را با آب مقطر شسته و برای مدت ۱۰ دقیقه در هوای آزاد قرار می‌دهیم تا حلالهای فرار و آب موجود



شکل ۲: نحوه نصب تجهیزات مورد نیاز آزمایش.

معمولًا ورقهای فلزی تهیه شده مانند بدنهای خودرو، آلوده به چربی و آلودگیهای دیگر می‌باشند و لازم است که قبلاً از استفاده، چربیگیری شده و آلودگیهای موجود بر روی سطح برطرف گرددند. همچنین لازم است که قبل از پوشش دادن نمونه‌ها با رنگ الکترودیپوژیشن، سطح آنها فسفاته گردد. با توجه به اینکه هدف ما از انجام این آزمایشها بررسی خواص پوشش رنگ می‌باشد، لازم است که پوشش فسفاته همه نمونه‌ها دارای شرایط کاملاً یکسان باشد. بهمین دلیل همه ورقها را بطور همزمان در خط تولید چربیگیری و فسفاته نموده‌ایم که از نوع فسفاته سه‌کاتیونی (روی، نیکل، منگنز) و تولید شرکت Henkel می‌باشد.

جهت آماده نمودن یک کیلو گرم حمام رنگ الکترودیپوژیشن، مواد اولیه براساس دستورالعمل سازنده رنگ (Dupont G 2483) مطابق مقادیر زیر با یکدیگر مخلوط می‌شوند [۶].

- | | |
|-------------------|---------|
| ۱. آب مقطر | ۳۰۰ گرم |
| ۲. تنظیم کننده PH | ۱ گرم |
| ۳. رزین | ۳۴۵ گرم |
| ۴. خمیر رنگی | ۹۰ گرم |
| ۵. آب مقطر | ۲۶۴ گرم |

برای ظرف آزمایش با ابعاد اشاره شده، حدود هفت کیلو گرم مواد اولیه مورد استفاده قرار می‌گیرد. مواد به همان ترتیب ذکر شده در قسمت بالا درون ظرف آزمایش با یکدیگر مخلوط می‌شوند. با توجه به پیشنهاد سازنده رنگ، برای حمامی با حجم ظرف مورد استفاده در این آزمایش، حدود ۳۵ نمونه را

فیلم رنگ می‌باشد که دیگر خواص پوشش را نیز تحت تاثیر قرار می‌دهد. در صنایع خودروسازی پس از لایه رنگ الکترودیپوزیشن، سه لایه دیگر رنگ نیز استفاده می‌شود. برای آنکه ضخامت نهایی رنگ خیلی زیاد نباشد، محدوده مورد نظر برای ضخامت فیلم رنگ الکترودیپوزیشن $20 \pm 2 \mu\text{m}$ در نظر گرفته می‌شود.

برای تعیین ضخامت پوشش از روش استاندارد ASTM B499 (استفاده شده است [۱۱]). این روش آزمایش، برای اندازه‌گیری ضخامت پوشش‌های غیر مغناطیسی بر روی فلز پایه مغناطیسی مورد استفاده قرار می‌گیرد. بدین منظور از دستگاه ضخامت سنج (Elcometer) استفاده شده که قادر است ضخامت پوششها را با دقت $0.1 \mu\text{m}$ اندازه‌گیری نماید.

پس از تهیه نمونه‌ها در شرایط مختلف ضخامت آنها را با استفاده از دستگاه ضخامت سنج اندازه‌گیری می‌نماییم. بدین منظور ضخامت پوششها را در ۱۰ نقطه مختلف از سطح نمونه اندازه‌گیری نموده و مقدار متوسط ضخامت‌های اندازه‌گیری شده را بعنوان ضخامت فیلم رنگ در نظر می‌گیریم. منحنی تغییرات ضخامت پوشش نسبت به ولتاژ بکار برد شده، برای دماهای مختلف در شکل (۳) نمایش داده شده است. چنانچه مشاهده می‌شود، تغییرات ضخامت پوشش نسبت به ولتاژ در دمای ثابت بصورت خطی و صعودی می‌باشد.

اگر به ایزوترمهای رسم شده دقت کنیم، مشاهده می‌شود در نقطه‌ای از این ایزوترمها، شکست بوجود آمده و شب منحنی افزایش یافته است. این نقطه، ولتاژ شکست^۷ فیلم رنگ در دمای بکار برد شده برای حمام رنگ می‌باشد. پس از گذشتن از این ولتاژ، ضخامت پوششها با افزایش ولتاژ، به مقدار بیشتری افزایش می‌یابد، اما فیلم رنگ تشکیل شده دارای خلل و فرج میکروسکوپی بیشتری شده و پوشش حالت اسفنجی پیدا می‌کند. با افزایش بیشتر ولتاژ حالت اسفنجی پوشش بیشتر شده بطوريکه در نزدیکی ماکزیمم ولتاژ حالت اسفنجی فیلم رنگ، به خوبی قابل مشاهده می‌باشد.

در سطح فیلم، تبخیر شوند. سپس نمونه رنگ شده را به مدت ۲۵ دقیقه درون کورهٔ پخت رنگ در دمای 180°C قرار می‌دهیم. با توجه به اینکه جهت انجام آزمایش‌های مکانیکی برای هر یک از شرایط آزمایش دو نمونه نیاز است، نمونه دیگری با همین شرایط تهیه می‌کنیم.

آزمایش بعدی در همان دمای 180°C انجام می‌گیرد اما ولتاژ به ۷ V افزایش می‌یابد و مطابق مراحلی که در بالا توضیح داده شد، نمونه‌های مورد نظر را پوشش می‌دهیم. آزمایش‌های بعدی در ولتاژ‌های ۱۸۰، ۲۰۰، ۲۲۰ و تا ۷ V ادامه پیدا می‌کنند. در ولتاژ ۳۸۰ مشاهده می‌شود که گرمای آزاد شده بسیار زیاد است و عمل جوشش درون حمام اتفاق می‌افتد و کف بسیار زیادی سطح حمام را می‌پوشاند، دما نیز به مقدار قابل توجهی افزایش پیدا می‌کند، ضمناً سطح نمونه پخته شده کاملاً متخلخل و دارای پوششی با ضخامت غیر یکنواخت می‌باشد. این شواهد نشان می‌دهند که به ماکزیمم ولتاژ اعمال رنگ در دمای 25°C رسیده‌ایم.

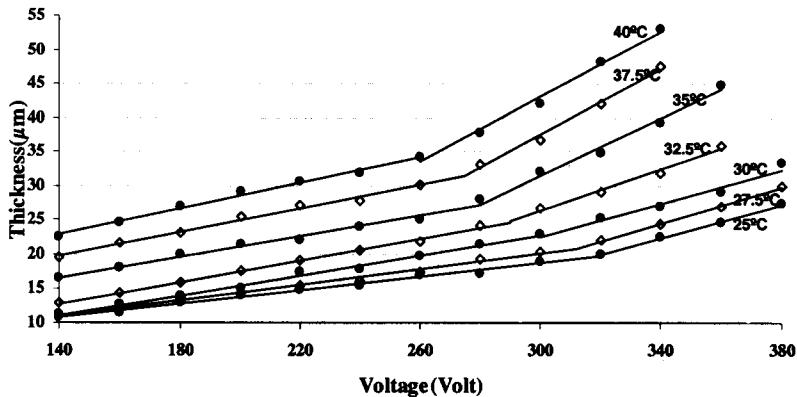
پس از تعویض مواد داخل حمام رنگ، نمونه‌هایی با همان ولتاژ‌های بکار رفته در حالت قبل، در دمای $27/5^{\circ}\text{C}$ تهیه می‌نماییم. آزمایشها در دماهای 30°C ، $32/5^{\circ}\text{C}$ ، 35°C و 40°C ادامه می‌یابند. در نهایت تعداد ۱۷۰ نمونه در ۸۵ حالت مختلف تهیه است.

آزمایش‌هایی که جهت تعیین کیفیت این پوششها در نظر گرفته شده است، آزمایش‌های استانداردی است که معمولاً در صنعت خودروسازی (و دیگر صنایع) مورد استفاده قرار می‌گیرند. این آزمایشها عبارتند از:

۱. تعیین ضخامت پوشش
۲. بررسی ظاهر پوشش
۳. تعیین چسبندگی رنگ به لایه زیرین
۴. تعیین انعطاف پذیری پوشش
۵. تعیین مقاومت پوشش در برابر شرایط خورنده

نتایج تجربی اثر ولتاژ و دما بر ضخامت پوشش

ضخامت پوشش یکی از مهمترین خواص



شکل ۳: تغییرات ضخامت پوشش نسبت به ولتاژ.

ضخامت در دمایا و ولتاژهای مختلف متغیر است. افزایش ضخامت پوشش با افزایش دما تحت تأثیر عوامل مختلفی می‌باشد که مهمترین آنها عبارتند از، اثر افزایش دما بر روی سرعت واکنشهای الکتروشیمیابی که در حمام رنگ اتفاق می‌افتد، کاهش ویسکوزیته حمام رنگ و افزایش حرکت جنبشی ذرات موجود در حمام رنگ، که مجموع این عوامل باعث افزایش ضخامت پوشش تشکیل شده بر روی کاتد می‌گردد.

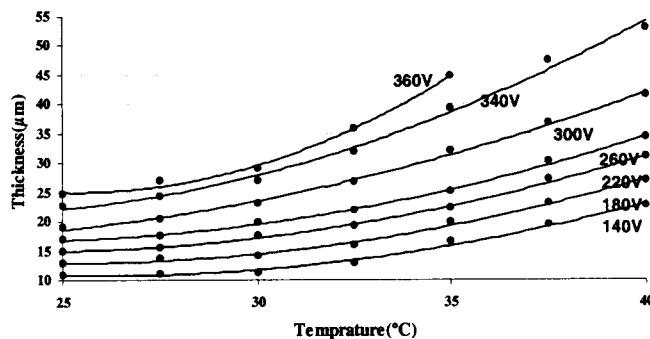
نتایج تجربی اثر ولتاژ و دما بر ظاهر پوشش

پوشش رنگ الکترودیپوزیشن باید ظاهری صاف و یکنواخت داشته باشد و بر روی سطح آن هیچگونه آثار جوش و حفره مشاهده نگردد. در جدول (۲) ظاهر پوشش نمونه‌هایی که در شرایط مختلف ولتاژ و دما تهیه شده‌اند، گزارش شده است. چنانچه مشاهده می‌شود، اکثر نمونه‌ها دارای پوششی با وضعیت ظاهری مناسب می‌باشند. اما در ولتاژهای خیلی بالا، بر روی سطح نمونه جوش‌هایی مشاهده می‌شود. همچنین در ماکریزم ولتاژ، سطح پوشش کاملاً زبر و خشن بوده و در اطراف ورق فلزی، پوششی کاملاً اسفنجی شکل و با ضخامت بسیار بالا تشکیل شده است. در واقع پس از عبور از مرز ولتاژ شکست، بر روی کاتد بیشتر عمل الکترولیز انجام می‌گیرد و مقدار زیادی گرما و گاز آزاد می‌گردد که

دلیل بروز این حالت این است که در ولتاژهای خیلی زیاد در سطح کاتد بیشتر عمل الکترولیز اتفاق می‌افتد و گرما و گاز زیادی آزاد می‌گردد که باعث بوجود آمدن سطح متخلخل و غیر یکنواخت می‌شود. در آزمایشهای انجام گرفته عنوان مثال در دمای 30°C ، ولتاژ شکست برابر 300V می‌باشد، اما ظاهر شدن جوش و بوجود آمدن سطح غیر یکنواخت در ولتاژ 360V به راحتی قابل مشاهده می‌باشد. در ولتاژ 380V سطح نمونه کاملاً غیر یکنواخت است بطوریکه در لبه‌ها، به دلیل تجمع بیشتر بار الکتریکی شاهد پوششی بسیار ضخیم و متخلخل می‌باشیم.

با توجه بیشتر به شکل (۳) مشاهده می‌شود که با افزایش دما، ولتاژ شکست کاهش می‌یابد. مثلاً در دمای 25°C ولتاژ شکست برابر 320V است و در 40°C به 260V کاهش می‌یابد. در واقع افزایش دما به بروز پدیده شکست کمک کرده و باعث می‌شود الکترولیز آب و جوشش در ولتاژ پایینتری آغاز شود.

شکل (۴) تغییرات ضخامت نسبت به دما در ولتاژهای مختلف نمایش می‌دهد. چنانچه مشاهده می‌شود در ولتاژهای مختلف، با افزایش دما ضخامت فیلم بطور صعودی افزایش می‌یابد. به عنوان مثال اگر ولتاژ ثابت 280V را در نظر بگیریم، در دمای 25°C ضخامت فیلم برابر $17/3\mu\text{m}$ می‌باشد و با افزایش دما به میزان 10°C ، ضخامت پوشش در دمای 35°C به $28\mu\text{m}$ افزایش یافته است، که تقریباً $10\mu\text{m}$ به ازای افزایش 10°C می‌باشد. البته این مقدار افزایش



شکل ۴: تغییرات ضخامت پوشش نسبت به دمای حمام.

جدول ۲: نتایج بررسی ظاهری نمونه‌های تهیه شده.

| دما | ولتاژ | ۳۸۰ | ۳۶۰ | ۳۴۰ | ۳۲۰ | ۳۰۰ | ۲۸۰ | ۲۶۰ | ۲۴۰ | ۲۲۰ | ۲۰۰ | ۱۸۰ | ۱۶۰ | ۱۴۰ |
|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی |
| منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی |
| منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی |
| - | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی |
| - | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی | منفی |
| - | - | منفی |
| - | - | منفی |
| - | - | منفی |

رنگ‌آمیزی بدنه خودرو و دیگر اشیاء می‌باشد و میزان چسبندگی پوششهای بعدی به مقدار زیادی تحت تاثیر چسبندگی رنگ الکترودیپوزیشن به سطح فلز می‌باشد.

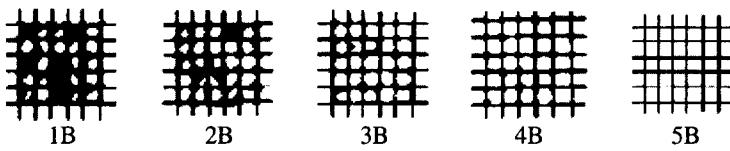
این آزمایش بر اساس روش استاندارد (ASTM D3359) و به منظور ارزیابی چسبندگی فیلم رنگ روی سطح فلز، با چسباندن و برداشتن یک نوار چسب بر روی برشهای ایجاد شده در لایه رنگ، انجام می‌پذیرد. بدین منظور با کشیدن دستگاه برش (Cross cut) بر سطح رنگ، خطوط برش موازی بوجود می‌آوریم. سپس برشهای دیگری عمود بر برشهای قبلی ایجاد می‌نماییم. حدود ۷۵ mm از چسب را بریده و مرکز آن بر روی بخش برش خورده قرار می‌دهیم. برای اطمینان از چسبیدن بر روی قسمتهای برش خورده، انتهای خودکار یا مداد را با فشار بر روی چسب می‌کشیم. پس از ۹۰ ثانیه از چسباندن نوار چسب، انتهای نوار چسب را در دست گرفته و با سرعت یکنواخت و زاویه نزدیک به ۱۸۰ درجه از سطح نمونه بر می‌داریم. طرح بجا مانده از انجام آزمایش را با طرح استاندارد مطابق شکل (۵) مقایسه می‌نماییم. نمونه‌هایی که

خروج گاز باعث بوجود آمدن جوش بر روی سطح فیلم رنگ می‌شود. همچنین در ماکریزم ولتاژ، گرمای آزاد شده به قدری زیاد است که باعث بوجود آمدن جوشش در سطح کاتد شده و ظاهر پوشش را کاملاً زبر و خشن می‌نماید [۵].

با توجه بیشتر به جدول (۲) مشاهده می‌شود با افزایش دما، وجود جوش و حفره در سطح نمونه‌ها در ولتاژهای پایینتری ظاهر می‌شود. دلیل آن این است که با افزایش دما، ولتاژ شکست رنگ به سمت ولتاژهای کمتر پیش می‌رود. همچنین مشاهده می‌شود که در دماهای خیلی زیاد (۳۷/۵ و ۴۰°C) اکثر نمونه‌های تهیه شده دارای پوششی با ظاهر نامناسب می‌باشند. دلیل بروز این مستله، بوجود آمدن عمل جوشش در دماهای بالا می‌باشد، که حتی در ولتاژهای کم نیز مشاهده می‌گردد و باعث بوجود آمدن سطحی زبر و خشن شده است.

نتایج تجربی اثر ولتاژ و دما بر چسبندگی پوشش

پوشش رنگ الکترودیپوزیشن اولین مرحله



شکل ۵: نتایج آزمون چسبندگی بر اساس ۳۳۵۹ ASTM.

جدول ۳: نتایج آزمون چسبندگی بر روی نمونه‌های تهیه شده.

| ۲۸۰ | ۲۶۰ | ۲۴۰ | ۲۲۰ | ۲۰۰ | ۱۸۰ | ۱۶۰ | ۱۴۰ | ولتاژ | دما |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|---------|
| 4B | 4B | 4B | 5B | 5B | 5B | 5B | 5B | 5B | ۲۵ °C |
| 4B | 4B | 4B | 5B | 5B | 5B | 5B | 5B | 5B | ۲۷/۵ °C |
| 4B | 4B | 4B | 4B | 5B | 5B | 5B | 5B | 5B | ۳۰ °C |
| - | 4B | 4B | 4B | 5B | 5B | 5B | 5B | 5B | ۲۲/۵ °C |
| - | 3B | 4B | 4B | 4B | 5B | 5B | 5B | 5B | ۳۵ °C |
| - | - | 3B | 3B | 3B | 4B | 4B | 4B | 5B | ۳۷/۵ °C |
| - | - | 3B | 3B | 3B | 4B | 4B | 4B | 4B | ۴۰ °C |

سپس با چرخاندن اهرم دستگاه یک گوی فولادی به قطر 20 mm از پشت به داخل ورق فلزی نفوذ می‌نماید و باعث بوجود آمدن شکلی بصورت جام در سطح ورق می‌شود. نفوذ گوی به داخل نمونه تا زمانی که سطح رنگ پاره شود ادامه می‌یابد. زمان پاره شدن رنگ را به سادگی با کمک عدسی که بر روی دستگاه قرار دارد می‌توان تشخیص داد. میزان نفوذ گوی در داخل ورق فلزی با دقت 0.1 mm توسط دستگاه نشان داده می‌شود که مشخص کننده میزان انعطاف‌پذیری فیلم رنگ است. هر قدر میزان نفوذ گوی به داخل نمونه بیشتر باشد، فیلم رنگ دارای انعطاف‌پذیری بیشتری خواهد بود.

میزان انعطاف‌پذیری پوشش نهایی همچون چسبندگی، به میزان زیادی به انعطاف‌پذیری لایه رنگ الکترودیپوزیشن وابسته می‌باشد. طبق استاندارد، حداقل انعطاف‌پذیری پوشش نهایی باید 7 mm باشد و لازمه رسیدن به این مقدار این است که حداقل انعطاف‌پذیری برای پوشش الکترودیپوزیشن 9 mm باشد.

اگر منحنی تغییرات عمق جام بوجود آمده را نسبت به ولتاژ در دمای‌های مختلف رسم نماییم، شکل (۶) بدست می‌آید. چنانچه در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش ولتاژ در همه ایزوترمها، میزان انعطاف‌پذیری پوشش کاهش می‌یابد. این موضوع کاملاً طبیعی می‌باشد زیرا با افزایش ولتاژ، ضخامت

چسبندگی آنها بصورت ۵B باشد، مورد قبول قرار می‌گیرند [۱۱].

با توجه به نتایج مندرج در جدول (۳) مشاهده می‌شود تا دمای ۳۵ °C نتایج آزمون چسبندگی تقریباً یکسان است و فقط با افزایش دما کاهش چسبندگی در ولتاژهای پایینتری اتفاق افتاده که دلیل آن هم پایین آمدن ولتاژ شکست می‌باشد. اما در دمای‌های بالاتر از ۳۵ °C چسبندگی رنگ به مقدار زیادی کاهش یافته بطوریکه در دمای ۴۰ °C هیچکدام از نمونه‌ها دارای چسبندگی ۵B نمی‌باشند. دلیل بروز این مستله این است که در دمای‌های خیلی زیاد، عمل جوشش در سطح کاتد اتفاق می‌افتد و ذرات رنگدانه و رزین بصورت ذرات بهم چسبیده بزرگی بر روی کاتد رسوب می‌کنند و باعث کاهش چسبندگی می‌شوند.

نتایج تجربی اثر ولتاژ و دما بر انعطاف‌پذیری

برای تعیین میزان انعطاف‌پذیری فیلم رنگ، روش جامی شدن^۸ [۱] در نظر گرفته شده است. در این روش از دستگاه جامی کننده (Erichsen) که بر اساس استاندارد (DIN 53232) کار می‌کند، استفاده نموده‌ایم، روش کار بدین صورت است که نمونه مورد نظر را در محل مخصوص داخل دستگاه قرار داده و در جای خود محکم می‌نماییم،

درجه ایجاد می‌نماییم [۱۲]. سپس همه نمونه‌ها را به مدت ۱۰۰۰ ساعت درون دستگاه مه نمک (بر اساس استاندارد ASTM B117) قرار داده می‌دهیم. این دستگاه از نوع (Servathin) و دارای یک کابین می‌باشد، که محلول آب نمک در دمای 35°C درون آن اسپری می‌گردد. محلول با حل نمودن پنج قسمت وزنی کلرید سدیم در ۹۵ قسمت آب مقطر تهیه می‌شود. تغییرات میزان خرز علامت نسبت به ولتاژ بکار برده شده برای تهیه نمونه‌ها در دماهای مختلف، مطابق شکل (۷) می‌باشد.

چنانچه مشاهده می‌شود، در دماهای کمتر از 35°C ، میزان نفوذ خوردگی در ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد. اما در دماهای بالاتر از 35°C مقدار خرز خوردگی با افزایش ولتاژ بطور صعودی افزایش می‌یابد. حد قابل قبول برای نفوذ خوردگی از هر طرف برش ایجاد شده کمتر از 1 mm می‌باشد.

در دماهای 25 و 27.5°C ، مقاومت پوششها در برابر خوردگی در ابتدا پایین است اما با افزایش ولتاژ مقاومت به کندی افزایش می‌یابد و در حدود $260-340\text{V}$ در محدوده قابل قبولی قرار می‌گیرد و با افزایش ولتاژ مجدد مقاومت پوششها کاهش می‌یابد.

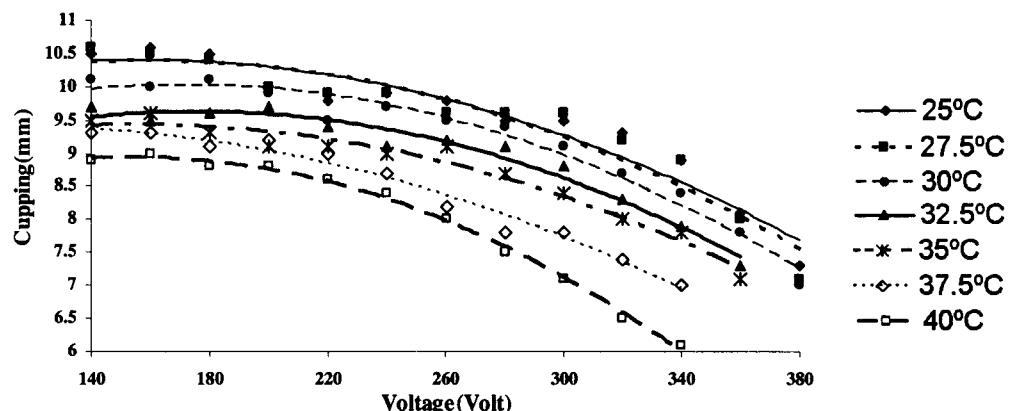
پوششها نیز افزایش یافته از طرفی انعطاف پذیری با ضخامت پوشش نسبت عکس دارد، بنابراین میزان انعطاف پذیری فیلمهای رنگ کاهش می‌یابد.

همچنین با توجه به شکل (۶) مشاهده می‌شود که با افزایش دما در یک ولتاژ ثابت انعطاف پذیری پوشش کاهش می‌یابد که به دلیل افزایش ضخامت پوشش است. اما میزان کاهش انعطاف پذیری در دماهای بالا (37.5 و 40°C) به مقدار زیادی می‌باشد که نشان می‌دهد افزایش بیش از حد دما اثر نامطلوبی بر انعطاف پذیری پوشش می‌گذارد. دلیل بروز این مسئله نیز رسوب ذرات درشت بهم چسبیده رنگدانه و رزین بر روی کاتد می‌باشد که انعطاف پذیری پوشش را تحت تاثیر قرار می‌دهد و این مسئله در ولتاژهای بالاتر به مراتب بیشتر است.

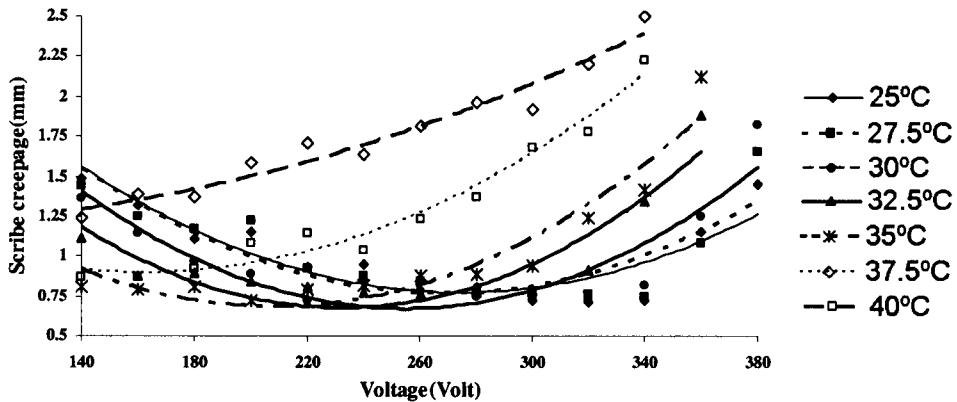
نتایج تجربی اثر ولتاژ و دما بر مقاومت در برابر خوردگی

برای بررسی مقاومت پوششها در برابر خوردگی از آزمون خرز علامت درون دستگاه مه نمک استفاده نموده‌ایم. آزمون مه نمک، یکی از رایجترین آزمونهای شتاب داده شده برای ارزیابی مقاومت پوششها در برابر خوردگی می‌باشد [۶].

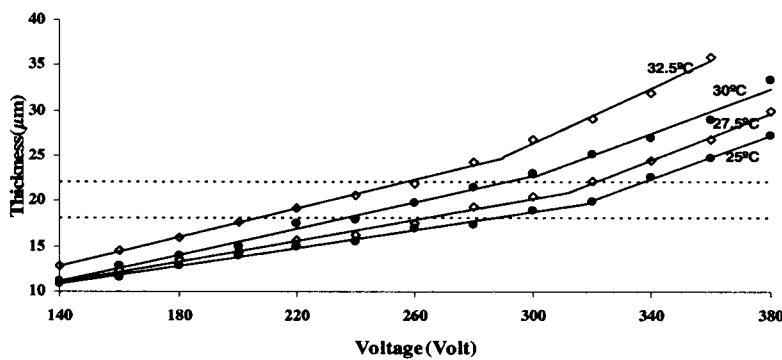
روش انجام آزمایش بدین صورت می‌باشد که بر روی سطح نمونه، با استفاده از یک وسیله نوک تیز خراشی عمیق و بشكل علامت ضرب با زاویه 30°



شکل ۷ تغییرات عمق جام در مقابل ولتاژ.



شکل ۷: تغییرات میزان پیشروی خوردگی نسبت به ولتاژ.



شکل ۸: محدوده مناسب ضخامت فیلم رنگ برای نمونه‌های تهیه شده در شرایط مختلف.

قبول می‌باشد، اما پس از عبور از ولتاژ شکست ۳۷/۵°C پیشروی خوردگی افزایش می‌یابد. در دمای ۱۸۰V مقاومت خوردگی در ولتاژ کمتر از ۱۸۰V مناسب است اما با افزایش ولتاژ، میزان خوش خوردگی بطور صعودی افزایش می‌یابد. در دمای ۴۰°C حتی به ولتاژهای پایین نیز پیشروی خوردگی به مقدار زیادی است. علت بروز این مسئله تشکیل پوشش متخلخل با ضخامت بالا و نیز وجود جوش در سطح فیلم رنگ می‌باشد که باعث کاهش مقاومت خوردگی پوششها می‌گردد. در واقع بکار بردن دمای بالا، باعث می‌شود که مقاومت پوششها در برابر خوردگی بشدت کاهش پیدا نماید.

بحث و نتیجه‌گیری نهایی

با مشاهده نتایج حاصله از آزمایش‌های انجام شده و تفسیر آنها نتیجه نهایی را بصورت زیر خلاصه می‌نماییم.

در واقع در ولتاژهای پایین که ضخامت پوششها پایین می‌باشد (کمتر از ۱۵ μm)، مقاومت پوشش در برابر خوردگی کم است، اما با زیاد شدن ضخامت (۱۸ تا ۲۳ μm) مقاومت پوششها در برابر خوردگی در حد قابل قبولی قرار می‌گیرد. کاهش مجدد مقاومت پوششها در برابر خوردگی به دلیل عبور از ولتاژ شکست می‌باشد که وجود سطح فیلم متخلخل باعث کاهش مقاومت پوشش در برابر خوردگی می‌شود.

در دمای ۳۰ و ۳۲/۵°C مقاومت پوششها در برابر خوردگی مطابق حالت قبل می‌باشد، با این تفاوت که به دلیل بیشتر بودن ضخامت پوششها در این دما، محدوده قابل قبول خوردگی ۱۸۰-۳۲۰V می‌باشد.

در دمای ۳۵°C در دمای ۳۵°C، تا رسیدن به ولتاژ شکست (۳۰۰V) مقاومت خوردگی در محدوده مورد

برای محدوده دمایی مورد نظر بصورت شکل (۸) نمایش داده می‌شود.

با توجه به شکل مشاهده می‌شود در دمای 25°C ، ولتاژ مورد نیاز برای رسیدن به ضخامت مورد نظر $240-280\text{ mV}$ باشد. اما با توجه به اینکه ولتاژ شکست در این دما بیشتر از 320 mV باشد و لازم است که ولتاژ مورد استفاده در محدوده ولتاژ شکست نباشد، بکار بردن این دما پیشنهاد نمی‌شود. برای دمای $27/5^{\circ}\text{C}$ ، ولتاژ مورد نیاز $260-320\text{ mV}$ می‌باشد و در محدوده ولتاژ شکست این دما، که بیش از 310 mV است قرار می‌گیرد. بنابراین استفاده از این دما نیز توصیه نمی‌گردد.

اما برای دمای 30°C محدوده ولتاژ مورد استفاده $240-280\text{ mV}$ و برای دمای $32/5^{\circ}\text{C}$ این محدوده $200-260\text{ mV}$ می‌باشد. با توجه به شکل (۸) مشاهده می‌شود که در این محدوده‌ها شکست اتفاق نمی‌افتد و همه نتایج آزمونهای مکانیکی که برای این محدوده ولتاژ و دما انجام پذیرفته مثبت می‌باشد. بنابراین بهترین محدوده دما و ولتاژ برای مدت زمان 150 ثانیه با توجه به بررسی‌های انجام شده در این تحقیق پیشنهاد می‌نماییم، استفاده از دمای $30-32^{\circ}\text{C}$ و محدوده ولتاژ $240-260\text{ mV}$ می‌باشد.

با توجه به نتایج آزمایشهای مکانیکی انجام شده، مشخص است که یکی از عوامل اصلی کاهش خواص فیلم رنگ، بروز پدیده شکست می‌باشد. در واقع با بروز این پدیده، خواص فیلم رنگ مثل ظاهر پوشش، چسبندگی و مقاومت در برابر خوردگی کاهش می‌یابد. بنابراین تا حد امکان باید سعی شود در خطوط تولید از ولتاژی به مراتب پایینتر از ولتاژ شکست استفاده شود.

همچنین بکار بردن دماهای بالا نیز خواص فیلم رنگ را بشدت تحت تاثیر قرار می‌دهد. چنانچه از نتایج آزمایشهای انجام شده مشخص است، استفاده از دماهای بالاتر از 35°C باعث کاهش شدید خواص مکانیکی فیلم رنگ می‌شود و لازم است که دمای حمام رنگ پایینتر از این دما باشد. دمای 35°C نیز یک دمای بحرانی برای حمام رنگ بوده و با توجه به شکلهای (۶) و (۷) مشخص است که این دما آغاز تغییر شکل منحنی‌ها در جهت کاهش خواص مکانیکی می‌باشد. بنابراین لازم است که دمای حمام رنگ الکترودیپوزیشن پایینتر از 35°C تنظیم شود. بنابراین محدوده دمایی $25-32/5^{\circ}\text{C}$ می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. با توجه به اینکه ضخامت مناسب برای فیلم رنگ الکترودیپوزیشن $20 \pm 2 \mu\text{m}$ می‌باشد، منحنی تغییرات ضخامت نسبت به ولتاژ

مراجع

- 1 - Gordon Fettis. (1995). *Automotive Paints and Coating*.
- 2 - Palluel, A. L., Cook, B. and Ness, M. (1977). *Industrial Electrochemical Process and References*.
- 3 - Kordomenos, P. E. and Nordstrom, J. D. (1982). *J. Coat. Tech.*, Vol. 54, No. 686.
- 4 - Lambourne, R. and Strivens, T. A. (1999). *Paint and Surface Coating*.
- 5 - Willibald Machu, (1978). *Handbook of Electro Painting Technology*. Electrochemical Publications Limited.
- 6 - Strzygowski, W. (2001). *Automotive Electrocoat Manual For The Application of CED Primer*. Dupont Herbert.
- 7 - Bragcio, N.G. (1996). *Electrodeposition Painting*. PPG.
- 8 - Wismer, M. and Pierre, P. E. (1982). *J. Coating Technology*, Vol. 54, No. 688.
- 9 - Pierce, P. E., Kovac, Z. and Higginbotham, C. (1978). *Industrial Eng. Chem. Prod.*, Vol. 17.
- 10 - Gupta, S. C. and Shukla, M. C. (1992). *Journal of the Oil Chemists and Colourists Association*, Vol. 9, P. 369.
- 11 - *Annual book of ASTM standards*, (1991). Vol. 06.01.
- 12 - Liu, T. and Leidheiser, H. (1984). *Corrosion Control by organic coating*.

واژه‌های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

- | | | |
|-------------------------------------|---------------------|----------------|
| 1 - Cathodic electrodeposition coat | 2 - Crosslink | 3 – Epoxy |
| 4 - Pigment paste | 5 – Electrophoresis | 6 - Cream coat |
| 7 - Rupture voltage | 8 - Cupping tes | |