



پوشش‌های هوشمند ضد خوردگی: انواع و سازوکارهای حفاظت از خوردگی

مهدی یگانه^{۱*}، سید مهدی مرعشی^۲، نیلوفر محمدی^۲

۱- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز، صندوق پستی: ۶۱۳۵۷۴۳۳۳۷.

۲- دانشجوی کارشناسی، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز، صندوق پستی: ۶۱۳۵۷۴۳۳۳۷.

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۲/۰۱ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۶/۰۴/۲۶ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۴/۲۸ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۶/۰۵/۰۱

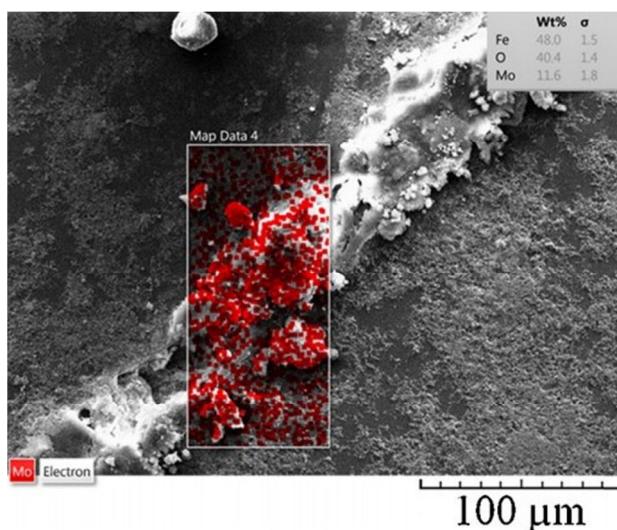
چکیده

محبوس نمودن بازدارنده‌ی خوردگی در یک ساختار میزبان خنثی (مخزن) و سپس رهایش آن و یا اصطلاحاً بکارگیری سیستم‌بازدارندگی هوشمند ضد خوردگی توجه زیادی را در بین محققان به خود جلب نموده است. این سیستم‌ها براین اساس طراحی می‌شوند که هم از واکنش‌های ناخواسته بین بازدارنده و زمینه جلوگیری به عمل آید و هم بازدارنده در جایی که مورد نیاز است مصرف شود. همچنین، در صورت ایجاد خراش در پوشش‌ها، این خراش‌ها بتوانند ترمیم گردند. برای رسیدن به این هدف، تاکنون استراتژی‌های متفاوتی پیشنهاد شده است. در برخی روش‌ها، بازدارنده را درون یک ساختار میزبان با ابعاد نانو یا میکرومتری کپسول نموده که فقط در حین آسیب رسیدن به کپسول، بازدارنده آزاد شود و سبب جلوگیری از خوردگی گردد. همچنین، می‌توان از مخازن مختلف دیگری برای محبوس نمودن بازدارنده‌ها بهره برد. از جمله‌ی این مخزن‌ها می‌توان به نانولوله‌ها، ذرات مبادله‌گر یونی، مواد هادی و پلی‌الکترولیت‌های لایه به لایه، مواد متخلخل و غیره اشاره نمود. به‌عنوان نمونه می‌توان از نانوذراتی که دارای لایه‌های متناوب پلی‌الکترولیتی هستند برای ساکن کردن بازدارنده‌ها بهره برد. تغییر در شرایط محیطی، پلی‌الکترولیت‌ها را تضعیف نموده و سبب آزادسازی بازدارنده در محیط می‌شود. به طور کلی در سیستم‌های بازدارندگی هوشمند ممکن است یک تبادل یونی بین یون خورنده و بازدارنده درون سیستم رخ دهد و یا بازدارنده با تغییر pH در منطقه خوردگی آزاد شود و یا اینکه به صورت نفوذ بلند مدت از درون سیستم مانع از خوردگی شود. بنابراین باید تغییراتی در محیط پیرامون رخ دهد تا شاهد آزاد شدن و عملکرد بازدارنده درون پوشش بود.

واژه‌های کلیدی

پوشش هوشمند، خوردگی، رهایش، بازدارنده خوردگی.

چکیده تصویری





Smart Coatings in Anti-corrosion Applications: Types and Corrosion Protection Mechanisms

Mahdi Yeganeh^{1*}, Seyed Mahdi. Marashi², Niloofar. Mohammadi²

1- Assistant Professor, Department of Material Science and Engineering, Shahid Chamran University, P.O. Box: 6135743337, Ahvaz, Iran.

2- MSC, Student, Department of Material Science and Engineering, Shahid Chamran University, P.O. Box: 6135743337, Ahvaz, Iran.

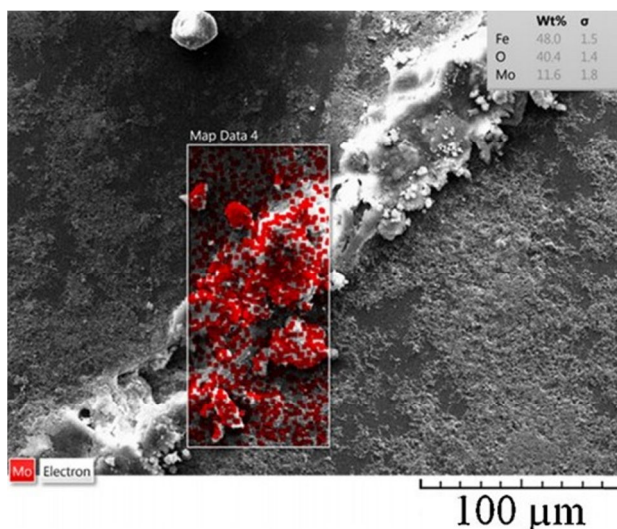
Abstract

Doping corrosion inhibitor in a host structure (container) draws much attention among the researchers. This system, called smart corrosion inhibition, is designed not only to avoid undesirable reactions between the corrosion inhibitor and the matrix but also letting the inhibitor to be consumed just where it is needed. Moreover, in some cases, this system can undergo self-healing properties, if the coating is scratched. A lot of strategies are suggested to achieve these purposes, including loading corrosion inhibitor in nano-micro capsules, doping corrosion inhibitor in porous containers and etc. Other reservoirs that can be loaded with corrosion inhibitor are nanotubes, ion exchange particles, conductive materials, layer by layer polyelectrolytes, and porous materials. For instance, multi-layer polyelectrolytes can be used to immobilize the corrosion inhibitor. Changing the system conditions can cause polyelectrolytes to weaken, and letting the corrosion inhibitor release. In general, an ion exchange occurs between corrosive ions and inhibitors' in the system, or the inhibitor is released due to local pH changes, or as a long-term diffusion, the inhibitor can avoid corrosion reaction. Therefore, some changes are needed in the system to commence smart corrosion inhibition process.

Keywords

Smart Coating, Corrosion, Release, Corrosion inhibitor.

Graphical abstract



*Corresponding author: m.yeganeh@scu.ac.i

۱- مقدمه

یکی از متداول‌ترین روش‌های مقابله با خوردگی سازه‌های فلزی، اعمال پوشش‌های آلی و محافظ می‌باشد. پوشش‌های پلیمری می‌توانند یک سد در برابر محلول‌های خوردنده ایجاد نموده و سبب حفاظت غیرفعال سطح فلزی گردند [۱]. با این وجود، تخریب پوشش در گذر زمان در نتیجه تأثیرات دمایی، مکانیکی، تشعشعی و شیمیایی می‌تواند سبب تشدید خوردگی گردد [۲-۴]. این امر می‌تواند سبب باز شدن حفرات و انتشار ترک به درون پوشش شده که در نتیجه آب و نمک‌های خوردنده با نفوذ به سطح فلز می‌توانند سبب تخریب سازه گردند. بنابراین افزودن یک سیستم حفاظتی فعال برای افزایش طول عمر سازه فلزی ضروری به نظر می‌رسد. یک راه برای رسیدن به این نوع حفاظت، افزودن ذرات فعال برای جلوگیری از خوردگی می‌باشد. مهم‌ترین نوع این ذرات استفاده از ذرات بازدارنده‌ی خوردگی مانند Cr(VI) می‌باشد. با وجود مقاومت به خوردگی عالی این سیستم، کرومات‌ها سرطان‌زا بوده و با تراوش سریع به محیط سبب ایجاد مشکلات زیست محیطی می‌گردند [۵]. از طرف دیگر از دیدگاه اقتصادی نیز تراوش سریع به بیرون مطلوب نمی‌باشد و حفاظت به سرعت با زمان از بین می‌رود و در نتیجه نیاز به حفاظت اضافی می‌باشد. یک جنبه‌ی دیگر استفاده مستقیم از ذرات بازدارنده در پوشش اندرکنش زمینه پلیمری و ذرات بازدارنده است که می‌تواند منجر به تخریب پوشش و/یا غیرفعال شدن بازدارنده گردد. همچنین کاربرد بازدارنده‌های خوردگی چالش دیگری مانند میزان استفاده از بازدارنده در سیستم‌های مورد استفاده را به همراه دارد [۶، ۷]. از میان روش‌های متفاوت (رنگدانه‌های آلی و معدنی [۸، ۱۰]، کمپلکس‌های فلزی [۱۱، ۱۲] و غیره) برای حل این مشکلات، یک روش که توجه زیادی را در بین محققان خوردگی به خود جلب نموده است، محبوس نمودن بازدارنده خوردگی در یک ساختار میزبان است. می‌توان بازدارنده را درون یک ساختار میزبان خنثی با ابعاد نانو یا میکرومتری محبوس نمود که فقط در حین تغییرات ساختار میزبان بازدارنده آزاد می‌شود و سبب جلوگیری از خوردگی و صدمات بیشتر می‌شود. مزیت دیگر استفاده از این میزبان‌ها یا مخازن، عدم واکنش‌های مخرب بازدارنده و پوشش است که می‌تواند سبب افزایش کارایی بازدارنده و جلوگیری از تخریب پوشش شود [۱۳]. می‌توان از مخازن دیگری برای ساکن نمودن بازدارنده در پوشش‌ها بهره برد. از جمله این مخازن می‌توان به کپسول‌ها، ذرات مبادله‌گر یونی پلی‌الکترولیت‌های لایه به لایه، مواد متخلخل و مواد هادی اشاره نمود. در این مقاله انواع روش‌های بازدارندگی هوشمند و سازوکار آنها بحث خواهد شد. در بخش‌های بعدی بیشترین مباحث بر روی انواع مخازن موجود، کارایی آنها، رفتار جذب و رهایش بازدارنده، مزایا و معایب مخازن و جلوگیری از خوردگی به کمک آنها ارایه می‌شود.

۲- انواع روش‌های بازدارندگی هوشمند ضد خوردگی

متداول‌ترین روش برای رسیدن به هدف بازدارندگی هوشمند استفاده از مخازنی است که حاوی بازدارنده مورد نیاز باشند. مهم‌ترین خاصیت این نوع مخازن خنثی بودن آنها از لحاظ شیمیایی و عدم واکنش با بازدارنده می‌باشد [۱۴]. انواع مخازنی را که به عنوان نگهدارنده و رهاکننده بازدارنده عمل می‌نمایند به شرح زیر می‌توان تقسیم‌بندی نمود:

- میکرو و نانوکپسول‌ها
- لیاف توخالی و نانولوله‌ها
- مخازن لایه به لایه
- مخازن مبادله‌کننده‌های یونی
- مواد متخلخل
- مواد هادی

۲-۱- میکرو و نانوکپسول‌ها

ترکیبات فعال مایع نظیر مونومرها، رنگ‌ها، کاتالیزورها و مواد سخت‌شونده درون میکرو/نانوکپسول‌ها، لیاف یا کانال‌های توخالی اعمال می‌شوند. در هنگام ایجاد یک ترک، این کپسول‌ها گسیخته می‌شوند و ترکیبات فعال توسط نیروی موئینگی بدون ترک‌ها ریخته می‌شوند و در حضور کاتالیزورهای از پیش توزیع شده در ماده، جامد می‌شوند و ترک را ترمیم می‌کنند [۱۷-۱۵]. اشاعه ترک‌ها مهم‌ترین نیروی محرکه‌ی این فرآیند است. با این وجود، باید تنش‌های ناشی از ترک‌ها آزاد شود که از عیوب این فرآیند می‌باشد [۲۰-۱۸]. اولین نمایش تجربی مواد خود ترمیم شونده توسط اسکات وایت در سال ۲۰۰۱ انجام شد [۲۱]. توانایی خود ترمیمی با استفاده از تلقیح ترکیبات ترمیم‌کننده کپسول‌شده در زمینه پلیمری حاوی کاتالیزورهای پراکنده شده به دست آمد. استراتژی خود ترمیم‌شوندگی در شکل ۱ نشان داده شده است.

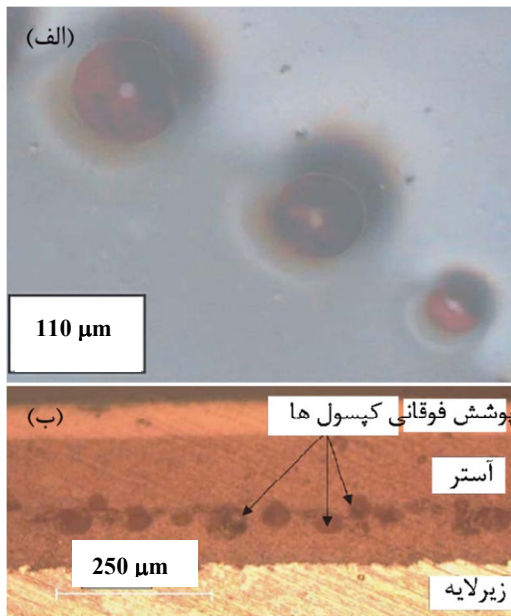
در این حالت دیسایکلوپنتادین^۱ به عنوان ترکیب مایع ترمیم‌کننده و کاتالیزور گروپ^۲ به عنوان یک فعال ساز شیمیایی داخلی استفاده گردیدند و داخل یک زمینه یک اپوکسی پراکنده گردیدند. وقتی دیسایکلوپنتادین در تماس با کاتالیزور گروپ پخش شده در رزین اپوکسی قرار می‌گیرد یک نوع پلیمریزاسیون شروع می‌شود و اتصالات جانبی زیاد سبب می‌شود که پلی‌سایکلوپنتادین سخت شکل بگیرد و دهانه ترک را درزگیری کند [۲۲]. کومار^۳ و همکارانش تلاش نمودند تا انواع بازدارنده‌های خوردگی را درون کپسول‌های متفاوت بارگیری کنند. درجه تأثیر پوشش‌های ضد خوردگی ترمیم‌شونده با اوره فرمالدهید^۴ و میکروکپسول‌های ژلاتینی (۱۵۰-۵۰ میکرومتر) حاوی انواع مختلف ترکیبات تشکیل‌دهنده فیلم بررسی شد [۲۳].

¹ DCPD

² Grubb

³ Kumar

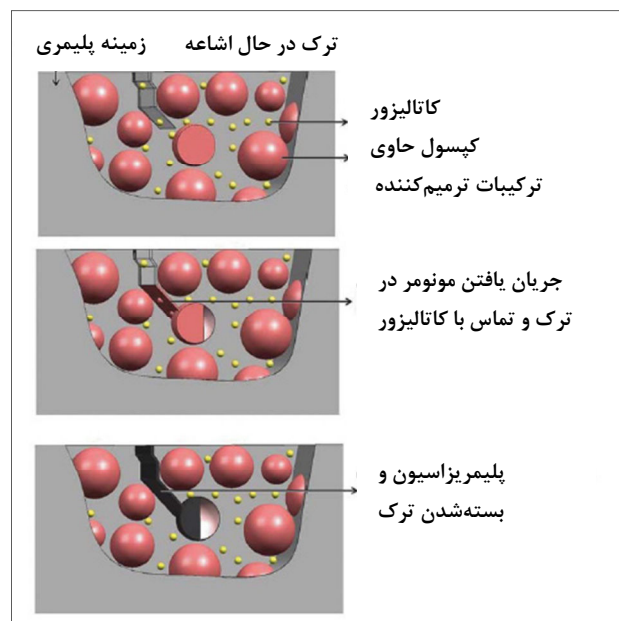
⁴ Urea-formaldehyde



شکل ۲- (الف) تصویری از کپسول‌های ژلاتین در رنگ پلی‌یورتان بعد از ۲ ساعت و (ب) تصویر نوری از سطح مقطع پوشش حاوی میکروکپسول [۲۳].

مخزن‌های توخالی و نانوحامل‌های این چینی را می‌توان به روش آبکافت نمک فلز مربوطه در حضور ماده‌ی هسته و یا کلسینه‌کردن ذرات پلیمر پوشش داده شده با یک پوسته‌ی معدنی تولید نمود [۲۵]. روش‌های دیگری چون امولسیون بدون موادفعال سطح برای تولید کره‌های CeO_2 به کار برده شده است [۲۵]. در تحقیقاتی که توسط کارتسوناکیس^۱ و همکارانش انجام شد، کپسول‌های اکسیدسیریم تولید و بازدارنده‌ی هیدروکسی کوئینولین^۲ به درون ساختار کپسول‌ها اعمال گردید [۲۵، ۲۶]. برای بررسی اثر بازدارندگی این سیستم، ۰/۰۰۱ مولار از محلول حاوی نانوکپسول‌های بدون و بازدارنده به محلول خورنده ۰/۵ مولار کلرید سدیم افزوده شده و خواص خوردگی و رهايش این کپسول‌ها بر روی آلومینیوم ۲۰۲۴ مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳ منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌ها بعد از ۷۲ ساعت را نشان می‌دهد.

حضور نانوکپسول‌های حاوی بازدارنده سبب کاهش چگالی جریان خوردگی می‌شود که ناشی از رهايش بازدارنده به درون محلول است. مقاومت پلاریزاسیون به دست آمده برای آلومینیوم، محلول حاوی نانوکپسول‌های اکسیدسیریم و محلول حاوی نانوکپسول‌های اکسیدسیریم با بازدارنده به ترتیب $1.78 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ، 1.40 و 1.76 به دست آمد [۲۵]. با ذخیره‌آزاد سازی منظم بازدارنده می‌تواند به عنوان یک سیستم لایه لایه مورد استفاده قرار گیرند. با رسوب مرحله به مرحله‌ای از لایه‌ها با بار مخالف (برای مثال پلی الک جاسازی بازدارنده خوردگی درون کپسول موجب جلوگیری از تماس مستقیم بازدارنده و زیرلایه شده و همچنین

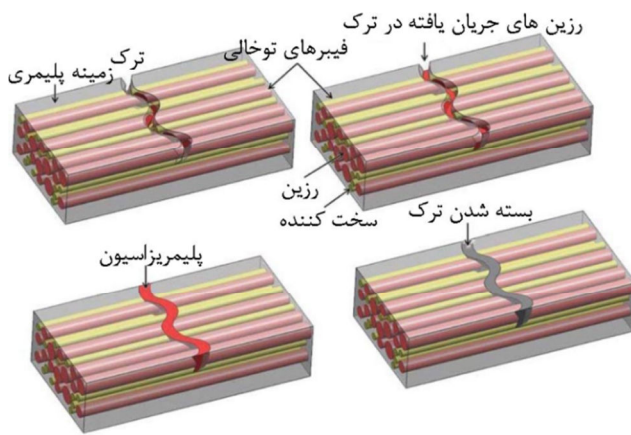


شکل ۱- نمایی از فرآیند خود ترمیمی با استفاده از تلقیح میکروکپسول [۲۱].

همانگونه که در شکل ۲ نشان داده شده است، میکروکپسول‌ها برای مدت طولانی در پوشش خشک و سالم باقی ماندند. تنها با ایجاد یک تخریب، کپسول‌ها محتویات خود را به محل عیب رها نمودند. آزمایش‌های خوردگی تسریع شده روی این پوشش‌ها مشخص کرد که ترکیب میکروکپسول‌های خود ترمیم شونده در آسترها می‌تواند تا حدود زیادی خوردگی زیرلایه‌ای (زیر فیلم) فولادهای در معرض محیط خورنده را کاهش دهند [۲۳]. همین فرآیند کپسول‌کردن برای تولید پوشش‌های پلیمری خود ترمیم‌شونده بکار می‌رود. میکروکپسول‌های اپوکسی- آمین حاوی MgSO_4 در محدوده اندازه ۱۰ تا ۲۴۰ میکرومتر توسط پلیمریزاسیون فصل مشترکی در امولسیون مولکولی تهیه شدند. یک رنگ مایع اپوکسی- آمین به روی فولاد اعمال شد و تحت شرایط مختلف حفاظت کاتدی بررسی گردید. سولفات منیزیم به عنوان یک ماده ترمیم‌کننده بکار می‌رود چرا که می‌تواند رسوب غیرقابل حل $\text{Mg}(\text{OH})_2$ را در pHهای بالا تولید کند که می‌تواند در عیوب رنگ ناشی از حفاظت کاتدی ایجاد شوند. ایده این کار حصول درزگیری عیوب توسط هیدروکسید تشکیل شده از یون‌های منیزیم آزاد شده از کپسول بود [۲۴]. تحقیق‌های ذکر شده به توضیح رفتار پوشش‌هایی می‌پردازد که قادر به ترمیم عیوب و بلوکه کردن مکانیکی آنها از طریق پلیمریزاسیون یا رسوب باشد. یکپارچگی فیزیکی پوشش تا حدی توسط این فرآیندها احیا می‌شود. در این نوع کپسول‌ها عمدتاً از مواد ترمیم‌کننده ترک به جای بازدارنده استفاده می‌شود و هدف اصلی حفظ یکپارچگی و خواص مکانیکی پوشش و یا ماده است. با این وجود در برخی دیگر از تحقیق‌ها از مولکول‌های بازدارنده رایج استفاده شده است که خواص ضد خوردگی ناشی از ترک یا خراش پوشش را می‌توان مطالعه نمود.

¹ Kartsonakis

² 8-Hydroxyquinoline



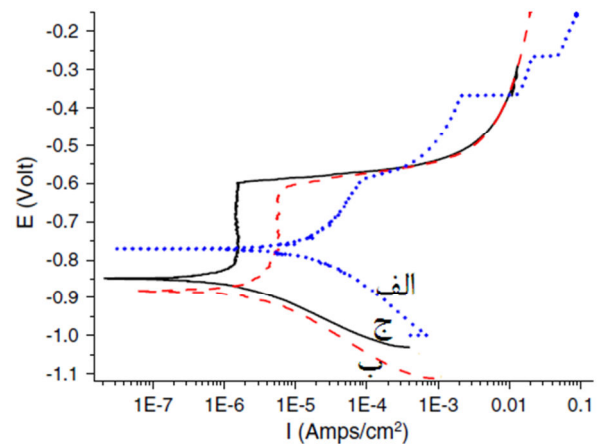
شکل ۴- نمایی از فرآیند خود ترمیم‌شوندگی با فیبرهای توخالی [۳۳].

محققانی در زمینه‌ی استفاده از نانولوله‌های توخالی به عنوان مخزن بازدارنده‌ی خوردگی تحقیقاتی انجام دادند. به عنوان مثال شوکین^۲ و همکارانش درون نانولوله‌های هالوسایت^۳ $(Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O)$ بازدارنده ۲-مرکپتوبنزوتری‌آزول تلقیح نموده و سپس درون پوشش‌های سل-ژل سیلیکا-زیرکونیا اعمال نمودند [۳۴، ۳۵]. در تحقیق دیگری عبدالایف^۴ و همکارانش بازدارنده‌ی بنزوتری‌آزول را درون نانولوله‌های توخالی در محلول استن و به کمک اعمال خلاء ذخیره نمودند (شکل ۵). نتایج رهایش بازدارنده از نانو لوله‌ها نیز نشان داد که نفوذ به خارج این مواد تحت‌تأثیر هندسه‌ی نانو لوله است و نه ترکیب شیمیایی آن [۳۶-۳۸]. عبدالایف و همکارانش برای کنترل خروج بازدارنده از لوله‌ی هالوسایت از نمک‌های مس (II) برای ایجاد کمپلکس و مسدود کردن ورودی لوله‌ها استفاده نمودند [۳۷]. بررسی خواص خوردگی پوشش بدون نانولوله‌ها و با نانولوله‌ها مشخص نمود که در نواحی خراش میزان نرخ خوردگی پوشش حاوی نانولوله‌های پر شده با بازدارنده شش برابر کمتر از پوشش‌های معمولی در ۲۴ ساعت می‌باشد. این نرخ خوردگی کمتر نشان از رهایش بازدارنده از درون نانولوله‌ها و ترمیم مکان‌های خراش بود [۳۶، ۳۹، ۴۰]. هر چند تولید اینگونه سیستم‌ها چندان پیچیده نمی‌باشد، اما کمی میزان اعمال بازدارنده ناشی از سطح ویژه کم لوله‌ها و شکل لوله‌ها ممکن است در محافظت از خوردگی کارایی بالایی نداشته باشند.

۲-۳- پوشش‌های لایه به لایه

یک روش جالب که امکان کنترل خروج بازدارنده تحت اثر تحریک ناشی از خوردگی را می‌دهد، استفاده از پوشش‌دهی لایه به لایه‌ی پوسته‌های^۵ پلیمری حاوی بازدارنده روی سطح ذرات می‌باشد [۴۱-۴۶].

تنها به هنگام ایجاد شرایط خوردگی، بازدارنده مصرف می‌شود که این امر مانع از هدر رفت آن می‌گردد [۲۷-۳۲]. در سیستم‌های حاوی کپسول‌ها، بلوکه کردن جزئی مسیر برای ذرات خورنده همیشه اثر مناسبی بر جلوگیری از خوردگی ندارد. اگر الکترولیت هنگام ایجاد شدن عیب در پوشش به سمت زیر لایه رخنه کرده باشد، فرآیندهای خوردگی می‌تواند حتی زیر پوشش در محل ترمیم‌شده یا درزگیری شده رخ دهد. در واقع استفاده از ترکیبات ترمیم‌کننده غیربازدارنده‌های خوردگی می‌تواند این اثر را تشدید کند.



شکل ۳- منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های (الف) آلومینیم، (ب) محلول حاوی نانوکپسول‌های اکسیدسیریم و (ج) محلول حاوی نانوکپسول‌های اکسیدسیریم با بازدارنده در حلول نیم مولار کلرید [۲۵].

۲-۲- الیاف‌های توخالی و نانو لوله‌ها

گروهی از محققان از الیاف‌های شیشه‌ای توخالی کوچکی استفاده نمودند که توسط رزین پر می‌شدند. کامپوزیت‌هایی که بر اساس الیاف‌های پر شده استفاده شدند، قادر نبودند که رزین را بدون ترک تحویل دهند چرا که اپوکسی رزین استفاده شده دارای ویسکوزیته بالایی بود. باند^۱ و همکارانش فرآیندی را توسعه دادند تا تولید الیاف‌های شیشه‌ای توخالی را بهینه‌کنند و از آنها به عنوان محفظه نگهدارنده‌ی ترکیبات ترمیم‌کننده مایع و یا رنگ استفاده کنند. این الیاف‌های شیشه‌ای بوروسیلیکاتی قطری در حدود ۱۰۰-۳۰ میکرومتر داشته و میزان توخالی بودن آنها (حفره آنها) ۵۵٪ بود (شکل ۴). باند و همکارانش با الهام از طبیعت کامپوزیتی را که قادر به خونریزی (تراوش شبیه خون) بود، تولید نمودند. الیاف‌های توخالی حاوی رزین یا سخت‌کننده عمل نشده تهیه شد و درون زمینه اپوکسی رزین قرار گرفتند [۳۳]. سازوکار عملکرد این الیاف‌ها نیز همانند کپسول‌ها ناشی از ترک فیبرها و فرآیندهای پلیمریزاسیون مواد درون الیاف‌ها می‌باشد.

² Shchukin

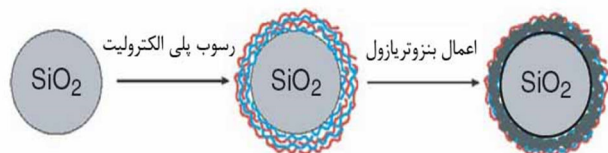
³ Halloysite

⁴ Abdullayev

⁵ Layer By Layer deposition (lbl)

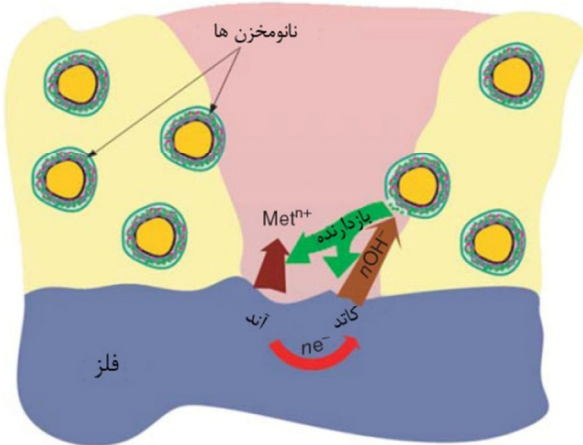
¹ Bond

صورت نمی‌پذیرفت و بعد از ۶۰ روز از ماندگاری در محیط ۰.۸٪ میزان بازدارنده‌ی اولیه در نانو مخازن باقی ماند [۴۵].

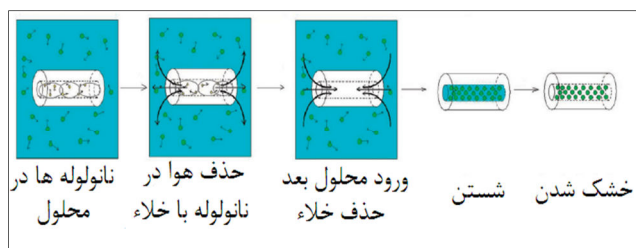


شکل ۶- فرآیند اعمال بازدارنده بر روی نانوذرات به کمک پلی‌الکترولیت‌ها [۴۵].

محتمل‌ترین سازوکار حفاظت از خوردگی براساس تغییر موضعی pH در ناحیه معیوب است. وقتی فرآیند خوردگی شروع می‌شود میزان pH نواحی همسایه تغییر می‌کند و سبب باز شدن پوسته‌های پلی‌الکترولیت نانو مخازن می‌شود که بازدارنده مزبور با خروج از مخازن سبب توقف فعالیت خوردگی شده و میزان pH به حالت اولیه خود می‌گردد [۴۱]. در نتیجه فرآیند رهايش بیشتر بازدارنده متوقف می‌گردد همانگونه که در شکل ۷ دیده می‌شود. همچنین در تحقیقی دیگر، پوشش مقاوم به خوردگی با خاصیت آب‌گریزی به وسیله عامل دار کردن ذرات سیلیکا با $\text{trichloro}(1\text{H},1\text{H},2\text{H},2\text{H}\text{-perfluorooctyl)silane}$ و پوشش‌دهی دولایه با پاشش فشار بالا روی سطح مس اعمال شد [۴۷]. شکل ۸ شمایی از نتیجه آزمون زاویه تماس بر روی این سطح را نشان می‌دهد. این سیستم‌ها توانایی جذب بازدارنده‌های گوناگون را دارند و به درک سازوکار محافظت هوشمند کمک فراوانی نموده‌اند. اما پیچیدگی تولید و استفاده از مواد گوناگون برای تولید این سیستم‌ها چالشی است که بایستی برای توسعه این پوشش‌ها به عنوان پوششی کارآمد برطرف گردد.



شکل ۷- شمایی از فرآیند آزاد شدن بازدارنده از نانومخزن‌های لایه‌لایه‌ای [۴۱].

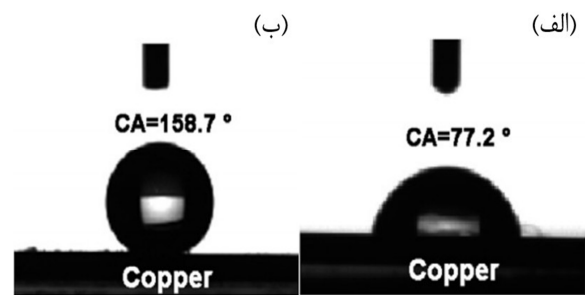


شکل ۵- مراحل اعمال بازدارنده به درون نانولوله‌های هالوسایت [۳۶].

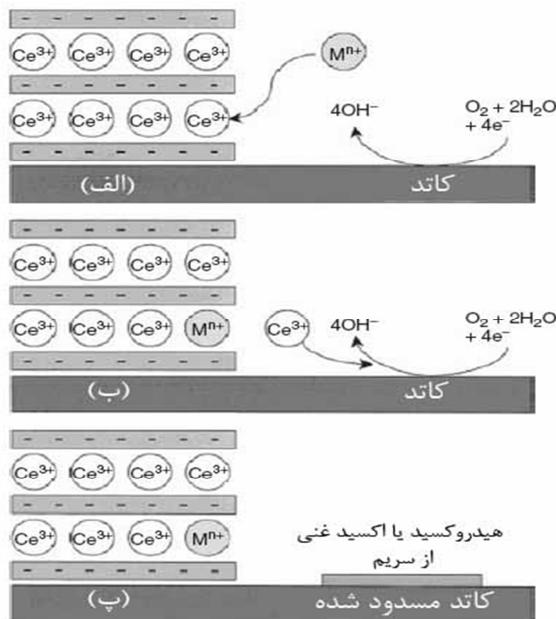
نانو مخازن ترولیت‌ها، نانو ذرات و بیو مواد) از محلول آبی یا آلی روی سطح مورد نظر، پوسته‌های لایه به لایه تولید می‌شود [۴۱]. این فیلم، حاوی یک یا چند تک لایه‌ی پلی‌الکترولیتی تولید شده روی سطح یک ذره است که قابلیت کنترل تراوش‌پذیری در مقابل یون‌ها و مولکول‌های آلی کوچک را دارد. ذخیره‌ی بازدارنده‌ی خوردگی در پلی‌الکترولیت‌های چند لایه دو مزیت دارد: (۱) محبوس کردن بازدارنده که مانع از اثر منفی آن روی پوشش می‌شود و (۲) تولید یک رهايش هوشمند بازدارنده و تراوش از پلی‌الکترولیت با تغییر pH و رطوبت محیط. تغییر در pH مهم‌ترین عامل خارجی برای شروع آزادسازی بازدارنده می‌باشد، چرا که فعالیت خوردگی منجر به تغییر pH موضعی در نزدیک عیوب آندی و کاتدی می‌شود. بنابراین پوشش هوشمند حاوی مخازن پلی‌الکترولیت می‌تواند شروع خوردگی را شناسایی کند و شروع به فرآیند خود ترمیمی کند [۴۱-۴۶]. احتمال تولید چنین پوشش ضد خوردگی خود ترمیم شونده‌ای بر اساس انباشتگی لایه به لایه در نانو مخازن توسط ژلودکوویچ^۱ و همکارانش بررسی شده است [۴۳، ۴۴]. نانو ذرات سیلیکا به عنوان ذره‌ی الگو استفاده شدند و بنزوتریازول به عنوان یک بازدارنده خوردگی آلی مورد استفاده قرار گرفت. فرآیند رسوب لایه به لایه شامل بکارگیری دو مولکول بزرگ پلی‌الکترولیت و کوچک بنزوتری‌آزول است. نانو ذرات اولیه SiO_2 به صورت منفی باردار شده‌اند، بنابراین رسوب پلی اتیلن ایمین (PEI) در مرحله اول به صورت مثبت انجام شد. سپس رسوب لایه منفی پلی‌استایرین سولفونات (PSS) انجام پذیرفت. رسوب لایه سوم بازدارنده در محیط اسیدی (با pH ۳) در محلول mg.ml^{-1} بنزوتری‌آزول صورت گرفت [۴۳، ۴۴]. دو مرحله رسوب بعدی (PSS و بنزوتریازول) دو مرتبه تکرار شدند تا از بارگیری بالای بازدارنده در ساختار نهایی پوشش لایه به لایه اطمینان حاصل شود. لایه‌های بهینه بنزوتری‌آزول PSS/ که روی نانو ذرات سیلیکا باید رسوب داده شوند، دو لایه بودند. یک لایه برای ایجاد اثر خود ترمیمی کافی نیست، در حالی که سه لایه یا بیشتر سبب تجمع مخازن نانو در حین تولید و رسوب‌دهی می‌شود. فرآیند تولید چنین نانو مخزن بازدارنده‌ی خوردگی به صورت شمایی در شکل ۶ نشان داده شده است. از اینگونه نانو مخازن ترشح خود بخودی

^۱ Zhelodkovich

سربم غیرقابل حل رسوب کرده و نواحی کاتدی را مسدود می‌کند و سبب کاهش فعالیت خوردگی و ترمیم عیب خواهد شد. همچنین مبادله‌گرهای کاتیونی در هنگام خراش باد می‌کنند و می‌توانند خراش ایجاد شده را ترمیم کنند [۴۸]. برخی محققان بر این باورند که موادی مانند زئولیت نیز سازوکار حفاظت مشابهی دارند [۵۲]، اما برخی دیگر براین اعتقادند که سازوکار حفاظت در زئولیت، آزاد شدن بازدارنده بر اساس ترشح بلند مدت بوده و ربطی به تحریک خوردگی از خارج ندارد [۴۸].



شکل ۸- زاویه تماس آب مقطر بر روی سطوح مس (الف) بدون پوشش و (ب) با پوشش دولایه حاوی ذرات سیلیکای عامل‌دار شده [۴۷].



شکل ۹- نمایی از فرآیند بازدارندگی بنتونیت تبادل یونی شده روی سطح در معرض خوردگی [۴۸]

۲-۴-۲- مبادله‌کننده‌های آنیونی

روش‌های دیگری نیز وجود دارد که با تبادل آنیونی می‌توان از خوردگی جلوگیری نمود [۶۰-۵۳]. مبادله‌گرهای آنیونی می‌توانند کلریدهای مضر را جذب نموده و یون‌های بازدارنده را آزاد نمایند. هیدروکسیدهای لایه‌ای مانند هیدروتالسیت^۱ یک ساختار میزبان-میهمان دارند و می‌توانند به عنوان یک مبادله‌گر آنیونی مؤثر به کار رود. ساختار یک مبادله‌گر آنیونی شامل یک میزبان با بار مثبت لایه‌های هیدروکسید Al-Zn (M(III)-M(II)) است که توسط لایه‌های آنیونی و آب جدا می‌شوند (شکل ۱۰). فرمول شیمیایی هیدروتالسیت می‌تواند به صورت $Mg_{0.75}Al_{0.25}(OH)_2(CO_3)_{0.5} \cdot 0.5H_2O$ یا $[Mg-Al-CO_3]$ نشان داده می‌شود. در ساختار

۲-۴-۲- مخازن مبادله‌کننده یونی

نوع دیگر مخزن که می‌تواند به عنوان ذخیره بازدارنده به کار رود، مواد معدنی با خاصیت تبادل یونی هستند. برای حصول سیستم بازدارندگی مورد نظر، بایستی بازدارنده مورد نظر با ماده معدنی که خاصیت تبادل یونی دارد مخلوط شود. این نوع مواد دارای دو گونه کاتیونی و آنیونی هستند که در ادامه به توضیح عملکرد آنها پرداخته می‌شود.

۲-۴-۱- مبادله‌کننده‌های کاتیونی

کاتیون‌های معدنی بازدارنده را می‌توان به عنوان یون‌های مبادله‌گر با مواد مبادله‌گر کاتیونی ترکیب کرد [۵۲-۴۸]. مزیت این مسئله این است که اجزای مبادله‌گر کاتیونی کاملاً نامحلول بوده و مانع از تاول زدن در پوشش ضد خوردگی خواهد شد. می‌توان بازدارنده‌های ضد خوردگی را از تبادل یونی کاتیون کلسیم (II) و سربم (III) با بنتونیت ایجاد کرد. فرآیند تبادل یونی با شستشوی مکرر با محلول‌های آبی کلرید سربم و کلسیم برای تولید بنتونیت حاوی ۳۱۵۰۰ ppm سربم (III) و ۱۳۵۰۰ ppm کلسیم (II) صورت پذیرفت. خاک رس بنتونیت دارای خاصیت ذاتی تبادل کاتیونی می‌باشد که توسط انباشته شدن لایه‌های آلومیناسیلیکات با بار منفی ایجاد شده‌اند. بار منفی این لایه‌ها توسط کاتیون‌های جا داده شده در بین این لایه‌ها جبران شده است. اندرکنش بین لایه‌ها و کاتیون‌های قابل تبادل کاملاً الکترواستاتیک می‌باشد. بنابراین، کاتیون‌های قابل مبادله‌ی بنتونیت (سدیم (I) و کلسیم (II)) به راحتی در آزمایشگاه از طریق عبور مخلوط معلق از بنتونیت از یک ستون کاتیونی قابل مبادله یا شستشوی مکرر بنتونیت توسط محلول حاوی کاتیون‌های دلخواه قابل دستیابی است [۵۰-۴۸]. سازوکار بازدارندگی سربم دوپ شده درون ذرات کاتیونی قابل تبادل در شکل ۹ نشان داده شده است. ذرات بین لایه‌های آلومینوسیلیکاتی محبوس می‌مانند. وقتی که الکتروولت خوردنده به درون عیوب پوشش نفوذ می‌کند، کاتیون‌ها از محیط خوردنده با ذرات رنگدانه واکنش می‌دهند. یون‌های سربم (III) به سطح فلزی نفوذ کرده و با یون‌های هیدروکسید ناشی از احیای کاتدی اکسیژن واکنش می‌دهد. در نتیجه هیدروکسید

¹ Hydrotalcite

خوردگی نیز نشان داد که پوشش $Zn_{(2)}-Al-V_2O_7$ در محیط خورنده حاوی یون کلر به علت تبادل یونی بین یون وانادات و کلر و رهائش وانادات مقاومت به خوردگی بالاتری از خود نشان داد [۶۲-۶۰]. مخازن مبادله‌کننده یون می‌توانند یون‌های متخاصم را از محیط خورنده خارج کنند، اما بایستی به این نکته توجه کرد که تولید این مواد بایستی با دقت انجام پذیرد و زمان واکنش در این سیستم‌ها ممکن طولانی باشد.

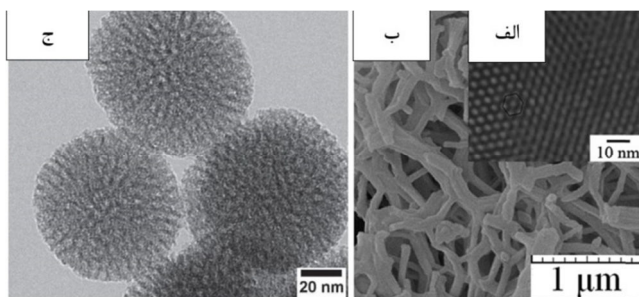
۲-۵- مواد متخلخل

اصطلاح مواد متخلخل برای موادی بکار می‌رود که دارای حفرات، کانال‌ها، تخلخل‌ها و تورفتگی‌های فراوانی باشند. براساس اندازه غالب حفرات، مواد متخلخل به سه دسته تقسیم می‌شوند:

۱- مواد میکرومتخلخل، با اندازه‌ی حفرات تا ۲ نانومتر؛

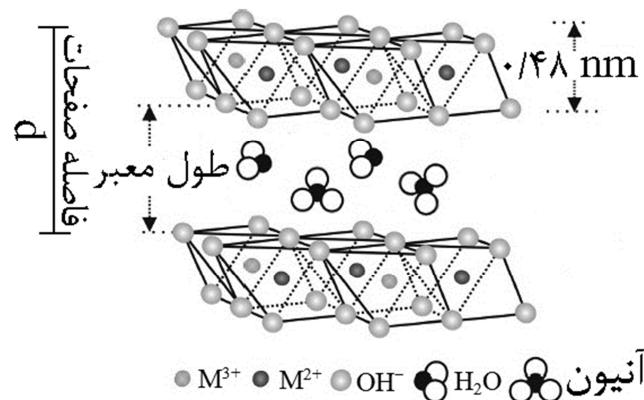
۲- مواد مزو متخلخل، با اندازه‌ی حفرات بین ۲ تا ۵۰ نانومتر؛

۳- مواد ماکرومتخلخل، دارای اندازه‌ی حفرات بالاتر از ۵۰ نانومتر [۶۳]. تا دهه‌ی ۸۰ میلادی، اکثر مواد مزومتخلخل ساختاری بی‌شکل و توزیع اندازه حفره‌ی پهنی داشتند. در اوایل دهه‌ی ۹۰ میلادی نسل جدیدی از مواد مزومتخلخل را توسط بسترسازی ذرات سیلیکا با مولکول‌های مواد فعال سطح تولید نمودند که منجر به تولید سیلیکاهای اکسیدی و منظم مزومتخلخل شد. این مواد جدید با نام M41S با حفرات شش‌وجهی (MCM-41) به عنوان مهم‌ترین عضو سیستم‌های منظم متخلخل شناخته می‌شود. این مواد دارای مساحت سطح $700-1500 \text{ m}^2/\text{g}$ و حجم حفراتی در حدود $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ هستند [۶۴]. شکل ۹-الف نشانگر شش‌وجهی بودن تخلخل‌های این ذرات با قطر حفره $4/3$ نانومتر است [۶۵]. سیلیکای مزومتخلخل به صورت کروی [۶۸-۶۶] و تیوبی [۶۹، ۶۵] مورد استفاده قرار گرفته که از نظر خواص، از جمله اندازه ذرات، قطر و حجم ذرات متفاوت‌اند. در شکل ۱۱-الف و ۱۱-ب تصاویر ساختار تیوبی و در شکل ۱۱-ج تصویر ساختار سیلیکا مزومتخلخل کروی آورده شده است [۶۸].



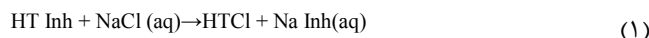
شکل ۱۱- ساختار سیلیکا مزومتخلخل (الف) و (ب) به ترتیب تصاویر TEM و SEM سیلیکا مزومتخلخل لوله‌ای [۶۵] و (ج) تصویر TEM سیلیکا مزومتخلخل کروی [۶۸].

$CO_3-Mg-Al-LDH$ ضخامت لایه‌های شبه بروسیتی $0/48$ نانومتر است، فاصله‌ی بین دو لایه به نام طول معبر نامیده می‌شود که بستگی به اندازه‌ی آنیون دارد [۵۳].



شکل ۱۰- نمایی از ساختار لایه‌ای هیدروکسید [۵۳].

وقتی که در محیط خورنده حاوی کلرید، کلرید در محلول با بازدارنده مبادله می‌شود، یک استحالته‌ی فازی رخ می‌دهد و بلورهای کوچک هیدروتالسیت حاوی کلرید جوانه می‌زنند و عمل مبادله‌ی یونی طبق واکنش ۱ رخ خواهد داد [۵۶-۵۴].

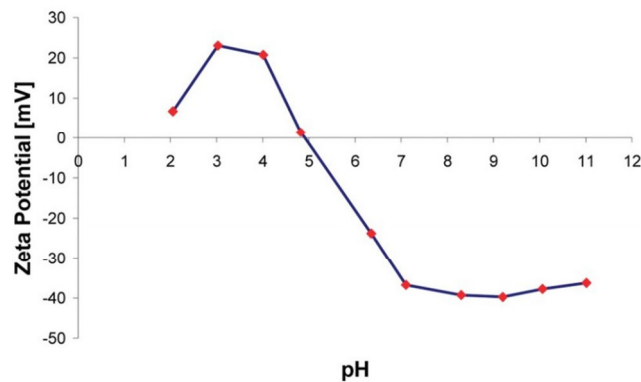


در تماس با یک محیط خورنده حاوی آنیون خورنده، اندرکنش تبادل آنیونی اتفاق می‌افتد. در این اندرکنش، آنیون‌های بازدارنده آزاد می‌شوند و کلریدها به داخل معبر هیدروتالسیت جذب می‌شوند. واکنش تبادل، ذات شیمیایی داشته و تحت تأثیر ثابت تعادل می‌باشد [۵۶-۵۴].

برخی محققان نیز پوشش‌های تبدیلی با قابلیت تبادل آنیونی ایجاد نمودند که کاربرد جلوگیری از خوردگی پیدا کرده است [۶۰-۵۷]. تدیم^۱ و همکارانش توانسته‌اند لایه‌ای از هیدروکسید لایه‌ای را که حاوی یون وانادات است، بر روی آلیاژ آلومینیم ۲۰۲۴ رسوب دهند. مزیت این روش چسبندگی بالای این نوع پوشش است که می‌تواند به عنوان مخزن بازدارنده روی سطح ماده به صورت مستقیم عمل نماید. برای رسیدن به این پوشش، ورقه‌ی آلومینیومی را در محلول رقیق $Zn(NO_3)_2$ در pH حدود خنثی برای چند ساعت تحت شرایط دمایی ($T < 100^\circ C$) قرار داده شد. سپس ورقه‌ی مذکور شسته شده و خشک گردید. در این حالت $Zn_{(2)}-Al-NO_3$ به دست آمد. ماده $Zn_{(2)}-Al-V_2O_7$ توسط غوطه‌وری $Zn_{(2)}-Al-NO_3$ در نمک $NaVO_3$ در محدوده‌ی pH حدود ۸-۹ برای چند ساعت و در شرایط دمایی ($T < 50^\circ C$) به دست آمد. کنترل pH برای به دست آوردن ذرات وانادات بازدارنده مهم می‌باشد. نتایج بررسی‌های

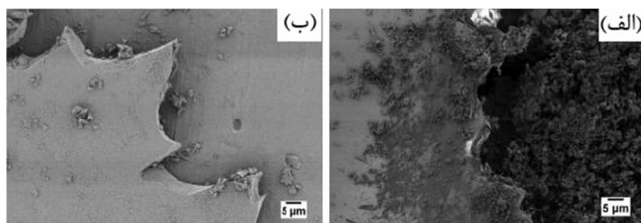
^۱ -Tedim

ضد خوردگی در محیط‌های خورنده که خوردگی معمولاً با شیفت pH اسیدی یا بازی همراه است، مطلوب خواهد بود. بنابراین بدون نیاز به پوسته‌های پلی الکترولیتی که قبلاً اعمال می‌شده است، بازدارنده به تغییر pH محیط حساس است [۸۳].



شکل ۱۲- میزان وابستگی پتانسیل زتا ذرات سیلیکای مزومتخلخل به pH [۸۳].

شکل ۱۳ نشان‌دهنده تصاویر پوشش‌های با و بدون بازدارنده در محیط خورنده است که یک خراش روی آنها به صورت عمودی ایجاد شده است. شکل ۱۳- الف نشان دهنده تخریب پوشش در محیط ۰/۱ مول نمک است که بلورهایی از اکسیدفلزی یا نمک سطح خراش را پوشانده‌اند. درحالی‌که، زیرلایه‌ی پوشش داده شده با فیلم حاوی بازدارنده اعمال در سیلیکای مزومتخلخل (شکل ۱۳- ب) نرخ خوردگی کمتری نشان داد که محصولات کمتر خوردگی تشکیل شده دلیل این امر می‌باشد. سطح نمونه به میزان بسیار کم تحت تأثیر محیط خورنده قرار گرفت و یکپارچگی و ظاهر آن حفظ شد [۸۳].



شکل ۱۳- سطح تخریب شده (الف) پوشش سل-ژل و (ب) پوشش سل-ژل حاوی نانوذرات سیلیکای مزومتخلخل دوپ شده با بازدارنده [۸۳].

شکل ۱۴ بیانگر نتایج آزمون خوردگی الکترو لرنش گر اسکن کننده (SVET) یک پوشش سل-ژل بوده که یک بار با ذرات مزومتخلخل سیلیکا حاوی بازدارنده 1H-benzotriazole (BTA) پر شده و یکبار تنها با بازدارنده BTA پر شده است. کمترین چگالی جریان خوردگی وقتی حاصل می‌شود که بازدارنده درون ذرات مزومتخلخل قرار گیرند.

سیلیکای مزومتخلخل به عنوان یک ماده نوین کاربردهای زیادی در دارورسانی [۷۹-۷۰]، جذب [۸۰]، فیلتراسیون [۸۲، ۸۱]، ذخیره‌سازی [۸۵-۸۳]، رهاسازی [۸۹-۸۶]، کاتالیزور [۹۱، ۹۰]، جداسازی شیمیایی [۹۲]، وسایل الکترونیک [۹۴، ۹۳]، رهایش بازدارنده [۹۵، ۸۵-۸۳، ۷۰، ۶۵] و غیره یافته است. به‌تازگی از این مواد برای جلوگیری از خوردگی استفاده شده است. بوریساوا^۱ و همکارانش از نانوذرات سیلیکای مزومتخلخل برای جلوگیری از خوردگی استفاده کردند [۸۳]. آنها نانوذرات مزومتخلخل را به عنوان یک نانوحامل با بازدارنده‌ی خوردگی (1H-benzotriazole(BTA)) پر نمودند و سپس درون پوشش سل-ژل SiOx-ZrOx قرار دادند تا از خوردگی آلیاژ آلومینیوم AA2024 در محلول 0.1M نمک طعام جلوگیری کند. ماده مزومتخلخل تولید شده دارای مساحت سطح بالایی (حدود $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) با توزیع اندازه‌ی حفره‌ی باریک (۳ نانومتر) با حجم حفره بالا ($1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$) بود [۸۳]. در pH های اسیدی، ذرات سیلیکا مزومتخلخل دارای بار مثبت بوده و در pH های بازی هم ذرات سیلیکای مزومتخلخل و هم بازدارنده BTA دارای بار منفی بوده که این مسئله موجب خروج بازدارنده می‌شد [۸۳]. شکل ۱۲ نمایانگر تغییرات پتانسیل زتا ذرات سیلیکای مزومتخلخل نسبت به تغییرات pH می‌باشد. در واقع در pH های بازی، به علت دافعه ناشی از هیدروکسیل و بازدارنده، رهایش انجام می‌پذیرد. بار منفی هیدروکسیل سبب ایجاد پتانسیل زتای منفی روی سطح ذرات سیلیکای مزومتخلخل می‌گردند و به این نحو نیروی دافعه بین ذره‌ی سیلیکا و بازدارنده سبب خروج آن از حفرات و رها شدن به درون محیط خورنده خواهد شد [۹۶].

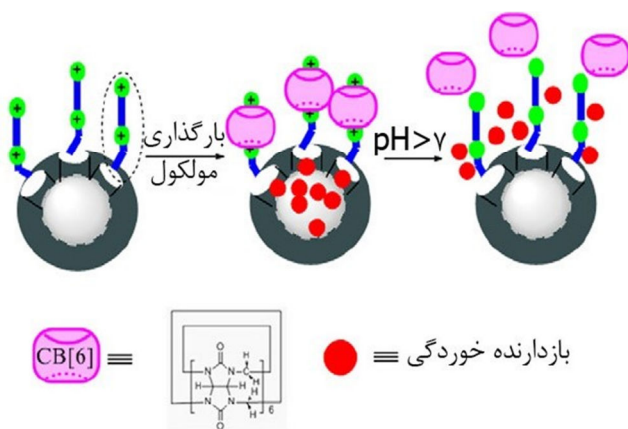
با توجه به بحث‌های صورت گرفته در مورد محیط‌های خورنده، به نظر می‌رسد اعمال ذرات سیلیکای مزومتخلخل حاوی بازدارنده در محیط‌های خنثی و قلیایی می‌تواند سبب رهایش بیشتر بازدارنده در این محیط‌ها شده و نرخ خوردگی را در محل واکنش خوردگی کاهش دهد. از طرف دیگر واکنش کاتدی در محیط‌های خنثی و بازی احیای اکسیژن (رابطه ۲) است.



به نظر می‌رسد که حضور بازدارنده محبوس در سیلیکای مزومتخلخل و واکنش با یون هیدروکسیل (در محیط‌های خنثی و نزدیک قلیایی) می‌تواند سبب کاهش واکنش کاتدی و در نتیجه کند شدن واکنش آندی شود. به محضی که واکنش احیای اکسیژن در نقاط کاتدی اتفاق بیافتد، واکنش با سیلیکای مزومتخلخل اتفاق افتاده و واکنش کاتدی کاهش می‌یابد. در نتیجه رهایش بازدارنده با تغییر pH اتفاق می‌افتد. به بیان دیگر در هنگام خوردگی و تولید یون هیدروکسیل، پتانسیل زتای سطح سیلیکای مزومتخلخل منفی‌تر شده و شرایط برای دفع بازدارنده خوردگی که بار منفی دارد بیشتر فراهم می‌گردد [۶۵]. این مسأله در پوشش‌های

¹ Borisova

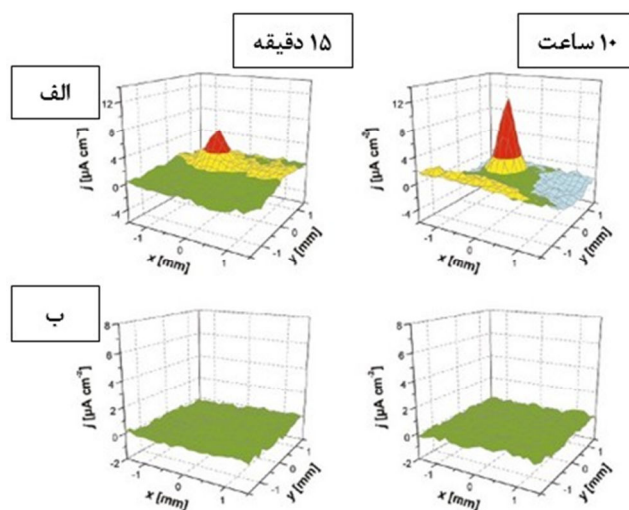
و بنابراین اجازه رهایش محتویات داخل حفره را خواهد داد. این مولکول واحد گلایکوریل^۱ به عنوان حفرات آب‌گریز و دو پایانه کربنیلی آب‌دوست مشابه است که حاوی مونوآمیونو و دی‌آمینوآلکان‌های پروتونه شده است. کشیده شدن پروتون‌ها از یون آمونیم با افزایش pH سبب تجزیه این مولکول خواهد شد. بنابراین با توجه به شکل ۱۵، این ترکیب می‌تواند سبب ایجاد یک سیستم حساس به pH شود. بنابراین با اتصال این مولکول به روی سطح و اعمال بازدارنده، در محیط‌های قلیایی با تخریب مولکول، بازدارنده آزاد می‌شود [۸۶]. همچنین با استراتژی مشابه، این گروه توانستند رهایش قابل توجهی در دو محیط بازی و اسیدی مشاهده کنند [۹۵].



شکل ۱۵- نمایی از روش عملکرد سیستم حساس به pH [۸۶].

همچنین از عامل‌دار کردن ذرات سیلیکای مزومتخلخل به منظور ذخیره‌سازی بازدارنده معدنی نیز می‌توان بهره برد. در تحقیقات یگانه و همکارانش، با عامل‌دار کردن سطح سیلیکای مزومتخلخل، بازدارنده مولیبدات^۲ سدیم [۱۰۱-۹۹، ۶۵] روی آن اعمال شد. شکل ۱۶ نشان می‌دهد به منظور جذب بازدارنده مولیبدات ابتدا عامل سیلان^۳ روی سطح قرار گرفته (شکل ۱۶-ب) و با جذب یون Fe^{3+} باعث باردار شدن سطح شده (شکل ۱۶-ج) که عامل جذب یون MoO_4^{2-} می‌گردد (شکل ۱۶-د).

شکل ۱۷ بیانگر تصویر سطح پوشش خراش داده شده و تحت خوردگی (محلول ۰/۰۱۷ M یون کلرید) قرار داده شده سه سیستم پوشش اپوکسی، اپوکسی با سیلیکای مزومتخلخل (MS) و اپوکسی با سیلیکای مزومتخلخل حاوی بازدارنده مولیبدات (MSInh) است. شکل ۱۷-ز نشان می‌دهد پس از ۵۶ روز محصولات خوردگی بطور جدی روی سطح



شکل ۱۴- نتایج آزمون SVET روی الف) پوشش سل-ژل $SiOx/ZrOx$ حاوی پوشش سل-ژل $SiOx/ZrOx$ حاوی سیلیکا مزومتخلخل پر شده با BTA و ب) پوشش سل-ژل $SiOx/ZrOx$ حاوی سیلیکا مزومتخلخل پر شده با BTA [۸۳]

همانطور که در شکل ۱۴ مشهود است، برای پوششی که بازدارنده به صورت ساده درون پوشش قرار دارد در ۱۵ دقیقه اول محافظت از خوردگی اعمال می‌شود اما بعد از گذشت ۱۰ ساعت جریان خوردگی بالایی رخ می‌دهد. این مسئله تاییدی است بر کنترل شده بودن خارج شدن بازدارنده از ذرات مزومتخلخل نسبت به حالتی که بازدارنده صرفاً به تنهایی درون پوشش قرار گیرد [۸۳].

در تحقیقات دیگری که توسط بوریساوا بر روی اثر سیلیکای مزومتخلخل بر روی خواص خوردگی آلومینیم انجام پذیرفته است، تغییرات pH موضعی سبب خروج بازدارنده از پلی‌الکترولیت شده و سبب ترمیم عیب گردید. همچنین بررسی‌های آنها نشان داد که درصد کم ذرات حاوی بازدارنده (۰/۰۴ درصد وزنی) در پوشش دارای اثر سدکنندگی می‌باشد، اما در جلوگیری کردن از خوردگی فعال نمی‌توانند مؤثر عمل نمایند، چرا که حاوی میزان کافی بازدارنده نمی‌باشند. همچنین درصدهای بالاتر (۱/۷-۰/۸ درصد وزنی) ممکن است مسیرهای هادی برای عبور یون‌های مخرب فراهم آورد. بهترین خواص سدکنندگی به همراه جلوگیری از خوردگی فعال در ۰/۷ درصد نانوذرات حاوی بازدارنده به دست آمد [۸۴، ۸۵]. تحقیقاتی نیز بر روی کنترل رهایش ذرات به وسیله عامل‌دار کردن آنها انجام شد [۹۸، ۹۷، ۸۹-۸۶، ۷۹-۷۹، ۶۵].

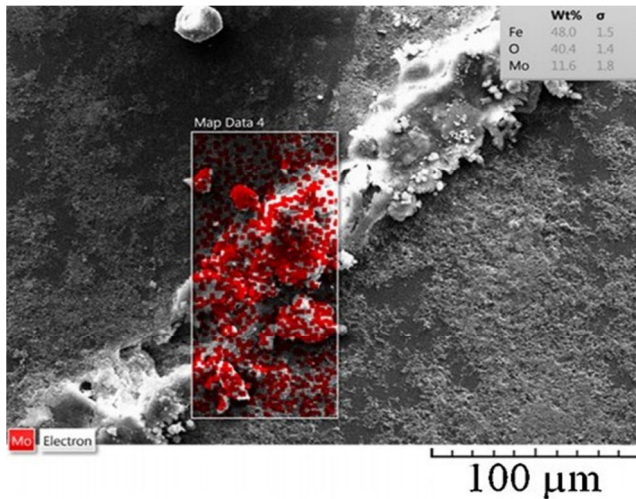
از جمله این تحقیقات که توسط چن و همکارانش انجام شد، بازدارنده خوردگی بنزوتریازول به درون کره‌های سیلیکای مزومتخلخل اعمال شد. نتایج رهایش بازدارنده نشان داد که در محلول خنثی رهایشی وجود نداشت، درحالیکه در محلول قلیایی این بازدارنده به سرعت خارج شد و میزان رهایش بازدارنده با افزایش قلیایی شدن محلول افزایش یافت [۸۶]. آنها روی سطح نانوذرات سیلیکای مزومتخلخل با اتصال یک سوپرمولکول والو مانند یک ماشین قابل کنترل هستند. سیستم این سوپرمولکول براساس حرکت یکی از اجزایش است که به سطح نانوذره چسبیده است

¹ Glycoluril

² Molybdate

³ Silane

شکل ۱۸ نشانگر تصویر FESEM از ناحیه خراش داده شد و تحت خوردگی قرار داده شده است. بررسی ها نشان داد غلظت مولیبدن با خوردگی در ناحیه خراش افزایش یافته که نشان از خاصیت خود ترمیم‌شوندگی پوشش نیز می‌باشد (شکل ۱۷-ط) [۶۵].

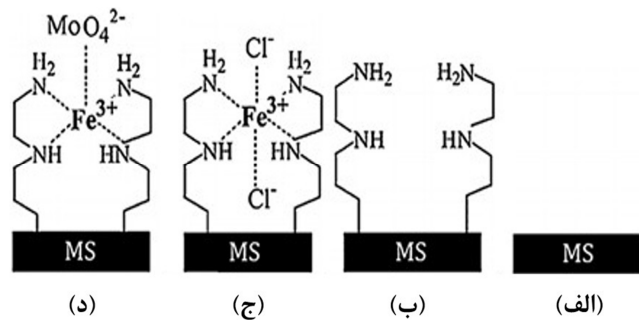


شکل ۱۸- تصویر FESEM ناحیه تحت خراش و خوردگی قرار داده شده پوشش اپوکسی پر شده با ذرات سیلیکای مزومتخلخل حاوی بازدارنده مولیبدات [۶۵].

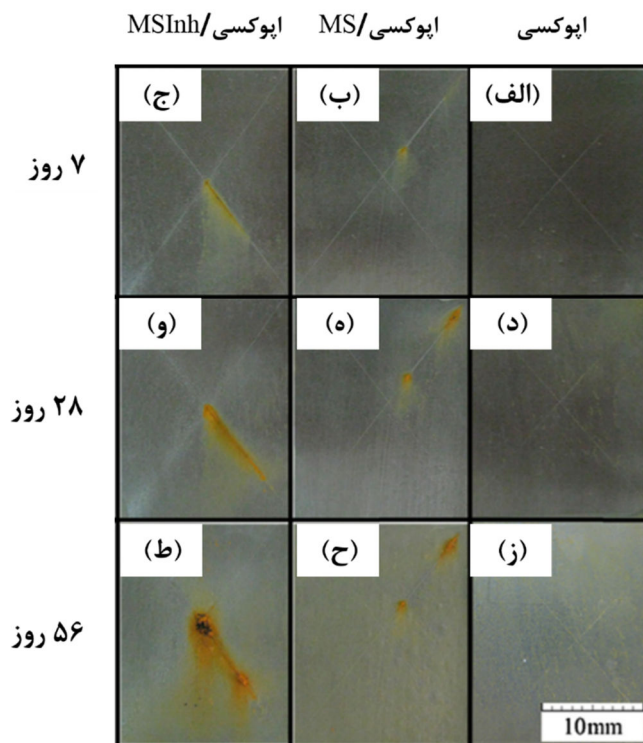
شکل ۱۹ نشانگر نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) پوشش‌های مذکور در محلول ۳٪ وزنی کلرید سدیم می‌باشد [۱۰۲]. همانگونه که در شکل ملاحظه می‌شود، مدول امپدانس پوشش اپوکسی/MSInh تا روز ۲۸ ام بالاتر از $1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ می‌باشد. علت این مقاومت بالاتر نیز می‌تواند به دلیل رهایش مولیبدات از نانو مخازن و محافظت از سطح فولاد باشد. این مسأله بازگوکننده این است که سیستم حاوی نانو مخازن پر شده با بازدارنده هم در محل خراش و هم در محل بدون عیب ظاهری می‌تواند عملکردی مناسب داشته باشد. برخی از محققین نیز به کمک ذرات SiO_2 مزومتخلخل و روش رسوب لایه به لایه یک سیستم هوشمند جهت جلوگیری از خوردگی ابداع نموده‌اند. به عنوان نمونه، اسکورب^۲ و همکارانش روی ذرات مزومتخلخل سیلیکا به کمک پلی‌الکترولیت بازدارنده ای از خانواده بنزوتریازول^۳ را اعمال نمودند. پوشش حاوی این سیستم خواص خوردگی بلند مدتی در مقایسه با پوشش بدون این سیستم را نشان داد. آنها نشان دادند که تغییر pH ناشی از فرآیند خوردگی می‌تواند نیروی محرکه‌ای برای آزاد شدن بازدارنده باشد. همچنین هنگامی که خوردگی متوقف می‌شود فرآیند رهایش بازدارنده متوقف می‌شود [۱۰۳].

¹ Electrochemical Impedance spectroscopy
² Skorb
³ [2-(benzothiazol-2-ylsulfanyl)-succinic acid]

پوشش اپوکسی بدون MS تشکیل شده، در حالی که شکل ۱۷-ط که متعلق به سیستم پوشش اپوکسی با MSInh است، هیچگونه محصول خوردگی نشان نداده و حتی اثر خراش نیز کم‌رنگ شده که نشان از خودترمیمی دارد. سیستم پوشش اپوکسی با MS (شکل ۱۷-ح) خوردگی کمتری نسبت به سیستم پوشش اپوکسی بدون MS دارد که نشان از خاصیت سدکنندگی MS در برابر الکترولیت خوردنده است [۶۵].



شکل ۱۶- مراحل عامل‌دار کردن سیلیکای مزومتخلخل و ذخیره‌سازی یون مولیبدات.

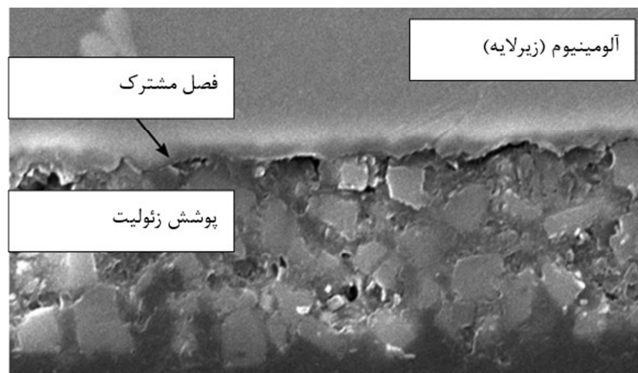


شکل ۱۷- میزان خوردگی سه سیستم پوشش اپوکسی بدون MS (الف، د، ز)، با MS (ب، ه، ح) و با MSInh (ج، و، ط) پس از گذشت ۷، ۲۸ و ۵۶ روز خوردگی تحت محلول 0.01 M یون کلرید [۶۵].

الکتروشیمیایی به کمک طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که پوشش‌های حاوی زئولیت دوپ شده توسط سریم (III) دارای بیشترین مقاومت به خوردگی خواهد بود. مقاومت به خوردگی پوشش‌های مختلف در زمان‌های متفاوت توسط روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی اندازه‌گیری شد. پوشش‌های حاوی زئولیت دوپ شده توسط سریم بالاترین امپدانس را نشان داد که حدود $2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ است. کاهش pH موضعی می‌تواند به علت آبکافت موضعی کاتیون‌های فلزی ناشی از خوردگی رخ دهد. یون‌های آزاد شده در نقاط کاندی و جایی که pH موضعی افزایش می‌یابد، رسوب می‌کند [۱۰۹].

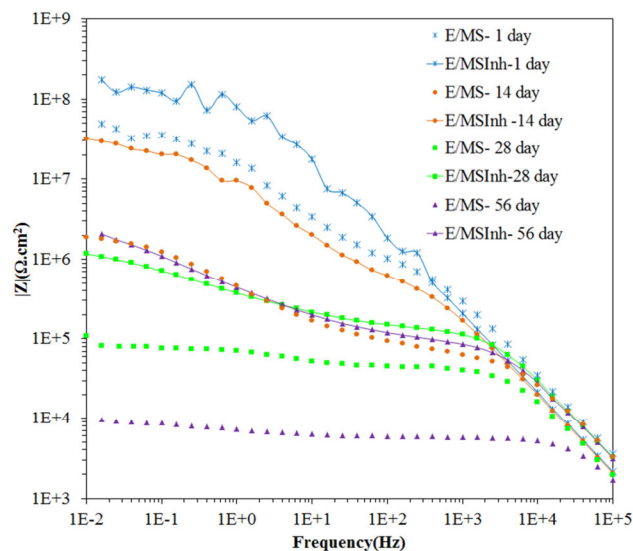
با این حال احمد و همکارانش در مورد سازوکار عمل زئولیت با خاصیت تبادل کاتیونی خاطر نشان کرده‌اند که کاتیون‌های نفوذکننده که از زئولیت آزاد می‌شوند سبب ایجاد یک لایه‌ی غیرقابل نفوذ در فصل مشترک فلز-رنگ شده و مانع از نفوذ رطوبت و یون‌ها خواهند شد. از طرفی خاصیت بازدارندگی زئولیت می‌تواند بر روی کاهش واکنش آندی تأثیر بگذارد و سبب تشکیل یک لایه‌ی محافظ بر روی سطح شود [۱۰۷]. این دسته از مواد علاوه بر داشتن حفرات زیر دو نانومتری می‌توانند با یون‌های موجود در محیط تبادل یونی انجام داده و سبب محافظت از خوردگی شوند [۱۰۷، ۵۲].

در تحقیقی دیگر که پوشش زئولیت به همراه گروه سیلان روی زیرلایه آلومینیم ۶۰۶۱ قرار گرفت، نتایج نشان از بالا رفتن خاصیت آب‌گریزی به همراه افزایش مقاومت به خوردگی بود [۱۱۰]. شکل ۲۱ نشان‌گر سطح مقطع این پوشش است.



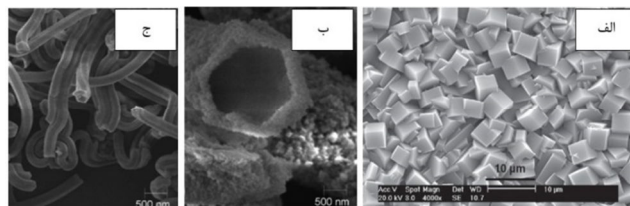
شکل ۲۱- سطح مقطع آلومینیم و پوشش زئولیت [۱۱۰].

مواد متخلخل به خصوص سیلیکای مزومتخلخل جایگاه ویژه‌ای به عنوان مخازن بازدارنده پیدا نموده‌اند که ناشی از سطح ویژه بالا، زیست سازگاری و تولید نسبتاً ساده آنها می‌باشد. همچنین همانگونه که مشاهده گردید این مواد با دستکاری مولکولی، عامل‌دار کردن و یا اعمال خلا می‌توانند نسبت به رهایش هدفمند در محیط‌های مختلف اسیدی، بازی و خنثی مفید باشند. اما مواد استفاده شده برای تولید این مواد



شکل ۱۹- طیف امپدانس پوشش‌های اپوکسی/MS و اپوکسی/MSInh در محلول ۳٪ وزنی کلرید سدیم [۱۰۲].

از دیگر مواد متخلخل که کاربردهایی در مقابله با خوردگی یافته است، زئولیت است. زئولیت‌ها از مواد میکرومتخلخل بلوری آلومینوسیلیکات‌های گروه I و گروه II عناصر به خصوص سدیم، پتاسیم، کلسیم، استرنسیم و باریم است که متشکل از TO_4 (T=Si, Al) با اتم‌های O که به همسایه‌های خود متصل می‌باشد. شکل ۲۰-الف تصویر SEM ساختار بلوری و مکعب شکل زئولیت سیلیکایی می‌باشد [۱۰۴]. این مواد همچنین به صورت حلزونی و با قالب‌گیری سیلیکای مزومتخلخل قابل تهیه بوده (شکل ۲۰-ب، ج) [۱۰۵] و دارای مساحت سطح $343-584 \text{ m}^2/\text{g}$ و اندازه بلوری ۱۵-۱۰۰۰ نانومتر می‌باشند [۱۰۶]. همچنین لارسن^۱ اثبات کرد که حضور آلومینیم به همراه سیلیکا در ساختار زئولیت باعث می‌شود زئولیت قالبیت تبادل یون پیدا کرده [۱۰۶] که به هنگام خوردگی سازوکار مانع‌کنندگی دارد. [۱۰۸، ۱۰۷، ۵۲].



شکل ۲۰- تصاویر SEM از ساختار زئولیت (الف) زئولیت مکعبی سیلیکا [۱۰۴]، ب و ج) زئولیت حلزونی سیلیکا-آلومینیم [۱۰۵].

در تحقیقی که توسط دیاز^۲ و همکارانش انجام شد، میکرو ذرات زئولیت به عنوان مخزنی برای Ce(III) عمل کردند. سپس این زئولیت درون پوشش سل-ژل روی آلیاژ آلومینیم AA2024 اعمال شد. بررسی‌های

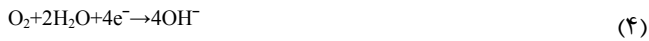
¹ Sarah C. Larsen

² Dias

مدل، نواقص پوشش وقتی در معرض محیط خورنده قرار می‌گیرد و واکنش آندی در ته حفره‌ها اتفاق می‌افتد (واکنش ۳) [۱۱۴، ۱۱۵].

$$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^- \quad (3)$$

الکتردهای تولید شده در واکنش آندی در واکنش کاتدی مصرف می‌شوند (واکنش ۴ و ۵).



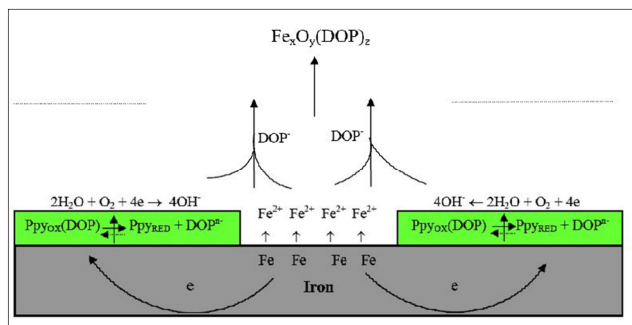
که PPyox و PPyred، پلی‌پیرول در حالت اکسید شده و احیا شده است. پوشش پلی‌پیرول بدلیل تماس گالوانیک آن به فلز زمینه، احیا می‌شود. واکنش احیای اکسیژن در نواقص پوشش و روی پوشش در صورتی که پوشش در حالت رسانای آن باشد صورت می‌گیرد [۱۲۶-۱۱۴]. آنیون‌های دوپ شده DOP^{n-} [۱۲۷]، نمک‌ها و کمپلکس‌های نامحلول [۱۲۲] با یون‌های آهن تشکیل می‌دهند و می‌توانند مانع از ادامه خوردگی شوند. به عبارتی نقص توسط آنیون دوپ شده حین احیای پوشش، ترمیم می‌شود [۱۱۶]. سازوکار حفاظت پوشش پلی‌پیرول دوپ شده با مولیبدات بر روی فولاد کربنی ساده به صورت شکل ۲۲ پیشنهاد شده است. بنابراین پوشش‌های رسانا می‌توانند به عنوان یک مخزن بازدارنده عمل نمایند و در هنگام لزوم سبب آزاد شدن بازدارنده در نواحی خوردگی گردند [۱۲۸]. معلوم گردیده است که واکنش‌های خوردگی در نواحی معیوب فلز با آزاد شدن ممانعت‌کننده خوردگی فیلم پلیمر هادی کاهش می‌یابد. علاوه بر این، پوشش هادی در این مورد به عنوان محفظه (مخزن) هوشمند ممانعت‌کننده خوردگی رفتار می‌کند. آزاد شدن یون بازدارنده تحت تأثیر فعالیت الکتروشیمیایی در عیب و تنها وقتی که فرآیند خوردگی شروع می‌شود، رخ می‌دهد [۱۱۴].

ممکن است هزینه‌بر باشند که ناشی از واکنش‌های عامل‌دارنمودن و اعمال مولکول‌های مختلف روی این ماده برای جذب و رهایش بازدارنده‌های گوناگون می‌باشد.

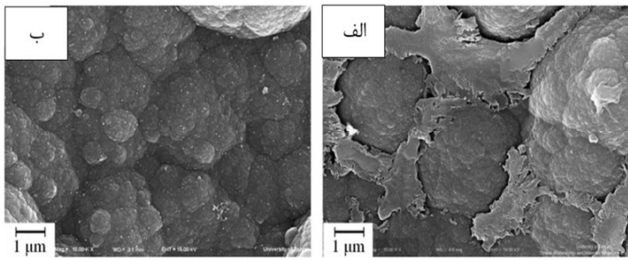
۲-۶- مواد رسانا

یک روش عمده برای افزایش مقاومت به خوردگی مواد، استفاده از پوشش‌های پلیمری است. این پوشش‌ها نیز می‌توانند جایگزین پوشش‌های کروماته گردند. از میان پوشش‌های آلی، پوشش‌های هادی آلی کاربردهای متنوع و گسترده‌ای در علوم مختلف پیدا کرده‌اند. از جمله این کاربردها می‌توان به کاربرد در تولید انرژی، کاربردهای پزشکی، الکتروشیمی و پوشش ضدخوردگی اشاره نمود. دِبری در سال ۱۹۸۵ اولین محقق بود که به خاصیت ضدخوردگی پوشش‌های هادی آلی اشاره نموده است [۱۱۱]. کنترل خوردگی با استفاده از پلیمرهای رسانا در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته و تحقیقات وسیعی در این زمینه انجام شده است. پلیمر هادی فعال از لحاظ الکتریکی در حال حاضر برای سیستم‌های پوشش کنترل خوردگی و به عنوان جایگزین پوشش‌های کرم شش ظرفیتی بکار می‌رود. فعالیت الکتریکی و هدایت الکتریکی این پلیمرهای هادی آنها را از سایر پوشش‌های آلی متداول متمایز می‌کند. پلیمرهای درهم تنیده که خاصیت فعالیت الکتریکی داشته و یا میزانی از هدایت یا خواص نیمه‌هادی‌ای را از خود نشان می‌دهند، به عنوان پلیمر هادی شناخته می‌شوند. آنها تا حدی اکسید می‌شوند و بنابراین دارای یون‌های مخالف برای خنثی بودن مجموع بارها هستند [۱۱۳، ۱۱۲].

ارائه‌ی سازوکار دقیقی که بتواند رفتار خوردگی فلزات فعالی مانند فولاد با پوشش‌های پلیمری‌رسانا (پلی‌پیرول) را بطور کامل توجیه کند، مشکل است. بر مبنای آخرین تحقیقات انجام شده در زمینه حفاظت خوردگی توسط پوشش‌های رسانا، پدیده‌ی خود ترمیم‌شوندگی بر مبنای رهایش بازدارنده از پلیمر رسانا در حین خوردگی پیشنهاد شده است. در این نوع



شکل ۲۲- سازوکار پیشنهادی چگونگی حفاظت زمینه‌های فولادی توسط پوشش پلی‌پیرول دوپ شده با مولیبدات [۱۲۸].



شکل ۲۳- تصویر SEM سطح پوشش خورده شده سطح Ppy حاوی سیلیکا مزومتخلخل (MS) (الف) به همراه Ppy (ب) همراه MSInh [۹۹].

۳-مقایسه انواع مخازن بازدارنده

با توجه به بحث‌های صورت گرفته در زمینه انواع مخازن موجود برای بازدارنده‌های خوردگی مشخص گردید که هر کدام دارای مزایا و معایبی می‌باشد که در نتیجه انتخاب سیستم بازدارندگی در کاربردهای آتی صنعتی بایستی با دقت و با توجه به محدودیت‌های موجود این مخازن در نظر گرفته شود. در این بخش مزایا و معایب انواع مخازن هوشمند بازدارنده‌ی خوردگی در جدول ۱ ارائه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، هر کدام از سیستم‌های بازدارندگی حاوی کپسول‌ها دارای مزایا و معایبی است که باید با توجه به نوع پوشش، منابع موجود و نوع محیط خورنده به انتخاب مخزن مورد نظر اقدام نمود. در این جدول مزایا و معایب شاخص مخازن بازدارنده ارائه شده است.

متأسفانه استفاده از پلی پیرول (Ppy) به دلیل مشکلاتی محدود می‌شود. اولاً بار ذخیره شده درون Ppy می‌تواند بصورت غیرکنترل شده حین اکسایش-کاهش، هدر برود [۱۲۹، ۱۳۰]. دوماً تبادل یونی Ppy بدلیل رسانا بودن آن ممکن است باعث تجمع یون‌ها و خوردگی متمرکز در قسمتی از زیرلایه شود [۱۲۶]. به منظور کاهش و از بین بردن این مشکلات می‌توان از مواد آلی یا معدنی جاسازی شده درون پوشش پلی پیرول استفاده کرد [۱۳۵-۱۳۰، ۱۲۶، ۱۱۶، ۱۰۱-۹۹]. تحقیقات انجام شده بر روی توزیع MS پر شده با بازدارنده خوردگی، درون پوشش Ppy نشان داد رهایش بازدارنده مولیبدات صورت گرفته و موجب کاهش سرعت خوردگی می‌گردد [۱۳۱، ۱۲۶، ۱۱۶]. شکل ۲۳ نمایان گر تصویر SEM پوشش خورده شده (در محیط 0.034 M NaCl) حاوی Ppy (شکل ۲۳-الف) و MSInh (شکل ۲۳-ب) می‌باشد. ساختار خشن در شکل ۲۳-الف نشان‌دهنده محصولات خوردگی (غالباً نمک‌های هیدروکسیدی آهن) می‌باشد. یون آهن به دلیل رسانا بودن Ppy از زیر لایه به سطح مهاجرت کرده و تشکیل ساختار خشن می‌دهد. این ساختار در شکل الف و ب دیده نمی‌شود که علت آن وجود بازدارنده مولیبدات بوده که از خوردگی جلوگیری می‌کند [۱۲۶]. اکثر سیستم‌های استفاده‌کننده از مواد هادی به عنوان مخزن بازدارنده به سادگی و اکثراً به کمک روش‌های الکتروپلیمریزاسیون تولید می‌شوند. اما باید به این نکته توجه نمود که مواد هادی استفاده شده به‌عنوان پوشش دارای مقاومت به خوردگی مناسب در مقایسه با پوشش‌های آلی دیگر نمی‌باشد.

جدول ۱- مقایسه مزایا و معایب انواع مخازن بازدارنده.

معایب	مزایا	نوع مخزن
عدم قطعیت در جلوگیری از خوردگی	خاصیت خودترمیمی	کپسول‌ها
دسترسی و خلوص	توانایی جذب بالا	الیاف‌ها و نانولوله‌ها
روش تولید پیچیده	جلوگیری از خوردگی با شروع فرآیند و تغییر pH	پوشش لایه به لایه
زمان عملکرد کند	بلوکه کردن کاتد، کاهش قدرت خوردگی محلول	مبادله‌گرهای یونی
هزینه تولید	جذب میزان زیادی بازدارنده، قابلیت رفتار تابعی	مواد مزومتخلخل
عدم کارایی در محیط‌های متخاصم	سهولت تولید	مواد رسانا

۴- چشم اندازها

با توجه به اینکه تحقیق‌های انجام شده بر روی پوشش‌های هوشمند ضد خوردگی بیشتر بر روی عملکرد بازدارندگی و مشاهده‌ی نتایج مربوط به واکنش بازدارنده و فلز معطوف بوده است، تحقیقات کمی در زمینه بهینه‌سازی خواص پوشش‌های مربوطه انجام شده است و به جز چند مورد معدود محققان به نحوه‌ی عملکرد این سیستم‌ها بسنده نکرده‌اند. با این وجود تحقیقات آینده می‌تواند بر روی عملکرد صنعتی و واقعی این پوشش‌ها در محیط‌های خوردنده متخاصم و محیط‌های اتمسفری متمرکز گردد. همچنین مشکل دیگر اکثر این نوع سیستم‌ها، تحریک بازدارنده در محیط‌هایی معدود است که با توجه به تغییرات شرایط محیطی ممکن است عملکرد این سیستم‌ها دچار عیب گردد. بنابراین توسعه سیستم‌های کارآمد و ارزان برای رهایش بازدارنده در محیط‌های متفاوت می‌تواند چشم‌انداز مهمی در کاربرد اینگونه از سیستم‌ها ایجاد کند. از سوی دیگر توسعه و ایجاد پوشش‌هایی با قابلیت ذخیره کافی بازدارنده به منظور تأمین مقاومت به محیط می‌تواند در کارایی این پوشش‌ها در زمان بالا کمک کننده باشد.

۵- نتیجه‌گیری

در این مقاله به بررسی انواع سیستم‌های هوشمند خوردگی پرداخته شد. همانگونه که مشاهده گردید تمایل محققین برای استفاده از این سیستم‌ها رو به گسترش است. این گسترش از یک سو به دلیل قابلیت این سیستم‌ها در محبوس نمودن بازدارنده‌های خوردگی و اعمال آن درون پوشش‌هاست؛ از سوی دیگر کاهش مشکلات پوشش‌های قبلی در حفاظت مؤثر خوردگی است. در پوشش‌های هوشمند یک تبادل یونی بین یون خوردنده و بازدارنده ممکن است رخ دهد و یا بازدارنده با تغییر pH در منطقه خوردگی آزاد شود و یا اینکه به صورت نفوذ بلند مدت از درون سیستم مانع از خوردگی شود. به عبارت دیگر برای شروع فرآیند حفاظت نیاز به یک تحریک خارجی وجود دارد. استفاده و توسعه این پوشش‌ها می‌تواند کمک مهمی در کاهش هزینه‌های نگهداری و تعمیرات تجهیزات فلزی و آلیاژی باشد.

۶- مراجع

- ع.ا. جاوید پرور، ب. رمضانزاده، ا. قاسمی، "مروری بر پوشش‌های بر پایه سل-ژل مورد استفاده جهت حفاظت زیرآبدهای فلزی در برابر خوردگی"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، جلد ۴، ۴۷-۶۰، ۱۳۹۳.
- M. Mahdavian, M.M. Attar, "Electrochemical behaviour of some transition metal acetylacetonate complexes as corrosion inhibitors for mild steel," *Corr. Sci.* 51 409-414, 2009.
- P. Wang, D. Zhang, R. Qiu, J. Wu, "Super-hydrophobic metal-complex film fabricated electrochemically on copper as a barrier to corrosive medium," *Corr. Sci.* 83 317-326, 2014.
- J. Tedim, S.K. Poznyak, A. Kuznetsova, D. Raps, T. Hack, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, "Enhancement of active corrosion protection via combination of inhibitor-loaded nanocontainers," *ACS Appl. Mater. & Interfac.* 2 1528-1535, 2010.
- S.K. Ghosh, *Self-healing materials: fundamentals, design strategies, and applications*, John Wiley & Sons, 2009.
- بابایی، م. پیشوایی، ف. نجفی، "مروری بر پوشش‌های پلیمری خود ترمیم کننده: پوشش‌های خود ترمیم‌کننده پایه کپسولی"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، جلد ۲، ۳-۱۰، ۱۳۹۱.
- م. دانش، م. خطیب زاده، "مروری بر روش میکروکپسول کردن با روش پلیمریزاسیون درجا و اهمیت آن در سیستم ترموکرومیک"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، جلد ۵، ۲۵-۳۲، ۱۳۹۴.
- پ. کاردر، ح. یاری، "پوشش‌های خود ترمیم‌شونده جهت بازیابی آسیب‌های مکانیکی-مبانی، طراحی و کاربرد"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، جلد ۵، ۸۵-۹۵، ۱۳۹۴.
- C. Thies, *Microencapsulation*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- S. Benita, *Microencapsulation: methods and industrial applications*, Marcel Dekker, New York, 1996.
- R. Arshady, *Microspheres, Microcapsules and Liposomes*, Citrus Books, London, 1999.
- ع.ا. جاوید پرور، ب. رمضانزاده، ا. قاسمی، "مروری بر خواص ضد خوردگی سیلانی جایگزین پوشش‌های تبدیلی کرومات و اثر نمک‌های عناصر کمیاب خاکی بر عملکرد آنها"، نشریه علمی-ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، جلد ۲، ۹-۲۰، ۱۳۹۱.
- O. Lopez-Garrity, G.S. Frankel, "Synergistic Corrosion Inhibition of AA2024-T3 by Sodium Silicate and Sodium Molybdate," *ECS Electrochemical Lett.* 3 C33-C35, 2014.
- W.D. Robertson, "Molybdate and Tungstate as Corrosion Inhibitors and the Mechanism of Inhibition," *J. Electrochem. Soc.* 98 94, 1951.
- B.S. Skerry, C.-T. Chen, C.J. Ray, "Pigment volume concentration and its effect on the corrosion resistance properties of organic paint films," *JCT, J. Coat. Technol.* 64 77-86, 1992.
- J.R. Vilche, E.C. Bucharsky, C.A. Giudice, "Application of EIS and SEM to evaluate the influence of pigment shape and content in ZRP formulations on the corrosion prevention of naval steel," *Corr. Sci.* 44 1287-1309, 2002.
- ع.ا. جاوید پرور، ب. رمضانزاده، ا. قاسمی، "مروری بر خواص ضد خوردگی

- coatings based on incorporated nanocontainers,” *J. Mater. Chem.* 16 4561–4566, **2006**.
43. M.L. Zheludkevich, D.G. Shchukin, K.A. Yasakau, H. Möhwald, M.G.S. Ferreira, “Anticorrosion coatings with self-healing effect based on nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor,” *Chem. Mater.* 19 402–411, **2007**.
 44. D.G. Shchukin, M. Zheludkevich, K. Yasakau, S. Lamaka, M.G.S. Ferreira, H. Möhwald, “Layer-by-Layer assembled nanocontainers for self-healing corrosion protection,” *Advanc. Mater.* 18 1672–1678, **2006**.
 45. D.G. Shchukin, H. Möhwald, “Surface- Engineered Nanocontainers for Entrapment of Corrosion Inhibitors,” *Advanc. Function. Mater.* 17 1451–1458, **2007**.
 46. D.O. Grigoriev, K. Köhler, E. Skorb, D.G. Shchukin, H. Möhwald, “Polyelectrolyte complexes as a ‘smart’ depot for self-healing anticorrosion coatings,” *Soft Matter.* 5 1426–1432, **2009**.
 47. Z. Zhang, B. Ge, X. Men, Y. Li, “Mechanically durable, superhydrophobic coatings prepared by dual-layer method for anti-corrosion and self-cleaning,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 490 182–188, **2016**.
 48. R.G. Buchheit, S.B. Mamidipally, P. Schmutz, H. Guan, “Active corrosion protection in Ce-modified hydrotalcite conversion coatings,” *Corr.* 58 3–14, **2002**.
 49. H.N. McMurray, D. Williams, G. Williams, D. Worsley, “Inhibitor pretreatment synergies demonstrated using a scanning Kelvin probe technique,” *Corrosion Engineering, Sci. Technol.* 38 112–118, **2003**.
 50. S. Bohm, H.N. McMurray, D.A. Worsley, S.M. Powell, “Novel environment friendly corrosion inhibitor pigments based on naturally occurring clay minerals,” *Mater. Corr.* 52 896–903, **2001**.
 51. G. Williams, H.N. McMurray, M.J. Loveridge, “Inhibition of corrosion-driven organic coating disbondment on galvanised steel by smart release group II and Zn (II)-exchanged bentonite pigments,” *Electrochimica Acta.* 55 1740–1748, **2010**.
 52. S.A.S. Dias, A. Marques, S. V Lamaka, A. Simões, T.C. Diamantino, M.G.S. Ferreira, “The role of Ce (III)-enriched zeolites on the corrosion protection of AA2024-T3,” *Electrochimica Acta.* 112 549–556, **2013**.
 53. T.H. C. Forano F. Leroux, C. Taviot-Gue, Layered Double Hydroxides, in: *Handb. Clay Sci.*, Elsevier, **2006**.
 54. R.G. Buchheit, H. Guan, S. Mahajanam, F. Wong, “Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings,” *Prog. Org. Coat.* 47 174–182, **2003**.
 55. M.L. Zheludkevich, S.K. Poznyak, L.M. Rodrigues, D. Raps, T. Hack, L.F. Dick, T. Nunes, M.G.S. Ferreira, “Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor,” *Corr. Sci.* 52 602–611, **2010**.
 56. X. Guo, S. Xu, L. Zhao, W. Lu, F. Zhang, D.G. Evans, X. Duan, “One-step hydrothermal crystallization of a layered double hydroxide/alumina bilayer film on aluminum and its corrosion resistance properties,” *Langmuir.* 25 9894–9897, **2009**.
 57. J.K. Lin, C.L. Hsia, J.Y. Uan, “Characterization of Mg, Al-hydrotalcite conversion film on Mg alloy and Cl⁻ and anion-exchangeability of the film in a corrosive environment,” *Scripta Mater.* 56 927–930, **2007**.
 58. J.K. Lin, J.Y. Uan, “Formation of Mg, Al-hydrotalcite conversion coating on Mg alloy in aqueous HCO₃⁻/CO₃²⁻ and corresponding protection against corrosion by the coating,” *Corr. Sci.* 51 1181–1188, **2009**.
 59. J. Wang, D. Li, X. Yu, X. Jing, M. Zhang, Z. Jiang, “Hydrotalcite conversion coating on Mg alloy and its corrosion resistance,” *J. Alloy. Comp.* 494 271–274, **2010**.
 60. J. Tedim, M.L. Zheludkevich, A.N. Salak, A. Lisenkov, M.G.S. Ferreira, “Nanostructured LDH-container layer with active protection functionality,” *J. Mater. Chem.* 21 15464–15470, **2011**.
 61. M. Zhou, L. Yan, H. Ling, Y. Diao, X. Pang, Y. Wang, K. Gao, 21. S.R. White, N.R. Sottos, P.H. Geubelle, J.S. Moore, M. Kessler, S.R. Sriram, E.N. Brown, S. Viswanathan, “Autonomic healing of polymer composites,” *Nature.* 409 794–797, **2001**.
 22. A.S. Jones, J.D. Rule, J.S. Moore, S.R. White, N.R. Sottos, “Catalyst morphology and dissolution kinetics of self-healing polymers,” *Chem. Mater.* 18 1312–1317, **2006**.
 23. A. Kumar, L.D. Stephenson, J.N. Murray, “Self-healing coatings for steel,” *Progress in Organic Coatings.* 55 244–253, **2006**.
 24. V. Sauvant-Moynot, S. Gonzalez, J. Kittel, “Self-healing coatings: An alternative route for anticorrosion protection,” *Prog. Org. Coat.* 63 307–315, **2008**.
 25. I. Kartsonakis, I. Daniilidis, G. Kordas, “Encapsulation of the corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline into ceria nanocontainers,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 48 24–31, **2008**.
 26. I.A. Kartsonakis, G. Kordas, “Synthesis and characterization of cerium molybdate nanocontainers and their inhibitor complexes,” *J. Am. Ceram. Soc.* 93 65–73, **2010**.
 27. Y. Feng, Y.F. Cheng, “An intelligent coating doped with inhibitor-encapsulated nanocontainers for corrosion protection of pipeline steel,” *Chem. Eng. J.* 315 537–551, **2017**.
 28. R.J. Marathe, V. V. Gite, “Encapsulation of 8-HQ as a corrosion inhibitor in PF and UF shells for enhanced anticorrosive properties of renewable source based smart PU coatings,” *RSC Advanc.* 6 114436–114446, **2016**.
 29. F. Cotting, I.V. Aoki, “Smart protection provided by epoxy clear coating doped with polystyrene microcapsules containing silanol and Ce (III) ions as corrosion inhibitors,” *Surface. Coat. Technol.* 303 310–318, **2016**.
 30. H. Choi, Y.K. Song, K.Y. Kim, J.M. Park, “Encapsulation of triethanolamine as organic corrosion inhibitor into nanoparticles and its active corrosion protection for steel sheets,” *Surface. Coat. Technol.* 206 2354–2362, **2012**.
 31. H. Wang, R. Akid, “Encapsulated cerium nitrate inhibitors to provide high-performance anti-corrosion sol-gel coatings on mild steel,” *Corr. Sci.* 50 1142–1148, **2008**.
 32. A.N. Khranov, N.N. Voevodin, V.N. Balbyshev, M.S. Donley, “Hybrid organo-ceramic corrosion protection coatings with encapsulated organic corrosion inhibitors,” *Thin Solid Films.* 447 549–557, **2004**.
 - [33] M. Hucker, I. Bond, A. Foreman, J. Hudd, “Optimisation of hollow glass fibres and their composites,” *Advanc. Composit. Lett.* 8 181–189, **1999**.
 34. D.G. Shchukin, S. V Lamaka, K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, H. Möhwald, “Active anticorrosion coatings with halloysite nanocontainers,” *J. Phys. Chem. C.* 112 958–964, **2008**.
 35. Y.M. Lvov, D.G. Shchukin, H. Mohwald, R.R. Price, “Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents,” *Acc Nano.* 2 814–820, **2008**.
 36. E. Abdullayev, R. Price, D. Shchukin, Y. Lvov, “Halloysite tubes as nanocontainers for anticorrosion coating with benzotriazole,” *ACS Appl. Mater & Interfac.* 1 1437–1443, **2009**.
 37. E. Abdullayev, Y. Lvov, “Clay nanotubes for corrosion inhibitor encapsulation: release control with end stoppers,” *J. Mater. Chem.* 20 6681–6687, **2010**.
 38. A. Joshi, E. Abdullayev, A. Vasiliev, O. Volkova, Y. Lvov, “Interfacial modification of clay nanotubes for the sustained release of corrosion inhibitors,” *Langmuir.* 29 7439–7448, **2012**.
 39. T.Q. Doan, L.S. Leslie, S.Y. Kim, R. Bhargava, S.R. White, N.R. Sottos, “Characterization of core-shell microstructure and self-healing performance of electrospun fiber coatings,” *Polymer.* 107 263–272, **2016**.
 40. Y. Lvov, W. Wang, L. Zhang, R. Fakhrullin, “Halloysite clay nanotubes for loading and sustained release of functional compounds,” *Advanced Materials.* 28 1227–1250, **2016**.
 41. S.L. Clark, E.S. Handy, M.F. Rubner, P.T. Hammond, “Creating Microstructures of Luminescent Organic Thin Films Using Layer-by-Layer Assembly,” *Advanced Materials.* 11 1031–1035, **1999**.
 42. D.G. Shchukin, M. Zheludkevich, H. Möhwald, “Feedback active

- mesoporous silica spheres with switchable gates,” *Langmuir*. 26 17133–17138, **2010**.
79. A.A. Rafi, M. Mahkam, S. Davaran, H. Hamishehkar, “A Smart pH-responsive Nano-Carrier as a Drug Delivery System: A hybrid system comprised of mesoporous nanosilica MCM-41 (as a nano-container) & a pH-sensitive polymer (as smart reversible gatekeepers): Preparation, characterization and in vitro release st,” *Eur. J. Pharm. Sci.* 93 64–73, **2016**.
 80. J. Fan, C. Yu, F. Gao, J. Lei, B. Tian, L. Wang, Q. Luo, B. Tu, W. Zhou, D. Zhao, “Cubic mesoporous silica with large controllable entrance sizes and advanced adsorption properties,” *Angew. Chem.* 115 3254–3258, **2003**.
 81. D. Lee, J. Lee, H. Lee, S. Jin, T. Hyeon, B.M. Kim, “Filtration-Free Recyclable Catalytic Asymmetric Dihydroxylation Using a Ligand Immobilized on Magnetic Mesocellular Mesoporous Silica,” *Advanc. Synth & Catal* 348 41–46, **2006**.
 82. S.A. El-Safty, M. Mekawy, A. Yamaguchi, A. Shahat, K. Ogawa, N. Teramae, “Organic–inorganic mesoporous silica nanostrands for ultrafine filtration of spherical nanoparticles,” *Chem. Commun.* 46 3917–3919, **2010**.
 83. D. Borisova, H. Möhwald, D.G. Shchukin, “Mesoporous silica nanoparticles for active corrosion protection,” *ACS Nano*. 5 1939–1946, **2011**.
 84. D. Borisova, H. Möhwald, D.G. Shchukin, “Influence of embedded nanocontainers on the efficiency of active anticorrosive coatings for aluminum alloys part I: influence of nanocontainer concentration,” *ACS Appl. Mater & Interface*. 4 2931–2939, **2012**.
 85. D. Borisova, H. Möhwald, D.G. Shchukin, “Influence of embedded nanocontainers on the efficiency of active anticorrosive coatings for aluminum alloys part II: influence of nanocontainer position,” *ACS Appl. Mater. & Interface*. 5 80–87, **2012**.
 86. T. Chen, J. Fu, “pH-responsive nanovalves based on hollow mesoporous silica spheres for controlled release of corrosion inhibitor,” *Nanotechnology*. 23 235605, **2012**.
 87. E. Aznar, M.D. Marcos, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, C. Guillem, “pH-and photo-switched release of guest molecules from mesoporous silica supports,” *J. Am. Chem. Soc.* 131 6833–6843, **2009**.
 88. D. He, X. He, K. Wang, J. Cao, Y. Zhao, “A Photon- Fueled Gate-Like Delivery System Using i-Motif DNA Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles,” *Adv. Function. Mater.* 22 4704–4710, **2012**.
 89. A. Bernardos, L. Mondragon, E. Aznar, M.D. Marcos, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, J. Soto, J.M. Barat, E. Pérez-Payá, C. Guillem, “Enzyme-responsive intracellular controlled release using nanometric silica mesoporous supports capped with ‘saccharides,’” *Acs Nano*. 4 6353–6368, **2010**.
 90. T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J.M. Thomas, “Heterogeneous catalysts obtained by grafting metallocene complexes onto mesoporous silica,” *Nature*. 378 159, **1995**.
 91. F. Jiao, H. Frei, “Nanostructured Cobalt Oxide Clusters in Mesoporous Silica as Efficient Oxygen-Evolving Catalysts,” *Angew. Chem.* 121 1873–1876, **2009**.
 92. H.-J. Kim, H.-C. Yang, D.-Y. Chung, I.-H. Yang, Y.J. Choi, J. Moon, “Functionalized Mesoporous Silica Membranes for CO₂ Separation Applications,” *J. Chem.* **2015**.
 93. J.H. Park, S. Kim, Y.C. Kim, O.O. Park, “Polymer/nanoporous silica nanocomposite blue-light-emitting diodes,” *Nanotechnology*. 16 1793, **2005**.
 94. F. Gao, S.P. Naik, T. Okubo, “Fabrication of Au/ZnO Schottky Nanodiode Using Mesoporous Silica Film as Template,” *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7 2894–2898, **2007**.
 95. J. Fu, T. Chen, M. Wang, N. Yang, S. Li, Y. Wang, X. Liu, “Acid and alkaline dual stimuli-responsive mechanized hollow mesoporous silica nanoparticles as smart nanocontainers for intelligent anticorrosion coatings,” *ACS Nano*. 7 11397–11408, **2013**.
 - “Design and fabrication of enhanced corrosion resistance Zn-Al layered double hydroxides films based anion-exchange mechanism on magnesium alloys,” *Applied Surface Sci.* 404 246–253, **2017**.
 62. O. Sanada, H. Mutsuyoshi, L. Yao, A. Sumida, Experimental Study on Chloride Diffusion, Strength and Fresh Properties of Ion-Exchange Resin Mixed Grout, in: *Key Eng. Mater.*, Trans Tech Publ, pp. 436–443, **2016**.
 63. Z.A. Al-Othman, Synthesis, modification, and application of mesoporous materials based on MCM-41, Citeseer, **2006**.
 64. V. Von, Release studies on mesoporous microcapsules for new corrosion protection systems, Bochum University, n.d. their application in controlled drug delivery,” *J. Phys. Chem. C*. 115 9926–9932, **2011**.
 65. M. Yeganeh, A. Keyvani, “The effect of mesoporous silica nanocontainers incorporation on the corrosion behavior of scratched polymer coatings,” *Prog. Org. Coat.* 90 296–303, **2016**.
 66. E. Shchukina, D. Shchukin, D. Grigoriev, “Effect of inhibitor-loaded halloysites and mesoporous silica nanocontainers on corrosion protection of powder coatings,” *Prog. Org. Coat.* 102 60–65, **2017**.
 67. D.P. Wang, H.C. Zeng, “Creation of interior space, architecture of shell structure, and encapsulation of functional materials for mesoporous SiO₂ spheres,” *Chem. Mater.* 23 4886–4899, **2011**.
 68. D. Borisova, D. Akçakayran, M. Schenderlein, H. Möhwald, D.G. Shchukin, “Nanocontainer Based Anticorrosive Coatings: Effect of the Container Size on the Self-Healing Performance,” *Advance. Function. Mater.* 23 3799–3812, **2013**.
 69. J.M. Falcón, L.M. Otubo, I. V Aoki, “Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anticorrosion coatings,” *Surface. Coat. Technol.* 303 319–329, **2016**.
 70. L. Yuan, Q. Tang, D. Yang, J.Z. Zhang, F. Zhang, J. Hu, “Preparation of pH-responsive mesoporous silica nanoparticles and their application in controlled drug delivery,” *Journal. Phys.I Chem. C*. 115 9926–9932, **2011**.
 71. G. Chen, Y. Xie, R. Peltier, H. Lei, P. Wang, J. Chen, Y. Hu, F. Wang, X. Yao, H. Sun, “Peptide-Decorated Gold Nanoparticles as Functional Nano-Capping Agent of Mesoporous Silica Container for Targeting Drug Delivery,” *ACS Appl. Mater. & Interface*. 8 11204–11209, **2016**.
 72. Z. Zhang, D. Balogh, F. Wang, I. Willner, “Smart mesoporous SiO₂ nanoparticles for the DNzyme-induced multiplexed release of substrates,” *J. Am. Chem. Soci.* 135 1934–1940, **2013**.
 73. X. Zhang, P. Yang, Y. Dai, P. Ma, X. Li, Z. Cheng, Z. Hou, X. Kang, C. Li, J. Lin, “Multifunctional Up-Converting Nanocomposites with Smart Polymer Brushes Gated Mesopores for Cell Imaging and Thermo/pH Dual-Responsive Drug Controlled Release,” *Advance. Function. Mater.* 23 4067–4078, **2013**.
 74. E. Climent, A. Bernardos, R. Martinez-Manez, A. Maquieira, M.D. Marcos, N. Pastor-Navarro, R. Puchades, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, “Controlled delivery systems using antibody-capped mesoporous nanocontainers,” *J. Am. Chem. Soc.* 131 14075–14080, **2009**.
 75. Q. Yang, S. Wang, P. Fan, L. Wang, Y. Di, K. Lin, F.-S. Xiao, “pH-responsive carrier system based on carboxylic acid modified mesoporous silica and polyelectrolyte for drug delivery,” *Chem. Mater.* 17 5999–6003, **2005**.
 76. J. Lu, M. Liong, Z. Li, J.I. Zink, F. Tamanoi, “Biocompatibility, biodistribution, and drug delivery efficiency of mesoporous silica nanoparticles for cancer therapy in animals,” *Small*. 6 1794–1805, **2010**.
 77. B. Shen, Y. Ma, S. Yu, C. Ji, “Smart multifunctional magnetic nanoparticle-based drug delivery system for cancer thermo-chemotherapy and intracellular imaging,” *ACS Appl. Mater & Interface*. 8 24502–24508, **2016**.
 78. Q. Gao, Y. Xu, D. Wu, W. Shen, F. Deng, “Synthesis, characterization, and in vitro pH-controllable drug release from

- polypyrrole coatings with self-healing properties for iron corrosion protection," *Corr. Sci.* 47, 3216–3233, **2005**.
116. M. Yeganeh, M. Saremi, H. Rezaeyan, "Corrosion inhibition of steel using mesoporous silica nanocontainers incorporated in the polypyrrole," *Prog. Org. Coat.* 77, 1428–1435, **2014**.
 117. D. Kowalski, M. Ueda, T. Ohtsuka, "The effect of counter anions on corrosion resistance of steel covered by bi-layered polypyrrole film," *Corr. Sci.* 49, 3442–3452, **2007**.
 118. J. Reut, A. Öpik, K. Idla, "Corrosion behavior of polypyrrole coated mild steel," *Synth. Metal.* 102, 1392–1393, **1999**.
 119. P. Herrasti, P. Ocon, "Polypyrrole layers for steel protection," *Appl. Surf. Sci.* 172, 276–284, **2001**.
 120. H.N.T. Le, B. Garcia, C. Deslouis, Q. Le Xuan, "Corrosion protection and conducting polymers: polypyrrole films on iron," *Electrochimica Acta.* 46 4259–4272, **2001**.
 121. H. Hammache, L. Makhloufi, B. Saidani, "Corrosion protection of iron by polypyrrole modified by copper using the cementation process," *Corr. Sci.* 45, 2031–2042, **2003**.
 122. N.T.L. Hien, B. Garcia, A. Pailleret, C. Deslouis, "Role of doping ions in the corrosion protection of iron by polypyrrole films," *Electrochimica Acta.* 50 1747–1755, **2005**.
 123. C.K. Tan, D.J. Blackwood, "Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings," *Corr. Sci.* 45, 545–557, **2003**.
 124. I.L. Lehr, S.B. Saidman, "Characterisation and corrosion protection properties of polypyrrole electropolymerised onto aluminium in the presence of molybdate and nitrate," *Electrochimica Acta.* 51 3249–3255, **2006**.
 125. M.B. Gonzalez, S.B. Saidman, "Electrodeposition of polypyrrole on 316L stainless steel for corrosion prevention," *Corr. Sci.* 53, 276–282, **2011**.
 126. P. Herrasti, A.N. Kulak, D. V Bavykin, C.P. de Léon, J. Zekonyte, F.C. Walsh, "Electrodeposition of polypyrrole–titanate nanotube composites coatings and their corrosion resistance," *Electrochimica Acta.* 56 1323–1328, **2011**.
 127. E. Szalkowska, J. Gluszek, J. Masalski, W. Tylus, "Structure and protective properties of TiO₂ coatings obtained using the sol-gel technique," *J. Mate. Sci. Lett.* 20, 495–497, **2001**.
 128. L.M. Duc, L., **2005**.
 129. G. Gupta, N. Biribilis, A.B. Cook, A.S. Khanna, "Polyaniline-lignosulfonate/epoxy coating for corrosion protection of AA2024-T3," *Corr. Sci.* 67, 256–267, **2013**.
 130. D.E. Tallman, K.L. Levine, C. Siripiom, V.G. Gelling, G.P. Bierwagen, S.G. Croll, "Nanocomposite of polypyrrole and alumina nanoparticles as a coating filler for the corrosion protection of aluminium alloy 2024-T3," *Appl. Surf. Sci.* 254, 5452–5459, **2008**.
 131. M. Yeganeh, M. Saremi, "International Journal of Bio-Inorganic Hybrid Nanomaterials," *Int. J. Bio-Inorg. Hybr. Nanomater.* 3 135–142, **2014**.
 132. C.A. Ferreira, S.C. Domenech, P.C. Lacaze, "Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO₂ composites on mild steel," *J. Appl. Electrochem.* 31, 49–56, **2001**.
 133. B. Garcia, A. Lamzoudi, F. Pillier, H. Nguyen, T. Le, C. Deslouis, "Oxide/polypyrrole composite films for corrosion protection of iron," *J. Electrochem. Soc.* 149, B560–B566, **2002**.
 134. J. Yeh, C. Chin, S. Chang, "Enhanced corrosion protection coatings prepared from soluble electronically conductive polypyrrole-clay nanocomposite materials," *J. Appl. Poly. Sci.* 88, 3264–3272, **2003**.
 135. A. M. Kumar, N. Rajendran, "Influence of zirconia nanoparticles on the surface and electrochemical behaviour of polypyrrole nanocomposite coated 316L SS in simulated body fluid," *Surf. Coat. Technol.* 213, 155–166, **2012**.
 96. X. Ma, L. Xu, W. Wang, Z. Lin, X. Li, "Synthesis and characterisation of composite nanoparticles of mesoporous silica loaded with inhibitor for corrosion protection of Cu-Zn alloy," *Corr. Sci.* **2017**.
 97. C.-Y. Hong, X. Li, C.-Y. Pan, "Fabrication of smart nanocontainers with a mesoporous core and a pH-responsive shell for controlled uptake and release," *J. Mater. Chem.* 19 5155–5160, **2009**.
 98. Y.-L. Zhao, Z. Li, S. Kabehie, Y.Y. Botros, J.F. Stoddart, J.I. Zink, "pH-operated nanopistons on the surfaces of mesoporous silica nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.* 132, 13016–13025, **2010**.
 99. M. Saremi, M. Yeganeh, "Application of mesoporous silica nanocontainers as smart host of corrosion inhibitor in polypyrrole coatings," *Corr. Sci.* 86, 159–170, **2014**.
 100. M. Yeganeh, M. Saremi, "Corrosion Behavior of Polypyrrole/Mesoporous Silica Nanocontainers Coatings on the Mild Steel," *International J. Nanosci. Nanotechnol.* 10, 111–116, **2014**.
 101. M. Yeganeh, M. Saremi, "Corrosion inhibition of magnesium using biocompatible Alkyd coatings incorporated by mesoporous silica nanocontainers," *Prog. Org. Coat.* 79, 25–30, **2015**.
 102. A. Keyvani, M. Yeganeh, H. Rezaeyan, "Application of mesoporous silica nanocontainers as an intelligent host of molybdate corrosion inhibitor embedded in the epoxy coated steel," *Prog. Natu. Sci: Mater. International.* 27, 261–267, **2017**.
 103. E. V Skorb, D. Fix, D. V Andreeva, H. Möhwald, D.G. Shchukin, "Surface-Modified Mesoporous SiO₂ Containers for Corrosion Protection," *Adv. Function. Mater.* 19, 2373–2379, **2009**.
 104. R. Cai, Y. Yan, "Corrosion-resistant zeolite coatings," *Corr.* 64, 271–278, **2008**.
 105. W. Song, R. Kanthasamy, V.H. Grassian, S.C. Larsen, "Hexagonal, hollow, aluminium-containing ZSM-5 tubes prepared from mesoporous silica templates," *Chem. Commun.* 1920–1921, **2004**.
 106. S.C. Larsen, "Nanocrystalline zeolites and zeolite structures: synthesis, characterization, and applications," *J. Phys. Chem. C.* 111, 18464–18474, **2007**.
 107. N.M. Ahmed, H.S. Emira, M.M. Selim, "Anticorrosive performance of ion-exchange zeolites in alkyd-based paints," *Pigment & Resin Technology.* 40 91–99, **2011**.
 108. E.L. Ferrer, A.P. Rollon, H.D. Mendoza, U. Lafont, S.J. Garcia, "Double-doped zeolites for corrosion protection of aluminium alloys," *Microporous. Mesoporous Mater.* 188 8–15, **2014**.
 109. S.A.S. Dias, S. V Lamaka, C.A. Nogueira, T.C. Diamantino, M.G.S. Ferreira, "Sol-gel coatings modified with zeolite fillers for active corrosion protection of AA2024," *Corr. Sci.* 62, 153–162, **2012**.
 110. L. Calabrese, L. Bonaccorsi, A. Capri, E. Proverbio, "Enhancement of the hydrophobic and anti-corrosion properties of a composite zeolite coating on Al6061 substrate by modification of silane matrix," *Corr. Eng. Sci. Technol.* 52, 61–72, **2017**.
 111. D.W. DeBerry, "Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating," *J. Electrochem. Soc.* 132, 1022–1026, **1985**.
 112. A.A. Yakovleva, "Electrochemistry of polypyrrole films in aqueous solutions: the character of the bond between the anion and the polymer matrix," *Russian J. Electrochem.* 36, 1275–1282, **2000**.
 113. D. Kowalski, M. Ueda, T. Ohtsuka, "Corrosion protection of steel by bi-layered polypyrrole doped with molybdophosphate and naphthalenedisulfonate anions," *Corr. Sci.* 49, 1635–1644, **2007**.
 114. M. Kendig, M. Hon, L. Warren, "Smart corrosion inhibiting coatings," *Prog. Org. Coat.* 47, 183–189, **2003**.
 115. G. Paliwoda-Porebska, M. Stratmann, M. Rohwerder, K. Potje-Kamloth, Y. Lu, A.Z. Pich, H.-J. Adler, "On the development of