



مروری بر ترکیبات آلی-معدنی حاوی بازدارنده‌های خوردگی: بررسی روش‌های ساخت و سازوکار حفاظت

مهسا داودی^۱، ابراهیم قاسمی^۲، بهرام رمضانزاده کراتی^{۳*}، محمد مهدویان احدی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی رنگدانه‌های معدنی و لعاب، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- استادیار، گروه پژوهشی رنگدانه‌های معدنی و لعاب، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- استادیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۰/۱۷ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۷/۰۲/۳۰ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۲/۳۰ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۷/۰۳/۱۳

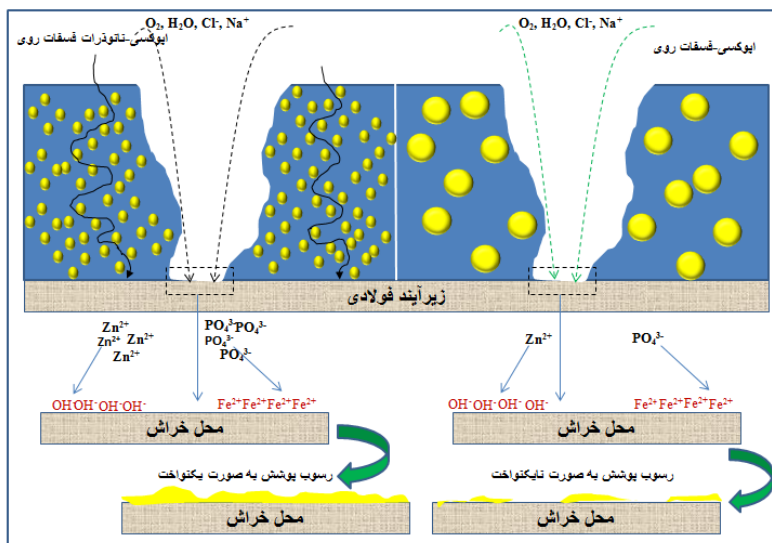
چکیده

یکی از رایج‌ترین راهکارها برای حفاظت فلزات در برابر خوردگی استفاده از پوشش‌های پلیمری می‌باشد. پوشش‌های پلیمری با ایجاد سد فیزیکی در برابر نفوذ آب و عوامل خوردنده به سطح فلز از آن در برابر خوردگی محافظت می‌کنند. عوامل خارجی نظیر تابش پرتو فرابنفش، تنش‌های دمایی و اثرات مکانیکی (خراش و ترک) منجر به تخریب ساختار پوشش، ایجاد خلل و فرج و منافذ نفوذ آب و عوامل خوردنده به درون ساختار پوشش و در نهایت فصل مشترک پوشش/فلز می‌شود. بنابراین حفاظت فعال در کنار حفاظت از طریق سدکنندگی جهت افزایش طول عمر فلز نیاز است. یک روش برای رسیدن به اثر فعال بازدارندگی استفاده از رنگدانه‌های ضد خوردگی فعالی است که قادرند فعالیت خوردگی را کاهش دهند. رنگدانه کرم یکی از پرکاربردترین این رنگدانه‌ها محسوب می‌گردد که برخلاف عملکرد ضد خوردگی مناسبش، سمیت بالا و اثرات سرطان‌زایی‌اش منجر به محدودیت استفاده از آن در پوشش در سال‌های اخیر شده است. رنگدانه‌های آلی و معدنی، برحسب سازوکار حفاظت از خوردگی به سه دسته کلی سدکننده، فداشونده و بازدارنده تقسیم‌بندی می‌شوند. افزودن بازدارنده‌ها به صورت مستقیم به پوشش می‌تواند اثرات نامطلوبی بر پخت پوشش داشته و عیوب ساختاری ایجاد کند. راهکار موثر دیگر جای‌گذاری یا کیسوله‌کردن بازدارنده‌های خوردگی در سامانه‌های میکرو و نانو می‌باشد که انواع مختلفی دارند. در این مطالعه به مرور ساختارهای انواع مختلف رنگدانه‌های ضد خوردگی، کیسول‌های بازدارنده و رنگدانه‌های با قابلیت تبادل یون و سازوکار بازدارندگی پرداخته خواهد شد.

واژه‌های کلیدی

خوردگی، بازدارنده، میکرو و نانوکپسول، ترکیبات معدنی با قابلیت تبادل یون

چکیده تصویری





A review on the Organic-Inorganic Compounds Including Corrosion Inhibitors; Investigating the Methods of Synthesis and the Mechanisms of Protection

Mahsa Davoodi¹, Ebrahim Ghasemi¹, Bahram Ramezanzadeh*², Mohammad Mahdavian²

1-Inorganic Pigment and Glazes Department, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-634, Tehran, Iran.

2- Surface Coating and Corrosion Department, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-634, Tehran, Iran.

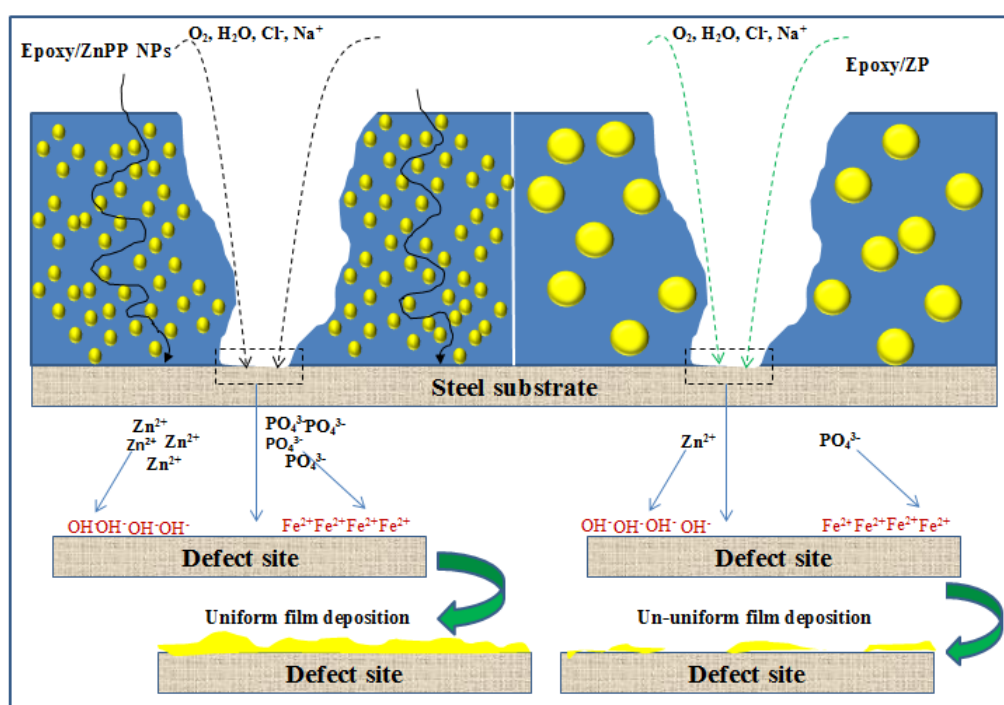
Abstract

One of the most common approaches for protection of metals against corrosion is application of organic coatings. These coatings provide physical barrier against diffusion of water and ions to the metal surface. However, environmental issues such as UV irradiation, thermal and mechanical stresses (scratch and crack) are responsible for the coating damage, resulting in the creation of pores and defects in the coating matrix. Therefore, active corrosion inhibition and barrier protection action are required for metal protection against corrosion. One method for achieving an active corrosion inhibition effect is the use of inhibitive anti-corrosive pigments. Chromate is one of the most popular inhibitive pigments. However, its use in organic coatings has been strongly restricted due to its toxic and carcinogenic nature. The organic/inorganic pigments can be categorized into barrier, sacrificial and active inhibitive pigments. Direct loading of corrosion inhibitors into the coating results in undesirable and negative effects on its curing and structural properties. One effective strategy for overcoming this issue is encapsulation of corrosion inhibitors into the micro-nano containers. In this study different methods for encapsulation of corrosion inhibitors and their inhibitive mechanisms are reviewed and discussed.

Keywords

Corrosion, Inhibitor, micro- and nanocapsule, Inorganic compounds with ion exchange capability

Graphical abstract



۱- مقدمه

خوردگی یکی از اصلی‌ترین فرآیندهایی است که باعث تخریب مواد و هزینه‌های هنگفت اقتصادی می‌شود. اگرچه خوردگی یک امر اجتناب‌ناپذیر است ولی به کمک روش‌های محافظتی می‌توان هزینه‌های مربوط به آن را به‌طور چشمگیری کاهش داد. یکی از مهم‌ترین روش‌ها استفاده از پوشش‌ها می‌باشد. از لحاظ فنی و اقتصادی یکی از پرمصرف‌ترین پوشش‌ها، پوشش‌های پلیمری می‌باشند که عمدتاً به‌صورت سد فیزیکی در برابر نفوذ عوامل مهاجم (آب و برخی یون‌ها) عمل می‌نمایند. اما این پوشش‌ها نمی‌توانند حفاظت طولانی‌مدت ایجاد کنند. عوامل خارجی نظیر پرتو فرابنفش خورشید، دما، تخریب‌های شیمیایی و مکانیکی (نظیر ترک یا خراش) می‌توانند نقش سدگری پوشش را کاهش دهند و منجر به نفوذ آب و یون‌های خوردنده به فصل مشترک فلز و پوشش شوند. کارایی این پوشش‌ها تابع چهار عامل مهم است:

- ۱- خواص ذاتی توده‌ی پوشش پلیمری به‌عنوان جداکننده سطح فلز از محیط خوردنده.
- ۲- چسبندگی پوشش در محل فصل مشترک فلز-پوشش
- ۳- استفاده از برخی پرکن‌های سدگر، بازدارنده‌ها و رنگدانه‌های فداشونده ۴-
- شرایط محیطی و نوع عوامل خوردنده [۱].

با استفاده از رنگدانه‌های مختلف و به‌خصوص ورقه‌ای و رس‌ها می‌توان با طولانی کردن مسیر نفوذ عوامل خوردنده، سازوکار سدگری پوشش را افزایش داد. نفوذ عوامل خوردنده، تخریب پیوندهای پوشش به سطح فلز در طی زمان و کاهش خواص سدکنندگی آن، تشکیل محصولات خوردگی در فصل مشترک پوشش/فلز و افزایش pH در مناطق کاتدی را در برداشته که به جدایش پوشش از سطح و افت چسبندگی می‌انجامد. همه این اتفاقات لزوم استفاده از عوامل تقویت‌کننده خواص پوشش‌ها را ضروری می‌نماید. برای این منظور از رنگدانه‌های آلی و معدنی مختلفی استفاده شده است که برحسب سازوکار حفاظت از خوردگی به سه دسته کلی سدکننده، فداشونده و بازدارنده تقسیم‌بندی می‌شوند [۲]. کرمات‌ها و فسفات‌های روی از رایج‌ترین انواع رنگدانه‌های بازدارنده هستند که به‌طور گسترده‌ای برای بهبود خواص حفاظت از خوردگی پوشش‌های آلی استفاده می‌شوند. این رنگدانه‌ها به دلیل حلالیت جزئی در آب می‌توانند ترکیبات بازدارنده را در بستر پوشش آزاد نمایند. یون‌های آزادشده به همراه الکترولیت خوردنده به فصل مشترک پوشش/فلز نفوذ کرده و از طریق ترسیب در مناطق آندی و کاتدی سطح فلز ضمن کاهش سرعت انجام این واکنش‌ها دسترسی یون‌های مهاجم را به مناطق فعال سطح فلز محدود می‌کنند. نفوذ الکترولیت به سطح فلز منجر به افزایش pH در نتیجه‌ی انجام واکنش کاتدی می‌گردد. بنابراین عوامل بازدارنده با مصرف یون‌های OH⁻ ترکیبات نامحلولی را روی سطح فلز ایجاد می‌کنند که ضمن مسدود نمودن این مناطق، فعالیت کاتدی را کاهش و از افزایش pH در سطح مشترک پوشش/فلز که مهم‌ترین عامل جدایش پوشش از سطح فلز است، جلوگیری می‌نماید. با این حال کرمات‌ها تولید ترکیبات سمی و سرطان‌زا می‌کنند. بنابراین، از نسل‌های مختلف رنگدانه فسفات روی به‌عنوان جایگزینی برای کرمات‌ها استفاده شده است. اما این رنگدانه‌ها به

دلیل انحلال‌پذیری کم در الکترولیت‌های خوردنده آبی عملکرد بازدارندگی کمتری را در مقایسه با کرمات روی از خود نشان می‌دهند [۳، ۴]. روش‌های مختلفی برای ایجاد رفتار بازدارندگی خوردگی در پوشش وجود دارد که ساده‌ترین آن استفاده مستقیم از بازدارنده در ترکیب پوشش است. با این وجود، استفاده مستقیم از بازدارنده‌ها می‌تواند مشکلات بسیاری را ایجاد کند. انحلال‌پذیری بسیار پایین بازدارنده باعث فقدان عوامل فعال در زیر لایه و انحلال‌پذیری بالا معمولاً منجر به تخلیه‌ی سریع پوشش در دوره‌ای نسبتاً کوتاه می‌شود. بنابراین بارگذاری غلظت بالایی از بازدارنده برای دستیابی به عملکرد حفاظتی طولانی لازم است. اما این کار باعث تخریب رفتار حفاظتی پوشش می‌شود. به‌علاوه برهم‌کنش بازدارنده‌ها با بستر پوشش باعث غیرفعال شدن کامل فعالیت بازدارندگی آن‌ها می‌شود. تاکنون مطالعات مختلفی برای قرار دادن بازدارنده بر روی حامل‌ها و استفاده از آن‌ها در پوشش انجام‌گرفته است که از بین این روش‌ها می‌توان به استفاده از نانو ذرات، نانولوله‌ها، ساختارهای متخلخل و میکرو کپسول‌های پلیمری به‌عنوان حامل اشاره کرد؛ به‌طوری‌که بازدارنده‌های آلی و/یا معدنی درون آن‌ها حبس شده تا در صورت آسیب دیدن، پوشش از زیرلایه محافظت کند [۱۲-۱۵]. لذا هدف از این تحقیق معرفی و مقایسه عملکرد حفاظت خوردگی فعال انواع سامانه‌های ضدخوردگی آلی و معدنی حاوی بازدارنده‌های خوردگی می‌باشد.

۲- پوشش‌های محافظ خوردگی

پوشش‌های مورد استفاده برای بهبود خواص سطح فلزات شامل پوشش‌های پلیمری، اکسیدی و معدنی می‌باشند. پوشش‌های پلیمری از طریق یک یا چند سازوکار مانع از خوردگی فلز می‌شوند. این سازوکار شامل ایجاد حفاظت کاتدی با حمل رنگدانه‌های فداشونده، ایجاد حفاظت فعال با حمل بازدارنده‌های آندی و یا بازدارنده‌های کاتدی و ایجاد خاصیت سدگری در برابر نفوذ یون‌های خوردنده از الکترولیت است. پوشش به‌عنوان سد فیزیکی در برابر ورود الکترولیت عمل کرده تا انجام فرآیند خوردگی را بدون حضور الکترولیت مختل نماید [۱۶-۱۳].

۱-۲- پوشش‌های فلزی و غیرآلی

پوشش‌های فلزی نظیر نیکل، قلع، روی و مس علاوه بر ایجاد خاصیت سدگری به کمک سازوکار آند فداشونده می‌توانند حفاظت مطلوبی برای فلز زیرآیند فراهم آورند [۱۷].

۲-۲- پوشش‌های تبدیلی

این پوشش‌ها با هدف افزایش چسبندگی لایه‌های پوششی بعدی به سطح و همچنین افزایش مقاومت به خوردگی مورد استفاده قرار می‌گیرند و تحت یک فرآیند خوردگی کنترل‌شده‌ای، از طریق واکنش لایه‌های اتمی سطح فلزات با آنیون‌هایی که از واسطه مناسبی انتخاب‌شده‌اند، روی سطح فلز ایجاد می‌شوند. پوشش‌های تبدیلی بر پایه کرمات از شناخته‌شده‌ترین انواع این نوع پوشش‌ها هستند [۱].

۳-۲- پوشش های آلی

رفتار حفاظتی یک پوشش آلی به عوامل مختلفی نظیر چگالی اتصالات عرضی، چسبندگی پوشش به زیرلایه، میزان نفوذپذیری آب و اکسیژن از طریق پوشش، مقاومت پوشش، نوع و میزان رنگدانه و افزودنی های ضدخوردگی، وجود مناطق ضعیف مکانیکی و حفره ها، عملیات سطح و شرایط محیطی بستگی دارد. این پوشش ها با ایجاد مانعی بین فلز و محیط خورنده به عنوان سد فیزیکی در برابر نفوذ الکترولیت عمل می کنند [۱۸، ۱۹].

۳- رنگدانه های ضد خوردگی

رنگدانه ها با توجه به سازوکار بازدارندگی شان به سه دسته رنگدانه های سدکننده، فداشونده و فعال تقسیم بندی می شوند [۱].

۱-۳- رنگدانه های سدکننده

این رنگدانه ها با تقویت پوشش و محدود کردن قابلیت نفوذپذیری به صورت سد فیزیکی در مسیر نفوذ عوامل خورنده قرار می گیرند و باعث کاهش سرعت خوردگی می شوند. دو نوع اصلی این نوع رنگدانه ها شامل رنگدانه های معدنی مانند میکا، اکسید آهن میکایی، ورقه شیشه ای و ورقه های فلزی مانند آلومینیم، روی، فولاد ضدزنگ، نیکل و کاپرونیکل می باشد که از نظر شیمیایی خنثی و غیرقابل محلول در آب می باشند [۲۰]. کاهش نفوذپذیری پوشش در حضور این نوع رنگدانه ها به نوع پوشش پلیمری، پیوندهای عرضی، نوع و شکل رنگدانه ها و غلظت حجمی آن ها وابسته است [۲۱].

۲-۳- رنگدانه های فداشونده

این نوع رنگدانه ها با پتانسیل منفی تری نسبت به فلز زمینه در حضور الکترولیت باعث تشکیل سلول گالوانیک^۱ می شود. در این شرایط این رنگدانه ها به عنوان آند و سطح فلز به عنوان کاتد عمل می نماید و بر این اساس از سطح محافظت می شود. پودر روی، از مرسوم ترین رنگدانه های فداشونده است که در پوشش های آلی مورد استفاده قرار می گیرد. این رنگدانه علاوه بر کنترل خوردگی به روش حفاظت کاتدی، می تواند با تشکیل اکسید روی و رسوب آن بر مناطق فعال فلز، عملکرد پوشش را بهبود بخشد [۲۲].

۳-۳- رنگدانه های فعال

سازوکار بازدارندگی این نوع رنگدانه ها، تحت تأثیر فعالیت های شیمیایی و یا الکتروشیمیایی آن هاست؛ به طوری که عملکرد آن ها درون پوشش بر اساس این نوع فعالیت ها تعیین می شود. از بهترین عوامل تأثیرگذار بر عملکرد این نوع رنگدانه ها میزان حلالیت آن ها در آب است. به نحوی که با ورود آب به پوشش، عوامل بازدارنده ای این ترکیبات که برائر انحلال جزئی در آب از ترکیب آزاد شده اند خود را به سطح فلز می رسانند و با تأثیرگذاری بر سطح، خوردگی را کنترل می کنند [۲۳].

۳-۱- انواع رنگدانه های فعال

۳-۱-۱- کرمات روی

یکی از شناخته شده ترین رنگدانه ها با عملکرد بازدارندگی قوی کرمات روی است. این بازدارنده تحت سه سازوکار همزمان سرعت خوردگی در سطح فلز را کاهش می دهد [۲۴].

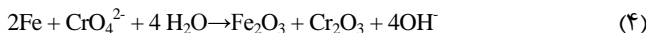
۱- یون کرمات مطابق واکنش های زیر سطح فلز را غیرفعال می کند. طی رابطه ۱ یون کرمات احیاء شده و به یون کرم سه ظرفیتی تبدیل می شود. در نتیجه طی رابطه ۲ اکسایش آهن رخ می دهد. واکنش احیای کرمات، پتانسیل آهن را به ناحیه غیرفعال می برد که به کاهش سرعت خوردگی منجر می شود [۲۵].



۲- جز کاتیونی روی پس از انجام واکنش ۳ بر سطح فلز قرار می گیرد و نقش پرکننده خلل و فرج موجود در لایه اکسیدی را دارد و همچنین دسترسی عوامل واکنش کاتدی را به سطح محدود می کند.



۳- نمک های حاوی اکسید آهن و اکسید کرم که به واسطه واکنش یون های کرمات و سطح آهنی تولید شده اند می توانند با رسوب بر سطح، حضور عوامل خورنده بر سطح را محدود کنند (رابطه ۴).



اما آثار سمی و سرطان زایی یون Cr^{6+} برای انسان و همچنین محیط زیست، محققان را ترغیب کرد تا به دنبال جایگزینی مناسب برای رنگدانه های پایه کرمات و همچنین سرب باشند [۲۶].

۳-۱-۲- فسفات روی

در میان ترکیبات پیشنهادی برای جایگزینی رنگدانه بر پایه کرمات و سرب، رنگدانه فسفات روی اکثر توجهات را به خود جلب کرد. به طوری که امروزه استفاده از این رنگدانه ها در بسیاری از پوشش های ضد خوردگی مرسوم است. همچنین سمی بودن و آثار جانبی این ترکیبات در مقایسه با رنگدانه های کرمات بسیار ناچیز گزارش شده است. اگرچه خواص ضد خوردگی این رنگدانه به دلیل حلالیت پایین آن ها در آب ضعیف است، روش هایی برای بهبود خواص ضد خوردگی آن ها بررسی شده است [۲۷]. تغییرات فیزیکی و/یا شیمیایی بر هر یک و یا هر دو قسمت آنیونی و کاتیونی انجام شده است تا حلالیت رنگدانه ها و واکنش های بازدارندگی آن ها بهبود یابد. این تغییرات منجر به ظهور نسل های دوم و سوم فسفات روی شده است [۲۳].

تغییر در بخش کاتیونی می تواند با جایگزینی روی و یا ترکیب روی با کاتیون های دیگر نظیر کلسیم و آلومینیم انجام بگیرد و از لحاظ آنیونی ترکیب فسفات با آنیون های ضد خوردگی نظیر سیلیکات مدنظر قرار گرفت [۲۸]. نسل چهارم فسفات روی با اضافه کردن ماده ای آلی به ترکیب بازدارنده به عنوان آخرین نسل این بازدارنده ها معرفی شده است. بیشتر این ترکیبات

¹ Galvanic cell

آلی شامل اتم نیتروژن در گروه‌های آمینی هستند تا بتوانند به قسمت معدنی رنگدانه متصل شوند [۲۸].

۴- حفاظت فعال پوشش^۱

با وجود آنکه استفاده از پوشش یک سازوکار مؤثر برای حفاظت از خوردگی است اما ممکن است تحت شرایطی این پوشش صدمه دیده و خاصیت حفاظتی خود را از دست بدهد. برای بهبود شرایط حفاظتی پوشش و دستیابی به تأثیری طولانی مدت در امر جلوگیری از خوردگی، می‌توان از حفاظت فعال استفاده کرد. در این روش بازدارنده‌ها به روش‌های مستقیم یا غیرمستقیم درون پوشش اعمال می‌شوند؛ و زمانی که زیرآیند تحت حمله عوامل مهاجم قرار می‌گیرد بازدارنده تحت واکنش فیزیکی یا شیمیایی با زیرلایه فلزی از آن محافظت می‌کند و با تشکیل لایه‌های غیرآلی نازک و یا لایه‌های نازکی از مولکول‌های آلی جذب شده سرعت خوردگی را کاهش می‌دهد [۲۹].

۴-۱- روش اعمال بازدارنده درون پوشش

بازدارنده می‌تواند به‌طور مستقیم و یا درون حامل‌هایی به‌طور غیرمستقیم درون پوشش قرار گیرد. اعمال غیرمستقیم بازدارنده در پوشش باعث کاهش واکنش بازدارنده با بستر پوشش و کنترل خروج بازدارنده می‌شود [۳۰].

۴-۲- اعمال مستقیم بازدارنده در پوشش

یک عامل مهم در این روش میزان انحلال بازدارنده در محلول خوردنده است. انحلال کم بازدارنده اثر خودترمیمی پایینی را به دلیل غلظت پایین بازدارنده در مناطق تخریب شده پوشش منجر می‌گردد. از طرفی انحلال بالای بازدارنده‌های خوردگی موجب کاهش زمان کارایی پوشش فعال به دلیل سرعت بالای خروج بازدارنده می‌شود. علاوه بر این، به دلیل فشار بالای اسمزی منجر به تاول زدگی و پوسته پوسته شدن پوشش می‌گردد و ورود عوامل مهاجم و آب به فصل مشترک فلز و پوشش را تسریع می‌کند [۳۱].

به‌عنوان مثال اعمال مستقیم بازدارنده بنزوتتری آزول به پوشش مؤثر نخواهد بود زیرا قابلیت انحلال بالایی در آب داشته و حفرات خالی را در لایه پوشش بر جای می‌گذارد که موجب کاهش خواص سدگری پوشش خواهد شد [۳۲].

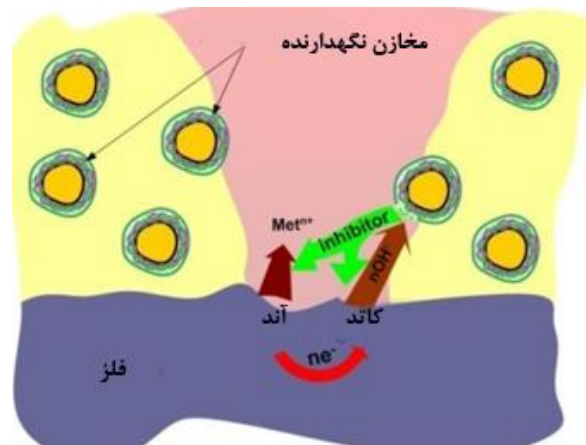
۴-۳- اعمال غیرمستقیم بازدارنده در پوشش

به‌منظور رفع معایب حالت ذکر شده، کپسوله کردن بازدارنده خوردگی درون بستر پوشش به‌عنوان راهکار جدیدی مورد استقبال بسیاری از دانشمندان خوردگی قرار گرفته است [۲۹].

۵- سازوکار خودتعمیرشونده هوشمند

با آزادسازی هوشمند بازدارنده توسط میکرو کپسول‌ها در پوشش، پوشش‌های فعال با قابلیت خودتعمیرشوندگی به دست می‌آیند. آزادسازی بازدارنده از کپسول می‌تواند به علت سازوکارهای مختلفی مثل آزادسازی تحت پارگی مکانیکی، pH و دما باشد. محدوده تعمیر به نوع مواد دیواره‌ی کپسول و حساسیتش به pH بستگی دارد. سازوکار تعمیر برای مواد حساس به pH در شکل ۱ نشان داده شده است [۳۳]. ضربه مکانیکی یا تغییر محیط نظیر pH منجر به آزادسازی بازدارنده خوردگی در ناحیه‌ی خوردگی می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱ ملاحظه می‌شود در صورت بروز عیوب در پوشش راه عبوری برای نفوذ یون‌های کلرید در جهت زیرآیند فلزی ایجاد می‌کند. به‌عنوان نتیجه فرآیند خوردگی روی زیرآیند فلزی آغاز می‌شود و واکنش کاتدی تولید هیدروکسیل نموده که منجر به افزایش موضعی pH در ناحیه کاتدی می‌شود. افزایش pH نفوذپذیری دیواره‌ی پلی الکترولیت را افزایش می‌دهد و منجر به آزادسازی بازدارنده از کپسول در ناحیه دارای عیب می‌شود. آزادسازی بازدارنده خوردگی فعالیت خوردگی را کاهش می‌دهد و نقص را تعمیر می‌کند. در برخی موارد دیواره کپسول به pH حساسیت نشان نمی‌دهد و پارگی مکانیکی پوشش منجر به پارگی دیواره کپسول و آزادسازی بازدارنده خوردگی می‌شود [۳۳].

¹ Active corrosion protection



شکل ۱- توضیح نمایی پوشش حاوی ریز محفظه شامل بازدارنده‌های خوردگی [۳۳].

مقاله

فرمالدئید و روغن خشک شونده در اپوکسی را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها دریافتند که میکرو کپسول‌ها خراش را با ویژگی‌های ضد خوردگی مناسب خود بهبود می‌بخشند. روغن بزرگ آزاد شده از میکرو کپسول‌های پاره شده شکاف را پر می‌کند و از طریق پلیمریزاسیون اکسایش با اکسیژن محیط، پوشش تشکیل می‌دهند. پوشش تشکیل شده از رطوبت و تماس اکسیژن با سطح فلز جلوگیری می‌کند و در نتیجه مانع خوردگی می‌شود.

۵-۳- بازدارنده‌های خوردگی

استفاده از بازدارنده‌های آلی و غیر آلی خوردگی در بستر پوشش آلی یکی دیگر از روش‌های مؤثر برای تولید پوشش‌های خودتعمیر شونده حاوی میکرو و نانو کپسول‌ها می‌باشد. کوپک^۲ و همکارانش، عملکرد خودتعمیر شونده پوشش‌های اپوکسی پایه آب تقویت شده با نانو کپسول‌های پر شده با بازدارنده‌های خوردگی شامل ۲-متیل بنزوتیازول^۳ (BT) و ۲-مرکاپتوبنزوتیازول^۴ (MBT) را مورد بررسی قرار دادند. نانو کپسول‌های حاوی بازدارنده در شکل ۳ آمده است.

^۲ Kope'c

^۳ 2-methylbenzothiazole

^۴ 2-mercaptobenzothiazole

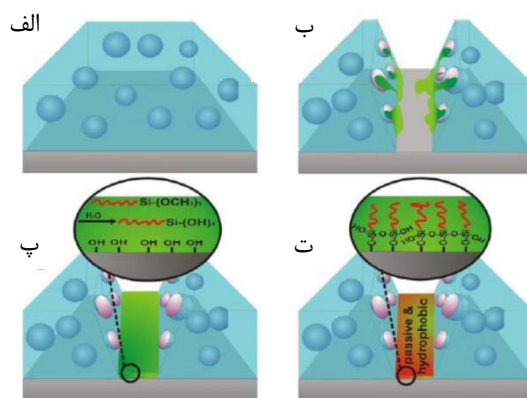
۵-۱- عوامل تعمیری مورد استفاده در میکرو کپسول‌ها

شرکت دادن عوامل دفع کننده آب با دنباله‌ی بلند آب‌گریز یکی از راهکارها برای غیرفعال کردن مناطق آسیب دیده است. سیلان‌ها با عاملیت آلی پتانسیل کپسول‌سازی به‌عنوان عامل آب‌گریز برای شرکت در پوشش‌های حفاظتی هوشمند را دارا می‌باشند. سازوکار خود تعمیر شونده پوشش‌های حاوی ریز محفظه‌ها پر شده با آلکوکسی سیلان در شکل ۲ نمایش داده شده است. طبق شکل ۲ پارگی مکانیکی پوشش به کپسول‌ها آسیب می‌زند و منجر به آزادسازی مواد از کپسول‌ها و جذب شدن آن روی سطح فلز می‌شود. واکنش آلکوکسی سیلان با آب پوشش آب‌گریز و غیرفعالی روی سطح فلز ایجاد می‌کند. در این روش سطح فلز در مناطق آسیب دیده در برابر خوردگی می‌تواند محافظت شود که عملکرد شمایی آن در شکل ۲ آمده است [۳۴].

۵-۲- کپسول‌های پر شده با روغن

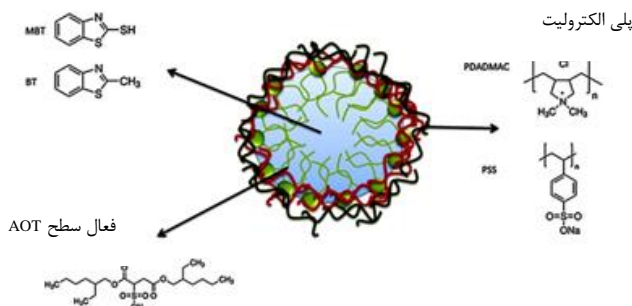
روغن بزرگ به علت قابلیت تشکیل پوشش با خشک کردن اکسیدی به‌عنوان تعمیر کننده مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرآیند خشک شدن به کبالت، کلسیم، سرب و زیرکونیم به‌عنوان خشک‌کن نیاز دارد. کومار^۱ و همکارانش [۳۵]، رفتار خود تعمیر شونده میکرو کپسول‌ها با دیواره‌ی یورتان-

^۱ Kumar



شکل ۲- تصویر نمایی پوشش خودتعمیر شونده حاوی ریز محفظه‌های پر شده با (الف) آلکوکسی سیلان روی زیرآیند فلزی، (ب) تصویر صدمه پوشش آزادسازی مواد کپسوله شده و پخش آن روی سطح، (پ) تصویر واکنش آلکوکسی سیلان با آب در دمای محیط و (ت) سطح خراش به علت پیوندهای سیلانی آب‌گریز می‌شود [۳۳].

بازدارنده های خوردگی



شکل ۳- نانو کپسول حاوی بازدارنده [۳۶].

گرفت، بازدارنده حاوی هالوسایت غیرآلی با قطر ۲۵ نانومتر کپسوله شد. هالوسایت لوله‌ای به علت بار سطحی قوی روی سطح، برای روش لایه‌ای مورد توجه قرار گرفته‌اند. لوله‌ی هالوسایت دارای لایه‌های با بار مثبت در خارج و بار منفی درون سطح در pH=۸ می‌باشد. از این رو بازدارنده در زمان مورد نیاز آزاد می‌شود. آن‌ها خلل و فرج داخلی نانولوله‌های هالوسایت را با بازدارنده پر می‌کنند. به علاوه سطح خارجی را با سنتز هیبرید سل-زل پلی الکترولیت لایه‌ای اصلاح می‌نمایند [۳۸].

هنوبس^۸ و همکارانش [۳۸]، بازدارندگی خوردگی نانو محفظه‌های لایه‌لایه سریم-روی-مولیبدات^۹ (CZM) را در pHهای مختلف بررسی نمودند. آن‌ها تخمین زدند که بازدارنده‌های خوردگی امیدآزول از نانو محفظه CZM در pHهای مختلف آزاد می‌شود. همچنین آن‌ها سعی بر یافتن مدل سینتیکی برای آزادسازی بازدارنده‌ی خوردگی از نانو محفظه‌های لایه‌ای نمودند. توسعه‌ی چشم‌گیری در عملکرد ضد خوردگی پوشش‌های نانو محفظه‌ی رزین آلکید از آنالیز خوردگی الکتروشیمیایی پوشش پر شده‌ی نانو محفظه، روی فلز استیل به دست آمد.

۶- بررسی ساختار حامل‌ها و سازوکار رهایش بازدارنده

مواد غیرآلی با ساختار خلل و فرج‌دار یا لایه‌ای به‌عنوان نگه‌دارنده یا محفظه‌ی بازدارنده‌های خوردگی آلی یا غیرآلی عمل می‌کنند. بنتونیت-مونتموریلنیت، زئولیت، هیدروکسید لایه‌ای مضاعف، هالوسایت و نانو ذرات دارای خلل و فرج گسترده‌ترین محفظه‌های مورد استفاده در سال‌های اخیر می‌باشند. اصلاح نگه‌دارنده‌ها با بازدارنده‌های خوردگی و آزادسازی بازدارنده‌های خوردگی در زمان مورد نیاز از طریق سازوکار تبادل یون اتفاق می‌افتد. هر چند به دام افتادن و آزادسازی از خلل و فرج‌ها برای هالوسایت‌ها، نانو ذرات دارای خلل و فرج و کره‌های توخالی، مهم می‌باشد. محدوده دوپ کردن بازدارنده خوردگی و آزادسازی آن بستگی به ظرفیت تبادل یون ذاتی کاتیونی^{۱۰} (CEC) و آنیونی^{۱۱} (AEC) محفظه دارد، که به‌تنهایی به چگالی بار منفی یا مثبت در چارچوب غیرآلی و فضای موجود بین لایه‌ها یا خلل و فرج‌ها بستگی دارد.

نتایج نشان داده شد که مایع درون نانو کپسول‌ها که به‌عنوان بازدارنده‌ی آلی خوردگی در بستر پلیمری به کار می‌رود، خواص خودتعمیرشوندگی مناسبی از خود نشان می‌دهد. رپس^۱ و همکارانش، سازوکار تعمیر شونده‌ی پرایمر اپوکسی دوپ شده با میکرو کپسول پلی یورتان را مطالعه کردند. نتایج نشان داد که با آزاد شدن محلول بازدارنده و تشکیل لایه غیرفعال آذرون شکاف‌های کوچک سطح پوشش، حفاظت خوردگی فعال مشاهده می‌شود [۳۶].

۵-۴- نانو محفظه‌های لایه‌لایه بارگزاری شده

بازدارنده‌های خوردگی می‌توانند با روش لایه-لایه کپسوله شوند. در این روش مایع عامل فعال توسط لایه‌ی با بار مخالف می‌تواند کپسوله شود. نانو محفظه‌های تولیدشده با این روش، سازگاری مناسبی با پوشش‌های آلی دارند و ویژگی‌های سد گری مناسبی برای حفاظت خوردگی فراهم می‌کنند. گرد هم آمدن گونه‌های با بار مخالف روی سطح اکسیدی فلز منجر به آماده‌سازی نانو محفظه‌ها با قابلیت هوشمند آزادسازی بازدارنده‌ی خوردگی در زمان تقاضا می‌شود. سناوان^۴ و همکارانش، ویژگی‌های خودتعمیرشوندگی اکسید روی لایه نشانی‌شده با بنزوتری آزول را بررسی کردند. در شکل ۴ تصویر نمایی فرآیند اعمال بنزوتری آزول روی نانو محفظه‌های بسیار کوچک اکسید روی نشان داده شده است. طبق شکل ۴ در مرحله اول لایه پلی آنیلین^۵ (PANI) بر اکسید روی با استفاده از پلیمریزاسیون امولسیون در مکان اعمال می‌شود. مرحله بعدی شامل اعمال بنزوتری آزول به‌عنوان عامل ضد خوردگی روی اکسید روی پوشش داده شده با پلی آنیلین، می‌باشد. به‌منظور افزایش سازگاری نانو محفظه‌ها در رزین بسیاری از نانو ذرات PANI-ZnO با لایه پلی الکترولیتی پلی آکرلیک اسید پوشانده شدند. نانو محفظه‌های تولیدشده رفتار خودتعمیرشوندگی خوبی در pH مذکور نشان داده‌اند [۳۷].

نانو محفظه لایه‌ای هالوسایت^۶ برای آزادسازی تقویت‌شده و برای مدت طولانی کاربرد دارد. در تحقیقی که توسط شکوکین^۷ و همکارانش، صورت

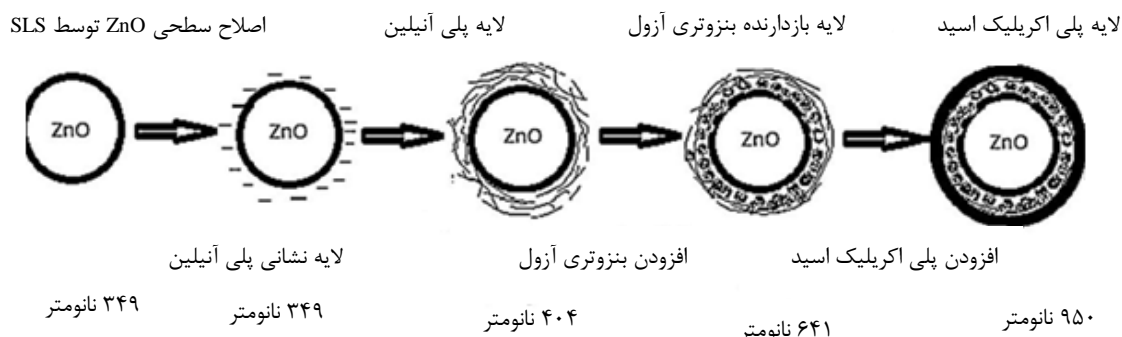
- 1 Raps
- 2 Passive
- 3 Layer by layer
- 4 Sonawane
- 5 Polyaniline
- 6 Halloysite
- 7 Shchukin

⁸ Bhanvase

⁹ Cerium zinc molybdate

¹⁰ Cation exchange capacity

¹¹ Anion exchange capacity



شکل ۴- توضیح نمایی از جایگیری بنزوتری آزول روی نانو محفظه اکسید روی [۳۷].

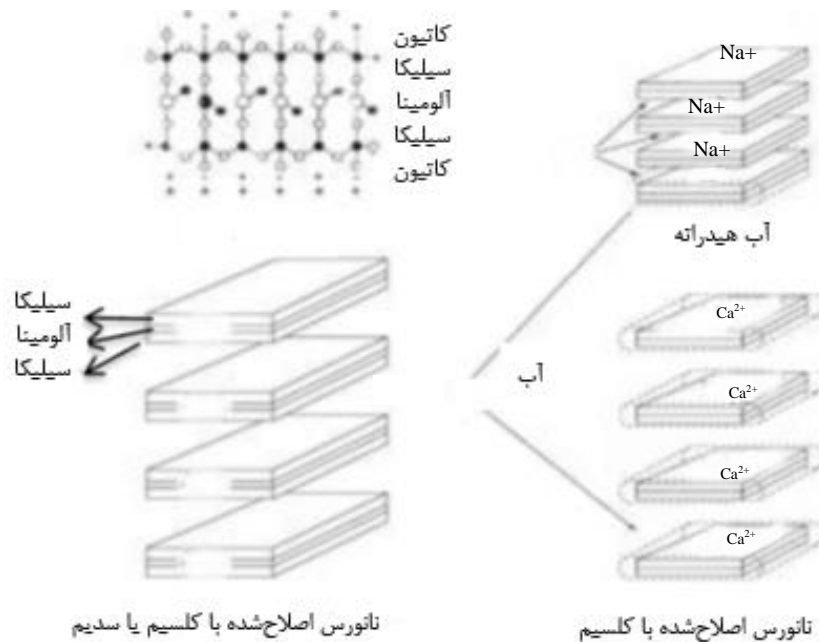
مقاله

پوشش اشاره می‌شود [۳۹، ۴۰].

۶-۱- بنتونیت و مونتموریلنیت

مونتموریلونیوم (MMT) و بنتونیت خاک رس‌های معدنی آلومینوسیلیکات هستند. که دارای بار منفی دائمی ناشی از جایگیری یون آلومینیم به جای یون سیلیسیم در لایه‌ی چهاروجهی و یا جایگیری یون منیزیم به جای یون آلومینیم در لایه‌ی هشت سطحی می‌باشند. این مواد معدنی دارای فرمول عمومی $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ می‌باشند [۳۹]. کاتیون‌های سدیم یا کلسیم در فضای بین لایه‌ای مواد معدنی می‌توانند با کاتیون‌های بازدارنده‌ی خوردگی آلی یا غیرآلی مبادله شوند. کاتیون قابل تبادل سدیم رنگدانه بنتونیت با کاتیون روی و کاتیون‌های گروه دوم یعنی کاتیون منیزیم، کلسیم، باریم، استرانسیم جایگزین می‌شود و برای ارزیابی آزادسازی بازدارنده‌های خوردگی در پوشش پلی وینیل بوتیرال در استیل گالوانیزه شده به کار می‌روند. کاتیون‌های قابل تبادل گروه دوم در بنتونیت در مقایسه با پوشش‌های بدون رنگدانه از جدایش کاتدی جلوگیری می‌کنند. ساختار مونتموریلونیوم در شکل ۵ آورده است. رفتار رهایش یون سریم مبادله شده در MMT در الکترولیت‌های مختلف بررسی شد. نشان داده شد که سرعت رهایش خیلی بالا بوده و تنها بعد از ۱۰ دقیقه رهایش رخ می‌دهد. استفاده از Na-MMT و Ce-MMT در پوشش سیلانی استیل گالوانیزه شده نشان می‌دهد که فرکانس بالای ثابت زمانی مربوط به پوشش سیلانی می‌شود و ثابت زمانی مشاهده شده در محدوده‌ی فرکانسی بالا به لایه اکسید روی توسعه‌یافته‌ی پوشش Ce-MMT نسبت داده می‌شود. این پدیده به آزادسازی یون سریم در حین نفوذ الکترولیت در پوشش که منجر به تقویت لایه اکسیدی شده اشاره می‌کند [۴۰].

هرچند در بعضی حالت‌ها دفع بازدارنده‌های خوردگی جذب شده و انحلال جزئی ساختار غیرآلی نقش در آزادسازی بازدارنده و متعاقب آن بازدارندگی خوردگی دارد. در حل شدن جزئی ساختار غیرآلی، گونه‌های حل شده ممکن است نقش بازدارندگی در کنار بازدارنده‌های خوردگی آزاد شده از محفظه از خود نشان دهند. علاوه بر این باید ذکر شود که نه تنها محدوده‌ی آزادسازی بلکه نرخ آزادسازی نیز برای بازدارنده خوردگی مهم است. آزادسازی خیلی آرام بازدارنده‌های خوردگی نه تنها غلظت مناسب در مناطق آسیب دیده را فراهم نمی‌کند بلکه به فعالیت خودتعمیرشوندگی منجر نمی‌شود. برعکس آزادسازی خیلی سریع منجر به خالی شدن سریع محفظه از بازدارنده‌ی خوردگی می‌شود. از این رو بعد از یک مرحله‌ی ابتدایی حفاظت خوردگی تشدید می‌شود. آزادسازی کنترل شده‌ی بازدارنده‌ها و محفظه‌های مختلف برای فراهم کردن حفاظت مناسب در دوره‌ی زمانی قابل قبولی ترجیح داده می‌شود. آزادسازی کنترل شده‌ی بازدارنده‌های خوردگی از طریق محفظه‌های غیرآلی مکررا در مستندات علمی گزارش شده است. از این رو اصلاحات سطحی این محفظه‌های غیر آلی با پلی الکترولیت‌ها یا پلیمرهای حساس به pH می‌تواند موجب بهبود آزادسازی کنترل شده شود. به منظور سازگاری محفظه‌های غیرآلی آب دوست اصلاح شده با بازدارنده‌های خوردگی، با بستر آلی غیرآب دوست در پوشش‌های پلیمری نیاز به اصلاح سطحی داریم. به همین جهت محفظه‌های غیرآلی گاهی اوقات دو بار اصلاح سطحی می‌شوند. اولین اصلاح سطحی رساندن بازدارنده خوردگی می‌باشد؛ و اصلاح سطحی دوم افزایش کنترل پذیر بودن آزادسازی بازدارنده‌ها و سازگاری با پوشش آلی است. در کنار مواد غیرآلی، مواد آلی مانند رزین‌های با قابلیت تبادل یون می‌توانند به عنوان نگه‌دارنده‌ی بازدارنده‌ی خوردگی به منظور آزادسازی در طول حملات خوردگی استفاده شوند. در ادامه به مواد عامل آزادسازی، برای حفاظت خوردگی



شکل ۵- ساختار نمایی مونتموریلونیوم [۳۹].

تشکیل $Zn(OH)_2$ باعث تسهیل در جذب کاتیون BIA^+ و تشکیل کمپلکس نامحلول در محل عیب می‌گردد. ترین^۶ و همکارانش [۴۳] Indole-3-Butyric Acid را از طریق واکنش تعویض یونی در بین صفحات مونتوریلونیت درج کردند. با استفاده از TGA و FT-IR اصلاح نانو رس اثبات و میزان بازدارنده‌ی آلی بین صفحات مشخص شد و با استفاده از FE-SEM ساختار لایه‌ای رس در رزین اپوکسی مشاهده شد. بعد از ۳۵ روز وضعیت نمونه‌های پوشش داده‌شده‌ی حاوی بازدارنده در کابین مه‌نمکی بهتر بود. نمودارهای مقاومت در بسامدهای پایین برحسب زمان غوطه‌وری تقریباً ثابت می‌ماند. که این مشاهدات به دلیل خاصیت سدگری نانو رس و رهاسازی بازدارنده به‌صورت هوشمند و برحسب تقاضا است. با ایجاد یک حفره‌ی مصنوعی در پوشش حاوی/بدون بازدارنده و غوطه‌وری نمونه در آب و نمک، نمودار پلاریزاسیون نمونه‌ی حاوی نانو رس به دلیل رهاسازی بازدارنده چگالی جریان خوردگی کمتری داشت. بحرانی و همکارانش [۴۴] اثر بارگذاری بازدارنده‌ی آلی ایمیدازولی و معدنی کاتیون روی در ساختار رنگدانه لایه ای تالک بر عملکرد حفاظت از خوردگی پوشش اپوکسی استر را مورد مطالعه قرار دادند. آنها دریافتند که رنگدانه ارزان و در دسترس تالک که اثرات ضدخوردگی چندانی ندارد می‌تواند با بارگذاری بازدارنده خوردگی اثرات حفاظت خوردگی فعال در پوشش ایجاد نماید.

۶-۲- زئولیت

زئولیت‌ها آلومینوسیلیکات‌ها با فرمول کلی $M^{n+}_x/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_{4-x}] \cdot xH_2O$ می‌باشند. M^{n+} نمایانگر کاتیون‌ها در قفسه‌ی سودالیت و ابر قفس می‌باشد که معمولاً یون‌های سدیم، کلسیم و پتاسیم است. بار منفی ثابت روی چارچوب ناشی از جایگیری هم‌ریخت AlO_4 با SiO_4 می‌باشد. کاتیون M^{n+} در زئولیت‌ها می‌توانند از طریق کاتیون‌های بازدارنده خوردگی مبادله شوند تا رهاسازی کنترل‌شده‌ی بازدارنده‌ی خوردگی را در طول فرآیند خوردگی داشته باشیم. ساختار زئولیت در شکل ۶ نشان داده شده است.

سین بیتم^۱ و همکارانش [۴۱] از محصول تجاری مونتوریلونیت اصلاح‌شده با نمک کلرید آمونیم در رزین اپوکسی استر بر روی زیرآیند آلیاژی از آلومینیم استفاده کردند و نشان دادند تنها افزودن مقدار اندکی نانو رس باعث افزایش خواص فیزیکی-مکانیکی و T_g و مقاومت به خوردگی پوشش می‌شود. هانگ^۲ و همکارانش، بازدارنده‌ی آلی خوردگی ۳-ایندول بوتیریک اسید^۳ (IBA) را به‌منظور سنتز IBA-MMT به کار گرفتند.

محلول اسیدی برای پروتونه کردن IBA استفاده شد. هدف از پروتونه کردن فراهم کردن سازوکار تبادل کاتیون با یون سدیم در فضای بین MMT می‌باشد. رهایش IBA برای pH‌های بالاتر مورد توجه می‌باشد. از این‌رو، افزایش pH موضعی در ناحیه خوردگی می‌تواند منجر به آزادسازی IBA شود. کاهش افت امپدانس در ناحیه خراش در پوشش اپوکسی شامل IBA-MMT قابل ملاحظه می‌باشد که حاکی از اثر خودتعمیرشوندگی پوشش می‌باشد [۴۲]. قاضی^۴ و همکارانش [۱] اثر جایگیری بازدارنده‌های BIA^+ ، یون روی و مخلوطشان را در MMT برای پوشش اپوکسی استر بررسی نمودند. ذرات سدیم مونتوریلونیت (Na-MMT) به‌عنوان نانو حامل‌هایی برای بازدارنده‌های Zn^{2+} و بنزیمیدازول (BIA) به‌منظور بهبود عملکرد حفاظتی پوشش اپوکسی استر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. آنالیز سطحی منطقه دارای عیب پوشش در مراحل ابتدایی آشکار نمود که اگر هردو یون روی و BIA به سطح پوشش برسند، تنها یون روی تمایل به جذب روی سطح استیل دارد و BIA تمایل به ترک سطح را دارد. در دوره‌ی زمانی طولانی تجمع کاتیون‌های BIA و یون روی در ناحیه خراش دیده می‌شود که به این مفهوم می‌باشد که کاتیون‌های روی جذب‌شده در مرحله اول جذب BIA را تسهیل می‌کند. با استفاده از مخلوط BIA-MMT و Zn-MMT بازدارندگی خوردگی و رفتار خودتعمیرشوندگی در ناحیه‌ی نقص به دست آمد. بالاترین مقاومت به خوردگی زمانی مشاهده شده است که ذرات به‌صورت $BIA^- Zn^{2+} MMT^+$ با جذب روی سطح نمونه فولادی و MMT استفاده شدند. کاتیون Zn^{2+} با جذب روی سطح نمونه فولادی و

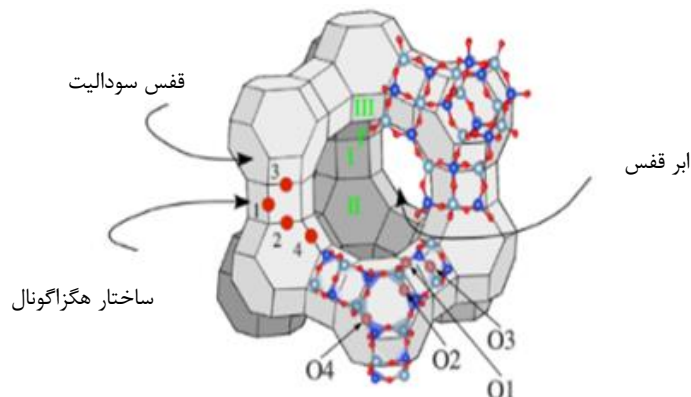
¹ Singh-Beemat

² Heng

³ Indole-3 butyric acid

⁴ Ghazi

⁵ Benzimidazole



شکل ۶- ساختار زئولیت [۴۵].

⁶ Trinh

مقاله

نیز علت نام گذاری آن‌ها به خاک رس‌های آنیونی می‌باشد. آنیون‌های مختلف برای بازدارندگی خوردگی مطالعه شده‌اند. ساختار این ترکیب در شکل ۷ مشاهده می‌شود. دو روش برای جایگیری آنیون‌ها در فضای بین لایه‌های LDH معرفی شده است. ۱- واکنش تبادل یون آنیون‌های بازدارنده خوردگی مورد نظر با آنیون‌های قرار گرفته در چارچوب در طول سنتز. ۲- قرارگیری مستقیم آنیون هدف در فضای بین لایه‌های LDH. روش مستقیم به علت تک‌مرحله‌ای بودن روش سنتز آسان‌تر می‌باشد؛ اما در بعضی شرایط به علت تغییرات نامطلوب در چارچوب LDH انتخاب مناسبی نیست. زلادکوویچ^۷ و همکارانش، از LDH روی-آلومینیم و منیزیم-آلومینیم با آنیون‌های وانادات برای حفاظت خوردگی آلیاژ آلومینیم استفاده کردند. با در نظر گرفتن اینکه آزادسازی یون‌های وانادات برای روی-آلومینیم بیشتر از منیزیم-آلومینیم است، وانادات روی-آلومینیم بازدارندگی خوردگی بهتری از خود نشان داد. علت این نتیجه اثر هم‌افزایی کاتیون روی ناشی از حل شدن جزئی و آزادسازی وانادات ناشی از واکنش تبادل آنیون می‌باشد. LDH جایگیری شده با روی-آلومینیم و منیزیم-آلومینیم و QA^A یا ۲-مرکاپتوبنزوتیازول (MBT)^۸ با روش تبادل یون آماده می‌شوند. نتایج نشان می‌دهد که MBT قرار گرفته در LDH عملکرد بهتری نسبت به قرارگیری QA دارد و همانند مشاهدات گذشته بازدارندگی بهتری برای روی-آلومینیم نسبت به منیزیم-آلومینیم مشاهده می‌شود [۳۱]. لی^{۱۱} و همکارانش [۴۸]، به صورت مستقیم تنگستات منیزیم-آلومینیم را با روش رسوب‌دهی^{۱۱} سنتز نمودند. به علت رهاش آنیون تنگستات از LDH از خوردگی در ناحیه‌ی نقص جلوگیری به عمل آمده و منجر به رفتار خود تعمیرشوندگی شد. هانگ^{۱۲} [۴۹] و همکارانش، سنتز مستقیم بازدارنده‌ی LDH روی-آلومینیم و منیزیم-آلومینیم جایگیری شده با بنزوتیازولیل تیو-ساکسینیک اسید^{۱۳} (BTSA) برای بازدارندگی خوردگی استیل کربن را بررسی کردند. رهاش BTSA ناشی از واکنش تبادل آنیون و حل شدن هر دو LDH می‌باشد. افزایش فاصله‌ی لایه‌ها در آزمون XRD و تغییرات باندهای جذبی بازدارنده در طیف زیرقرمز موفقیت‌آمیز بودن سنتز را اثبات کرد. در نمودار پلاریزاسیون، تغییر پتانسیل خوردگی به مقادیر مثبت‌تر و جریان آندی کمتر در حالت محلولی (در کلرید روی ۰/۱ مولار) به این معنی می‌باشد که بازدارنده عملکرد آندی داشته و نمودار باد نیز بهبود خواص را نشان می‌داد. سطوح آهنی پوشش داده شده با اپوکسی حاوی ۳ درصد وزنی بازدارنده نیز بعد از ۳۵ روز مقاومت بیشتری را در فرکانس‌های پایین از خود نشان داد. زلادکوویچ^{۱۴} و همکارانش، نتایج مشابهی را دریافتند و رهاش بیشتر BTSA در منیزیم-آلومینیم و بازدارندگی خوردگی بیشتر در روی-آلومینیم را مشاهده نمودند.

رسولی^۱ و همکارانش، عملکرد حفاظتی خوردگی پوشش اپوکسی استر حاوی رنگدانه زئولیت (نسبت‌های مختلف سیلیسیم به آلومینیم) مبادله شده با کاتیون روی، را ارزیابی نمودند. نتایج نشان می‌دهد که هرچه نسبت سیلیسیم به آلومینیم در زئولیت سنتزی کمتر باشد یا به عبارتی اندازه ذرات کوچک‌تر شود، حفاظت بهتری داریم [۴۵]. ویلیام^۲ و همکارانش [۴۶]، ویژگی‌های تبادل کاتیون زئولیت را در مقایسه با بنتونیت مطالعه کردند. آن‌ها دریافتند که رنگدانه زئولیت ظرفیت تبادل محلولش سه برابر بیشتر از بنتونیت است. هرچند در پوشش پلی وینیل بوتیرال، آن‌ها دریافتند در صورتی که منطقه‌ی جدایش کاتدی پوشش بررسی شود، کاتیون روی مبادله شده بنتونیت کارایی بهتری نسبت به کاتیون روی مبادله شده زئولیت دارد. این نتایج نشان می‌دهند که بازده بازدارندگی نه تنها به ظرفیت مبادله CEC بلکه به جدایش کاتدی شبکه آزادسازی کاتیون‌های روی نیز بستگی دارد. باز شدن ساختار خاک رس در محیط آبی سهولت تبادل کاتیون را در مقایسه با زئولیت را افزایش می‌دهد. ساختار خلل و فرج دار ذرات زئولیت، فرآیند تبادل کاتیون‌های قابل تبادل را کاهش می‌دهد. ویژگی‌های کاتیون قابل تبادل لانتانیم زئولیت در مقایسه با بنتونیت بررسی شد. مشابه تحقیق پیشین نشان داده شد که ظرفیت تبادل کاتیون زئولیت ($mg\ of\ La^{+3}/g\ mineral$) ۱۰/۹۰ بسیار بیشتر از بنتونیت ($5/70\ mg/g\ mineral$) است. و تفاوت خاصی بین پوشش اپوکسی حاوی لانتانیم-زئولیت و لانتانیم-بنتونیت گزارش نشده است. فرر^۳ و همکارانش [۴۷]، یک پوشش سل-ژل شامل زئولیت دوپ شده با سریم و دی اتیل دی تیوکاربامیک^۴ (DEDTC) را فراهم نمود. زئولیت در یک فرآیند تک‌مرحله‌ای با کاتیون سریم و طی فرآیند دومرحله‌ای هم با سریم و با DEDTC اصلاح شد. کاتیون سریم با قابلیت تبادل یون جذب آنیون DEDTC را بهبود داد. آن‌ها دریافتند که کاتیون‌های سریم هیدراته شده فقط می‌توانند ابر قفس^۵ شوند و آن‌ها نمی‌توانند در قفس‌های کوچک سودالیت سدیم تبادل کنند. از طریق سیستم دو برابر دوپ شده زئولیت به همراه آزادسازی آرام کاتیون سریم و آزادسازی سریع DEDTC، حفاظت خوردگی آرام و تقویت شده‌ای را خواهیم داشت.

۶-۳- هیدروکسید لایه‌ای مضاعف

فرمول کلی LDH عبارت‌اند از $[M^{2+}_{1-x}N^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[(A^{n-})_{x/n}\cdot mH_2O]^n$ M نمایانگر کاتیون فلز دو ظرفیتی و کاتیون فلز سه ظرفیتی می‌باشد و An- آنیون بین لایه‌ها می‌باشد. به علت جایگیری هم‌ریخت کاتیون سه‌گانه با کاتیون دوگانه، بار ساختاری مثبتی روی سطح LDH ایجاد می‌شود. آن‌ها برخلاف زئولیت، مونوموریلینیت و بنتونیت واکنش تبادل آنیونی دارند و این

⁷ Zheludkevich

⁸ Quinaldate

⁹ mercaptobenzothiazolate

¹⁰ Li

¹¹ Co-precipitation

¹² Hang

¹³ Benzothiazolythio- succinic acid

¹⁴ Zheludkevich

¹ Rassouli

² Williams

³ Ferrer

⁴ Diethyldithiocarbamate

⁵ Supercage

⁶ Layered double hydroxide

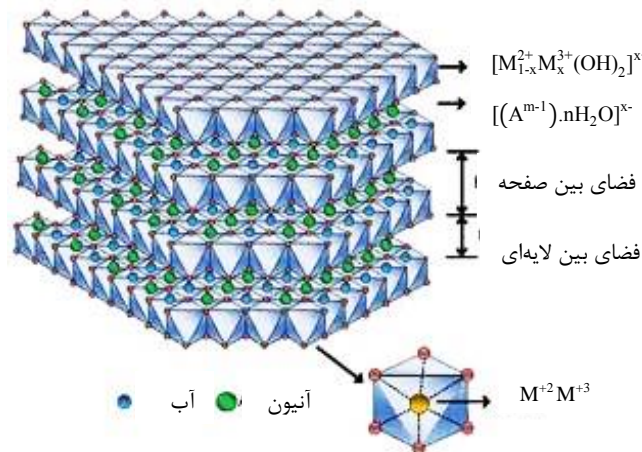
۴-۶- هالوسایت‌ها

فرمول کلی هالوسایت عبارت است از: $Al_2Si_2O_4(OH)_6$ ساختار شیمیایی هالوسایت‌ها که در شکل ۸ آمده، مشابه کاپولینیت می‌باشد. با این تفاوت که هالوسایت‌ها لوله‌ای شکل با قطر ۵۰ نانومتر و طول ۱۰۰۰ نانومتر می‌باشند. به علاوه هالوسایت ظرفیت جذب بیشتری نسبت به انواع گونه‌های کاتیونی و آنیونی دارد. زیرا در داخل Al_2O_3 بار مثبت و در خارج SiO_2 با بار منفی دارد. دوپ کردن هالوسایت با بنزوتری آزول^۲ (BTA) منجر به آزادسازی BTA در مقایسه با آزادسازی اش با میکرو بلوره‌ها می‌شود. آزادسازی BTA در دو مرحله انجام می‌شود. ۱- رهایش سریع بازدارنده در مدت ۱۰ دقیقه به همراه انتشار طولانی مدت بازدارنده در مدت زمان ۸-۱۰ ساعت. استفاده از ۰/۰۱٪ هالوسایت دوپ شده نه تنها اثر سد گری پوشش سل-ژل $ZrOx-SiOx$ در آلومینیم را کاهش نمی‌دهد بلکه اثر خودتعمیرشوندگی بر پوشش می‌گذارد. اصلاح سطحی هالوسایت‌ها برای سازگار کردن شیمی سطح با شیمی پوشش نیازمند می‌باشد. به علاوه رهایش هالوسایت به pH وابسته می‌باشد و حساسیت به pH را می‌توان با دیواره‌ی پلی الکترولیت حساس به pH بهبود بخشید.

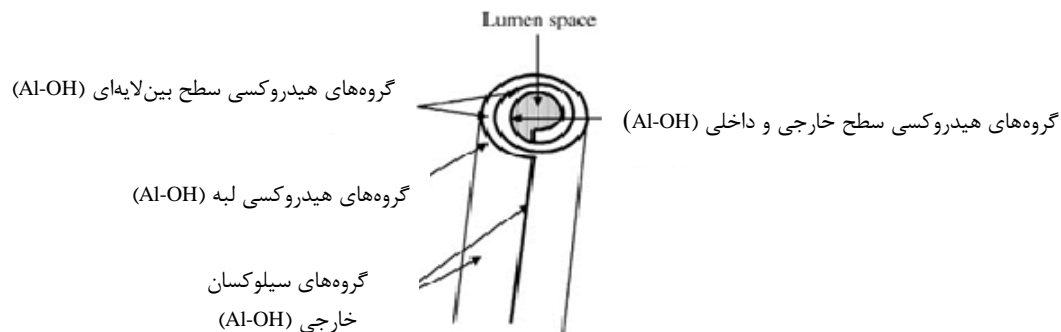
تدیم^۱ و همکاران [۵۰] در دو حالت فاز محلولی و پوشش، به بررسی خواص بازدارندگی LDH حاوی بازدارنده‌های آنیونی وانادات، فسفات و ۲- مرکاپتوبنزوازیلیت بر روی آلیاژی از آلومینیم پرداختند. نمونه‌های حاوی مخلوط بازدارنده‌ها نیز مورد مطالعه قرار گرفت. XRD و TEM برای شناسایی ساختار و امپدانس برای بررسی خواص بازدارندگی مورد استفاده قرار گرفت. استفاده از مخلوط دو بازدارنده خواص بازدارندگی بهتری داشت، که نشان از هم‌افزایی آن‌هاست. علی‌بخشی و همکارانش، LDH روی-آلومینیم فسفات و روی-آلومینیم مولیبدات را به روشی هم رسوبی سنتز کردند و عملکرد ضد خوردگی پوشش سیلانی حاوی بازدارنده با پوشش رویی اپوکسی توسط مه نمکی و آنالیز سطحی بررسی کردند. نتایج گویای عملکرد حفاظتی مناسب‌تر و تشکیل فیلم بازدارنده در ناحیه‌ی نقص در روی آلومینیم فسفات به دلیل آزادسازی یون فسفات می‌باشد [۵۱].

^۱ Tedim

^۲ Benzotriazole



شکل ۷- ساختار هیدروکسید لایه‌ای مضاعف [۵۱].



شکل ۸- ساختار هالوسایت‌ها [۵۲]

مقاله

PMMA نانو تیوب های دوجداره را برای کاربرد در نانو محفظه های پاسخگو به محرکها را در پوشش های خودتعمیرشونده سنتز کرد. نانو محفظه های دوپ شده با BTA رفتار خودتعمیرشوندگی در هیبرید سل-ژل پوشش بر پایه ZrO_x-SiO_x فراهم نمود [۵۹].

۶-۶- محفظه های دیگر

در کنار نگه دارنده های بازدارنده های خوردگی ذکر شده، رنگدانه های باقابلیت تبادل یون آلی و کپسول سازی آلی برای رهایش بازدارنده های خوردگی در زمان تقاضا توصیف شده اند. با استفاده از رزین های باقابلیت تبادل کاتیون، بازدارنده ی خوردگی به آرامی در غلظت مناسب آزاد می شوند. هرچند استفاده از رنگدانه های بر پایه ی رزین های قابل تبادل کاتیونی توسط ویلیام^۹ و همکارانش، گزارش شده است. آن ها رنگدانه های قابل تبادل جدید کاتیون کلسیم و روی بر پایه ی پلی استایرن سولفون شده ی شبکه ای شده (CSP) به منظور جلوگیری از جدایش کاتدی سطح استیل گالوانیزه شده پیشنهاد کردند. ظرفیت CSP از ژولیت و بنتونیت بسیار بیشتر است. ظرفیت تبادل عامل مهمی برای تعیین بازدهی رنگدانه های تبادل کننده ی کاتیون می باشد. هیدرولیز کاتیون های قابل تبادل رسانایی پوشش تحت الکترولیت و تحرک یون را کاهش می دهد [۴۶]. حبس کننده های فیزیکی آلی می توانند بازدارنده های خوردگی را کپسوله کنند تا نرخ رهایش را کاهش دهند. سیکلودکسترین ها^{۱۰} ساختارهای مخروطی شکل با سطح آب دوست خارجی و حفره ی داخلی آب گریز دارند. به دام انداختن فیزیکی بازدارنده های خوردگی آلی شامل MBT, MBI, MBISA, TSA توسط بتاسیکلودکسترین، برای کاهش نرخ رهایش که منجر به حفاظت طولانی تری در مناطق عیب پوشش هیبریدی سل-ژل می شود. استفاده از نانوذرات اکسید گرافن جهت بارگذاری بازدارنده های خوردگی اخیراً مورد توجه قرار گرفته است. سطح ویژه بالا و نیز حضور گروه های عاملی مختلف در سطح نانو صفحات اکسید گرافن از آن به عنوان یک محمل مهم جهت جذب انواع بازدارنده های آلی و معدنی ساخته است. حضور گروه های کربوکسیلیک در لبه و کربونیل، هیدروکسیل و اپوکسی در صفحه اکسید گرافن آن را به یک جاذب مناسب بازدارنده تبدیل نموده است. در تحقیقات اخیر نشان داده شده است که با جذب بازدارنده های آلی در سطح این نانو صفحات می توان علاوه بر خواص منحصر به فرد سدکنندگی، خواص بازدارندگی فعال نیز در پوشش ها ایجاد نمود [۶۲-۶۰].

۷- نتیجه گیری

طبق مطالعات انجام شده استفاده از بازدارنده به صورت مستقیم در پوشش توصیه نمی شود از این رو از کپسوله کردن برای از بین بردن معایب استفاده از بازدارنده به صورت مستقیم در پوشش استفاده می شود. از طرفی در فرآیند کپسوله کردن دشواری های صنعتی وجود دارد که هنوز محققین در پی حل آنها می باشند. استفاده از ترکیبات با قابلیت تبادل یون می توان از ورود مستقیم بازدارنده به پوشش و ایرادات احتمالی آن جلوگیری نمود و از طرفی مشکلات

دیواره پلی الکترولیت، رهایش خود به خودی BTA در آب طبیعی را از ۱۰٪ به صفر کاهش داد و در pH=۱۰ رهایش BTA را خواهیم داشت. رهایش BTA و MBT به حالیت بازدارنده های جذب شده روی سطح خارجی لوله ی بازدارنده کمک می کند. ۲-مرحله ی دوم مربوط به نفوذ بازدارنده ها از لوله می باشد. بیشترین بارگیری مربوط به MBI و کمترینش مربوط به BTA می باشد. برای پوشش با ۵ میلی متر خراش MBI و BTA بهترین اثر خودتعمیرشوندگی مشاهده شد [۵۲]. شوکین و همکارانش [۵۴، ۵۳] اثر افزودن نانومخارن هالوسیت پر شده از بازدارنده خوردگی بر عملکرد حفاظت خوردگی فعال پلی اپوکسی و پوشش پودری را مورد مطالعه قرار دادند.

۶-۵- نانو ذرات دارای خلل و فرج و کره های توخالی

جذب بازدارنده های خوردگی از طریق نانو ذرات دارای خلل و فرج و کره های توخالی می تواند رهایش طولانی فراهم کند و توانایی خود تعمیر شوندگی نشان می دهد. زلادکوویچ^۱ و همکارانش، نانو ذرات زیر کونیای دوپ شده با یون سریم از طریق واکنش در مکان در پوشش هیبریدی سل-ژل روی آلیاژ آلومینیم را تولید کردند. به علت رهایش آرام یون سریم حفاظت طولانی تر به دست آمد. توانایی خودتعمیرشوندگی مشابهی برای سنتز در مکان یون سریم دوپ شده در نانو ذرات بوهمیت^۲ در پوشش هیبرید سل-ژل آلیاژ آلومینیم مشاهده شد [۵۵]. اسکورب^۳ و همکارانش، نانو ذرات دارای خلل و فرج مزو سیلیکا را فراهم نمودند. سپس ۲-بنزوتیازول ۲-سولفانیل ساکسینیک اسید^۴ را در نانو محفظه قرار دادند و از رهایش خود به خودی بازدارنده خوردگی ساخته شده با دیواره پلی الکترولیت لایه لایه جلوگیری نمودند. پوشش سل-ژل ZrO_x-SiO_x شامل نانو محفظه ی دوپ شده، حفاظت خوردگی و خودتعمیرشوندگی بالایی در زمان طولانی از خود نشان داد [۵۶]. سارمی^۵ و همکارانش، از نانو ذرات سیلیکا جایگیری شده با آنیون مولیبدات در پوشش پلی پیرول استفاده کردند. آن ها نشان دادند که رهایش مولیبدات در pH بالاتر رخ می دهد که ناشی از پتانسیل زتای منفی بیشتر و نیروهای الکترواستاتیک دافعه ای بیشتر یون مولیبدات می باشد [۵۷]. مونتمر^۶ و همکارانش، کره های توخالی سریم مولیبدات دوپ شده با MBT (-MBT) و MBT (CeMo) دوپ شده در LDH در پرایمر اپوکسی برای فعالیت خودتعمیرشوندگی پرایمر اپوکسی برای استیل گالوانیزه شده را به کار بردند. محفظه ی MBT-CeMo بازدارنده های خوردگی مؤثری می باشند و نسبت به MBT-LDH با تأخیر عمل می کنند. با استفاده از مخلوط MBT-CeMo و MBT-LDH پوشش های هوشمند جدیدی با پتانسیل خودتعمیرشوندگی و سرعت های مختلف بازدارندگی را پیشنهاد دادند. مخلوط این دو با همکاری یکدیگر رفتار خودتعمیرشوندگی در هر دو مرحله و در زمان تماس طولانی نشان می دهند [۵۸]. لی^۷ و همکارانش، سیلیکا-پلی متیل متاکریلات^۸

¹ Zheludkevich

² Bohemite

³ Skorb

⁴ 2-(benzothiazol-2-ylsulfanyl)-succinic acid

⁵ Saremi

⁶ Montemor

⁷ Li

⁸ Polymethylmetacrylate

⁹ Williams

¹⁰ Cyclodextrin

بعضی از این‌ها قابلیت تبادل کاتیون و برخی قابلیت تبادل آنیون دارند و ظرفیت تبادل آن‌ها که عامل تعیین‌کننده می‌باشد، متفاوت است.

صنعتی کمتری دارد. در این بین ترکیبات بسیاری چون مونتموریلنیت، بنتونیت، زئولیت، هیدروکسید لایه مضاعف و هالوسایت‌ها وجود دارند که

۸- مراجع

- Ghazi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh, M. Rostami, "The application of benzimidazole and zinc cations intercalated sodium montmorillonite as smart ion exchange inhibiting pigments in the epoxy ester coating", *Corros. Sci.* 94, 207-217, **2015**
- S.K. Dhoke, A.S. Khanna, T. Jai Mangal Sinha, "Effect of nano-ZnO particles on the corrosion behavior of alkyd-based waterborne coatings", *Prog. Org. Coat.* 64, 371-382, **2009**
- M.J. Palimi, M. Peymannia, B. Ramezanzadeh, "An evaluation of the anticorrosion properties of the spinel nanopigment-filled epoxy composite coatings applied on the steel surface". *Prog. Org. Coat.* 80, 164-175, **2015**
- E. Salehi Reza Naderi, B. Ramezanzadeh, "Synthesis and characterization of an effective organic/inorganic hybrid green corrosion inhibitive complex based on zinc acetate/Urtica Dioica", *Appl. Surf. Sci.* 396, 1499-1514, **2017**.
- A. Latnikova, "Polymeric capsules for self-healing anticorrosion coatings, phdthesis, University of Potsdam", Deutschland, **2012**.
- ه. یگانه، س. م. مرعشی، ن. محمدی، "پوشش‌های هوشمند ضد خوردگی: انواع و سازوکارهای حفاظت از خوردگی"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۱۳۹۶، ۲۹-۴۶، ۷.
- ع. ا. جاوید پروز، ب. رمضانزاده، ا. قاسمی، "مروری بر پوشش‌های بر پایه سل-ژل مورد استفاده جهت حفاظت زیرآیندهای فلزی در برابر خوردگی"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۱۳۹۴، ۳۱-۴۴، ۵.
- محمد مهدویان احدی، رضا عبدالله زاده، "مروری بر بازدارنده‌های خوردگی سبز پایه گیاهی"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۱۳۹۴، ۶۱-۷۰، ۵.
- ع. ا. جاوید پروز، ب. رمضانزاده، ا. قاسمی، "مروری بر خواص ضد خوردگی نانو رنگدانه‌های بر پایه اکسید آهن"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۱۳۹۳، ۴۷-۶۰، ۴.
- Z.Ahmed, "Chapter 1-Introduction to corrosion, In principles of corrosion engineering and corrosion control", Elsevier, Britain, 1-8, **2006**.
- D.T.A. Amirudin, A. Amirudin, D. Thierry, "Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals", *Prog. Org. Coatings*, 26, 1-28, **1995**.
- R.M. Souto Y. Gonza, Electrochemical and structural properties of a polyurethane coating on steel substrates for corrosion protection, *Corros. Sci.*, 49, 3514-3526, **2007**.
- S. Muralidharan, D.K. Kim, T.H. Ha, J.H. Bae, Y.C. Ha, H.G. Lee, J.D. Scantlebury, "Influence of alternating, direct and superimposed alternating and direct current on the corrosion of mild steel in marine environments", *Electrochimica Acta*, 216, 103-115, **2007**.
- P. A. Schweitzer, "Fundamentals of Corrosion. Fundamentals of corrosion", **2010**.
- K.L.N.P.S. Muralidharan S. Pitchumani, S. Ravichandran, S.V.K Iyer, "Polyamino-benzoquinone polymers: a new class of corrosion inhibitors for mild Steel", *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1478-1483, **1995**.
- G. Grundmeier, W. Schmidt, M. Stratmann, Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation, *Electrochim. Acta.* 45, 2515-2533, **2000**.
- G.I. Medvedev, N.A. Makrushin, O.V. Ivanova, "Electrodeposition of copper-tin alloy from sulfate electrolyte", *Russ. J. Appl. Chem.* 77, 1104-1107, **2004**.
- M. Mahdavian, R. Naderi, "Corrosion inhibition of mild steel in sodium chloride solution by some zinc complexes", *Corros. Sci.* 53, 1194-1200, **2011**.
- Rammelt, U. G. Reinhard, "Characterization of active pigment in damage of organic coatings on steel by means of electrochemical impedance spectroscopy" *Prog. Org. Coat.* 24, 309-322, **1994**.
- B. Biegańska, M. Zubielewicz, E. Śmieszek, "Influence of barrier pigments on the performance of protective organic coatings", *Prog. Org. Coat.* 16, 219-229, **1988**.
- B. Nikraves, B. Ramezanzadeh, A. A. Sarabi, S. M. Kasirih, Evaluation of the corrosion resistance of an epoxy-polyamide coating containing different ratios of micaceous iron oxide/Al pigments, *Corros. Sci.*, 53, 1592-1603, **2011**.
- S. Shreepathi, P. Bajaj, B.P. Mallik, "Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism", *Electrochim. Acta*, 55, 5129-5134, **2010**.
- F. Askari, E. Ghasemi, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, "Mechanistic approach for evaluation of the corrosion inhibition of potassium zinc phosphate pigment on the steel surface: Application of surface analysis and electrochemical techniques", *Dye. Pigment.* 109, 189-199, **2014**.
- R. L. Twite, G. P. Bierwagen, "Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys", *Prog. Org. Coatings*. 33, 91-100, **1998**.
- N. S. Sangaj and V. C. Malshe, "Permeability of polymers in protective organic coatings", *Prog. Org. Coatings*, 50, 28-39, **2004**.
- K. Aramaki, "The inhibition effects of chromate-free, anion inhibitor on corrosion of zinc in aerated 0.5 M NaCl", *Corros. Sci.* 43, 591-604, **2001**.
- A.C. Bastos, M.G. Ferreira, A.M. Simões, "Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET", *Corros. Sci.* 48, 1500-1512, **2006**.
- F. Askari, E. Ghasemi, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, "Synthesis and characterization of the fourth generation of zinc phosphate pigment in the presence of benzotriazole", *Dye. Pigment.* 124, 18-26, **2016**.
- N. P. Tavandasthi, M. Ghorbani, A. Shojaei, J. M. C. Mol, H. Terryn, K. Baert, Inhibitor-Loaded Conducting Polymer Capsules for Active Corrosion Protection of Coating Defects, *Corros. Sci.* 112, 138-149, **2016**.
- S. van der Z. M. Abdolaz Zadeh, S.J. Garcia, "Routes to extrinsic and intrinsic self-healing corrosion protective sol-gel coatings: a review, *Self-Healing Materials*", 1, 1-18, **2013**.
- 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", *Corros. Sci.* 52, 602–611, **2010**.
32. E. Abdullayev, R. Price, D. Shchukin, Y. Lvov, "Halloysite tubes as nanocontainers for anticorrosion coating with benzotriazole", *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 1, 1437–1443, **2009**.
 33. A. Latnikova, "Polymeric capsules for self-healing anticorrosion coatings Dissertation, University Potsdam, 2012.
 34. E.N. Brown, M.R. Kessler, N.R. Sottos, S.R. White, In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene", *J. Microencapsul.* 20, 719–730, **2003**.
 35. M. Kobaslija, D.T. McQuade, "Polyurea Microcapsules from Oil-in-Oil Emulsions via Interfacial Polymerization, *ACS. Macromolecules.* 39, 6371–6375, **2006**.
 36. D. Raps, T. Hack, M. Kolb, M.L. Zheludkevich, O. Nuyken, "Development of Corrosion Protection Coatings for AA2024-T3 Using Micro-Encapsulated Inhibitors", *ACS Symp. Ser.* 1050, 165–189, **2010**.
 37. H. Sonawane, B.A. Bhanvase, A.A. Jamali, S.K. Dubey, S.S. Kale, D. V Pinjari, "Improved active anticorrosion coatings using layer-by-layer assembled ZnO nanocontainers with benzotriazole", *Chem. Eng. J.* 189, 464–472, **2012**.
 38. B.A. Bhanvase, M.A. Patel, S.H. Sonawane, "Kinetic properties of layer-by-layer assembled cerium zinc molybdate nanocontainers during corrosion inhibition", *Corros. Sci.* 88, 170–177, **2014**.
 39. J. Ma, B. Cui, J. Dai, D. Li, "Mechanism of adsorption of anionic dye from aqueous solutions onto organobentonite", *J. Hazard. Mater.* 186, 1758–1765, **2011**.
 40. 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", *Electrochim. Acta.* 55, 1740–1748, **2010**.
 41. J. Singh-Beemat, J. O. Iroh, "characterization of corrosion resistant clay/epoxy ester composite coatings and thin films", *Prog. Org. Coat.* 74, 180-173, **2012**.
 42. T.T.X. Hang, T.A. Truc, M.G. Olivier, C. Vandermiers, N. Guérit, N. Pébre, "Corrosion protection mechanisms of carbon steel by an epoxy resin containing indole-3 butyric acid modified clay", *Prog. Org. Coat.* 69, 410–416, **2010**.
 43. T.Trinh Anh, H. To Thi Xuan, O.Vu Ke, E.Dantras, C.Lacabanne, D.Oquab, "Incorporation of an indole-3butyric acid modified clay in epoxy resin for corrosion protection of carbon steel", *Surf. Coat. Technol.* 202, 4945-4951, **2008**.
 44. L. Rassouli, R. Naderi, M. Mahdavian, "The role of micro/nano zeolites doped with zinc cations in the active protection of epoxy ester coating", *Appl. Surf. Sci.* 423, 571–583, **2017**.
 45. A. Bahrani, R. Naderi, M. Mahdavian, "Chemical modification of talc with corrosion inhibitors to enhance the corrosion protective properties of epoxy-ester coating", *Prog. Org. Coat.* 120, 110-122, **2018**.
 46. G. Williams, S. Geary, H.N. McMurray, "Smart release corrosion inhibitor pigments based on organic ion-exchange resins", *Corros. Sci.* 57, 139–147, **2012**.
 47. 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**.
 48. D. Li, F. Wang, X. Yu, J. Wang, Q. Liu, P. Yang, "Anticorrosion organic coating with layered double hydroxide loaded with corrosion inhibitor of tungstate", *Prog. Org. Coat.* 71, 302-309, **2011**.
 49. T.T.X. Hang, T.A. Truc, N.T. Duong, P.G. Vu, T. Hoang, Preparation and characterization of nanocontainers of corrosion inhibitor based on layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.* 67-68, 18–25, **2012**.
 50. J. Tedim, S. K. Poznyak, A.Kuznetsova, D. Raps, T.Hack, M.L.Zheludkevich, et al., Enhancement of active corrosion protection via combination of inhibitor-loaded nanocontainers, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2, 1528-1535, **2010**.
 51. E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, "A comparative study on corrosion inhibitive effect of nitrate and phosphate intercalated Zn-Al- layered double hydroxides (LDHs) nanocontainers incorporated into a hybrid silane layer and their effect on cathodic delamination of epoxy topcoat", *J. Corr. Sci.* 115, 159–174, **2017**
 52. E. Abdullayev, V. Abbasov, A. Tursunbayeva, V. Portnov, H. Ibrahimov, G. Mukhtarova, "Self-healing coatings based on halloysite clay polymer composites for protection of copper alloys", *Appl. Mater. Interfaces.* 5, 4464–4471, **2013**.
 53. E. Shchukina, D. Grigoriev, T. Sviridova, D. Shchukin, "Comparative study of the effect of halloysite nanocontainers on autonomic corrosion protection of polyepoxy coatings on steel by salt-spray tests", *Prog. Org. Coat.* 108, 84-89, **2017**
 54. 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**.
 55. M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, "Oxide nanoparticle reservoirs for storage and prolonged release of the corrosion inhibitors", *Electrochem. Commun.* 7, 836–840, **2005**.
 56. E. V. Skorb, D. Fix, D. V. Andreeva, H. Möhwald, D.G. Shchukin, "Surface-modified mesoporous SiO₂ containers for corrosion protection", *Adv. Funct. Mater.* 19, 2373–2379, **2009**.
 57. M. Saremi, M. Yeganeh, "Application of mesoporous silica nanocontainers as smartest of corrosion inhibitor in polypyrrole coatings", *Corros. Sci.* 86, 159–170, **2014**.
 58. M.F.F. Montemor, D.V. V. Snihirova, M.G.G. Taryba, S.V. V. Lamaka, I. a. A. Kartsonakis, a. C.C. Balaskas, Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molybdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors, *Electrochim. Acta.* 60, 31–40, **2012**.
 59. G.L. Li, Z. Zheng, H. Möhwald, D.G. Shchukin, Silica/polymer double-walled hybrid nanotubes: Synthesis and application as stimuli-responsive nanocontainers in selfhealing coatings, *ACS Nano.* 7, 2470–2478, **2013**.
 60. Y. Hayatgheib, B. Ramezanzadeh, P. Kardar, M. Mahdavian, A comparative study on fabrication of a highly effective corrosion protective system based on graphene oxide-polyaniline nanofibers/epoxy composite, *Corros. Sci.* 133, 358–373, **2018**.
 61. B. Ramezanzadeh, P. Kardar, G. Bahlakeh, Y. Hayatgheib, and M. Mahdavian, "Fabrication of a Highly Tunable Graphene Oxide Composite through Layer-by-Layer Assembly of Highly Crystalline Polyaniline Nanofibers and Green Corrosion Inhibitors: Complementary Experimental and First-Principles Quantum-Mechanics Modeling Approaches", *J. Phys. Chem. C.* 121, 20433–20450, **2017**.
 62. B. Nikpour, B. Ramezanzadeh, Gh. Bahlakeh, M. Mahdavian, "Synthesis of graphene oxide nanosheets functionalized by green corrosion inhibitive compounds to fabricate a protective system", *Corros. Sci.* 127, 240–259, **2017**.