

A Review of the Application of Two-dimensional Nanosheets as a Reinforcement to Increase the Corrosion Resistance of Polymer Coatings

Majid Mirzaei^{1*}, Majid Rezaei Abadchi¹, Alimorad Rashidi²

1- Non-Metallic Materials Research Group, Niroo Research Institute, P. O. Box: 14665517, Tehran, Iran.

2- Nanotechnology Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), P.O. Box: 14857-33111, Tehran, Iran.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 25- 12- 2022

Accepted: 08 -04 -2023

Available online: 11-09-2023

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOR: 20.1001.1.22517278.1402.13.2.1.5

Keywords:

Polymer coating

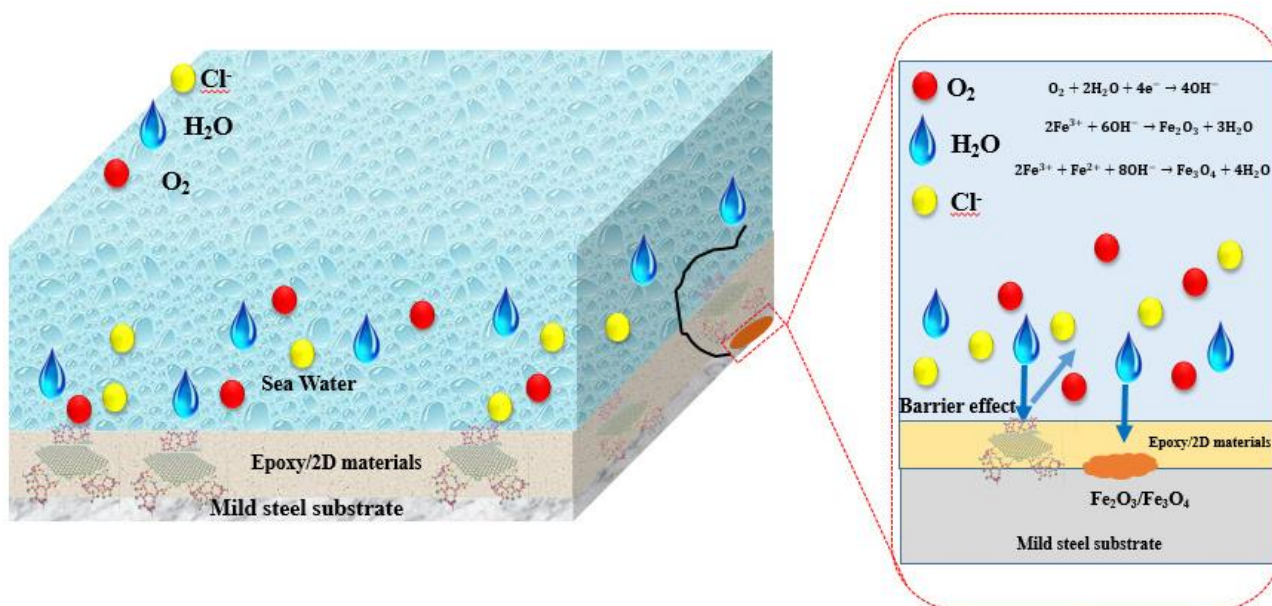
Corrosion resistance

Two-dimensional nano sheets

Barrier effects

ABSTRACT

The water-resistant polymer coating has attracted much attention due to its low toxicity, low volatile organic compounds, and outstanding chemical resistance. Despite these advantages, the microporous defects and polar channels that are formed during the curing process lead to O_2 , H_2O , and Cl^- being sent to the metal substrates and cause blistering of the coating and loss of adhesion in the coatings, and as a result, the properties of the barrier coating is reduced. Participating nanofillers in a polymer resin to reduce coating defects is an effective method. Epoxy matrices with layered nano-plates as reinforcement have recently attracted significant attention in scientific research and practical applications due to their excellent mechanical performance, barrier against gas factors, and thermal conductivity. In general, enhanced barrier function in corrosive environments provides excellent corrosion prevention. In this regard, in this article, the effects of graphene oxide nanosheets, graphite fluoride, carbon nitride, boron nitride, boron carbonitride, LDHs, and Mxene are investigated.



Corresponding author: mjmirzaei@nri.ac.ir



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



مروری بر کاربرد نانوصفحات دوبعدی به عنوان تقویت کننده به منظور افزایش مقاومت به خوردگی پوشش های پلیمری

مجید میرزایی^{۱*}، مجید رضایی آبادچی^۱، علیمراد رشیدی^۲

۱- استادیار، گروه مواد غیر فلزی، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۶۶۵۵۱۷.

۲- استاد، گروه نانو و مواد کربنی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۸۵۷۳۳۱۱۱.

چکیده

پوشش پلیمری مقاوم در برابر آب، به دلیل سمیت کم، ترکیبات آلی فرار کم و مقاومت شیمیایی برجسته، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. علی رغم این مزایا، نواقص میکرومتخلخل و کانال های قطبی که در طی فرآیند پخت تشکیل می شود، منجر به روانه شدن O_2 و H_2O به بسترهای فلزی می شوند و موجب تاول پوشش و از بین رفتن چسبندگی در پوشش ها می شود و در نتیجه خصوصیات سد پوششی کاهش می یابد. برای مقابله با کاهش نقص پوشش، یک روش مؤثر، مشارکت نانو پرکننده ها در رزین پلیمری می باشد. به تازگی، زمینه اپوکسی با نانو صفحات لایه ای به عنوان تقویت کننده باعث جذب چشمگیر هم در تحقیقات علمی و هم کاربردهای عملی شده اند که علت آن عملکرد مکانیکی عالی، مانع بودن در برابر عوامل گازی و هدایت حرارتی می باشد. به طور کلی عملکرد سدی تقویت شده در محیط خورنده، امکان پیشگیری عالی از خوردگی را فراهم می کند. در این راستا، در این مقاله اثرات نانوصفحات اکسید گرافن، گرافن، فلوراید گرافیتی، کربن نیترید، بورنیترید، کربونیترید بور، هیدروکسید لایه مضاعف و مکسن مورد بررسی قرار می گیرد.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۰۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۱/۱۹

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۲/۰۶/۲۰

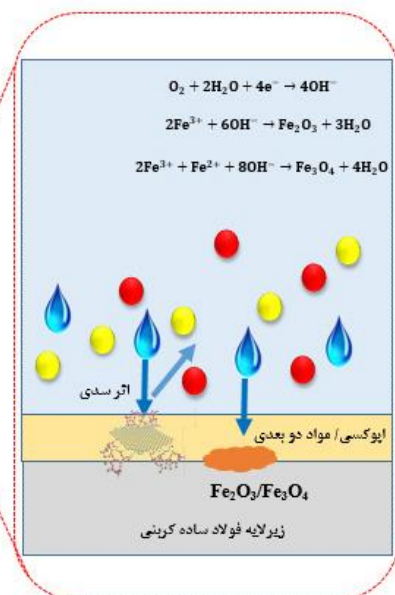
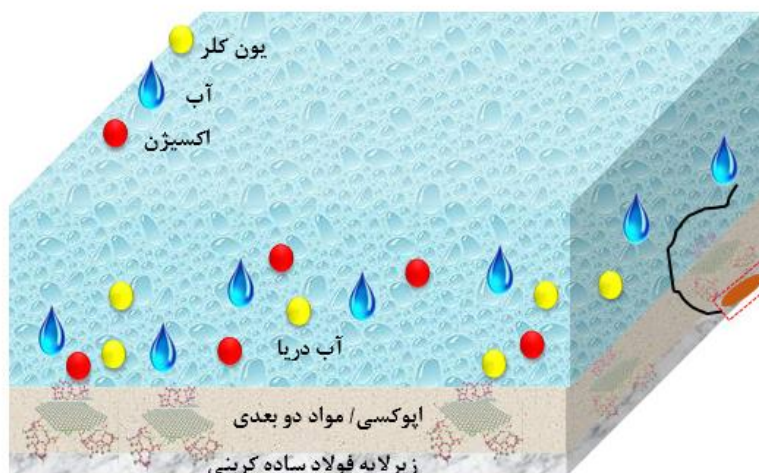
شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۲۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOR: 20.1001.1.22517278.1402.13.2.1.5

واژه های کلیدی:

پوشش پلیمری
مقاومت به خوردگی
نانوصفحات دوبعدی
اثرات سدی



۱- مقدمه

سازه‌های فلزی از لحاظ ترمودینامیکی تمایل دارند که در حضور عوامل خوردنده از جمله آب و اکسیژن خورده شوند. پدیده خوردگی باعث ضرر اقتصادی چشمگیری می‌شود و برای صنایع تهدید جدی محسوب می‌شود (۴-۱). از این نظر، پوشش‌های آلی می‌توانند مقاومت در برابر خوردگی برای سازه‌های فلزی ایجاد کنند. در بین پوشش‌های محافظ پلیمری، پوشش‌های اپوکسی به دلیل چسبندگی زیاد روی بسترهای مختلف، مقاومت شیمیایی بالا و قابلیت تطبیق‌پذیری زیاد استفاده می‌شوند (۹-۵، ۱). با این حال، پوشش‌های اپوکسی مشکلاتی مانند تردی زیاد، حساسیت به شکاف، ایجاد منافذ در هنگام تبخیر حلال، تخریب هیدرولیتیک و عملکرد سدی کم دارند. در سال‌های اخیر، مشتقات گرافن به عنوان نانوپرکننده به منظور تقویت مقاومت در برابر خوردگی در پوشش‌های اپوکسی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. پوشش‌های پلیمری حاوی گرافن دارای خواص برجسته‌ای هستند که دارای سطح ویژه بالا، چگالی کم، نسبت ابعاد بالا، استحکام مکانیکی عالی و اثر سدی پیشرفته در برابر گازها و مواد خوردنده است (۱۰، ۱). گرافن، عامل دار شده، اکسید گرافن، نانوصفحات اکسید گرافن عامل دار شده با عوامل مختلفی از جمله سیلان، آمین و اوره-فرمالدئید، اکسید گرافن اصلاح شده با نانوذرات مانند سیلیس، تایتانیا و آلومینا به عنوان انواع مختلف نانومواد مبتنی بر گرافن برای تهیه پوشش‌های بسیار مقاوم در برابر خوردگی در نظر گرفته می‌شوند (۱). در حال حاضر، نانوصفحات دوبعدی به دلیل ویژگی‌های فیزیکی پیشرفته آن‌ها در مقیاس نانو یک حوزه تحقیقاتی فعال می‌باشد که شامل گرافن، کربونیتريد بور (BCN) و سولفید مولیبدن (MoS_2) است. BCN به دلیل خاصیت ذاتی مانند سختی بالا، پایداری حرارتی بالا و ضریب اصطکاک پایین، یک ماده امیدوارکننده برای کاربردهای

پوشش است (۱۱). ترکیب دوبعدی دیگر نیتريد بور (BN) بوده که یک ترکیب شیمیایی با تعداد مساوی اتم‌های بور و نیتروژن است. ساختار شش ضلعی، همانند مواد گرافن یا مواد مربوط به کربن، پایدارترین چیدمان اتم‌های کربن است (۱۲). در این مقاله اثرات ضد خوردگی این نانوصفحات تقویت کننده دوبعدی در پوشش‌های اپوکسی مورد بررسی قرار گرفته می‌شود.

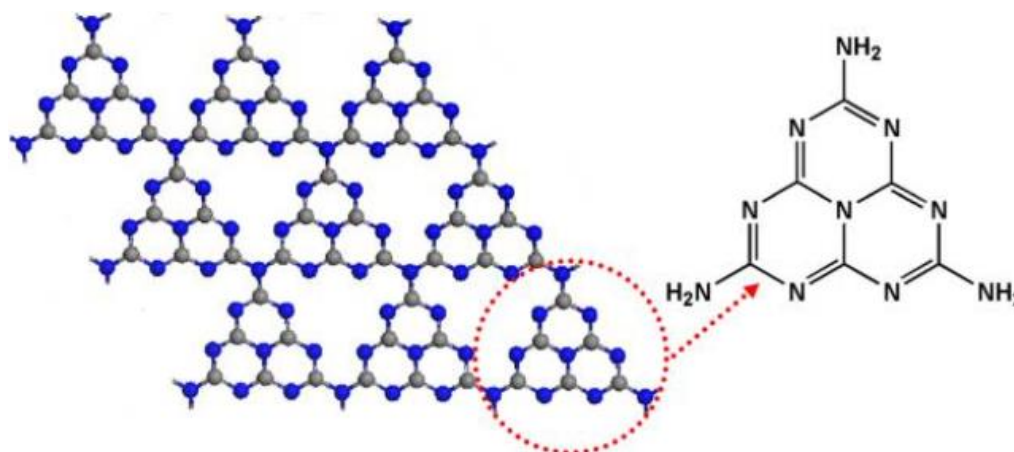
۲- نانوصفحات دوبعدی تقویت شده در اپوکسی

۲-۱- کربن نیتريد گرافیتی ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)

نیتريد کربن گرافیتی ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) یک نانوماده دوبعدی با ساختار لایه‌ای مشابه گرافن است (۱۱). در حقیقت، پیوندهای کووالانسی C-N قوی در جهت صفحه ارائه می‌شوند و صفحات نیز از طریق برهم‌کنش‌های وان‌دروالس در کنار هم قرار گرفته‌اند.

در سال‌های اخیر، $\text{g-C}_3\text{N}_4$ به دلیل سهولت نسبی سنتز، عدم سمیت و پایداری شیمیایی، فیزیکی و حرارتی، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در مقایسه با نانوپرکننده‌های مبتنی بر گرافن، $\text{g-C}_3\text{N}_4$ به دلیل روش آماده‌سازی ساده، کم هزینه و رفتار نیمه‌هادی از مزایای منحصر به فردی برخوردار است. علاوه بر این، $\text{g-C}_3\text{N}_4$ با شکل صفحه مانند و نسبت ابعاد بالا می‌تواند باعث افزایش پیچ و خم‌ها در مسیر انتشار عوامل خوردنده در زمینه پلیمری و در نتیجه، بهبود راندمان محافظت در برابر خوردگی پوشش‌های پلیمری شود. بر این اساس، زو^۱ و همکارانش، ثابت کردند که پلی آنیلین اصلاح شده با نانوذرات $\text{g-C}_3\text{N}_4$ یک نانوپرکننده مناسب جهت تقویت مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌های اپوکسی است.

^۱ Zuo



شکل ۱: طرح‌واره ساختار کربن نیتريد گرافیتی (۱۳).

Figure 1: Graphite carbon nitride structure schematic (13).

علاوه بر این، اثر نانوصفحات $g-C_3N_4$ دارای گروه عاملی آمین در محافظت از خوردگی یک پوشش اپوکسی پایه حلال بررسی شده است (۱).

شکل ۲ تصاویر FESEM از سطح مقطع اپوکسی و نانوکامپوزیت اپوکسی محتوی درصدهای مختلف $g-C_3N_4$ عامل دار شده با آمین را نشان می‌دهد (۱). سطح مقطع پوشش اپوکسی (a) نشان دهنده این بوده که رفتار شکست ترد می‌باشد و ترک‌های توسعه یافته در پوشش اپوکسی به صورت آزاد در زمینه توسعه یافته است. در اثر حضور نانوپرکننده سازوکار شکست به علت حضور نانوپرکننده به صورت داکتیل شده است، که از انتشار ترک در زمینه پلیمری جلوگیری می‌کند. ناهمگنی موجود در نانوکامپوزیت به خاطر حضور نانوپرکننده در پوشش می‌باشد که از انتشار ترک جلوگیری می‌کند. کیفیت پراکندگی نانوپرکننده در زمینه رزین عامل بسیار مهم در دستیابی به پوشش‌های مقاوم به خوردگی می‌باشد. در شکل ۲b سطح شکست محتوی ۱/۰ درصد وزنی کربن نیتريد عامل دار شده با آمین یکنواخت نیست و بعضی نواقص در سطح دیده می‌شود. در حالت ۵/۰ درصد وزنی از نانوذرات پراکنده شده در مقایسه با دیگر حالت‌ها یکنواخت تر می‌باشد و پوشش هیچ‌گونه نقصی نداشته که نشان‌دهنده چسبندگی خوب بین نانوپرکننده و رزین می‌باشد. در شکل ۲c کلوخه شدن ایجاد شده، که باعث پیوند سطحی ضعیف بین نانوپرکننده و رزین می‌شود (۱).

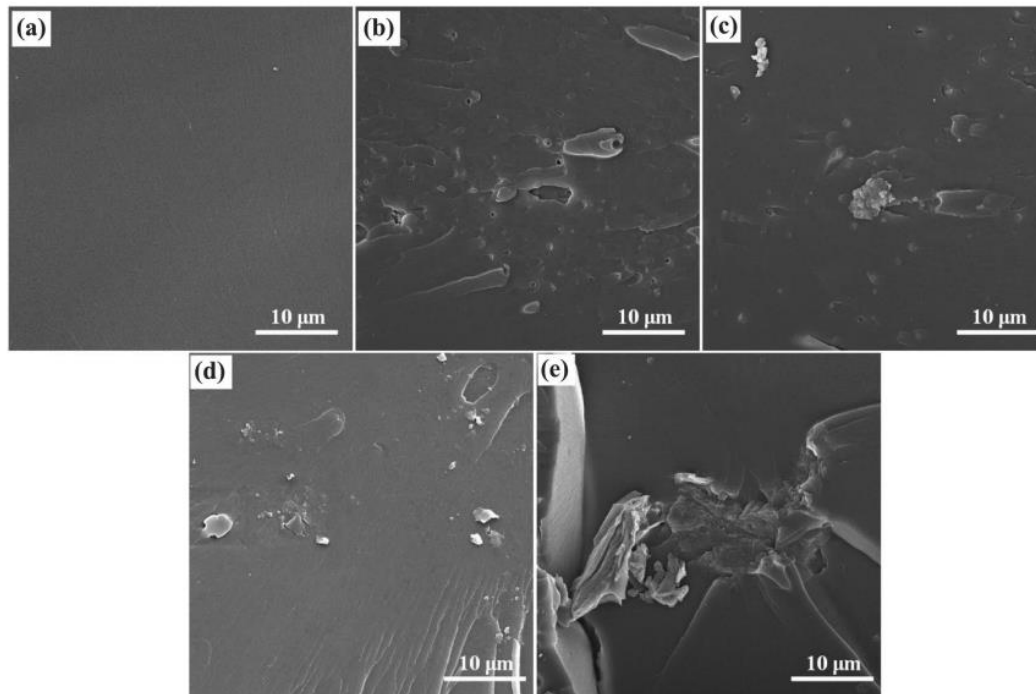
مقاومت پوشش و مقاومت انتقال بار دو عامل اصلی برای ارزیابی مقاومت پوشش روی زیرلایه فلزی می‌باشد. مقاومت پوشش عامل اساسی برای ارزیابی ممانعت در برابر نفوذ مواد خورنده می‌باشد و R_{ct} مقاومت در برابر انتقال بار از میان زیرلایه فلزی را نشان می‌دهد. اندازه مقاومت پوشش در فرکانس ۰/۰۱ هرتز نیز بیان‌گر مجموع مقاومت پوشش در محیط خورنده می‌باشد. بهبود R_{ct} و R_{coat} از طریق مشارکت نانوپرکننده بیان‌گر خواص حفاظتی برتر سیستم پوششی می‌باشد. کاهش R_{ct} و R_{coat} با افزایش زمان غوطه‌وری نیز نتیجه‌ای از نفوذ آب در پوشش می‌باشد. افزایش R_{ct} از دو جنبه قابل بررسی می‌باشد: اول اینکه نانوصفحات $g-C_3N_4$ مسیر پیچیده بیشتری را نفوذ عوامل خورنده فراهم می‌کند و دوم اینکه این نانوپرکننده‌ها تخلخل پوشش را کاهش می‌دهد، بنابراین مقدار عوامل خورنده در فصل مشترک فلز و پوشش کاهش می‌یابد. حضور آمین عامل دار در $g-C_3N_4$ نیز چسبندگی پوشش و زیرلایه را افزایش داده و در نتیجه شکست فصل مشترک که پارامتر دیگری برای بهبود R_{ct} بوده را کاهش می‌دهد. در نتیجه در مقدار ۵/۰ درصد وزنی بهترین توزیع نانوصفحات در زمینه پلیمری مشاهده می‌شود و در بیشتر از این مقدار به علت کلوخه شدن عوامل معرفی شده کاهش می‌یابد (۱).

لازم به ذکر است که در مطالعات قبلی صورت گرفته، پوشش‌های نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی اکسید گرافن، اکسید گرافن عامل دار شده با سیلان و اکسید گرافن تزئین شده^۱ با سیلیس سنتز شدند و نتایج تحقیقات نشان داد که نانوپرکننده‌ها با شکل صفحه مانند، کاندیدای مناسبی برای تولید پوشش‌های مقاوم در برابر خوردگی هستند. مطالعات صورت گرفته نشان داد که درصد وزنی نانو پرکننده‌ها در زمینه پلیمری و همچنین گروه‌های عاملی روی سطح نانوپرکننده‌ها، عوامل اصلی دستیابی به نانوکامپوزیت مقاوم در برابر خوردگی هستند. در یک تحقیق صورت گرفته از ملامین که دارای چیدمان اتمی نزدیک به $g-C_3N_4$ است، به عنوان یک پیش ماده بسیار ارزان و فراوان حاوی نیتروژن برای سنتز $g-C_3N_4$ استفاده شد. معمولاً $g-C_3N_4$ از طریق پیرولیز ملامین تولید می‌شود. این روش یک رویکرد ساده و اقتصادی برای سنتز نانوپرکننده‌های مقاوم در برابر خوردگی با نسبت سطح به حجم بالا و شکل صفحه مانند است.

با این حال، نانوذرات $g-C_3N_4$ به دلیل وجود فعل و انفعالات قوی وان دروالسی و نیروی $\pi-\pi$ بین صفحات به صورت ضعیفی در زمینه پلیمری پراکنده^۲ می‌شوند. از آنجا که توزیع مواد افزودنی نانو نقش مهمی در تقویت خواص کامپوزیت پلیمری ایفا می‌کند، مهم‌ترین چالش کاربرد $g-C_3N_4$ در پوشش اپوکسی تولید روش‌هایی برای بهبود کیفیت پراکندگی $g-C_3N_4$ در زمینه پلیمر است. در اینجا، راه‌حل اضافه کردن مستقیم نانوصفحات $g-C_3N_4$ عامل دار شده با آمین به سخت کننده برای بهبود توزیع $g-C_3N_4$ در پوشش اپوکسی استفاده شده است (۱۲). راه‌حل توسعه یافته سه دلیل اصلی دارد: اول از همه، ثابت شده است که نانوصفحات تمایل زیادی به پراکندگی در محیط با گرانروی پایین دارند. بر این اساس، با توجه به گرانروی پایین تر سخت کننده در مقایسه با رزین اپوکسی، پراکندگی نانوذرات در سخت کننده بهتر از رزین اپوکسی است. بنابراین، نانوذرات $g-C_3N_4$ مستقیماً به سخت کننده اضافه می‌شوند. دوم، از آنجا که سخت کننده مورد استفاده در مقالات دارای گروه‌های آمین است، اصلاح $g-C_3N_4$ نیز از نظر شیمیایی با آمین صورت می‌گیرد تا سازگاری بین نانو پرکننده و سخت کننده ایجاد شود. سوم اینکه، بخار اتیلن دی آمین برای اصلاح نانوصفحات $g-C_3N_4$ استفاده می‌شود. این روش شامل واکنش قسمت‌های اسیدکربوکسیلیک تولید شده بر روی نانوذرات $g-C_3N_4$ از طریق بخارات اسید نیتریک با بخارات اتیلن دی آمین است. از مزایای این روش این بوده که می‌توان از $g-C_3N_4$ در حالت خشک شده استفاده کرد، بدون اینکه نیازی به مراحل جداسازی، تصفیه و شستشو باشد و ریخت و کلوخه شدن نانوذرات $g-C_3N_4$ تخریب شود.

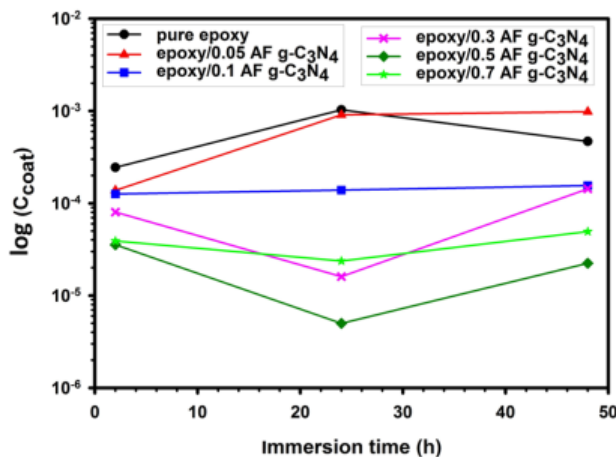
¹ Decorated

² Disperse



شکل ۲: تصاویر FESEM از سطح مقطع (a) اپوکسی، (b) اپوکسی / ۰/۱ درصد وزنی C₃N₄، (c) اپوکسی / ۰/۳ درصد وزنی C₃N₄، (d) اپوکسی / ۰/۵ درصد وزنی C₃N₄، و (e) اپوکسی / ۰/۷ درصد وزنی C₃N₄ (۱).

Figure 2: FESEM images of the cross section of (a) epoxy, (b) epoxy/0.1 wt% C₃N₄, (c) epoxy/0.3 wt% C₃N₄, (d) epoxy/0.5 wt% C₃N₄, and (e) Epoxy/0.7 wt. % C₃N₄ (1).



شکل ۳: ظرفیت خازن پوشش برای نمونه‌های اپوکسی و اپوکسی تقویت شده با AF g-C₃N₄ با درصد‌های مختلف در طول غوطه‌وری در محلول NaCl (۱).

Figure 3: Coating capacitance for epoxy and epoxy samples reinforced with AF g-C₃N₄ with different percentages during immersion in NaCl solution (1).

همچنین میکرو حفرات پوشش با اضافه کردن AF g-C₃N₄ در پوشش کاهش یافته و سطح بالاتری از فشردگی و عملکرد سدی بهبود یافته را ارائه می‌دهد. با این وجود ظرفیت خازن پوشش در میزان درصد افزایش می‌یابد و بازده حفاظت پوشش به علت کلوخه شدن و عدم

مقدار R_{coat} و R_{ct} برای نانوکامپوزیت به طور قابل توجهی از پوشش اپوکسی خالص بیشتر است. با این وجود، با افزایش زمان غوطه‌وری به واسطه نفوذ مواد خوردنده در پوشش اندازه این عوامل کاهش می‌یابد. پوشش اپوکسی مورد مطالعه در این گزارش مقاومتی در گستره $10^3 \Omega \cdot cm^2$ دارد و مقاومت نانوکامپوزیت حاصله بعد از اعمال نانوپرکننده به $10^4 \Omega \cdot cm^2$ می‌رسد. با افزایش زمان غوطه‌وری مقاومت به خوردگی نانوکامپوزیت نسبت به اپوکسی هنوز بالاتر است (۱).

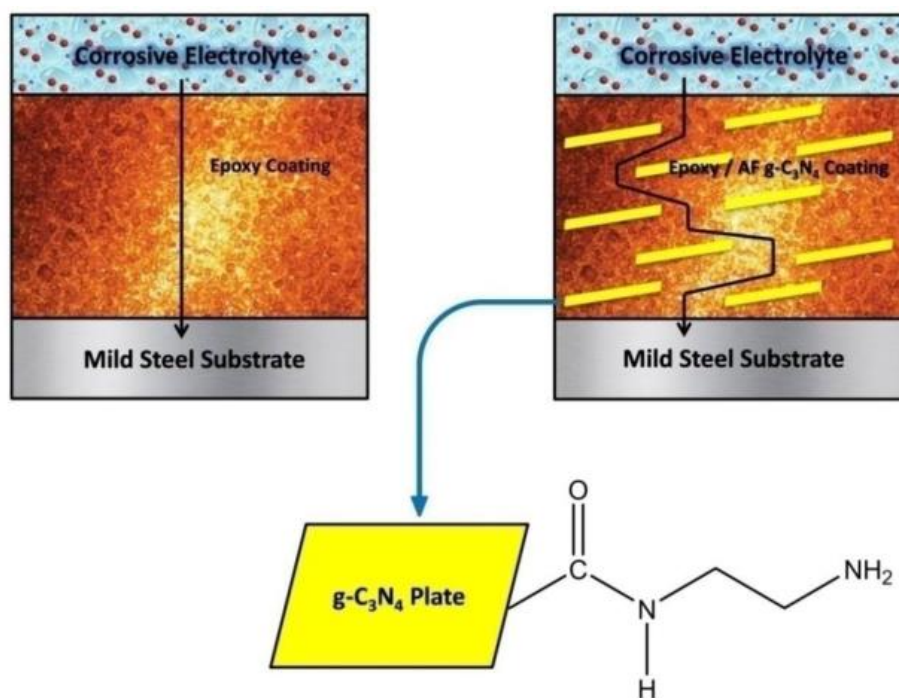
مقدار ظرفیت خازن پوشش برای نمونه‌ها در طول غوطه‌وری در شکل ۳ نشان داده شده است. ظرفیت خازن پوشش با مشارکت AF g-C₃N₄ کاهش می‌یابد. به علاوه حضور AF g-C₃N₄ در پوشش جذب آب در پوشش را از طریق کاهش میکرو حفرات و نواقص در زمینه پلیمری کاهش می‌دهد.

نوسان ظرفیت خازن پوشش در طول زمان غوطه‌وری به دو عامل متفاوت مرتبط می‌باشد. در قسمت اول منحنی که ظرفیت خازن پوشش و نفوذ آب افزایش می‌یابد، با ثابت دی الکتریک بالاتر آب در مقایسه با زمینه پلیمری مرتبط است. در قسمت دیگر منحنی که ظرفیت خازن پوشش کاهش می‌یابد، میکرو حفرات پوشش با محصولات خوردگی پر می‌شود. به طور کلی، سازگاری بین AF g-C₃N₄ و زمینه اپوکسی منجر به درجات بالاتر اتصالات عرضی در پوشش می‌شود (۱۴).

Epoxy/AF $g-C_3N_4$ در شکل ۴ نشان داده شده است (۱). $g-C_3N_4$ به طور گسترده‌ای در کاتالیزور نوری، تولید هیدروژن، کاهش اکسیژن و تبدیل انرژی خورشیدی استفاده می‌شود. از طریق تحقیقات بیشتر، مطالعات مربوط به $g-C_3N_4$ مورد بررسی قرار گرفت که در استفاده از آن برای جلوگیری از خوردگی دخیل بوده و این امر به سطح بالای ویژه و خواص شیمیایی پایدار و مقاومت در برابر خوردگی نسبت داده شده است (۱۵). به عنوان مثال، زو و همکاران با استفاده از پلیمری شدن اکسید شدن شیمیایی، پلی آنیلین (PANI) را بر روی نانولوله‌های $g-C_3N_4$ پوشش داده تا به خواص ضد خوردگی بهتری دست یابند. مالو^۱ و همکارانش عملکرد ضد خوردگی کامپوزیت‌های EPI $g-C_3N_4$ را گزارش کرده‌اند (۱۶). با استفاده از این کاربردها در پوشش‌های آلی پایه حلال، این اعتقاد وجود دارد که نانوذرات $g-C_3N_4$ که از طریق اکسید شدن حرارتی ورقه ورقه^۲ شده‌اند، دارای ارزش تحقیقاتی در زمینه پوشش اپوکسی مقاوم در برابر آب می‌باشند. با این حال، نانوذرات $g-C_3N_4$ نمی‌توانند به آسانی در محلول‌های آبی پراکنده شوند و سازگاری بین $g-C_3N_4$ و اپوکسی نیز رضایت‌بخش نیست. بنابراین، جستجوی یک روش کارآمد برای اصلاح نانوذرات $g-C_3N_4$ مورد نیاز است.

یکپارچگی AF $g-C_3N_4$ کاهش می‌یابد (۱). همان‌طور که نتایج EIS نشان می‌دهد، پوشش اپوکسی مقاومت به خوردگی کمتری را به واسطه تشکیل نواقص و تخلخل در پوشش در طول کارکردش روی زیرلایه فولادی دارد. الکترولیت خورنده به آسانی از میان نواقص و حفرات پوشش اپوکسی نفوذ می‌کند. نفوذ الکترولیت خورنده منجر به تخریب پوشش اپوکسی شده و پیوند هیدروژنی بین پوشش اپوکسی و سطح فلز تخریب می‌شود. بنابراین عوامل خورنده مانند آب و اکسیژن در فصل مشترک پوشش و فلز تجمع می‌کنند. در این مقاله $g-C_3N_4$ به واسطه کاهش نفوذ عامل خورنده در فصل مشترک پوشش و فلز در پوشش اپوکسی مشارکت می‌کنند. AF $g-C_3N_4$ می‌تواند بدون روش فراصوت بلند مدت به آسانی در سخت‌کننده پلی آمید پراکنده شوند (۱). گروه‌های آمین (NH_2) سازگاری پیوندهای سطحی بین $g-C_3N_4$ و سخت‌کننده پلی آمید را بهبود می‌دهند و پراکنش $g-C_3N_4$ در زمینه پلیمری را بهبود می‌دهد. پراکنده‌گی مناسب AF $g-C_3N_4$ در زمینه پلیمری می‌تواند مسیر پر پیچ و خمی را برای نفوذ مواد خورنده فراهم کند و دسترسی عوامل خورنده اکسیژن و آب را به فصل مشترک فلز و پوشش کاهش دهد. از نقطه نظر دیگر چگالی اتصالات عرضی پوشش اپوکسی نیز با اضافه کردن AF $g-C_3N_4$ به واسطه حضور گروه‌های آمینی روی صفحات $g-C_3N_4$ بهبود یافته و پیوند شیمیایی قوی بین پوشش و سطح فلز ایجاد می‌شود. بنابراین سرعت تخریب پوشش کامپوزیتی کاهش می‌یابد. طرح‌واره سازوکار حفاظت خوردگی پوشش نانوکامپوزیتی

¹ Malav
² Exfoliate



شکل ۴: طرح‌واره حفاظت خوردگی برای نانوکامپوزیت Epoxy/AF $g-C_3N_4$ (۱).
Figure 4: Corrosion protection scheme for Epoxy/AF $g-C_3N_4$ nanocomposite (1).

در سال‌های اخیر، اصلاح سطح برای پوشش‌های عامل‌دار شده با دوپامین (DA) توجه زیادی را به خود جلب کرده است. گزارش شده است که پلی دوپامین (PDA) توانایی چسبندگی قوی برای اتصال به بسترهای آلی و معدنی را نشان داده است و پیوندهای کووالانسی برگشت ناپذیر را روی سطوح تشکیل می‌دهد. بنابراین، در محلول آبی قلیایی، DA می‌تواند به طور موثر اکسید شود تا اسکلت ایندول را برای ساختن PDA ساخته و لایه نازکی را روی سطح مواد مختلف تشکیل دهد. به عنوان مثال، وانگ^۱ و همکارانش فیلم نازک PDA بر روی MOF-5 پوشش داده، و پراکنش و چگالی اتصالات عرضی MOF-5 اصلاح شده در رزین اپوکسی را بهبود دادند. علاوه بر این، همچنین مورد بررسی قرار گرفت که مشارکت یک عامل کوپل ثانویه در سیستم PDA می‌تواند باعث افزایش چسبندگی سطحی و بهبود پراکندگی نانوپرکننده‌ها شود. ژانگ^۲ و همکارانش ابتدا سطح نیتريد بور (h-BN) را با DA اصلاح کردند و با هدف افزایش سازگاری h-BN در اپوکسی، ۲-امینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (KH550) را پس از تشکیل PDA به آن پیوند زدند. وانگ^۳ و همکارانش از اصلاح هم‌زمان PDA و KH550 برای ایجاد فیلم‌های نازک در میکروکره‌های Fe₃O₄ استفاده کردند و باعث بهبود سازگاری و پراکندگی نانو پرکننده‌ها در زمینه PEN شدند. با بهره‌گیری از مطالعات، همه این موفقیت‌ها امکان ایجاد روش "یک مرحله‌ای" را برای معرفی عامل اتصال ثانویه سیلانی KH550 به همراه DA فراهم می‌کنند و در نتیجه ساخت فیلم آب‌دوست آلی روی لایه‌های g-C₃N₄ فراهم می‌شود. با اختلاط KH550، اندرکنش‌های سطحی و سازگاری بین نانوذرات اپوکسی و g-C₃N₄ می‌تواند بیشتر تقویت شود. تاکنون هیچ مطالعه‌ای خاصیت ضد خوردگی نانوذرات g-C₃N₄ اصلاح شده در اپوکسی، با استفاده از اصلاح PDA و KH550 و روش "یک مرحله‌ای" گزارش نکرده است. در اینجا، روش آسانی برای اصلاح صفحات g-C₃N₄ با PDA و KH550 انجام شد. با توجه به خواص بهبود یافته ناشی از PDA و KH550، هیبریدهای g-C₃N₄@PDA+KH550 به طور واضح باعث افزایش راندمان ضد خوردگی پوشش‌های اپوکسی در مقایسه با سایر نانوکامپوزیت‌ها می‌شوند (۱۶).

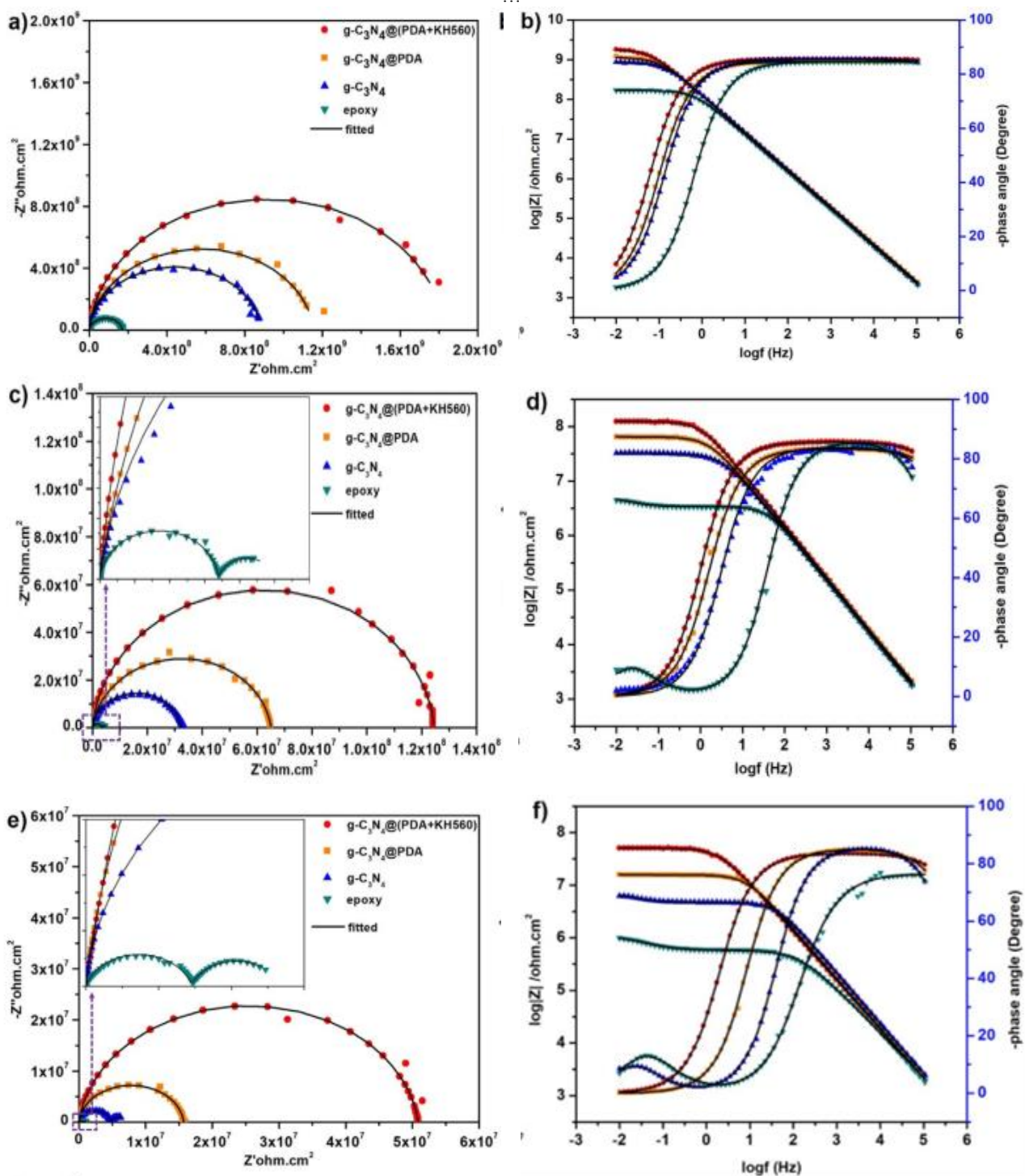
در این گزارش اثرات مقدار g-C₃N₄ روی خواص سدی و زوال پوشش‌های اپوکسی در پتانسیل مدار باز در دوره‌های زمانی غوطه‌وری مطالعه شده است (۱۶). نتایج حاصله در منحنی‌های نایکوئیست وید بعد از ۵، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ روز ترسیم شده است. همان گونه که در شکل ۵ (a) و (b) دیده می‌شود، منحنی نایکوئیست همه پوشش‌های نشان داده شده به شکل نیم قوس می‌باشند و مطابق

منحنی بد، مدول امپدانس ($|Z|$) در فرکانس ۰/۰۱ هرتز همه پوشش‌ها در زمان‌های اولیه غوطه‌وری (۵ روز) برابر $1.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ می‌باشد. سپس $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ برای g-C₃N₄@(PDA+KH560) در میان همه پوشش‌ها بالاترین میزان مقاومت را دارا بوده که برابر $1.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ می‌باشد. همه این پوشش‌ها در زمان‌های اولیه غوطه‌وری عملکرد عالی مقاومتی را دارا بوده و یک ثابت زمانی می‌باشند. بعد از ۱۵ روز غوطه‌وری $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ برای اپوکسی، g-C₃N₄، g-C₃N₄@PDA و g-C₃N₄@(PDA+KH560) به ترتیب به مقادیر $4.745 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ، $3.39 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ و $6.43 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ کاهش می‌یابد. در مقایسه با دیگر پوشش‌ها $1.24 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (g-C₃N₄@(PDA+KH560)) بیشترین مقدار را دارا می‌باشد. در منحنی نایکوئیست اپوکسی (شکل ۵c) یک قوس ثانویه خازنی دیده می‌شود، در صورتی که سایر پوشش‌ها هنوز همان یک نیم قوس را دارا می‌باشند. این بدان معنی می‌باشد که در ناحیه فرکانس‌های پایین منحنی اپوکسی دو ثابت زمانی وجود دارد، یعنی مواد خورنده از طریق نواقص باعث ورقه‌ورقه شدن پوشش شده‌اند و متعاقباً مواد خورنده به فولاد P110 رسیده است که نتیجه آن کاهش اثرات سدی پوشش می‌باشد. زمانی که زمان غوطه‌وری به ۳۰ روز افزایش می‌یابد، همه پوشش‌ها یک افت سریع و پیوسته در مقاومت به خوردگی از خود نشان می‌دهند. مقدار $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ برای پوشش اپوکسی و g-C₃N₄ به $6.28 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ و $9.95 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ کاهش می‌یابد و برای هر دو پوشش نیم‌قوس خازنی دوم مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده نفوذ مواد خورنده از میان پوشش به زیرلایه می‌باشد. در مقابل پوشش‌های g-C₃N₄@PDA و g-C₃N₄@(PDA+KH560) مقدار $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ بالاتری را ارائه دادند (که برابر $1.6 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ و $5.17 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ می‌باشند) و هنوز هم یک نیم قوس را دارا می‌باشند. در اینجا نیز بالاترین $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ متعلق به g-C₃N₄@(PDA+KH560) می‌باشد (۱۶). در زمان غوطه‌وری ۶۰ روز، روند نمودار ثابت باقی می‌ماند و $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ برای g-C₃N₄@(PDA+KH560) هنوز بالاترین مقدار بوده ($1.29 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$) و یک ثابت زمانی در منحنی وجود دارد در حالی که برای سه نمونه دیگر، قوس دوم با دو ثابت زمانی وجود دارد. همه نتایج تایید می‌کنند که g-C₃N₄@(PDA+KH560) خواص فوق‌العاده‌ای در برابر خوردگی از خود نشان می‌دهد. درصد محافظت پوشش نیز براساس مقاومت پوشش اپوکسی می‌باشد. درصد مقاومت حاصله برای همه پوشش‌ها از ۶۰ درصد بیشتر است که به اثرات سدی قابل توجه فراهم شده در حضور g-C₃N₄ و g-C₃N₄@(PDA+KH560) اصلاح شده می‌باشد. در مقایسه پوشش g-C₃N₄@PDA و g-C₃N₄@(PDA+KH560)، درصد حفاظت بالای ۹۰ درصد را دارا بوده که در طول آزمایش این مقدار ثابت باقی مانده است. این درصد بالا به خاطر اصلاح مناسب g-C₃N₄ با PDA و KH560 و پراکندگی

¹ Wang² Zhang³ Wan

بلوکه کرده است (۱۶). این درصد بالا به خاطر اصلاح مناسب $g-C_3N_4$ با PDA و KH560 و پراکندگی مناسب آن در اپوکسی نسبت داده می‌شود که نتیجه آن بهبود عملکرد ضد خوردگی می‌باشد.

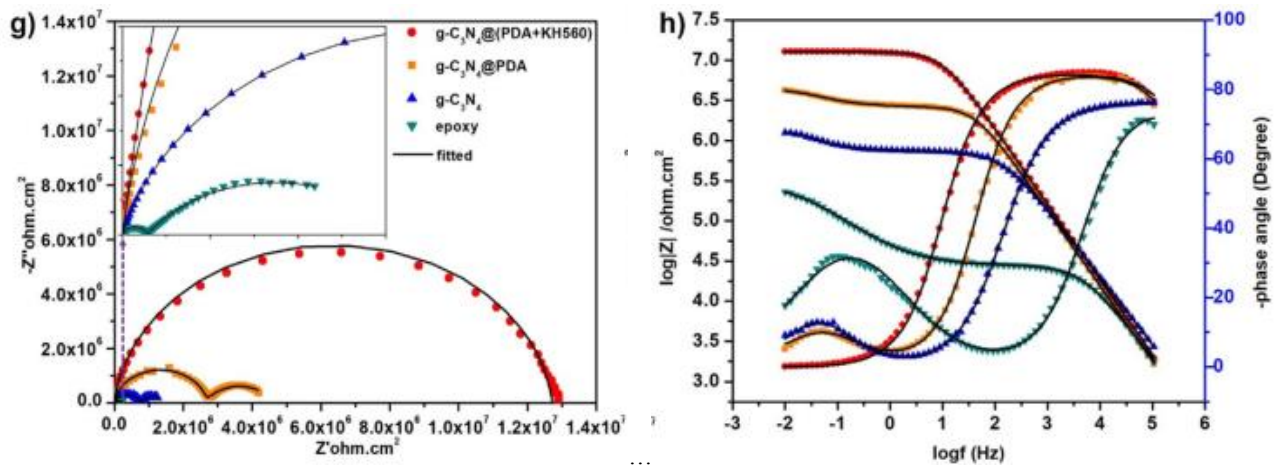
مناسب آن در اپوکسی نسبت داده می‌شود که نتیجه آن بهبود عملکرد ضد خوردگی می‌باشد. می‌توان نتیجه گرفت که اضافه کردن $g-C_3N_4$ عملکرد سدی پوشش را بهبود داده و میکروتترک و نواقص پوشش را



شکل ۵: منحنی نایکوئیست (چپ) و بد (راست) پوشش اپوکسی $g-C_3N_4@PDA+KH560$ /epoxy, $g-C_3N_4$ /epoxy, $g-C_3N_4@PDA$ /epoxy, epoxy پوشش غوطه‌ور در

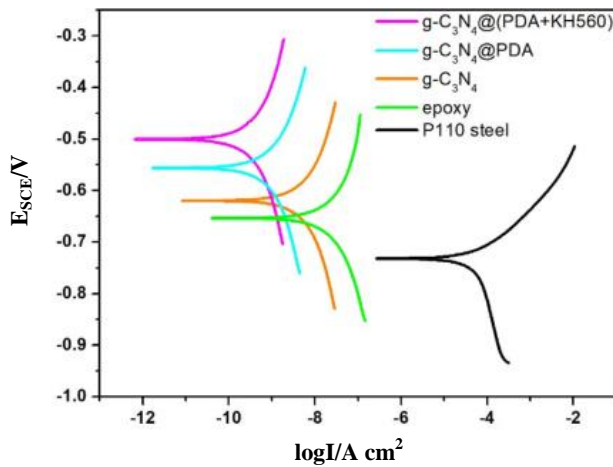
محلول آب نمک ۳/۵ درصد برای (a-b) ۵ روز، (c-d) ۱۵ روز، (e-f) ۳۰ روز و (g-h) ۶۰ روز (۱۶).

Figure 5: Nyquist curve (left) and bode (right) epoxy coating, $g-C_3N_4$ /epoxy, $g-C_3N_4@PDA$ /epoxy, $g-C_3N_4@PDA+KH560$ /epoxy coating immersed in 3.5% NaCl for (a-b) 5 days, (c-d) 15 days, (e-f) 30 days and (g-h) 60 days (16).



شکل ۵: ادامه.

Figure 5: Continue.



شکل ۶: منحنی پلاریزاسیون پوشش کامپوزیتی بعد از ۱۵ روز (۱۶).
Figure 6: Polarization curve of composite coating after 15 days (16).

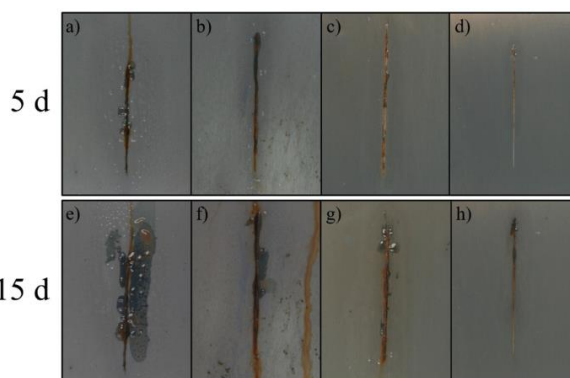
زمانی که مدت زمان در معرض اسپری نمک به ۱۵ روز می‌رسد، ورقه ورقه شدن، زنگ و تاول به وضوح در اطراف منطقه خراش پوشش اپوکسی دیده می‌شود (شکل ۷e). برای نانو کامپوزیت ورقه ورقه شدن کمتر و تاول بسیار کمی در اطراف خراش دیده می‌شود و علت آن اثرات سدی $g-C_3N_4$ و $g-C_3N_4$ اصلاح شده نسبت داده می‌شود که مسیر الکترولیت از میان پوشش را محدود می‌کند (شکل ۷h). تنها نقاط زنگی بسیار محدود و تاول‌هایی روی سطوح دیده می‌شود و تجمع محصولات خوردگی در اطراف خراش دیده نمی‌شود. در حالی که برای $g-C_3N_4$ (شکل ۷f) و $g-C_3N_4@PDA$ (شکل ۷g) تا حدودی محصولات خوردگی دید می‌شود. نتایج تایید می‌کند که اصلاح هم‌زمان PDA و KH560 روی $g-C_3N_4$ عملکرد ضد خوردگی عالی برای پوشش‌های اپوکسی فراهم کرده است (۱۶).

می‌توان نتیجه گرفت که اضافه کردن $g-C_3N_4$ عملکرد سدی پوشش را بهبود داده و میکروترک و نواقص پوشش را بلوکه کرده است (۱۶). اندازه‌گیری پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۳/۵ درصد آب نمک بعد از ۱۵ روز ترسیم شده است و نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده است. مطابق شکل ۶ شاخه‌های آندی و کاتدی فولاد P110 به سمت پتانسیل‌های خوردگی کمتر و چگالی جریان خوردگی هدایت شده است که نشان دهنده حفاظت خوردگی ضعیف فولاد P110 در الکترولیت NaCl می‌باشد. برای پوشش اپوکسی، پتانسیل خوردگی به سمت پتانسیل‌های منفی تغییر کرده است و نسبت به پوشش‌های کامپوزیتی جریان خوردگی به طور قابل توجهی افزایش یافته است. روند نمودار تایید می‌کند که پوشش اپوکسی حساس به خوردگی بوده و پوشش نانو کامپوزیت حاصله رفتار ضد خوردگی بهتری دارد. بهترین خواص ضد خوردگی متعلق به $g-C_3N_4@(PDA+KH560)$ بوده که بیشترین جابجایی جریان خوردگی به سمت مقادیر کمتر و بیشترین جابجایی پتانسیل به سمت مقادیر مثبت‌تر را دارا می‌باشد (۱۶).
آزمون مه نمکی به منظور بازرسی چشمی عملکرد ضد خوردگی پوشش کامپوزیتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. قبل از آزمون، روی همه نمونه‌ها خراش زده می‌شود. تصویر نمونه‌ها در وضعیت تسریع شده اتمسفر نمکی ۵ درصد وزنی آب نمک بعد از ۵ و ۱۵ روز در شکل ۷ نشان داده شده است. در شکل ۷a بعد از ۵ روز، در پوشش اپوکسی، محصولات خوردگی و تاول زدن نزدیک خراش مشاهده می‌شود که عملکرد ضد خوردگی ضعیف این پوشش را نشان می‌دهد. در حالی که برای $g-C_3N_4@PDA$ (شکل ۷c) در مقایسه با $g-C_3N_4$ (b) محصولات خوردگی کمتری در اطراف خراش مشاهده می‌شود. علت خوردگی کمتر به فیلم PDA هیدروفیلیک روی $g-C_3N_4$ نسبت داده می‌شود و علاوه بر این هیچ گونه تاول و زنگی در اطراف خراش پوشش $g-C_3N_4@(PDA+KH560)$ مشاهده نمی‌شود (شکل ۷d) که بیان‌گر عملکرد ضد خوردگی عالی این پوشش می‌باشد.

خواص ضد خوردگی خوبی را نشان دهد (۱۷). بنابراین، ترکیب g-C₃N₄ با EPI یک جایگزین مهم برای معرفی کامپوزیت‌های پلیمری جدید است که در کاربردهای پوشش ضد خوردگی مورد نیاز است. برای برطرف کردن محدودیت‌های پلی‌آنیلین و افزایش توانایی شکل‌گیری فیلم کامپوزیت، این گزارش با هدف سنتز کامپوزیت‌های EPI/g-C₃N₄ با حضور آمین قرار گرفته در آنیلین در زنجیره اصلی و با استفاده از پلیمری شدن جفت اکسیدان انجام شده است. ذرات g-C₃N₄ با درصد وزنی متفاوت (۲، ۵، ۱۰ و ۲۰) در طی پلیمری شدن جفت اکسیدان و به دنبال آن ایمیدازسیون حرارتی اضافه شدند. تغییر خصوصیات ساختاری، حرارتی، الکتریکی و ضد خوردگی بر روی الکتروود فولاد ضد زنگ ۳۱۶L، CRS، و آلیاژ آلومینیم AA ۶۰۶۱ گزارش شده است (۱۷). خلاصه نتایج تحقیقاتی در به کارگیری کربن نیتريد گرافیتی در جدول ۱ آمده است.

۲-۲- فلورید گرافیتی

فلوراید گرافیتی (GrF)، به عنوان یکی از مشتقات گرافیت، یک پلاکت معدنی دوبعدی با ویژگی‌های فیزیکی برتر است (۲۲). طرح‌واره آن در شکل ۹ نشان داده شده است. GrF یکی از مواد با کمترین انرژی سطحی شناخته شده است، که منجر به عملکرد قابل توجه روغن‌کاری آن می‌شود (۲۴). در مطالعه صورت گرفته نشان داده شد که GrF قادر به ایجاد پیوند هیدروژن با پلی آمید (PA6) و اپوکسی و در نتیجه بهبود پراکندگی GrF در زمینه پلیمری بدون نیاز به عامل سطح‌فعال و حلال است. در نتیجه، خاصیت مکانیکی PA6 و اپوکسی در غلظت کم GrF به دلیل اندرکنش‌های سطحی قوی بین GrF و زمینه پلیمر به طور قابل توجهی بهبود یافته است. این ترکیب با ساختار دوبعدی خود، با مشارکت GrF در پوشش اپوکسی مسیر نفوذ برای اکسیژن، آب، یون‌ها و الکترولیت‌های حامل را پر پیچ و خم می‌کند و بدین ترتیب عملکرد سد فیزیکی را بهبود می‌بخشد.

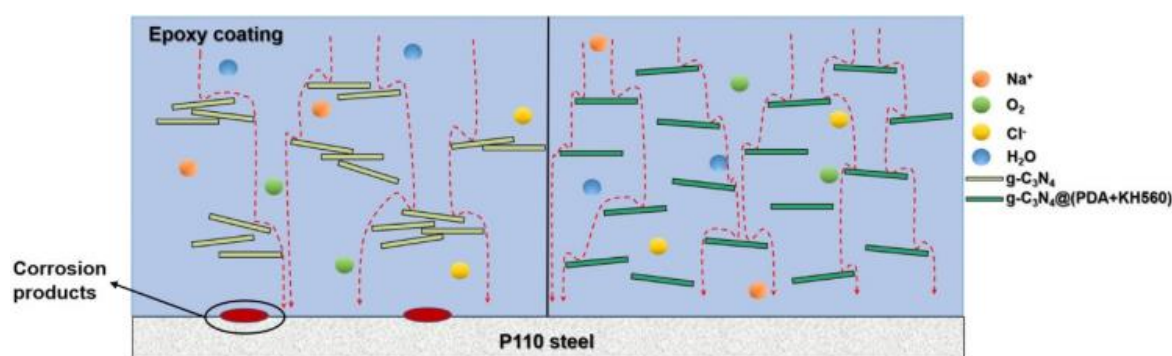


شکل ۷: تصویر چشمی (a, e) pure epoxy, (b, f) g-C₃N₄/epoxy, (c, g) g-C₃N₄@PDA/epoxy and (d, h) g-C₃N₄@(PDA + KH560)/epoxy بعد از ۵ و ۱۵ روز (۱۶).

Figure 7: Optical image (a, e) pure epoxy, (b, f) g-C₃N₄/epoxy, (c, g) g-C₃N₄@PDA/epoxy and (d, h) g-C₃N₄@(PDA + KH560)/epoxy After 5 and 15 days (16).

سازوکار حفاظت خوردگی در شکل ۸ نشان داده شده است. زمانی که g-C₃N₄ به اپوکسی اضافه می‌شود، کلوخه شدن نانوصفحات به واسطه سازگاری ضعیف بین نانوصفحات g-C₃N₄ و زمینه اپوکسی رخ می‌دهد. در نتیجه میکروکانال‌هایی برای عبور الکترولیت ایجاد شده و تشکیل محصولات خوردگی شتاب می‌گیرد. نانوصفحات g-C₃N₄@PDA+KH560 به صورت همگن در زمینه اپوکسی پراکنده شده و با گروه‌های قطبی اپوکسی از طریق پیوندهای فیزیکی و شیمیایی وارد واکنش می‌شود که نتیجه آن کاهش نواقص خواهد بود. هر زمان که الکترولیت خورنده مانند اکسیژن، آب، یون سدیم و کلر از کانال‌های نفوذی به درون پوشش نفوذ می‌کند، به علت پراکندگی مناسب g-C₃N₄، این نانوصفحات به عنوان سد فیزیکی به طور موثری از نفوذ یون‌های خورنده جلوگیری می‌کنند (۱۶).

طبق مطالعات صورت گرفته خواص ضد خوردگی کامپوزیت‌های EPI/g-C₃N₄ انتظار می‌رود که g-C₃N₄ موجود در زمینه EPI به دلیل ساختار پایدار و توانایی تشکیل فیلم نازک بر روی سطح فلز، می‌تواند



شکل ۸: سازوکار حفاظت خوردگی g-C₃N₄/epoxy و g-C₃N₄@(PDA + KH560)/epoxy روی فولاد P110 (۱۶).

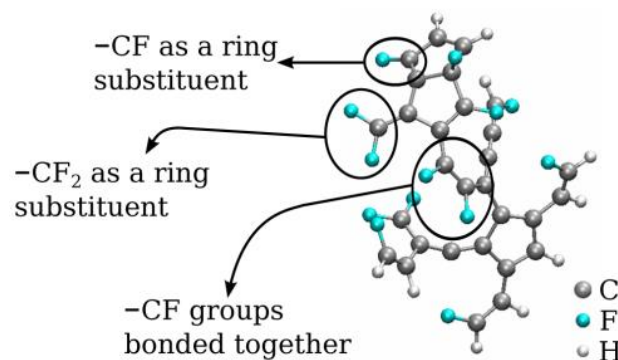
Figure 8: Corrosion protection mechanism of g-C₃N₄/epoxy and g-C₃N₄@(PDA + KH560)/epoxy on P110 steel (18).

جدول ۱: خلاصه‌ای از پژوهش‌ها در مورد حفاظت در برابر خوردگی فولاد نرم توسط پوشش‌های نانوکامپوزیت پلیمر آلی/g-C₃N₄.

Table 1: A summary of research on the corrosion protection of mild steel by organic polymer/g-C₃N₄ nanocomposite coatings.

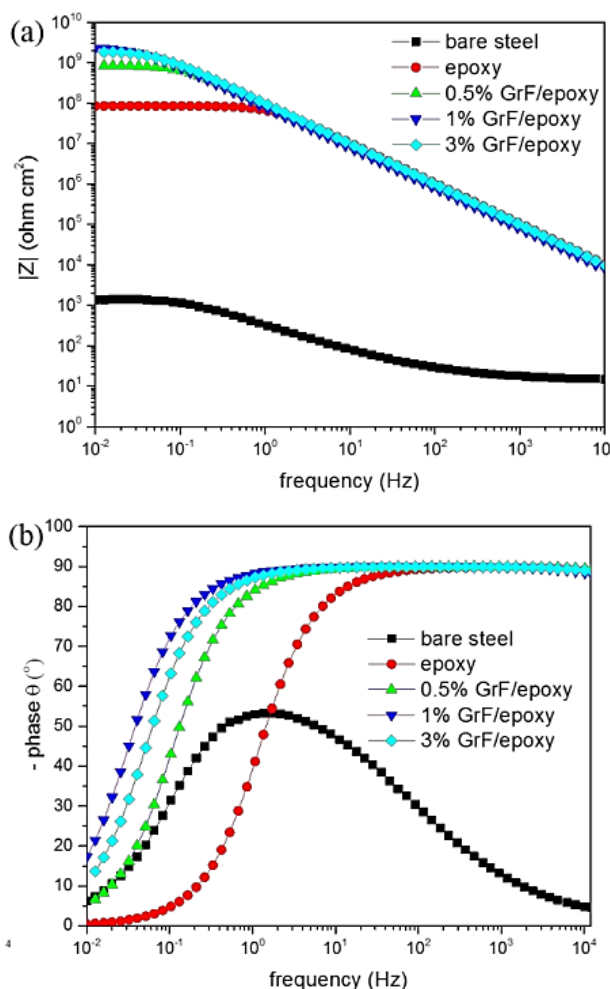
Polymer Matrix	Nanofiller content	Surface Treatment	Optimal Content	Thickness (μm)	Method	Immersion Time	Results	Efficiency (%)	Ref.
Epoxy	0.1, 0.3, 0.5	SiO ₂ functionalized g-C ₃ N ₄	0.3	60	EIS 3.5 wt.% NaCl	5 days	R _{pore} (Ω.cm ²) Epoxy: 1.8×10 ⁷ Composite: : 1.0×10 ⁹	98.2	(18)
						80 days	Epoxy: 4.3×10 ⁵ Composite: 2.1×10 ⁷	97.9	
Epoxy	0.1,0.3,0.5	TiO ₂ nanotube/g-C ₃ N ₄ hybrids functionalized with APTES	0.3	40	EIS 3.5 wt.% NaCl	1 day	R _{pore} (Ω.cm ²) Epoxy: 1.0×10 ⁷ Composite: : 1.0×10 ⁹	99.0	(19)
						28 days	Epoxy: 1.0×10 ³ Composite: 1.0×10 ⁴	90.0	
Epoxy	0.1, 0.3,0.5,0.7	HNO ₃ vapor and ethylenediamine	0.5	-	EIS 3.5 wt.% NaCl	2h	R _{pore} (Ω.cm ²) Epoxy: 892 Composite:1.1×10 ⁴	92.5	(1)
						48h	Epoxy: 128 Composite:321	60.12	
poly(urea-urethane)	0.5, 1, 2	poly(propyleneglycol), tolylene 2,4-diisocyanate terminated (PPGTD) and adipic dihydrazide (AD)	1	125	EIS 3.5 wt.% NaCl	1 day	R _{pore} (Ω.cm ²) poly(urea-urethane): 1.1×10 ⁶ Composite:1.1×10 ⁶	100	(20)
						21 days	poly(urea-urethane): 5×10 ³ Composite: 10 ⁶	99.5	
polyimide	2,5,10,20	-	10	38-40	Polarization 3.5 wt.% NaCl	4 h	I _{corr} (μA/cm ²) Polyimide: 2.5×10 ⁻² Composite: 2×10 ⁻³	90	(17)
waterborne epoxy	0.5, 0.7	Graphene	0.5	-	EIS 3.5 wt.% NaCl	10 days	R _{pore} (Ω.cm ²) Waterborne epoxy: 8×10 ⁷ Composite-	-	(21)
						40 days	Waterborne epoxy: - Composite: 1.6×10 ¹⁰	-	
waterborne epoxy	0.1	KH560+PDA	0.1	20	EIS 3.5 wt.% NaCl	5 days	Waterborne epoxy: 1.7×10 ⁸ Composite: 1.8×10 ⁹	-	(16)

از طرف دیگر، با توجه به انرژی سطحی پایین GrF، افزودن آن به زمینه اپوکسی برای ساخت پوشش آب‌گریز مفید است، که این امر بیشتر باعث افزایش اثرات سد فیزیکی می‌شود (۲۵، ۲۲). بنابراین فرض بر این است که ترکیب GrF در پوشش اپوکسی قادر به تهیه یک لایه مانع مؤثر برای محافظت از زیرلایه فولادی در برابر حمله خوردنده است. علاوه بر خاصیت ضد خوردگی، عملکرد ضد خراش از اهمیت یکسانی برای کاربردهای عملی محافظت از فلز روی پوشش‌های مورد استفاده برخوردار است. خاصیت ضد خراش بهبود یافته می‌تواند کمک شایانی به افزایش طول عمر پوشش محافظ فلزی بکند. اثبات شده است که صفحات دوبعدی معدنی معمولاً برای تهیه پوشش‌های پلیمری با عملکرد مقاومت در برابر خراش بالا مورد



شکل ۹: طرح‌واره ساختار فلوراید گرافیتی (۲۳).

Figure 9: Graphite fluoride structure schematic (23).



شکل ۱۰: منحنی بد و فاز فولاد بدون پوشش، حاوی اپوکسی و اپوکسی/GrF در غلظت های مختلف GrF (۲۲)

Figure 10: Bode and phase diagram of uncoated steel, containing epoxy and epoxy/GrF in different concentrations of GrF (22).

مقادیر بالاتر R_c نشان دهنده مقاومت بالاتر در برابر انتقال بار و الکترون می باشد. بعد از فیت نتایج الکتروشیمیایی، R_c پوشش اپوکسی برابر 1.05×10^7 می باشد (شکل ۱۱).

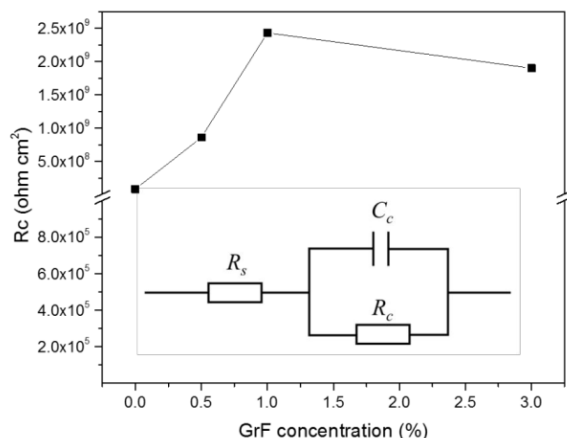
بعد از حضور ۰/۵، ۱ و ۳ درصد وزنی GrF مقاومت پوشش به ترتیب برابر 1.06×10^8 ، 2.43×10^9 و 1.9×10^9 می باشد که نشان دهنده این است که مقدار ۱ درصد از GrF در بالاترین میزان ثابت باقی می ماند و برای عملکرد مقاومت به خوردگی بسیار مفید می باشد. با افزایش میزان GrF به ۳ درصد، R_c به واسطه پراکنش بد GrF در زمینه اپوکسی دچار افزایش نمی شود، هر چند که حضور ۳ درصد کمترین میزان جذب آب را دارد (۲۲). به منظور بررسی دوام پوشش روی فولاد، آنالیز SEM بعد از ۲۰ روز غوطه وری در آب نمک ۳/۵ درصد انجام شد (شکل ۱۲). بعد از غوطه وری تجمع محصولات خوردگی با ترک های شدید در نمونه دیده می شود.

استفاده قرار می گیرند. سو^۱ و همکارانش نشان داد که ترکیب نانو صفحات α -زیرکونیوم فسفات (ZrP) در پوشش اپوکسی قادر به تاخیر انداختن اشاعه شیار و ترک ها می باشد، و به دلیل پراکندگی مناسب ZrP به طور قابل توجهی ضریب اصطکاک خراش کاهش می یابد (۲۲).

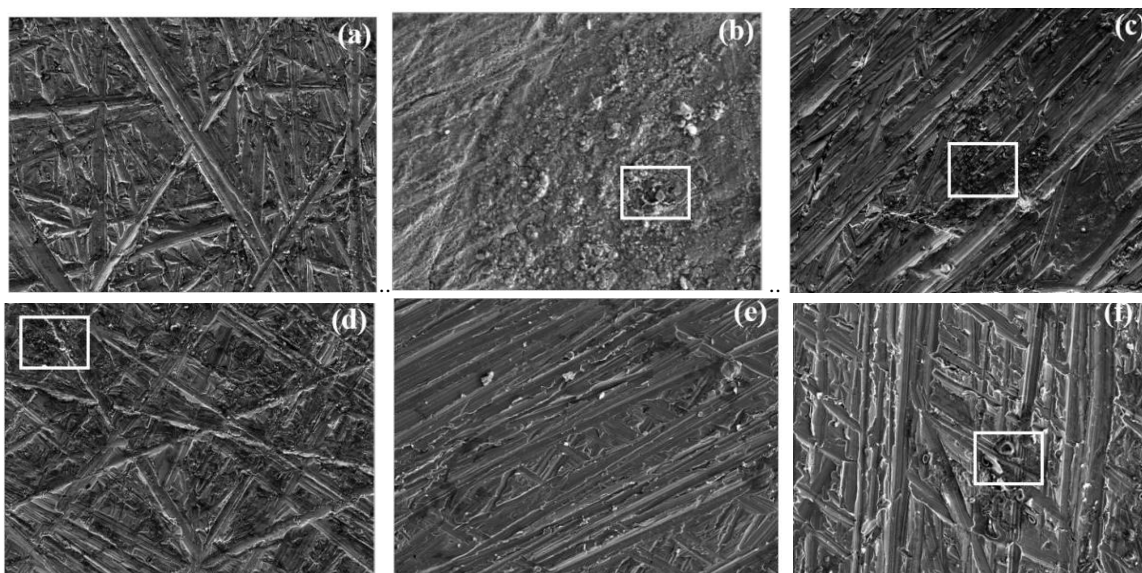
با این وجود به دلیل حضور عامل سطح فعال با وزن مولکولی کم که برای پراکندگی نانو صفحات ZrP در حلال استفاده می شود، دمای انتقال شیشه ای پوشش کامپوزیتی به شدت کاهش می یابد، که کاربردهای عملی آن را محدود می کند. از این رو، در این مطالعه، یک فرایند سازگار با محیط زیست برای ساخت پوشش های ضد خوردگی با عملکرد عالی ضد خراش ایجاد شده است. به دلیل اندرکنش پیوند هیدروژنی بین نانوصفحات GrF و ماده پخت، پوشش های کامپوزیت epoxy/GrF به طور مستقیم با ترکیب صفحات GrF و ماده پخت سازنده تولید می شوند، به دنبال آن با مخلوط کردن با رزین اپوکسی بدون ایجاد هرگونه اصلاح کننده حلال و عامل سطح فعال و پراکندگی مناسب از GrF در زمینه اپوکسی به سادگی قابل دستیابی است. تأثیر غلظت GrF در عملکرد ضد خوردگی و ضد خراش پوشش های کامپوزیت آماده شده روی زیرلایه فولادی به دقت مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین سازوکارهای حفاظت دقیق براساس اندازه گیری الکتروشیمیایی خوردگی و آزمایشات نانو خراش ارزیابی می شوند (۲۲). به منظور درک طبیعت پوشش محافظ آزمون امپدانس به کار برده شد. در شکل ۱۰ منحنی بد فولاد بدون پوشش، اپوکسی روی فولاد و اپوکسی/GrF روی فولاد نشان داده شده است. مدول امپدانس در پایین ترین فرکانس در منحنی بد به منظور ارزیابی مقاومت پوشش در برابر انتقال بار و الکترون به کار برده می شود. بعد از حضور اپوکسی روی فولاد، مدول امپدانس در پایین ترین فرکانس در مقایسه با فولاد پنج برابر افزایش یافته است. با مشارکت GrF در شبکه اپوکسی، مدول امپدانس افزایش تدریجی می یابد و در میزان ۱ درصد وزنی بالاترین مقاومت به خوردگی را ارائه می دهد. از طرف دیگر بهترین رفتار ضد خوردگی در میزان ۱ درصد وزنی بالاترین زاویه فاز در کمترین فرکانس را منعکس می کند. در فرکانس های بالا زاویه فاز مرتبط با کامپوزیت تقریباً ۹۰- درجه بود که نشان دهنده این است که پوشش به عنوان خازن کامل عمل می کند. همچنین حضور یک ثابت زمانی در منحنی امپدانس نشان دهنده مشخصه سدی پوشش کامپوزیتی است (۲۷، ۲۶، ۲۲).

نتایج EIS براساس مدار معادل معرفی شده با نرم افزار ZView فیت شد که نشان می دهد در مراحل اولیه غوطه وری یک ثابت زمانی وجود دارد. در این مدار R_s مقاومت محلول، R_c مقاومت پوشش، C_c ظرفیت خازن پوشش می باشد.

¹ Sue



شکل ۱۱: نتایج فیت پوشش‌های با درصد‌های مختلف GrF به همراه مدار معادل معرفی شده (۲۲).
Figure 11: Fit results of coatings with different percentages of GrF along with the introduced equivalent circuit (22).



شکل ۱۲: (a) تصاویر SEM از سطح فولاد قبل خوردگی (b) سطح فولاد بعد از ۲۰ روز غوطه‌وری در آب نمک (c) پوشش اپوکسی (d) ۰/۵ درصد از GrF، (e) ۱ درصد از GrF و (f) ۳ درصد از GrF (۲۲).

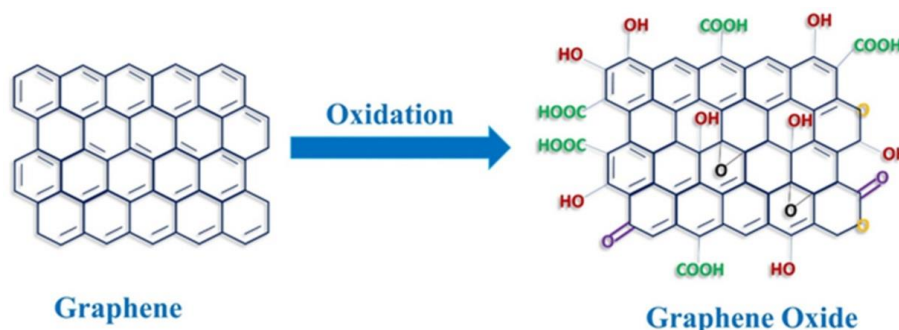
Figure 12: (a) SEM images of steel surface before corrosion (b) steel surface after 20 days immersion in salt water (c) epoxy coating (d) 0.5% of GrF, (e) 1% of GrF and (f) 3% of GrF (22).

واکنش‌پذیری کم به اکثر مواد شیمیایی می‌باشد. پوشش‌های گرافنی نیز بسیار نازک هستند که تغییرات هندسی و شکل در سطح محافظت شده را به حداقل می‌رساند. علاوه بر این، نسبت به نور مرئی تقریباً شفاف است، و از این رو باعث تغییر ناچیز رنگ در فلز پوشش داده شده می‌شود (۳۰-۳۲). انتظار می‌رود که پیشرفت‌های اخیر در روش‌های رشد گرافن، قابلیت دوام تجاری فیلم‌های گرافن با مساحت بزرگ را فراهم کند. گرافن، تک‌لایه اتمی گرافیت، دارای ترکیبی منحصر به فرد از خواص می‌باشد که برای پوشش خوردگی در کاربردهایی مانند اجزای میکروالکترونیکی (به عنوان مثال، اتصالات، اجزای هواپیما و دستگاه‌های قابل کاشت) ایده‌آل است (۳۳).

در حالت شبکه اپوکسی، ۰/۵ و ۳ درصد از GrF سطح فولاد کمترین میزان محصولات خوردگی در سطح را نشان می‌دهد. در مقابل در حضور ۱ درصد وزنی GrF هیچ ناحیه خوردگی مشاهده نمی‌شود. این مشاهدات کاملاً منطبق با نتایج EIS می‌باشد (۲۲).

۳-۲- گرافن و اکسید گرافن

اخیراً، گرافن و اکسید گرافن، یک نانومواد دوبعدی (2D)، همچنین به عنوان یک مانع اکسیدشدن و خوردگی برای فلزات پیشنهاد شده است (۲۸). ساختار این ترکیبات در شکل ۱۳ نشان داده شده است. گرافن دارای خواص مطلوب بسیاری از جمله نفوذناپذیری بالا در برابر گازها (از جمله هلیوم) و رطوبت، هدایت حرارتی بالا و



شکل ۱۳: طرح‌واره ساختار گرافن و اکسید گرافن (۲۹).

Figure 13: Schematic of the structure of graphene and graphene oxide (29).

تسریع کند.

مانتاً خواص پوشش‌های پایه اپوکسی محتوی ۱ درصد وزنی نانوصفحات گرافن را روی زیرلایه آلومینیمی ۲۰۲۴ بررسی کرد. نتایج EIS در شکل ۱۴ نشان داده شده است. منحنی بد نشان داد که مقاومت به خوردگی پوشش‌های اپوکسی به واسطه اثرات سدی گرافن بهبود می‌یابد. همچنین استحکام چسبندگی با مشارکت گرافن تغییری نمی‌کند (۳۵).

در گزارشی دیگر گرافن پراکنده شده در آب (در حضور سدیم پلی اکریلات و ضد رسوب سیلیکا فیوم) به عنوان نانوپرکننده در پوشش‌های اپوکسی مقاوم در برابر آب بررسی شد. شکل ۱۵ منحنی پتانسیودینامیک نمونه‌های کامپوزیتی را نشان می‌دهد. بازده حفاظت برای اپوکسی، اپوکسی/ ۰/۵ درصد گرافن و اپوکسی/ ۱ درصد گرافن به ترتیب برابر ۹۹/۲، ۹۹/۷ و ۹۹/۴ درصد بود. علاوه بر این منحنی EIS نیز تایید کرد که مقاومت به خوردگی پوشش‌های اپوکسی محتوی ۰/۵ درصد وزنی گرافن، یک مرتبه کمتر از پوشش‌های اپوکسی است. بهبود مقاومت به خوردگی ببه دلیل عملکرد سدی نانوصفحات گرافن بوده که از نفوذ مولکول‌های آب از پوشش ممانعت می‌کند (۳۵، ۳۶).

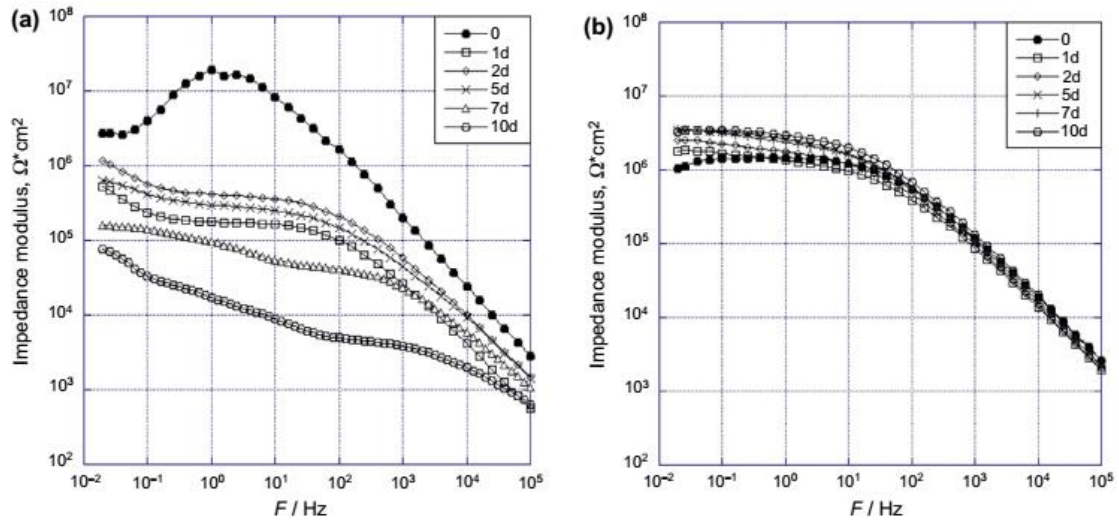
چانگ و همکاران کامپوزیت پلی آنیلین/گرافن (PAGCs) با درصدهای مختلف عامل‌دارکننده ۴-آمینوبنزینول برای گرافن روی فولاد بررسی کردند (۳۵). شکل ۱۶ نفوذپذیری اکسیژن و آب از پوشش نانوکامپوزیتی را نشان می‌دهد که خواص عالی نمونه PAGC در برابر اکسیژن و آب در مقایسه با PANI و پلی اکتیوکلراین (PACC) را نشان می‌دهد. همچنین PANI/گرافن، محتوی ۰/۵ درصد وزنی (PAGCs05) ABF-G مقاومت به خوردگی عالی و خواص حفاظتی مناسبی نسبت به PACCs05 با همان میزان گرافن رانسان می‌دهد. علت این بوده که نسبت سطح به حجم بالای گرافن برابر با مقدار ۵۰۰ بالاتر از خاک رس برابر ۲۲۰ می‌باشد و دیسپرس ABF-G در PANI به خوبی انجام شده و بیشترین مساحت سطحی ایجاد شده است.

گرافن از نظر شیمیایی خنثی است، در محیط جو تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد پایدار است و می‌تواند در مقیاس متر رشد کرده و به صورت مکانیکی روی سطوح دلخواه منتقل شود. هر دو فیلم گرافنی تک لایه و چند لایه فوق‌العاده شفاف هستند (شفافیت بالاتر از ۹۰ درصد برای گرافن‌های ۴ لایه)، بنابراین پوشش‌های گرافنی خواص نوری فلز زیرین را مختل نمی‌کنند. اخیراً، چندین آزمایش پیشگام نشان داده‌اند که گرافن می‌تواند به طور موثری سطح زیرلایه را از محیط جدا کند. در ابتدا، بانچ^۱ و همکارانش نشان داده‌اند که فیلم‌های گرافن تک‌لایه در برابر مولکول‌های گاز غیرقابل نفوذ هستند. سپس، چن^۲ و همکارانش نشان دادند که گرافن می‌تواند اکسیدشدن فلز مس را مهار کند (۳۳). در این گزارش، گام بعدی برداشته شد و استفاده احتمالی از گرافن به عنوان یک پوشش محافظ خوردگی، تعیین میزان ممانعت از خوردگی و بررسی راه‌های تقویت این رفتار بررسی شده است. نشان داده شد که یک پوشش گرافنی می‌تواند میزان خوردگی فلزات مانند مس را مهار کند که این گرافن با رسوب شیمیایی بخار رشد می‌کند و می‌توان آن را در مقیاس بزرگ را به صورت مکانیکی منتقل کرد (۳۳، ۳۴). با انتقال چند لایه گرافن روی سطوح هدف، راه‌های افزایش درجه حفاظت کشف شده و بدین ترتیب فیلم‌های ضخیم‌تر و مستحکم‌تری ساخته می‌شود. سرانجام، با استفاده از تکنیک‌های الکتروشیمیایی مانند آنالیز تافل اندازه‌گیری نرخ خوردگی انجام شده و از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای روشن کردن مسیرهای واکنش‌های خوردگی و کمیت حضور نقایص در پوشش‌های گرافنی استفاده می‌شود. انتظار می‌رود که روش‌های توصیف شده برای ایجاد پوشش‌های گرافنی لایه نازک و مشخصه‌یابی‌های غیرمخرب آن‌ها بطور قابل توجهی زمینه حفاظت از خوردگی را پیش ببرد (۲۸، ۳۳). با این حال، یک مشکل اصلی گرافن این است که می‌تواند یک سلول گالوانیک را با فلز زیرین تشکیل داده و حتی در طولانی مدت اکسیدشدن و خوردگی را

¹ Bunch

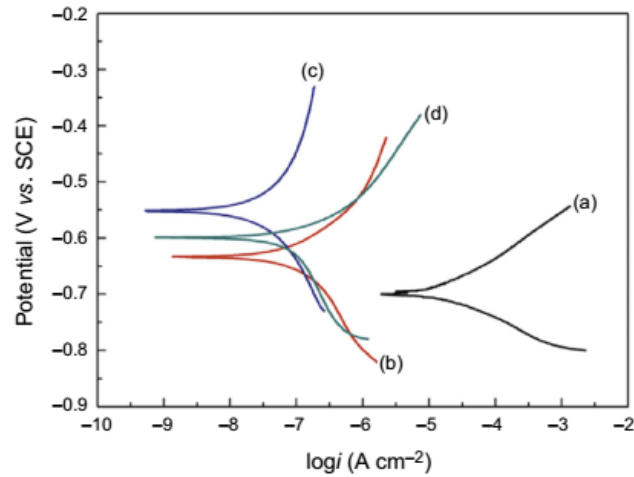
² Chen

³ Monetta



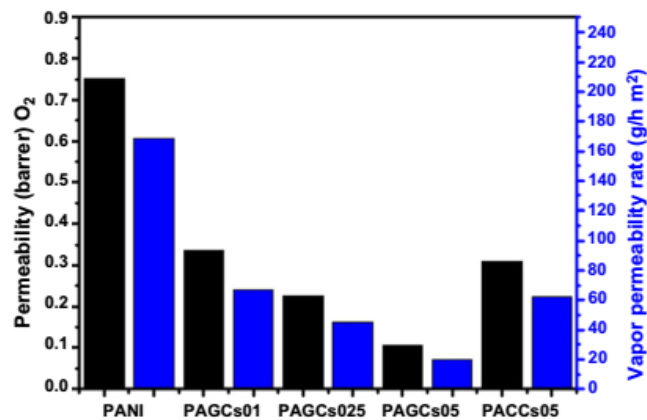
شکل ۱۴: منحنی بد برای (a) اپوکسی خالص و (b) اپوکسی/گرافن روی زیرلایه آلومینیومی (۳۵).

Figure 14: Bode curve for (a) pure epoxy and (b) epoxy/graphene on aluminum substrate (35).



شکل ۱۵: منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای (a) فولاد بدون پوشش، (b) اپوکسی روی فولاد، (c) اپوکسی/۰/۵ درصد وزنی گرافن و (d) اپوکسی/۱ درصد وزنی گرافن بعد از ۴۸ ساعت غوطه‌وری در آب نمک ۳/۵ درصد (۳۵).

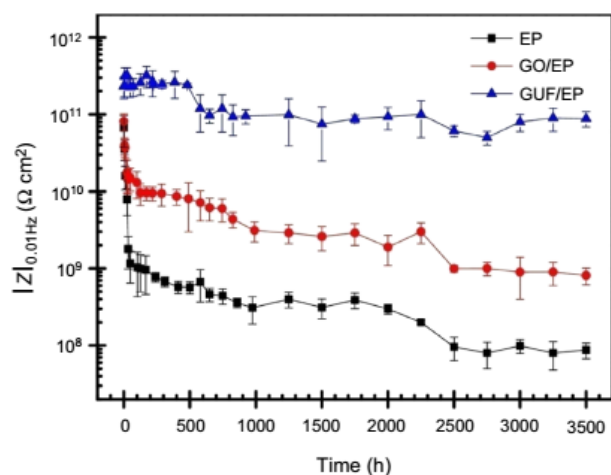
Figure 15: Potentiodynamic polarization curves for (a) uncoated steel, (b) epoxy on steel, (c) epoxy/0.5 wt% graphene and (d) epoxy/1 wt% graphene after 48 hours of immersion in 3.5 wt. % NaCl (35).



شکل ۱۶: نفوذ پذیری و سرعت نفوذپذیری بخار PAGCs و PACCs (۳۵).

Figure 16: Permeability and vapor permeability rate of PAGCs and PACCs (35).

مقدار کمی رسوب برای BN مشاهده شد، در حالی که برای BN-OH پراکنده شده هیچ رسوبی مشاهده نشد.



شکل ۱۷: مقدار مقاومت در فرکانس ۰/۰۱ هرتز به عنوان تابعی از زمان غوطه‌وری برای اپوکسی، اپوکسی/اکسید گرافن و اکسید گرافن اصلاح شده با UF/اپوکسی در محلول آب نمک ۳/۵ درصد (۳۵).

Figure 17: Resistance value at frequency 0.01 Hz as a function of immersion time for epoxy, epoxy/graphene oxide and graphene oxide modified with UF/epoxy in 3.5% salt water solution (35).

¹ Zheng

بنابراین مولکول‌های گاز باید مسیر بیشتری را در زمینه پلیمری که به وسیله ABF-G ایجاد شده طی بکنند و نتیجه‌ی آن بهبود خواص حفاظتی می‌باشد. همچنین رسانایی PANI، PACCS05 و PAGCS05 به ترتیب برابر $1/0.9 \times 10^{-3}$ ، $1/0.7 \times 10^{-2}$ و $1/4 \times 10^{-2}$ s/cm می‌باشد که نشان می‌دهد که گرافن یک نانوپرکننده رسانا بوده که می‌تواند شبکه رسانا در زمینه پلیمری ایجاد کرده، در حالی که خاک رس نانوپرکننده‌ی غیر رسانا می‌باشد (۳۷).

ژنگ^۱ و همکارانش رزین اوره-فرمالدهید (UF) را برای اصلاح سطح صفحات GO (GUF) به کار بردند. مطابق شکل ۱۷ پوشش اپوکسی محتوی GUF مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به اپوکسی و اپوکسی/اکسید گرافن دارد. UF به صورت شیمیایی به GO پیوند خورده و تشکیل میکروکره‌هایی روی سطح داده که طبیعت آب دوستی GO را به آب‌گریزی تغییر می‌دهد. اصلاح GO با UF تطابق بین GO و UF را افزایش داده و پراکنش GO در زمینه رزین اپوکسی را بهبود می‌دهد و متعاقباً حفاظت خوردگی بهتر را فراهم می‌کند (۳۸، ۳۵). خلاصه نتایج تحقیقاتی در به کارگیری کربن نیتريد گرافیتی در جدول ۲ آمده است.

۲-۴- نیتريد بور

نانوصفحات نیتريد بور به منظور تقویت پلیمر پلی یورتان به کار برده شد و مقاومت به خوردگی آن ارزیابی شد (۴۴). پایداری BN- و OH پراکنده شده در آب با غلظت ۱ mg/ml بررسی شد. بعد از ۳ روز

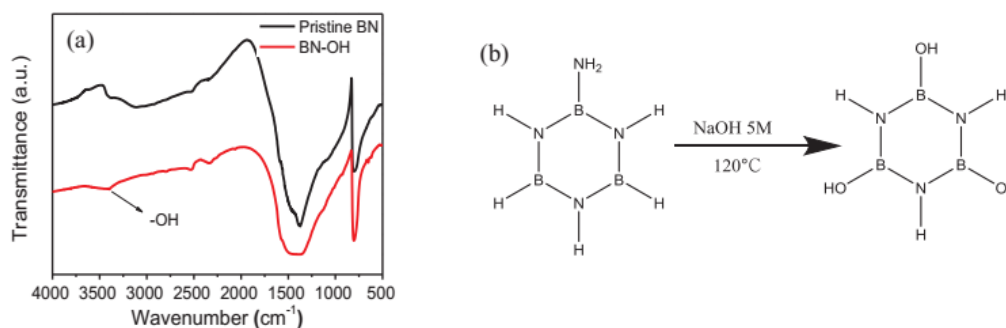
جدول ۲: خلاصه‌ای از تحقیقات در مورد حفاظت در برابر خوردگی فولاد ملایم توسط پوشش‌های نانوکامپوزیت پلیمر آلی /گرافن/اکسید گرافن.

Table 2: A summary of research on the corrosion protection of mild steel by organic polymer/GO/G_n nanocomposite coatings.

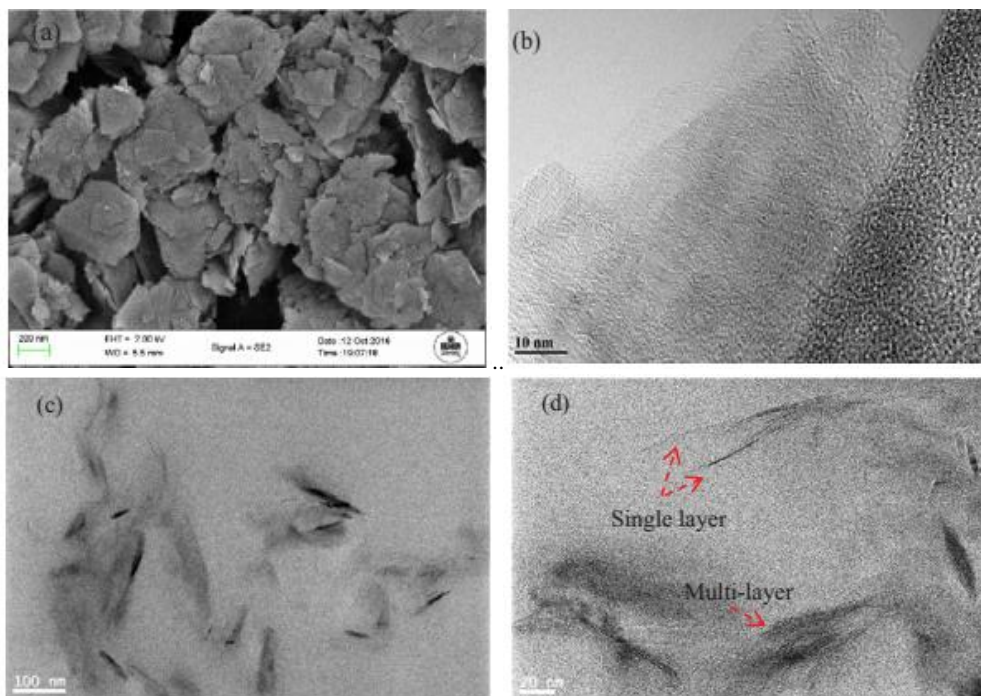
Polymer Matrix	Nanofiller content	Surface Treatment	Optimal Content	Thickness (μm)	Results	Efficiency(%)	Ref.
Epoxy/GO	0.125,0.25,0.5	-	0.1	40	enhancing GO dispersion in coating via dispersion GO in low-viscosity polymer matrix (i.e., hardener)	79.7	(39)
Alkyd/GO	16	-	16	150	antifouling	76	(40)
Polyurethane/GO	0.25,0.5,0.75,1	APTES	0.5	25	Increasing protection efficiency from 59.84 % to 99 % and 91.84 % via adding functionalized graphene and functionalized GO, respectively	91.84	(41)
Waterborne Epoxy /G	0.1,0.4,0.7	Polyvinylpyrrolidone	-	-	Reducing corrosion rate from 1.3 to 0.3 mm/year.	-	(42)
Polyvinylbutyral/G	0.028, 0.056	-	0.056	16	Decreasing O ₂ permeability of polymer coating	-	(43)

زتا پتانسیل BN و BN-OH در غلظت ۱ mg/ml به ترتیب برابر ۱۵/۷- و ۲۶- mV بود. اتم‌های بور یک بار مثبت جزئی داشته، در حالی که اتم نیتروژن بار جزئی منفی دارد. به هنگام پراکنش در مقدار pH (۴/۳) بالای نقطه ایزوالکتریک بود، BN نیز مقدار بیشتری OH⁻ نسبت به H⁺ جذب می‌کند، که نشان‌دهنده این بوده که بار به صورت منفی می‌باشد. به همین دلیل هم BN و هم BN-OH مقدار زتا پتانسیل منفی دارند. با توجه به اینکه پراکنش BN-OH مقدار زتا پتانسیل بالاتری دارد، به واسطه‌ی دافعه الکترواستاتیک بین ذرات همسایه زتا پتانسیل بالاتری خواهد داشت. مطابق شکل ۱۸a هم BN و هم BN-OH پیک در عدد موج ۱۰۰- cm⁻¹ را نشان می‌دهد.

شکل ۱۸: (a) طیف FTIR برای BN و BN-OH (b) طرح‌واره هیدروکسیل‌دار شدن BN (۴۴).



شکل ۱۸: (a) طیف FTIR برای BN و BN-OH (b) طرح‌واره هیدروکسیل‌دار شدن BN (۴۴).
Figure 18: (a) FTIR spectra for BN and BN-OH (b) Schematic of hydroxylation of BN (44).



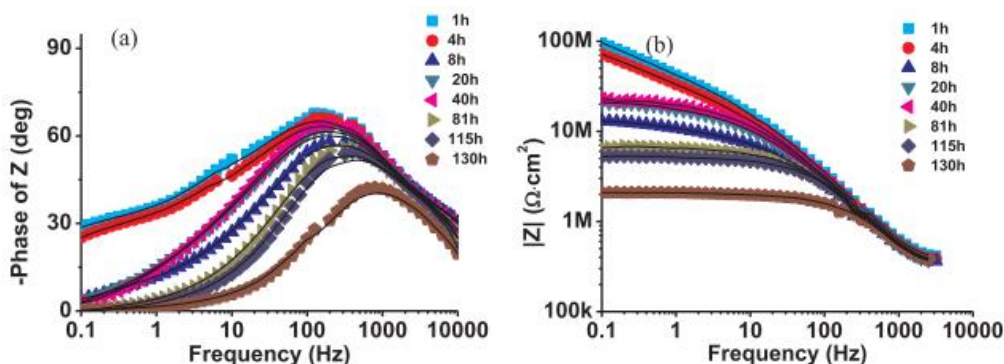
شکل ۱۹: (a) SEM و (b) TEM شکل نانوصفحات BN؛ (c,d) تصاویر TEM از BN-OH/PU ۲ درصد وزنی (۴۴).
Figure 19: (a) SEM and (b) TEM morphology of BN nanosheets; (c,d) TEM images of BN-OH/PU 2 wt.%.

معمول زاویه فاز صفر درجه را می دهد، در حالی که خازن متعارف زاویه فاز ۹۰ درجه می دهد. مقدار پیک زاویه فاز مشخصه خوردگی پوشش آلی را می دهد (۴۵). کاهش مقدار پیک نشان دهنده نفوذ تدریجی الکترولیت به پوشش آلی بوده و بیان کننده تغییر مشخصه پوشش از خازنی به مقاومتی می باشد. مقاومت پوشش BN/PU نسبت به پوشش PU کمتر بود که علت آن عدم پراکنش مناسب نانوصفحات BN به صورت همگن می باشد و در نتیجه به عنوان سدی موثر در برابر عوامل خوردنده عمل نخواهد کرد (۴۴).

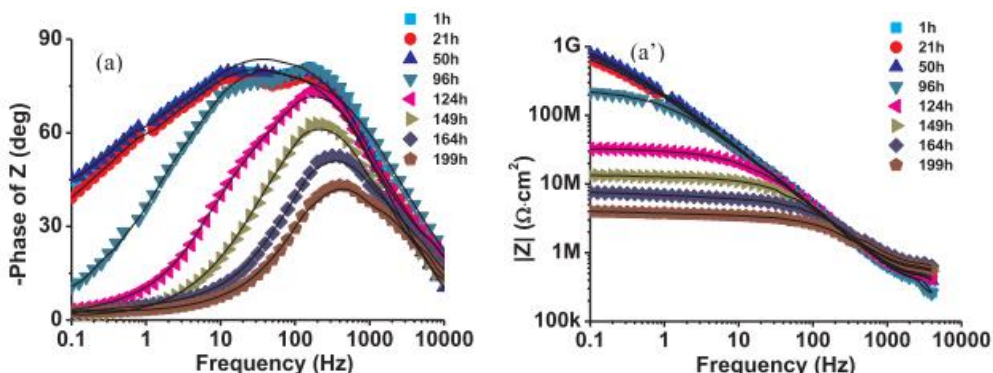
مقاومت به خوردگی کامپوزیت پلی یورتان تقویت شده با ۰/۵ درصد وزنی BN-OH در شکل a، نشان داده شده است. مقدار پیک زاویه فاز در شروع غوطه‌وری برابر ۸۰ درجه می باشد. مدول امپدانس در ۰/۱ Hz برابر $8 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ می باشد که بعد از ۱۹۹ ساعت غوطه‌وری به $4 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ نزول می کند. این نتایج مشخص می کند که مقدار ۰/۵ درصد وزنی BN-OH/PU مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به پوشش PU دارد. در شکل b، مقدار امپدانس برای ۱ درصد وزنی BN-OH/PU نشان داده شده است. مقدار پیک زاویه فاز بعد از ۱۵۳ ساعت نزدیک ۷۰ درجه باقی می ماند که نشان می دهد، نفوذ الکترولیت به طور موثری محدود شده است.

خوشه‌ای شدن در این شکل مشاهده می شود که باعث کاهش مجموع سطح ویژه می شود. ریخت در TEM با رزولوشن بالا بر روی نانوصفحات BN (شکل ۱۹b) ساختار لایه‌ای BN که دارای چندین لایه رو هم انباشته بوده را نشان می دهد. تصاویر TEM در شکل c، ۱۹d نیز ریخت کامپوزیت پلی یورتان تقویت شده با ۲ درصد وزنی BN-OH را نشان می دهد. از لحاظ ریخت، نانوصفحات BN-OH به صورت کاملا تصادفی در زمینه پلی یورتان توزیع شده است (شکل ۱۹c). تصویر TEM در شکل ۱۹ (d) نیز ساختار لایه‌ای نانوصفحات BN از یک لایه تا ۱۰ لایه نشان می دهد. کلوخه شدن BN-OH نیز مشاهده نمی شود که به سازگاری مناسب زمینه پلی یورتان و نانوصفحات BN-OH نسبت داده می شود (۴۴).

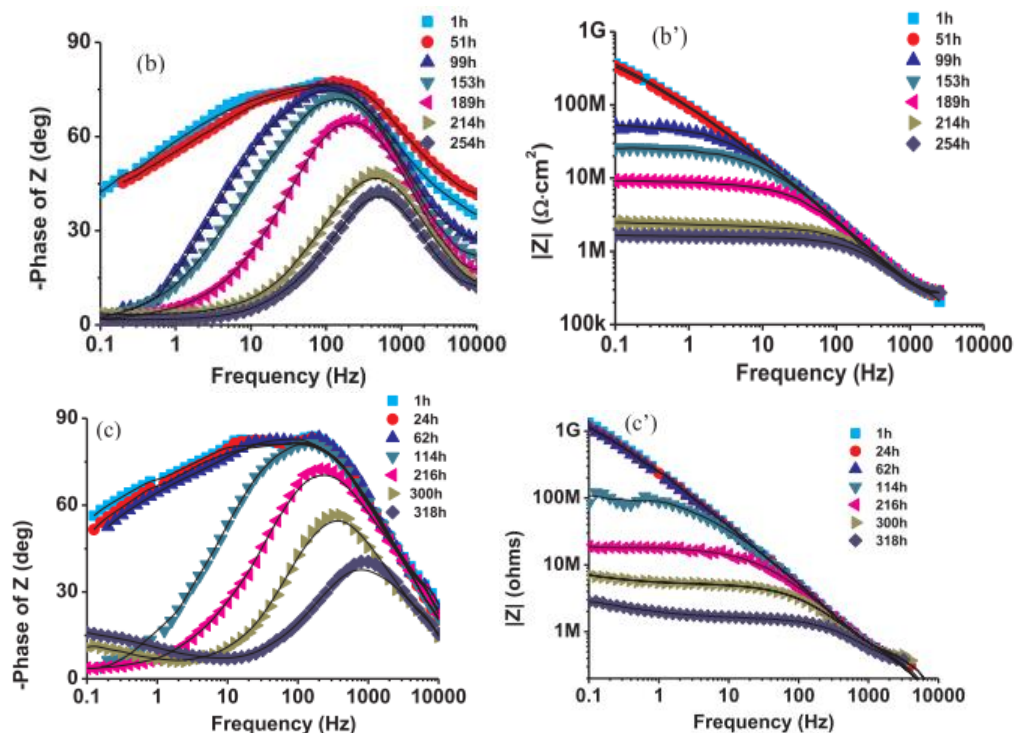
شکل ۲۰ منحنی بد و فاز پوشش پلی یورتان در طول زمان‌های مختلف غوطه‌وری را نشان می دهد. در ابتدا، مقدار پیک فاز در فرکانس بالا برابر ۷۰ درجه می باشد. مدول امپدانس در ۰/۱ Hz که توانایی پوشش در برابر ممانعت فلوی جریان بین سطوح آندی و کاتدی می باشد برابر $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ می باشد. بعد از ۱۳۰h غوطه‌وری، مقدار پیک زاویه فاز به کمتر از ۴۵ درجه می رسد و مقدار مدول امپدانس در ۰/۱ Hz به $2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ افت پیدا می کند. یک مقاومت



شکل ۲۰: منحنی EIS برای پوشش پلی یورتان (a) منحنی فاز و (b) منحنی بد (۴۴).
Figure 20: EIS curve for polyurethane coating (a) phase and (b) bode diagram (44).



شکل ۲۱: طیف امپدانس (a) (a') ۰/۵ درصد وزنی، (b) (b') ۱ درصد وزنی، (c) (c') ۲ درصد وزنی BN-OH/PU (۴۴).
Figure 21: Impedance spectrum of (a) (a') 0.5% wt.%, (b) (b') 1% wt.% and (c) (c') 2% wt.% of BN-OH/PU (44).



شکل ۲۱: ادامه.

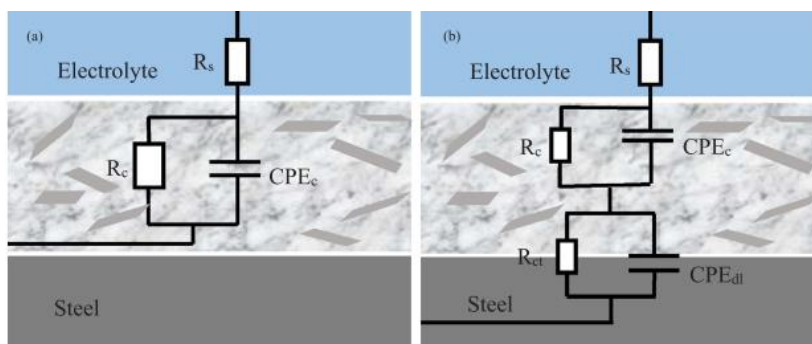
Figure 21: Continue.

نتیجه مقاومت در برابر حملات محیطی به خاطر پیوند قوی فصل مشترک بسیار عالی می‌باشد. گروه‌های هیدروکسیل روی سطح BN-OH واکنش‌های سطحی بین BN-OH و پلی یورتان را مطلوب می‌کند (۴۴).

نتایج EIS با مدار معادل معرفی شده در شکل ۲۲ فیت شده است. عنصر فاز ثابت به جای خازن ایده‌ال به کار گرفته شد که نشان‌دهنده شیفت از خازن ایده‌ال در طول واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌باشد. برای منحنی‌های با یک ثابت زمانی، مدار معادل شکل ۲۲a به کار برده شد که R_c مقاومت پوشش، CPE_c کالیبره کردن ظرفیت خازن پوشش می‌باشد. برای منحنی‌های با دو ثابت زمانی، CPE_{dl} خازن لایه دوگانه در فصل مشترک پوشش و فلز را ارائه می‌دهد. R_{ct} مقاومت انتقال بار واکنش‌های الکتروشیمیایی خوردگی در فصل مشترک را نشان می‌دهد. مدار معادل معرفی شده در شکل ۲۲b نشان داده شده است. برای $n=1$ یک CPE خازن ایده‌ال را نشان می‌دهد، در حالی که $0 < n < 1$ ، CPE فرکانس پراکندگی ثابت زمانی را به واسطه ناهمگنی‌های موضعی در مواد دی‌الکتریک از خود نشان می‌دهد. همه مقادیر ضریب توان کمتر از یک می‌باشد که دلالت بر به کار بردن CPE به جای خازن ایده‌ال دارد (۴۴، ۴۶).

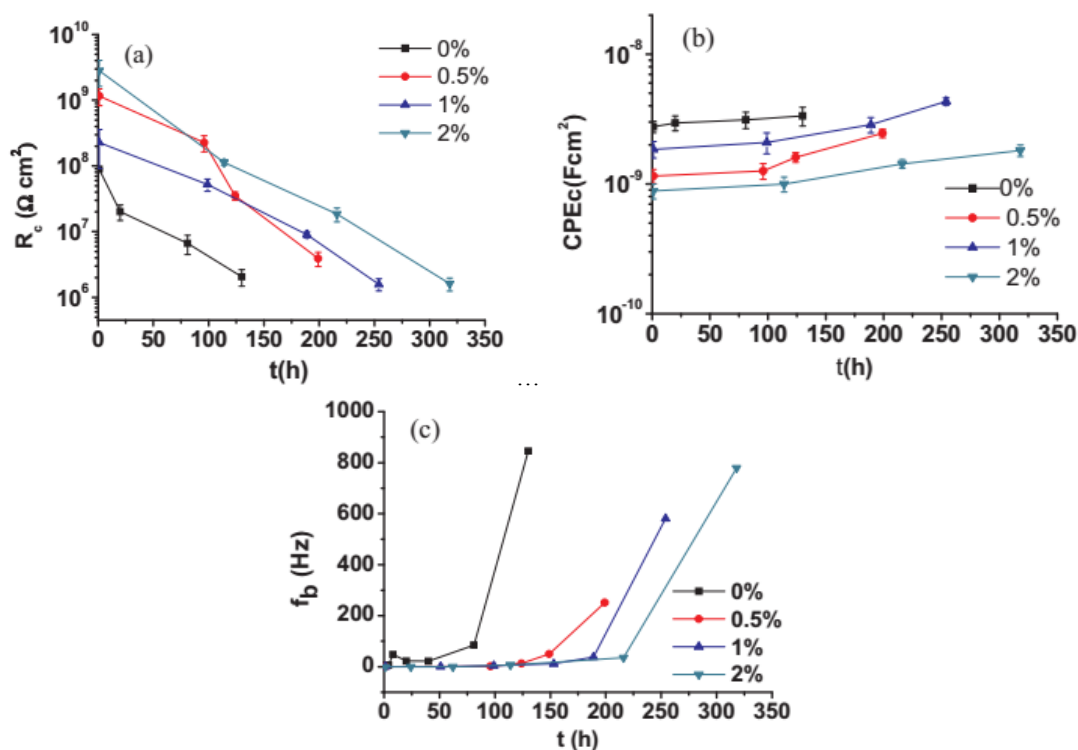
پارامترهای R_c و CPE_c در شکل ۲۳ (a) و (b) به عنوان تابعی از زمان غوطه‌وری رسم شده است.

بعد از ۲۱۴ h غوطه‌وری، پیک زاویه فاز به ۴۵ درجه افت می‌کند که نشان می‌دهد، عملکرد حفاظتی پوشش به تدریج دچار زوال شده است. بعد از ۲۵۴ h غوطه‌وری، مدول امپدانس در ۰/۱ Hz از $10^8 \Omega \cdot cm^2$ به $3/6 \times 10^7 \Omega \cdot cm^2$ کاهش یافته است. به نظر می‌رسد که مقادیر بالاتر BN-OH به تشکیل شبکه سدی نیازمند شده است. تشکیل شبکه سدی نیز به عنوان عامل پدیده نفوذ در نظر گرفته می‌شود. مقدار EIS برای پوشش با محتوای ۲ درصد وزنی BN-OH در شکل ۲۱c، نشان داده شده است. زاویه فاز ۹۰ درجه نشان‌دهنده طبیعت خازنی پوشش کامپوزیتی می‌باشد که حتی بعد از ۱۰۰ h ثابت باقی مانده است. بعد از ۲۱۶h، مقدار پیک زاویه فاز نزدیک ۷۵ درجه بود. مدول امپدانس در ابتدای غوطه‌وری ۰/۱ Hz برابر $10^9 \Omega \cdot cm^2$ می‌باشد که بعد از ۳۱۸h به $2/6 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$ کاهش می‌یابد. پوشش با ۲ درصد وزنی BN-OH/PU خواص حفاظت خوردگی بهتری نسبت به مقادیر کمتر دارد. دو ثابت زمانی بعد از ۳۰۰ h مشاهده می‌شود. ظهور دو ثابت زمانی نشان می‌دهد که الکترولیت به پوشش آلی نفوذ کرده است و به زیرلایه فلزی رسیده است و واکنش‌های خوردگی زیرلایه فلزی شروع شده است. ثابت زمانی در گستره‌ی فرکانسی بالا مشخصه مقاومتی پوشش را نشان می‌دهد و ثابت زمانی در فرکانس‌های پایین به خواص فصل مشترک فلز-زیرلایه مرتبط است. در مقایسه با خواص حفاظت خوردگی BN/PU، پوشش BN-OH کارایی بسیار بالاتری در خواص سدی پوشش از خود نشان داد. در



شکل ۲۲: مدار معادل نتایج امپدانس برای (a) یک ثابت زمانی و (b) دو ثابت زمانی (۴۴).

Figure 22. Equivalent circuit impedance results for (a) one time constant and (b) two time constants (44).



شکل ۲۳: مقادیر (a) R_c ، (b) $CPE-T$ و (c) f_b پوشش در زمان‌های غوطه‌وری مختلف (۴۴).

Figure 23: Values of (a) R_c , (b) $CPE-T$ and (c) f_b of the coating at different immersion times (44).

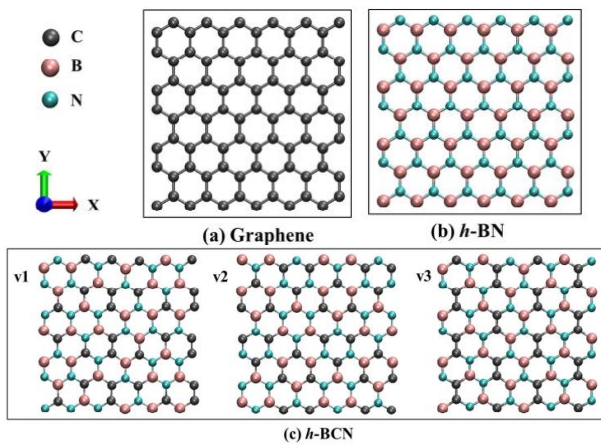
X_v کسر حجمی آب در پوشش آلی می‌باشد (۴۴، ۴۷)، CPE_{ct} ظرفیت خازن پوشش در زمان غوطه‌وری مشخص بوده و CPE_0 نیز خازن اولیه پوشش خشک می‌باشد. مطابق این رابطه، مقدار بالای CPE_{ct} به معنای جذب بالای آب در پوشش آلی می‌باشد. اضافه کردن BN-OH مقدار CPE_c را کاهش می‌دهد و خواص سدی را بهبود داده است.

مقدار ۲ درصد وزنی BN-OH/PU کمترین میزان CPE_c را نشان داد. فرکانس زاویه فاز ۴۵ درجه به عنوان فرکانس شکست که از منحنی بد حاصل می‌شود، تعریف می‌شود. تخلخل پوشش و واکنش‌های فصل مشترک فلز و پوشش می‌تواند با آنالیز f_b به

همین که محلول الکترولیت به پوشش نفوذ می‌کند، مقاومت پوشش R_c کاهش می‌یابد. با افزایش محتوای BN-OH، پارامتر R_c به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد و به بیشترین مقدار در ۲ درصد وزنی می‌رسد. مقدار R_c بالاتر دلالت بر نفوذ کمتر الکترولیت به پوشش دارد و در نتیجه خواص سدی پوشش بهبود می‌یابد. مقدار CPE_c با جذب الکترولیت محول در پوشش افزایش می‌یابد. جذب آب در پوشش آلی بر طبق معادله‌ی براشر-کینگسبری^۱ محاسبه می‌شود. این معادله به صورت $X_v = \log \frac{CPE_{ct}}{CPE_0} / \log 80$ می‌باشد که

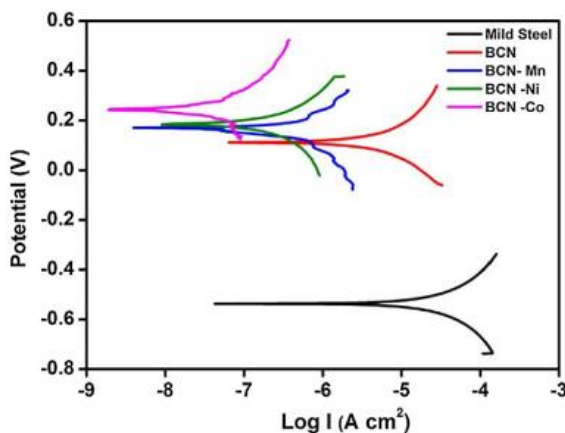
¹ Brasher-Kingsbury

۰/۰۰۶ می باشد. این در حالی است که مقدار پتانسیل خوردگی فولاد بدون پوشش برابر ۰/۵۳۶- ولت بوده و جریان خوردگی آن $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ می باشد (۱۱). در اینجا پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت تر تغییر کرده و جریان خوردگی کاهش یافته که مشخص کننده رفتار حفاظتی مناسب می باشد. پوشش BCN حاوی اکسید فلزات در مقایسه با BCN حفاظت خوردگی بهتری را فراهم می کند که به شکل متخلخل آن ها نسبت داده می شود. این ساختارهای متخلخل با افزایش سطح ویژه مسیرهای زیادی برای به دام انداختن یون کلر فراهم می کند و یون مهاجم برای رسیدن به زیرلایه باید فواصل زیادی را طی کند. پتانسیل مدار باز برای پوشش BCN و پوشش BCN حاوی اکسید فلزات به مدت ۶۰ دقیقه در محلول ۳/۵ درصد آب نمک اندازه گیری شده و نتایج آن در شکل ۲۶ نشان داده شده است.



شکل ۲۴: طرحواره ساختار نیتريد بور و کربو نیتريد بور (۴۹).

Figure 24: Structure diagram of boron nitride and boron carbonitride (49).



شکل ۲۵: منحنی پلاریزاسیون پوشش BCN حاوی اکسیدهای فلزات در محلول ۳/۵ NaCl درصد (۱۱).

Figure 25: Polarization curve of BCN coating containing metal oxides in 3.5% NaCl solution

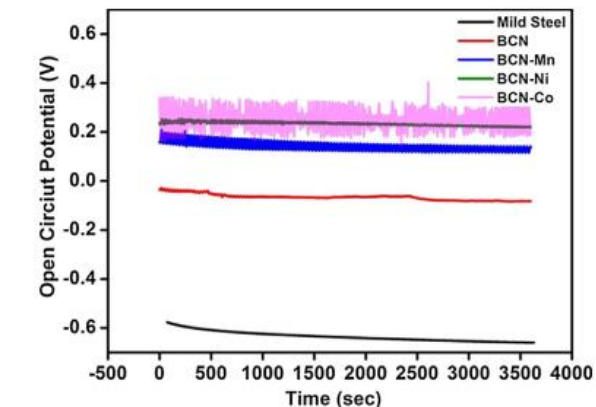
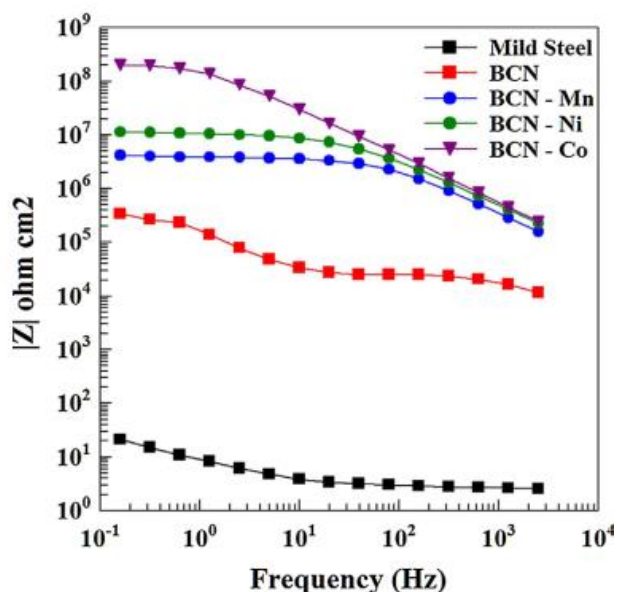
عنوان تابعی از زمان غوطه‌وری تعریف شود. ارتباط آن ها با معادله $fb = K(A_f/A_0)$ تعریف می شود که A_f مساحت ورقه ورقه شدن پوشش، و A_0 مجموع سطح نمونه و K که برابر است با $K=0.5(\epsilon\rho\epsilon)$. که ρ مقاومت پوشش، ϵ ثابت دی الکتریک الکترولیت پوشش و ϵ' ثابت گذردهی خلا می باشد. با نفوذ الکترولیت به پوشش آلی، میزان ρ کاهش می یابد، درحالی که مقدار ϵ افزایش می یابد. اثرات جبرانی باعث شده که همواره مقدار K ثابت باشد. بنابراین مساحت ورقه ورقه شدن پوشش متناسب با f_b می باشد. مقدار f_b به عنوان مرزی در نظر گرفته می شود که ناحیه خازنی ابتدا به ناحیه مقاومتی گذر می کند، زمانی که فرکانس از مقادیر بالا به پایین جابجا می شود. مقدار f_b با افزایش زمان غوطه‌وری به مقادیر بالاتر جابجا می شود، همان گونه که در شکل ۲۳c نشان داده شده است، که نشان دهنده افزایش مساحت سطح نواقص می باشد. اضافه کردن BN-OH لغزایش f_b را با تاخیر انداخته است. در مقدار ۲ درصد وزنی تا ۲۲۰h غوطه‌وری بدون تغییر مانده است که بسیار کمتر از مقدار پلی یورتان می باشد (۴۸، ۴۴).

براساس نتایج بالا، خواص حفاظتی فوق العاده پوشش پلی یورتان حاوی ۲ درصد وزنی BN-OH به سه دلیل نسبت داده می شود: (۱) هندسه دوبعدی نانوصفحات BN یک سد فیزیکی در پوشش فراهم می کند، (۲) پراکندگی نانوصفحات BN تشکیل یک شبکه سدی در پوشش می دهد و (۳) خواص عایق بودن BN واکنش های خوردگی را به تاخیر می اندازد. همچنین گزارش شده است که انتقال الکترون در جهت افقی ممانعت می شود و علت آن به خاطر عایق بودن BN می باشد. در نتیجه حلقه واکنش های الکتروشیمیایی قطع شده و واکنش های خوردگی کند می شود (۴۴).

۲-۵- کربو نیتريد بور

در یک گزارش BCN و اکسیدهای منگنز، نیکل و کبالت در نانوصفحات BCN با روش ساده احتراقی سنتز شدند. طرحواره این ساختار در شکل ۲۴ نشان داده شده است. در این کار، مخلوط همگنی از اکسید بور، گلیسین و نیترات فلزات (منگنز، نیکل، کبالت) با نسبت مولی ۱:۲:۲ با یکدیگر مخلوط شدند و بعد از انتقال به کوره لوله‌ای در دمای ۵۰۰ درجه با اهنگ ۲ درجه بر دقیقه تحت گاز آرگون به مدت ۲ ساعت عملیات حرارتی شدند تا اکسیدهای فلزی محتوی نانوصفحات BCN سنتز شود. محصول حاصله در ۵ سی سی روغن آفتاب گردان پراکنده شده و روی زیرلایه پولیش شده، پوشش داده و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۲۷۵ درجه سانتی گراد عملیات حرارتی شد.

رفتار الکتروشیمیایی پوشش BCN حاوی اکسید فلزات در شکل ۲۵ نشان داده شده است. پتانسیل خوردگی پوشش روغن حاوی BCN برابر ۰/۱۱۱ ولت بوده و چگالی جریان خوردگی آن $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

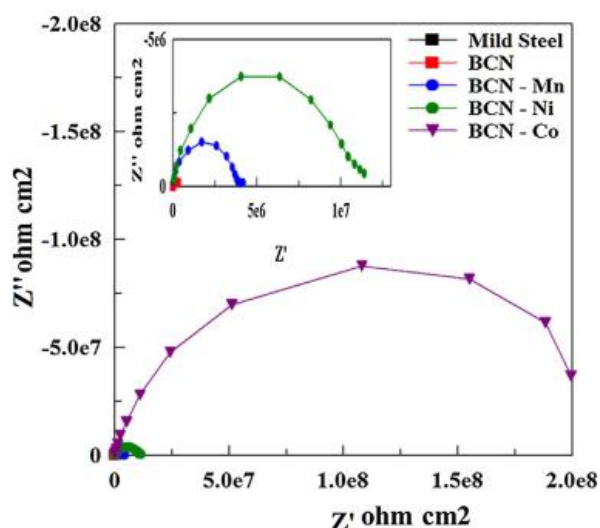


شکل ۲۶: منحنی پتانسیل مدار باز پوشش BCN حاوی اکسیدهای فلزات در محلول ۳/۵ درصد (۱۱).

Figure 26: Open circuit potential curve of BCN coating containing metal oxides in 3.5% NaCl solution

شکل ۲۷: منحنی بد پوشش BCN حاوی اکسیدهای فلزات در محلول NaCl ۳/۵ درصد (۱۱).

Figure 27: Bode digram of BCN coating containing metal oxides in 3.5% NaCl solution (11).



شکل ۲۸: منحنی نایکوئیست برای پوشش BCN حاوی اکسیدهای فلزات در محلول ۳/۵ درصد (۱۱).

Figure 28: Nyquist curve for BCN coating containing metal oxides in 3.5% NaCl solution (11).

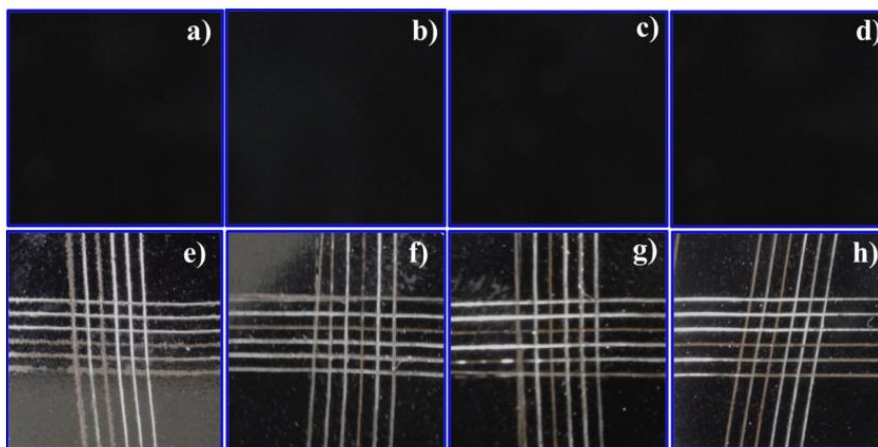
نتایج حاصله با استفاده از استاندارد ASTM D3359 برابر 5B می‌باشد که دلالت بر این قضیه دارد که هیچ‌گونه جدا شدن شبکه‌های مربعی از زیرلایه اتفاق نیفتاده است و در نتیجه چسبندگی پوشش به زیرلایه عالی تلقی می‌شود. این تصاویر قبل و بعد از آزمون چسبندگی در شکل ۲۹ نشان داده شده است (۱۱).

پتانسیل مدار باز زیرلایه فولادی برابر ۰/۵۷۶- ولت بوده، این در حالی است که برای پوشش‌های BCN و BCN حاوی اکسید فلزی به سمت مقادیر مثبت‌تر تغییر کرده است. بنابراین، حضور مقادیر کمی از اکسید فلزات حاوی BCN عملکرد پسیواسیون را بهبود داده و عملکرد حفاظتی بهتری را فراهم می‌کند (۱۱).

امپدانس الکتروشیمیایی اطلاعاتی درباره‌ی رفتار مقاومتی سیستم پوششی فراهم می‌کند. خواص سدی فیلم پلیمری شکل گرفته در محیط تهاجمی مورد مطالعه قرار گرفت.

منحنی‌های بد و نایکوئیست نیز به منظور ارزیابی زوال الکتروشیمیایی سطح پوشش در شکل ۲۷ و ۲۸ نشان داده شده است. مطابق منحنی بد برای پوشش BCN و اکسید فلز حاوی BCN روی زیرلایه فولادی، بالاترین مقاومت متعلق به اکسید کبالت موجود در BCN بوده که مقاومتی در گستره $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ را دارا بوده که در مقایسه با زیرلایه فولادی ($10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$) مقاومت بسیار عالی از خود نشان می‌دهد. میزان مقاومت برای اکسید منگنز و نیکل موجود در BCN نیز به ترتیب برابر $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ و $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ بوده که کمتر از مقاومت پوشش اکسید کبالت موجود در BCN می‌باشد. این گزارش نشان داد که قابلیت پسیواسیون بهتر متعلق به BCN(Co) بوده که در توافقی با مطالعات تافل بود.

منحنی نایکوئیست نیز تایید می‌کند که مقاومت BCN (Co) قطر بزرگتری نسبت به سایر پوشش‌ها دارد (۱۱). برای ارزیابی چسبندگی پوشش، آزمون Cross-Cut با استفاده از Cross-Cutter صورت گرفت. در این آزمون اسکاچ حساس به فشار روی سطح پوشش اعمال شده و بعد از حذف میزان خسارت پوشش ارزیابی می‌شود.



شکل ۲۹: تصاویر نمونه‌های پوشش داده شده قبل و بعد از آزمون چسبندگی BCN (a-e), Mn (BCN) (b-f), Ni (BCN) (c-g) و Co (BCN) (d-h) (۱۱).
Figure 29: Images of the coated samples before and after the adhesion test (a-e) BCN, (b-f) Mn (BCN), (c-g) Ni (BCN) and (d-h) Co (BCN) (11).

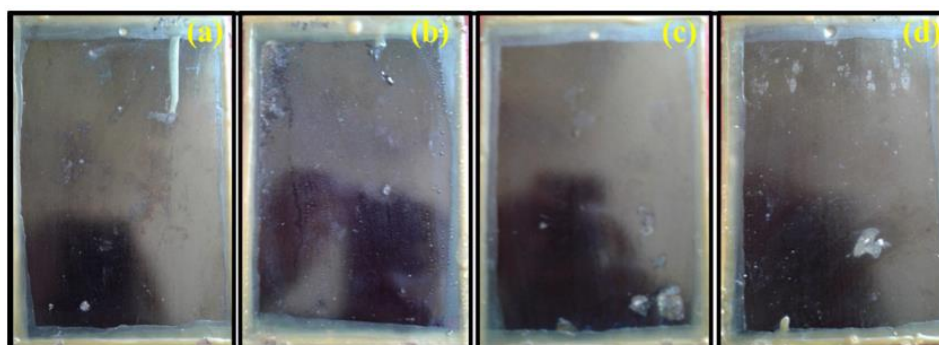
عملکرد خوردگی بهتری داشته که مشابه با مطالعات الکتروشیمیایی می‌باشد (۱۱). خلاصه نتایج تحقیقاتی در به کارگیری نیتريد بور و کربونیتريد بور در جدول ۳ آمده است.

۲-۶- هیدروکسید لایه مضاعف (LDHs)

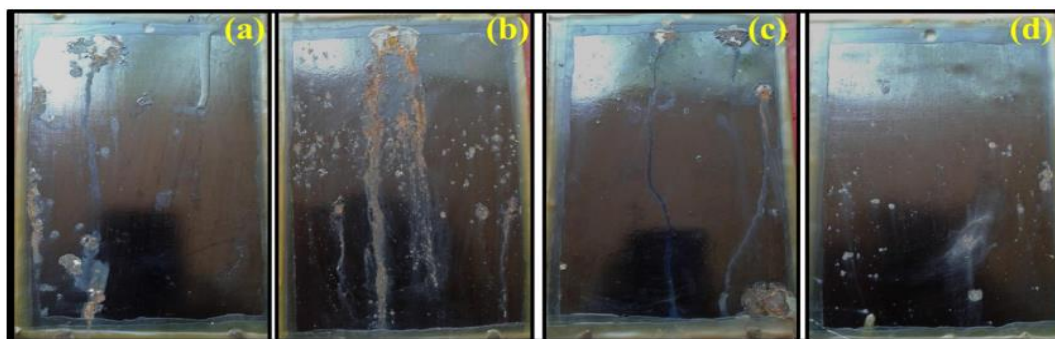
هیدروکسیدهای دولایه (LDH)، به اصطلاح خاک رس آنیونی، پتانسیل زیادی برای طیف گسترده ای از کاربردها مانند جاذب، افزودنی برای کامپوزیت های پلیمری، کاتالیزورها، حسگرها و ابرخازن ها دارند (۶۴). ساختار کلی LDH در شکل ۳۲ نشان داده شده است. یک پوشش ضد خوردگی عالی باید هم عملکرد محافظ فیزیکی و هم عملکرد ترمیم فعال شیمیایی داشته باشد. اگرچه مواد دوبعدی مبتنی بر گرافن و نیتريد بور دارای اثرات مانع فیزیکی برجسته هستند، اما به دلیل هزینه‌های آماده‌سازی بالا، پراکنش دشوار، گروه‌های عملکردی سطحی کمتر و میل ترکیبی ضعیف به رزین‌ها، برای تولیدات تجاری در مقیاس بزرگ مناسب نیستند.

مقاومت به خراش نیز براساس استاندارد ASTM D4060 با چرخش پنل پوششی تحت بار ۵۰۰ گرم در یک چرخ ساینده انجام می‌شود. شاخص خراش نیز از اتلاف وزن در تعداد سیکل مشخص محاسبه شده و براساس آن یک شاخص سایش تعریف می‌شود. وزن نمونه قبل و بعد آزمون در تعداد چرخه مشخص اندازه‌گیری شده و شاخص سایش با فرمول $\frac{\text{اتلاف وزن} \times \text{بار}}{\text{تعداد سیکل}}$ محاسبه می‌شود. نتایج تایید می‌کند که مقاومت به خراش پوشش حاوی اکسید فلزی موجود در BCN در مقایسه با BCN کمتر می‌باشد (۱۱)

مقاومت به خوردگی پوشش با استفاده از آزمون مه‌نمکی انجام می‌شود. عامل خورنده به کار رفته در محفظه محلول اسپری نمک ۵ درصد می‌باشد و آزمون در دمای اتاق انجام شده و لبه‌های نمونه با واکس عایق می‌شود. سطوح تا مدتی که زنگ قرمز روی سطوحشان ظاهر شود در معرض NaCl قرار می‌گیرد. زنگ بعد از ۱۲۰ ساعت ظاهر می‌شود. نتایج بعد از ۲۴ و ۱۲۰ ساعت در شکل ۳۰ و ۳۱ داده شده است. مشاهده می‌شود که BCN (Co) نسبت به دیگر پوشش‌ها



شکل ۳۰: آزمون مه‌نمکی بعد از ۲۴ ساعت برای پوشش‌های حاوی (a) BCN, (b) Mn (BCN), (c) Ni (BCN) و (d) Co (BCN) (۱۱).
Figure 30: Salt fog test after 24 h for coatings containing (a) BCN, (b) Mn (BCN), (c) Ni (BCN) and (d) Co (BCN) (11).



شکل ۳۱: آزمون مه‌نمکی بعد از ۱۲۰ ساعت برای پوشش‌های حاوی (a) BCN، (b) Mn (BCN)، (c) Ni (BCN) و (d) Co (BCN) (۱۱).
Figure 31: Salt fog test after 120 h for coatings containing (a) BCN, (b) Mn (BCN), (c) Ni (BCN) and (d) Co (BCN) (11).

جدول ۳: خلاصه‌ای از تحقیقات در مورد حفاظت خوردگی فولاد نرم توسط پوشش‌های نانو کامپوزیت پلیمر آلی/کربن نیتريد و کربونیتريد بور.

Table 3: A summary of research on the corrosion protection of mild steel by organic polymer/BN/BCN nanocomposite coatings.

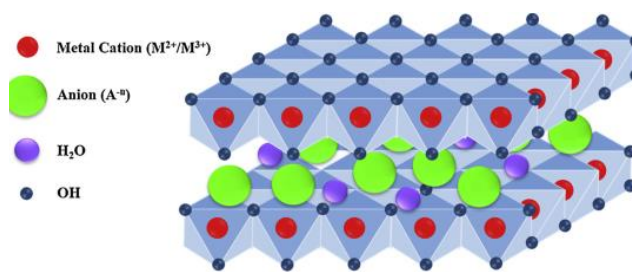
Polymer Matrix	Nanofiller content	Surface Treatment	Optimal Content	Thickness	Method	Immersion Time	Results	Efficiency (%)	Ref.
water-borne epoxy	0.3	Non-covalently functionalized boron nitride by graphene oxide	0.3	50	EIS 3.5 wt.% NaCl	2 h	$R_{pore} (\Omega \cdot cm^2)$ Epoxy: 4.9×10^5 Composite: 4.0×10^6	87.7	(50)
						240 h	Epoxy: 1.1×10^4 Composite: 4.4×10^5	97.5	
Polyvinylbutyral	0.5	h-BN-RGO functionalized with PDA	0.5	25	Polarization 3.5 wt.% NaCl	48 h	$I_{corr} (\mu A/cm^2)$ PVB: 1.0×10^{-8} Composite: 1.0×10^{-10}	99.0	(51)
Waterborne polyurethane	0.5, 1, 1.5, 2	-	1.5	40	Polarization 3.5 wt.% NaCl	-	$I_{corr} (\mu A/cm^2)$ Steel: 6.5×10^{-7} Composite: 3.7×10^{-9}	98.2	(52)
Epoxy		PDA- Al_2O_3 functionalized with APTES		55	EIS 3.5 wt.% NaCl	1 h	$R_{pore} (\Omega \cdot cm^2)$ Epoxy: 4.6×10^8 Composite: 1.8×10^{10}	97.4	(53)
						120 h	Epoxy: 5.8×10^6 Composite: 8.3×10^9	99.9	
Waterborne epoxy	0.2	PEI	0.2	20	Polarization 3.5 wt.% NaCl	70 days	$I_{corr} (\mu A/cm^2)$ Epoxy: 1.1×10^{-8} Composite: 2.9×10^{-10}	97.3	(54)
Waterborne epoxy	1	APTES and SZP	1	20	Polarization 3.5 wt.% NaCl	40 days	$I_{corr} (\mu A/cm^2)$ Epoxy: 1.1×10^{-6} Composite: 2.2×10^{-8}	97.9	(55)
Waterborne epoxy	0.5, 1, 2	carboxylated aniline trimer (CAT)	1	20	EIS 3.5 wt.% NaCl	4h	$R_{pore} (\Omega \cdot cm^2)$ Epoxy: 1.0×10^7 Composite: 1.0×10^7	100	(56)
						10 days	Epoxy: 1.0×10^7 Composite: 1.0×10^6	90	
Waterborne epoxy	2	dopamine hydrochloride (DA) and nano Fe_3O_4	2	-	EIS 3.5 wt.% NaCl	25 days	$R_{pore} (\Omega \cdot cm^2)$ Epoxy: 9000 Composite: 12000	75	(57)
polyimide	1, 3, 5	Diamine	3	-	Polarization 3.5 wt.% NaCl	1 day	$I_{corr} (\mu A/cm^2)$ Steel: 1.0×10^{-6} Composite: 1.0×10^{-9}	99.9	(12)
PVA	-	-	-	9.33	Polarization 3.5 wt.% NaCl	1 h	$I_{corr} (\mu A/cm^2)$ Steel: 1.0×10^{-7} Composite: 5.1×10^{-8}	49	(58)

(ادامه جدول ۳)

Polymer Matrix	Nanofiller content	Surface Treatment	Optimal Content	Thickness	Method	Immersion Time	Results	Efficiency (%)	Ref.
waterborne polyurethane	0.5, 1, 2	NaOH	2	25	EIS 3.5 wt.% NaCl	1 h	$R_{pore} (\Omega \cdot cm^2)$ Epoxy: 1.0×10^8 Composite: 1.0×10^9	90	(44)
						130 h	Epoxy: 1.0×10^6 Composite: 1.0×10^8	99	
Polyaniline	10	PVA	10	1.5	Polarization 3.5 wt.% NaCl	-	$I_{corr} (\mu A/cm^2)$ Steel: 11.48 Composite: 0.2	98.25	(59)
Waterborne epoxy	0.5, 1, 2	Aniline trimer (AT)	1	20	EIS 3.5 wt.% NaCl	2 days	$R_{pore} (\Omega \cdot cm^2)$ Epoxy: 1.0×10^9 Composite: $1.0 \times 10^{10.5}$	97	(60)
						60 days	Epoxy: 1.0×10^8 Composite: 1.0×10^{11}	99.9	
Waterborne epoxy	0.5	APTES	0.5	20	EIS 3.5 wt.% NaCl	1 day	$R_{pore} (\Omega \cdot cm^2)$ Epoxy: 5.2×10^5 Composite: 1.4×10^7	96.2	(61)
						21 days	Epoxy: 1.6×10^5 Composite: 1.2×10^6	86.6	
waterborne polyurethane	0.25	DMPA	0.25	20	Polarization 3.5 wt.% NaCl	-	$I_{corr} (\mu A/cm^2)$ waterborne polyurethane: 0.4 Composite: 0.12	70	(62)
Waterborne epoxy	30	PDA	30	20	EIS 3.5 wt.% NaCl	-	$R_{pore} (\Omega \cdot cm^2)$ Epoxy: 2.4×10^5 Composite: 1.6×10^7	99.3	(63)

پوشش را بهبود بخشید. علاوه بر ژانگ و همکاران ZnAlCe-LDH را سنتز کردند و وانادات و مولیبدات در بین لایه بارگذاری شدند. یون‌های سریم در بدنه اصلی اثر رهایش پایدار داشتند و یون‌های بین‌لایه‌ای به عنوان بازدارنده مهمان عمل می‌کردند. اثر هم‌افزایی هر دو اثر ضد خوردگی فعال داشت.

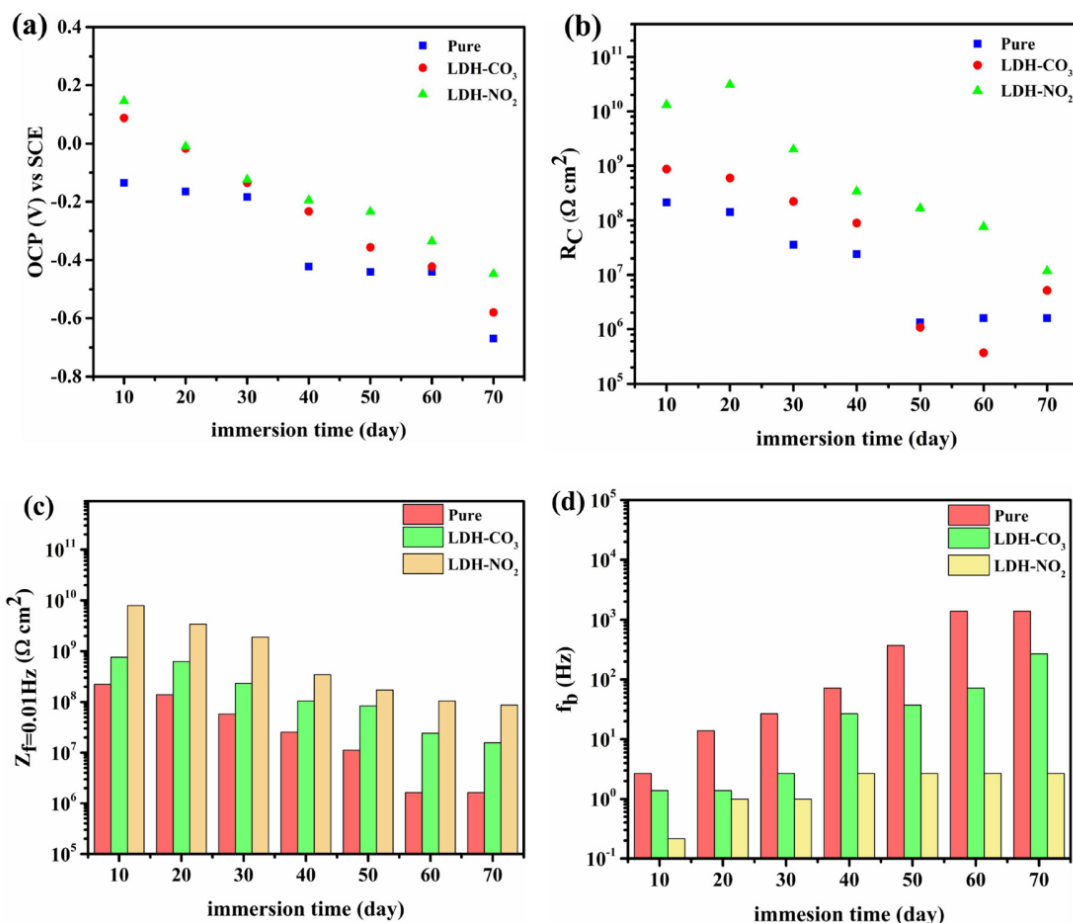
هیدروکسید دو لایه (LDH) با یون نیتريت با موفقیت از طریق نوسان اسیدی و تبادل یونی تهیه شد. نانو پرکننده‌ها برای تهیه پوشش‌های ضد خوردگی با ضخامت حدود 5 ± 5 میکرومتر در رزین گنجانده شدند. خواص الکتروشیمیایی و خود ترمیمی پوشش‌های دوپ شده با LDH توسط EIS و LEIS مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودن LDH بارگذاری شده با نیتريت باعث افزایش آشکار در امپدانس پوشش (از $4/64 \times 10^4 \Omega \cdot cm^2$ به $2/14 \times 10^4 \Omega \cdot cm^2$) شد و عملکرد ضد خوردگی پوشش را بهبود بخشید. نتایج در شکل ۳۳ نشان داده شده است. اثر هم‌افزایی این سه، مقاومت در برابر خوردگی پوشش را بهبود می‌بخشد. در شکل ۳۳ به وضوح دیده می‌شود، هنگامی که پوشش خراشیده می‌شود، ناحیه خراشیده مستقیماً در معرض آب نمک قرار می‌گیرد، بنابراین مقاومت ناحیه خراش کمترین است. از آنجایی که پوشش به طور مصنوعی آسیب دیده است، مقاومت کلی پوشش نیز کم است. با طولانی شدن زمان غوطه‌وری، مواد خورنده بیشتر و بیشتری به پوشش نفوذ می‌کنند و در نتیجه امپدانس‌های متوسط پوشش‌ها کاهش می‌یابد. پوشش LDH-NO₂ دارای عملکرد دوگانه تبادل یونی و غیرفعال سازی است، میانگین افت امپدانس‌ها کم بود و امپدانس‌های ناحیه خراش تقریباً بدون تغییر باقی ماندند.



شکل ۳۲: طرح‌واره ساختار LDHs (۶۵).

Figure 32: Schematic of the structure of LDHs (65).

هیدروکسید لایه مضاعف (LDH) یک نانو ماده دوبعدی چندمنظوره است که از یک لایه اصلی تشکیل شده است که در آن آنیون‌های بین لایه‌ای و مولکول‌های آب روی یکدیگر همپوشانی دارند. فرآیند سنتز LDH ساده است و مواد اولیه به راحتی در دسترس هستند. سطح ورقه‌ورقه اصلی حاوی تعداد زیادی گروه هیدروکسیل است که میل ترکیبی به رزین‌های آلی را بهبود می‌بخشد. از سوی دیگر، آنیون‌های بین لایه‌ای با نیروی الکترواستاتیکی به لایه اصلی متصل می‌شوند و آنیون‌های بین لایه‌ای قابل تعویض هستند. بنابراین می‌توان از آن به عنوان یک نانو حامل ایده‌آل در زمینه ضد خوردگی استفاده کرد. بسیاری از مطالعات از تبادل پذیری یونی LDH برای بارگیری یون‌های بازدارنده استفاده کرده‌اند، از جمله آنیون‌های ۲- مرکاپتوبنزوتیازولین، یون‌های وانادات و غیره. این نانوپرکننده‌ها به لایه پلیمری اضافه شدند که عبور آنیون‌های خورنده کلر را تا حد زیادی کاهش داد و خواص بازدارنده



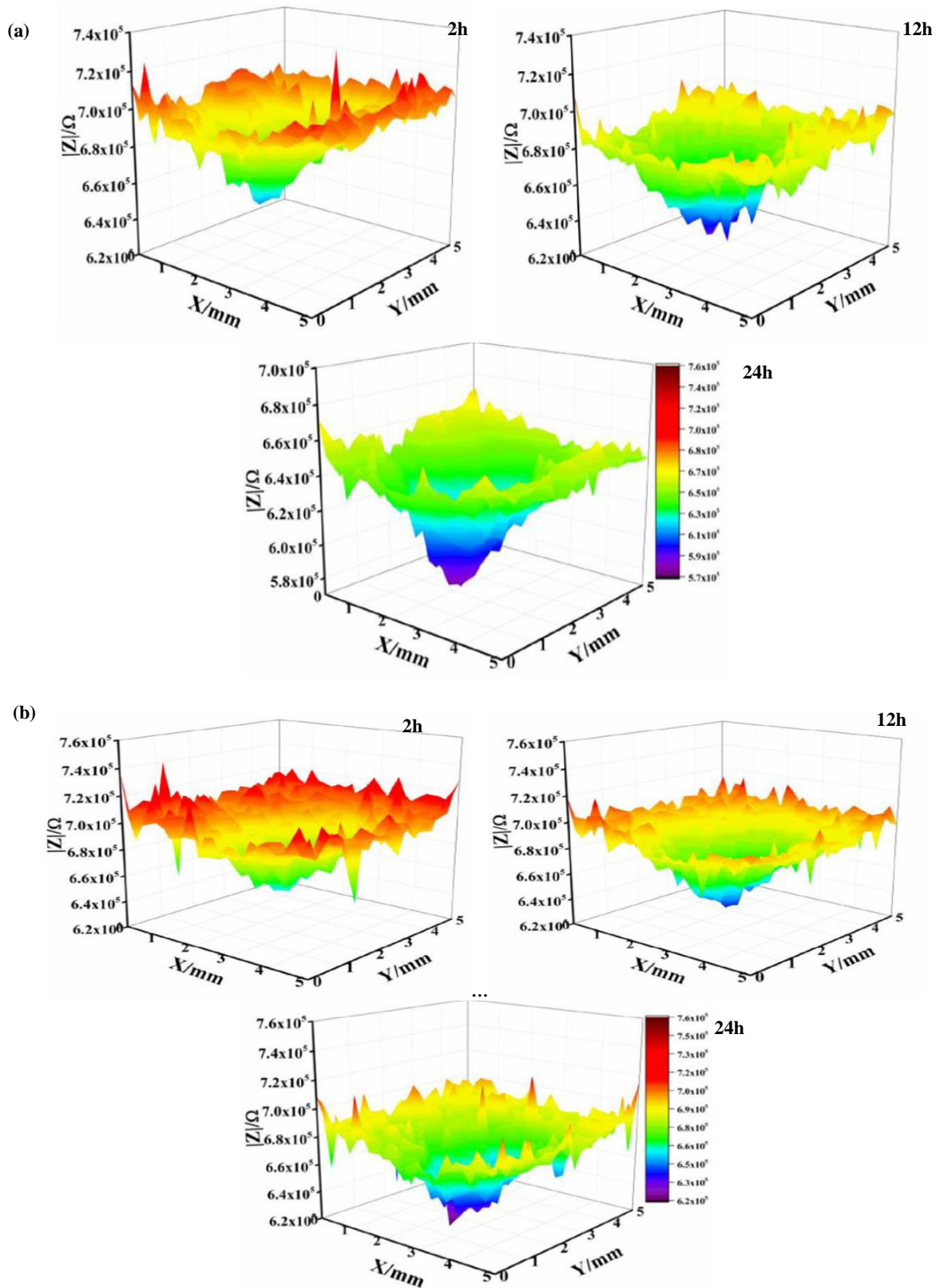
شکل ۳۳: (الف) تغییرات OCP با زمان غوطه وری، (ب) مقاومت پوشش در برابر زمان، (ج) امپدانس اولیه ($Z_f=0.01\text{Hz}$) و (د) فرکانس نقطه شکست (fb) نمونه های مختلف با زمان (۶۶)

Figure 33: (a) OCP changes with immersion time, (b) coating resistance with time, (c) initial impedance ($Z_f=0.01\text{Hz}$) and (d) breakpoint frequency (f_b) of different samples with time (66).

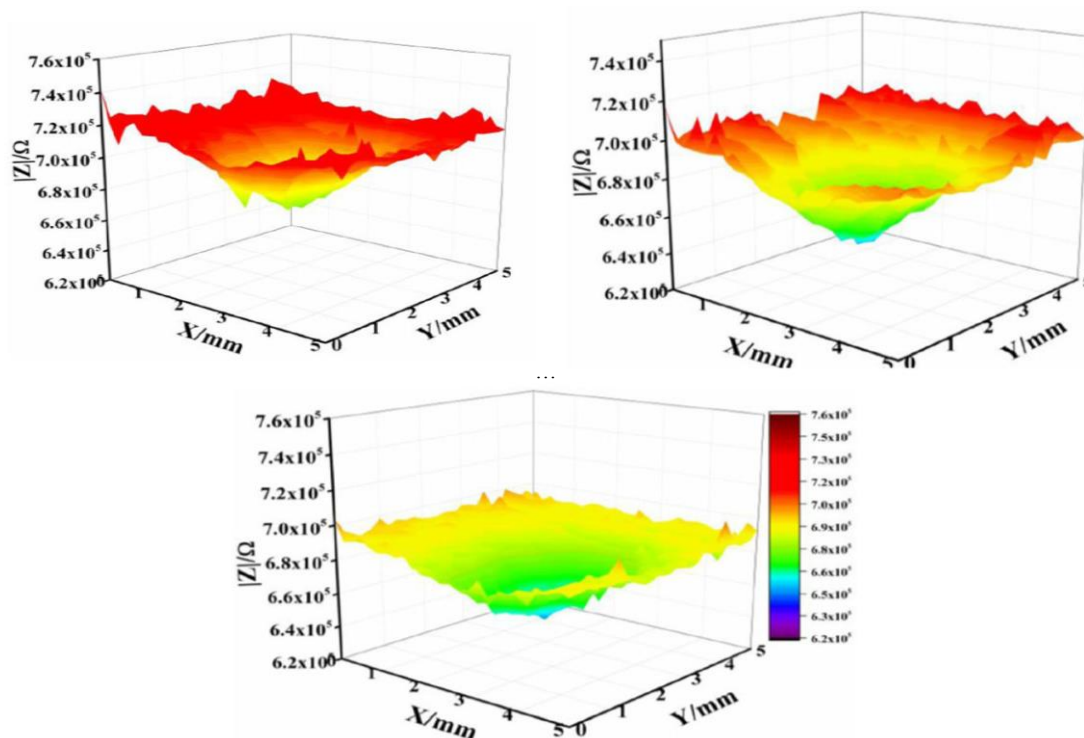
محل خراش کمتر از امپدانس در ناحیه اطراف بود. فرآیند خوردگی فلز و بهبود پوشش را می توان با اندازه گیری مقدار امپدانس در ناحیه اسکن مورد مطالعه قرار داد. همانطور که در شکل ۳۴ و ۳۵ نشان داده شده است، مقادیر امپدانس LDH- CO_3 و LDH- NO_2 بیشتر از اپوکسی خالص در مرحله غوطه وری اولیه است. با طولانی شدن زمان غوطه وری، سه پوشش زمانی که به مدت ۱۲ ساعت غوطه ور می شوند به درجات مختلفی خورده می شوند و خوردگی نمونه های خالص بیشترین است. هنگامی که به مدت ۲۴ ساعت غوطه ور می شود، خوردگی نمونه های خالص با نفوذ مداوم محیط خورنده به زیر لایه افزایش می یابد. هرچه خوردگی جدی تر باشد، پوشش LDH- CO_3 بیشتری اضافه می شود، که در آن LDH نه تنها به عنوان یک مانع عمل می کند، بلکه به عنوان یک "ایستگاه بافر میانی" برای یون های کلرید در یک محیط خورنده عمل می کند، که واکنش خوردگی را کند می کند.

انتشار نیتريت باعث تسريع تشكيل يك لايه غيرفعال متراکم در ناحیه نقص می شود که از بستر محافظت می کند. علاوه بر این، خوردگی موضعی پوشش ها می تواند تا حد زیادی مهار شود و یون های نیتريت آزاد شده از لایه های LDH عملکردهای ضد خوردگی فعال را نشان می دهند.

هنگامی که نانوصفحات LDH به پوشش ها اضافه شد، ساختارهای لایه لایه عملکرد سدی پوشش ها را بهبود بخشید. در عین حال، توانایی تبادل یونی عالی LDH می تواند به عنوان مکان های ذخیره سازی یون های کلرید مورد استفاده قرار گیرد و انتشار یون های نیتريت می تواند نقش ضد خوردگی فعالی داشته باشد. خواص خودترمیمی پوشش های کامپوزیت با استفاده از فناوری LEIS مورد ارزیابی قرار گرفت. قبل از شروع آزمایش، خراش 0.2×3 میلی متر مربع روی سطح الکتروود مورد نیاز بود. ناحیه خراش فاقد محافظ پوشش بود. این فلز مستقیماً در معرض یک محیط خورنده قرار گرفت که مستعد خوردگی موضعی بود. بنابراین، امپدانس در

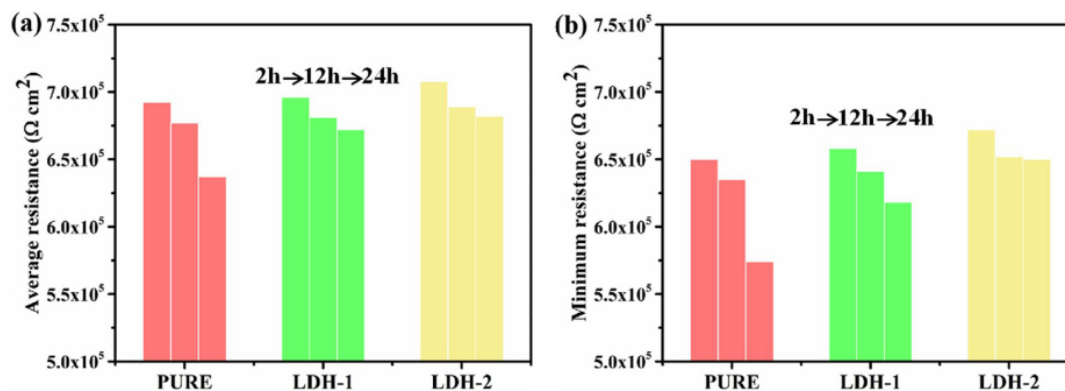


شکل ۳۴: آزمون LEIS پوشش خالص (a)، پوشش (b) LDH-CO₃ و پوشش (c) LDH-NO₂ (۶۶).
 Figure 34: LEIS test of pure coating (a), LDH-CO₃ coating (b) and LDH-NO₂ coating (c) (66).



شکل ۳۴: ادامه.

Figure 34: continue.



شکل ۳۵: میانگین مقاومت نمونه خراشیده (a) و حداقل مقاومت ناحیه خراشیده (b) به عنوان تابعی از زمان غوطه‌وری (۶۶).

Figure 35: The average resistance of the scratched sample (a) and the minimum resistance of the scratched area (b) as a function of immersion time (66).

سایر مواد به داخل پوشش جلوگیری کند. در این زمان، پوشش به عنوان یک "موانع محافظ طبیعی" عمل می‌کند تا از تماس مواد خارجی با پایه فلزی جلوگیری کند. پوشش‌های آلی برای مدت طولانی در آب نمک غوطه‌ور می‌شوند و یون‌های کلرید، آب و اکسیژن به طور مداوم به داخل پوشش‌ها نفوذ می‌کنند که به راحتی منجر به ایجاد ریزترک‌ها و ریزسوراخ‌ها می‌شود. LDH در نقص در تماس مستقیم با یون کلرید است، حجم یون کلرید کمتر و اثر اتصال با LDH قوی‌تر است، بنابراین نیتريت آزاد می‌شود. یون نیتريت، به

پوشش‌های LDH-NO₂ بیشترین مقاومت در برابر خوردگی را دارند. تبادل نیتريت و یون کلرید نه تنها غلظت یون کلرید را در اطراف پوشش کاهش می‌دهد، بلکه، نیتريت آزاد شده می‌تواند بر روی سطح فولاد جذب شود تا تشکیل فیلم غیرفعال را تسريع کند، و LDH لایه ای نیز می‌تواند نفوذ محیط را مسدود کند. سازوکار حفاظتی پوشش به دو مرحله تقسیم می‌شود (شکل ۳۶). در ابتدای غوطه‌وری، پوشش سالم دارای آب گریزی و نفوذناپذیری عالی است که می‌تواند از نفوذ آب، اکسیژن، کلرید و

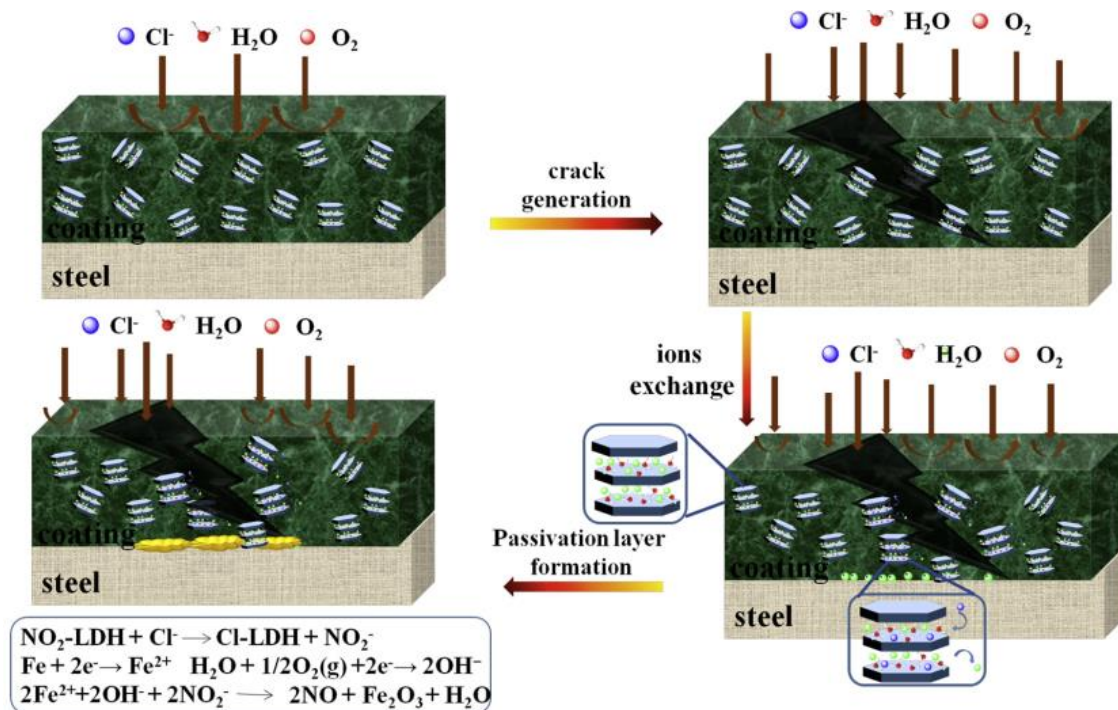
۲-۷- مکسن^۳

$Ti_3C_2T_x$ ، ماده دوبعدی مورد مطالعه در خانواده مکسن، از اولین سنتز آن در سال ۲۰۱۱ توجه زیادی را به خود جلب کرده است. فرمول شیمیایی مکسن تعداد لایه‌های اتمی عناصر موجود در مورفولوژی لایه‌ای ساندویچ مانند را نشان می‌دهد. به عنوان مثال، $Ti_3C_2T_x$ از سه لایه اتم Ti و دو لایه اتم C تشکیل شده است که در لایه‌های Ti-C-Ti-C-Ti مرتب شده‌اند. جزء T_x در فرمول، پایانه‌های سطحی (معمولاً -OH، -F، -O، -Cl) موجود در سطوح بیرونی Ti را به عنوان یک نتیجه از روش سنتز نشان می‌دهد. برخلاف گرافن، پوشش‌های مبتنی بر $Ti_3C_2T_x$ برای ضد خوردگی به طور گسترده مورد بررسی قرار نگرفته‌اند. برای مثال، مکسن $Ti_3C_2T_x$ به عنوان یک کلکتور جریان قوی برای کاربردهای نمک‌زدایی آب و باتری‌های لیتیوم یونی پیش‌بینی شد. استفاده از مکسن $Ti_3C_2T_x$ به عنوان جمع‌کننده جریان به دلیل سطح ویژه بالا، ساختار منافذ مناسب، فعالیت اکسید شدن و کاهش بالا، هدایت الکتریکی بالا و پایداری در الکترولیت‌های آبی است.

عنوان یک بازدارنده آندی، به راحتی بر روی سطح فولاد کربنی جذب می‌شود. اکسید شدن کاتیون Fe^{2+} باعث تشکیل مگنتیت می‌شود. تحت شرایط قلیائیت ضعیف در ناحیه خورنده، نیتريت تحت یک واکنش کاهش قرار می‌گیرد و O^{2-} آزاد می‌کند. یون‌های Fe (II) توسط O^{2-} به یون‌های Fe (III) اکسید می‌شوند، که باعث تشکیل $\gamma-Fe_2O_3$ می‌شود. $\gamma-Fe_2O_3$ نسخه اصلاح شده فیلم غیرفعال سازی Fe_3O_4 است و تشکیل فیلم غیرفعال را تسریع می‌کند (۶۶).

یک پوشش جدید سل-ژل خود ترمیم شونده تعبیه شده با نانو ظرف ZnAlCe-LDH دارای بازدارنده مورد مطالعه قرار گرفت (۶۷). وانادات^۱ و مولیبدات^۲ به عنوان مهارکننده‌های مهمان در فضای بین لایه‌های ZnAlCe-LDHs استفاده شدند. رفتار آزادسازی آنیون‌های مولیبدات و وانادات در محلول NaCl به دلیل مهارکننده‌های جذب شده روی سطح خارجی بلورهای LDH، انتشار سریع اولیه را نشان داد. نتایج EIS به وضوح نشان داد که ذرات ZnAlCe-LDH با بازدارنده به طور قابل توجهی واکنش خوردگی را به دلیل مهار فعال با آزادسازی یون‌های بازدارنده و رفتار تبدیلی LDH کاهش می‌دهند (شکل ۳۷). در مقایسه با ZnAlCe-MoO4-LDHs، پوشش تقویت شده با ZnAlCe-V2O7-LDHs عملکرد بازدارندگی بهتری از خوردگی نشان داد و پس از مدت طولانی غوطه وری، محافظت موثری را ارائه داد. خلاصه نتایج تحقیقاتی در به کارگیری هیدروکسید لایه مضاعف در جدول ۴ آمده است.

¹ Vanadate
² Molybdate
³ MXene

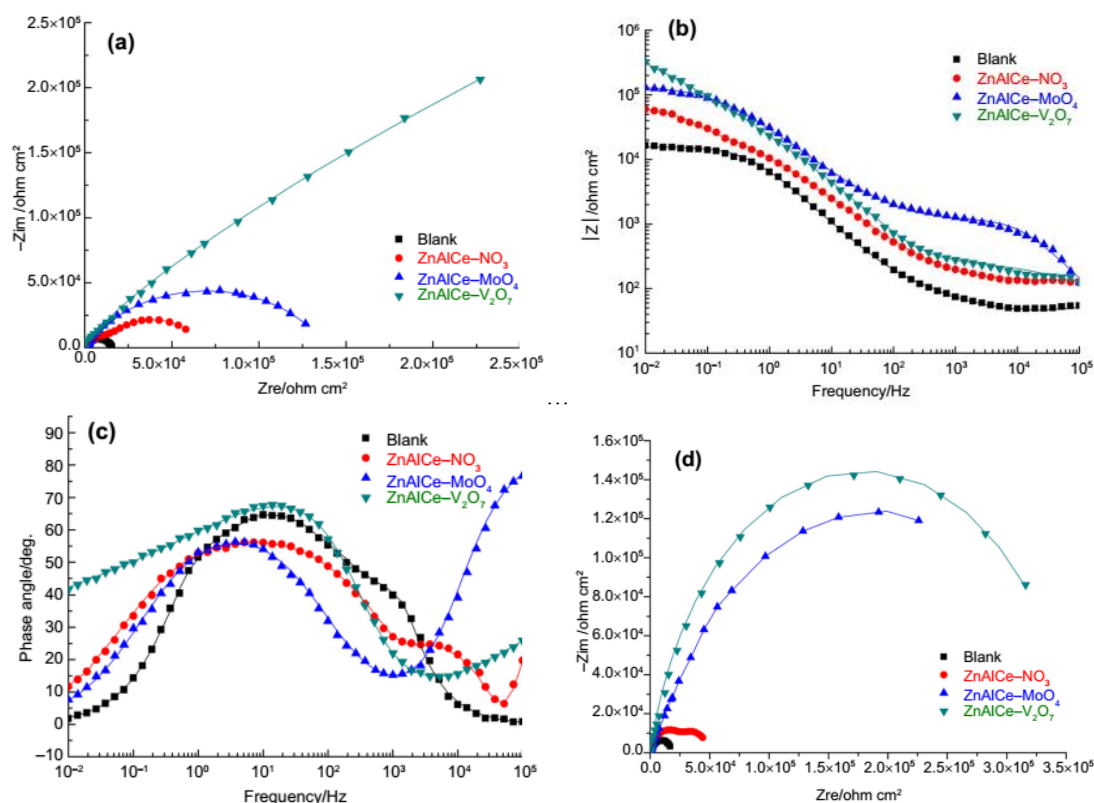


شکل ۳۶: مکانیزم حفاظت پوشش کامپوزیتی (۶۶).
Figure 36: Composite coating protection mechanism (66).

جدول ۴: خلاصه ای از تحقیقات در مورد حفاظت خوردگی فولاد نرم توسط پوشش های نانوکامپوزیت پلیمر آلی/هیدروکسید لایه مضاعف

Table 4: A summary of research on the corrosion protection of mild steel by organic polymer/LDHs nanocomposite.

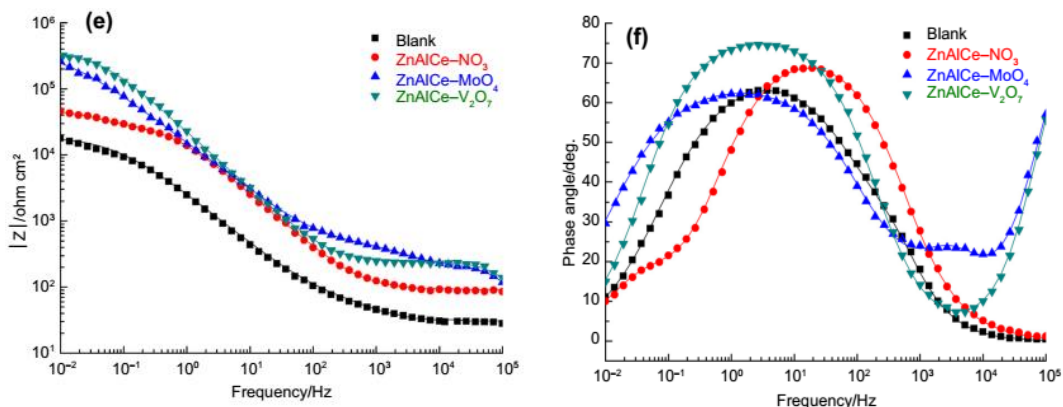
Polymer Matrix	Nanofiller content	Surface Treatment	Optimal Content	Thickness (μm)	Method	Immersion Time	Results	Efficiency (%)	Ref.
Epoxy/magnesium-aluminum layered double hydroxides	3	2-Benzothiazolylthio-succinic acid	3	30	EIS	35	Improving the corrosion protection of carbon steel.	90	(68)
Epoxy/Zinc-aluminum layered double hydroxides	0.1	Molybdate	0.1	20	EIS	5	lower Zn dissolution and polymer detachment were associated with the release of MoO ₄ ²⁻ from Zn ₂ Al ₂ (OH) ₆ (MoO ₄) ₂ hybrid coatings	-	(69)
Epoxy/magnesium-aluminum layered double hydroxides	0.5,1,2	aminobenzoate	0.5	50	EIS	25	microbubbles and cracks can be obviously reduced	-	(70)
Epoxy/magnesium-aluminum layered double hydroxides	10	Tungstate	10	100	EIS	40	exhibiting better corrosion protection ability	-	(71)



شکل ۳۷: نمودارهای Bode با خط برازش بسترهای AA2024 پوشش داده شده با پوشش های سل-ژل اصلاح شده با ZnAlCe-LDHs در محلول ۰/۰۵ مولار NaCl

برای ۱ روز (a-c) و ۱۴ روز غوطه‌وری (d-f) (۶۷)

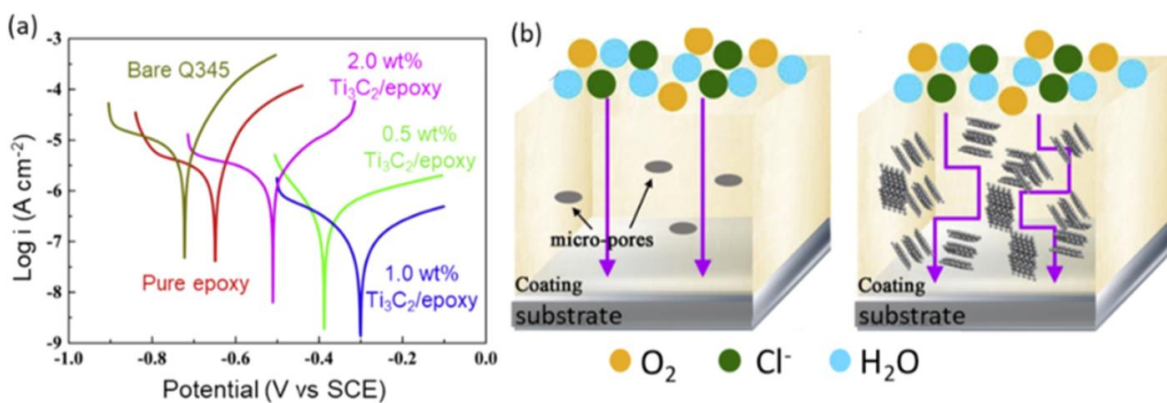
Figure 37: Bode plots with fitted line of AA2024 substrates coated with sol-gel coatings modified with ZnAlCe-LDHs in 0.05 M NaCl solution for 1 day (a-c) and 14 days immersion (d-f)



شکل ۳۷. ادامه
Figure 37: Continue.

۳/۵ درصد کلرید سدیم به مدت ۹۶ ساعت، مکسن در مقایسه با پوشش‌های اپوکسی خالص، محافظت در برابر خوردگی بیشتری را بر روی لایه های فولادی نشان داد. بهبود خواص ضد خوردگی به وجود ورقه‌های مکسن به عنوان موانع لایه نازک برای انتشار الکترولیت و ایجاد حفاظت در برابر خوردگی برای زیرلایه نسبت داده شد (شکل ۳۸b)، که عملکرد آن با تغییر پتانسیل (E_{corr}) به مثبت‌ترین مقدار و کمترین جریان خوردگی ممکن (I_{corr}) اثبات شد که این مورد در شکل ۳۸a نشان داده شده است. آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) پرمصرف‌ترین سیلان برای عملکرد سطحی است. جی و همکارانش (۷۳) گزارش کردند که Ti_3C_2Tx عامل‌دار شده با APTES پایداری بهتری در برابر اکسیدشدن با آب‌دوستی قابل تنظیم در مقایسه با مکسن Ti_3C_2Tx اولیه نشان می‌دهد.

این ویژگی‌ها عملکرد الکتروکاتود مکسن Ti_3C_2Tx را با ظرفیت جذب نمک بالا در یک پنجره ولتاژ بزرگ از پایداری الکتروشیمیایی امکان‌پذیر می‌کند و برگشت پذیری بالایی را بدون خوردگی نشان می‌دهد. خواص ضد خوردگی Ti_3C_2Tx اولیه اولین بار توسط بیان و همکارانش گزارش شد، جایی که آنها نانوصفحات Ti_3C_2Tx را در رزین اپوکسی با عامل پخت آمین ترکیب کردند. Ti_3C_2Tx به دلیل ماهیت آب‌دوست خود پراکندگی‌های پایداری را در زمینه اپوکسی نشان داد که برای ایجاد یک مانع فیزیکی عالی برای ضد خوردگی حیاتی است. شکل ۳۸a نمودارهای تافل نمونه بدون پوشش Q345، اپوکسی خالص و کامپوزیت‌های Ti_3C_2Tx / اپوکسی را با نسبت‌های مختلف Ti_3C_2Tx نشان می‌دهد (۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی Ti_3C_2Tx / اپوکسی). پس از غوطه‌ور شدن در محلول



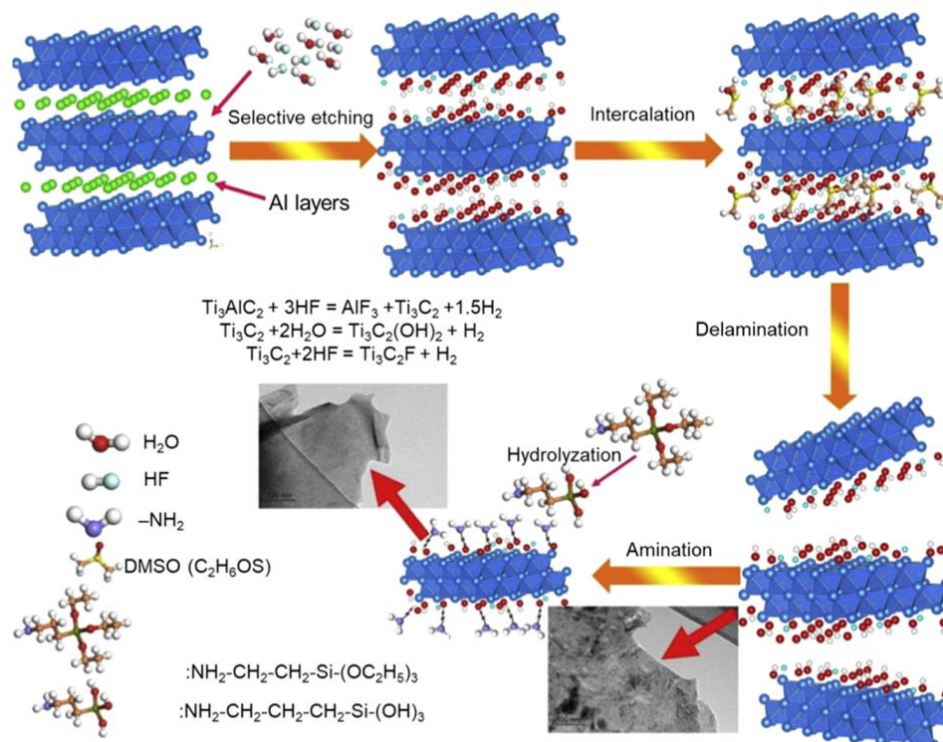
شکل ۳۸. (الف) نمودار تافل از خواص ضد خوردگی نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده پس از غوطه‌وری در ۳/۵٪ NaCl به مدت ۹۶ ساعت. در اینجا، پتانسیل (V در مقابل SCE) به الکتروکاتود کالومل پتانسیل در مقابل اشباع اشاره دارد که به عنوان الکتروکاتود مرجع عمل می‌کند. (ب) تصویر طرح‌واره‌ای از فرآیند خوردگی بدون و با پوشش اپوکسی حاوی Ti_3C_2Tx (۷۲).

Figure 38: (a) Tafel plot of anti-corrosion properties of uncoated and coated samples after immersion in 3.5% NaCl for 96 hours. Here, the potential (V vs. SCE) refers to the potential vs. saturation calomel electrode that serves as the reference electrode. (b) Schematic picture of corrosion process without and with epoxy coating containing Ti_3C_2Tx (72).

شد. اپوکسی خالص بالاترین تخریب را به $3/45 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ نشان داد، در حالی که پوشش‌های $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /اپوکسی با عملکرد ۰/۵ درصد وزنی APTES کمترین تخریب را نشان دادند (از $3/09 \times 10^9$ تا $10^7 \Omega \text{ cm}^2$). این مطالعه اهمیت عامل‌داریسازی لیگاند $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ را در بهبود قابلیت پراکنش آن و همچنین حفظ پایداری شیمیایی آن در حالی که کاهش سرعت تخریب ناشی از اکسیدشدن در زمینه پلیمری را کاهش می‌دهد، نشان می‌دهد.

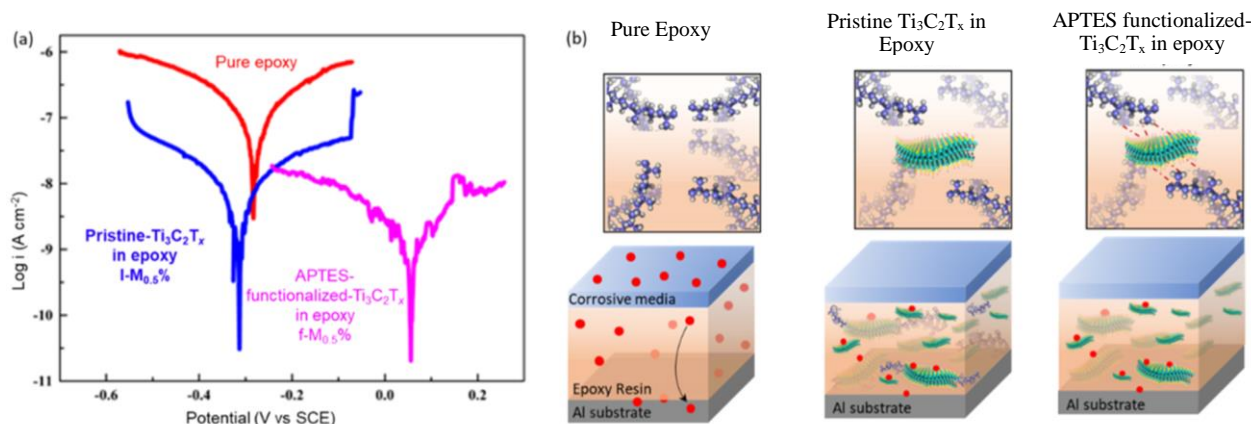
شکل ۴۱ سازوکار حفاظت در برابر خوردگی WPU خالص، $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /WPU و $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ @Si/WPU را نشان می‌دهد. فولادهای پوشش‌داده شده با WPU خالص به راحتی خورد می‌شوند که احتمالاً به دلیل نقص و حفره‌هایی به اندازه میکرون که یون‌ها می‌توانند به راحتی از طریق آنها نفوذ کنند، برخلاف انتظارات، پوشش‌های $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /WPU نسبت به WPU اولیه کارایی کمتری داشتند. این ممکن است به دلیل وجود گروه‌های عاملی اکسیژن فراوان بر روی سطوح $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ، جذب مولکول‌های آب و سایر رسانه‌های خورنده باشد که به عنوان مکان‌های آغازگر اکسیدشدن عمل می‌کنند. معرفی گروه‌های عامل آمینو بر روی $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ، ترکیب با گروه‌های ایزوسیانات را در WPU تسهیل می‌کند، ساختاری قوی و فشرده می‌دهد و منجر به پراکندگی پایدار Ti_3C_2 @Si در WPU می‌شود.

یان و همکارانش (۷۴) اولین کسانی بودند که خواص ضد خوردگی مکسن $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ دارای آمینو عامل را بررسی کردند. در کار خود، APTES، با استفاده از گروه‌های عاملی هیدروکسیل فراوان روی $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ به شکل محلول کلوتیدی، به $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ متصل شد. شکل ۳۹ تصویر طرح‌واره آماده‌سازی مکسن $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ و عملکرد سطحی آن با APTES را نشان می‌دهد. در مقایسه با $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ اولیه، $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ دارای عملکرد آمینو خواص مکانیکی بالاتری از خود نشان داد و در آب پراکندگی بهتری نشان داد. این بررسی کامپوزیت‌هایی با ۰/۲۵ و ۰/۵ درصد وزنی $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ اولیه و ۰/۲۵ و ۰/۵ درصد وزنی $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ عامل دار شده با APTES تهیه شدند. افزودن $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ اولیه و $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ عامل‌دار APTES خواص ضد خوردگی پوشش‌های اپوکسی را افزایش داده است (شکل ۳a) که در آن ورقه‌های مکسن دوبعدی به عنوان یک مانع فیزیکی برای عوامل خوردگی عمل می‌کنند (شکل ۴۰). مقاومت در برابر خوردگی $2/34 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ برای اپوکسی خالص بود. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ عامل‌دار شده، عملکرد بالاتری در مقاومت خوردگی در مقایسه با $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ اولیه نشان می‌دهد. پوشش‌های $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /اپوکسی ۰/۵ درصد وزنی (f-M0.5%) APTES بهترین محافظت در برابر خوردگی را نشان دادند، همانطور که با مثبت‌ترین مقدار در نمودار تافل نشان داده شده است (شکل ۴۰a). بالاترین حفاظت در برابر خوردگی $3/09 \times 10^9 \Omega \text{ cm}^2$ را نشان داد. با این حال، پس از ۴ هفته غوطه‌وری در ۳/۵ درصد NaCl، کاهش قابل توجهی در مقاومت به خوردگی برای همه نمونه‌ها مشاهده



شکل ۳۹: طرح‌واره سنتز و عملکرد سطح $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ با APTES (۷۴).

Figure 39: Schematic illustration of the synthesis and performance of the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ surface with APTES (74).



شکل ۴۰: الف) نمودار تافل از اپوکسی خالص، ۱-۰.۵٪ و ۴ هفته‌ای در محلول ۳/۵ درصد NaCl. (ب) طرح‌واره‌ای از فرآیند محافظت در برابر خوردگی در پوشش‌های اپوکسی خالص، $Ti_3C_2T_x$ /اپوکسی و عامل‌دار شده (۷۴).

Figure 40: a) Tafel diagram of pure epoxy, I-M0.5% and f-M0.5% after 4 weeks immersion in 3.5% NaCl solution. (b) Schematic illustration of the protection process against Corrosion in pure epoxy, $Ti_3C_2T_x$ /epoxy and functionalized coatings (74).

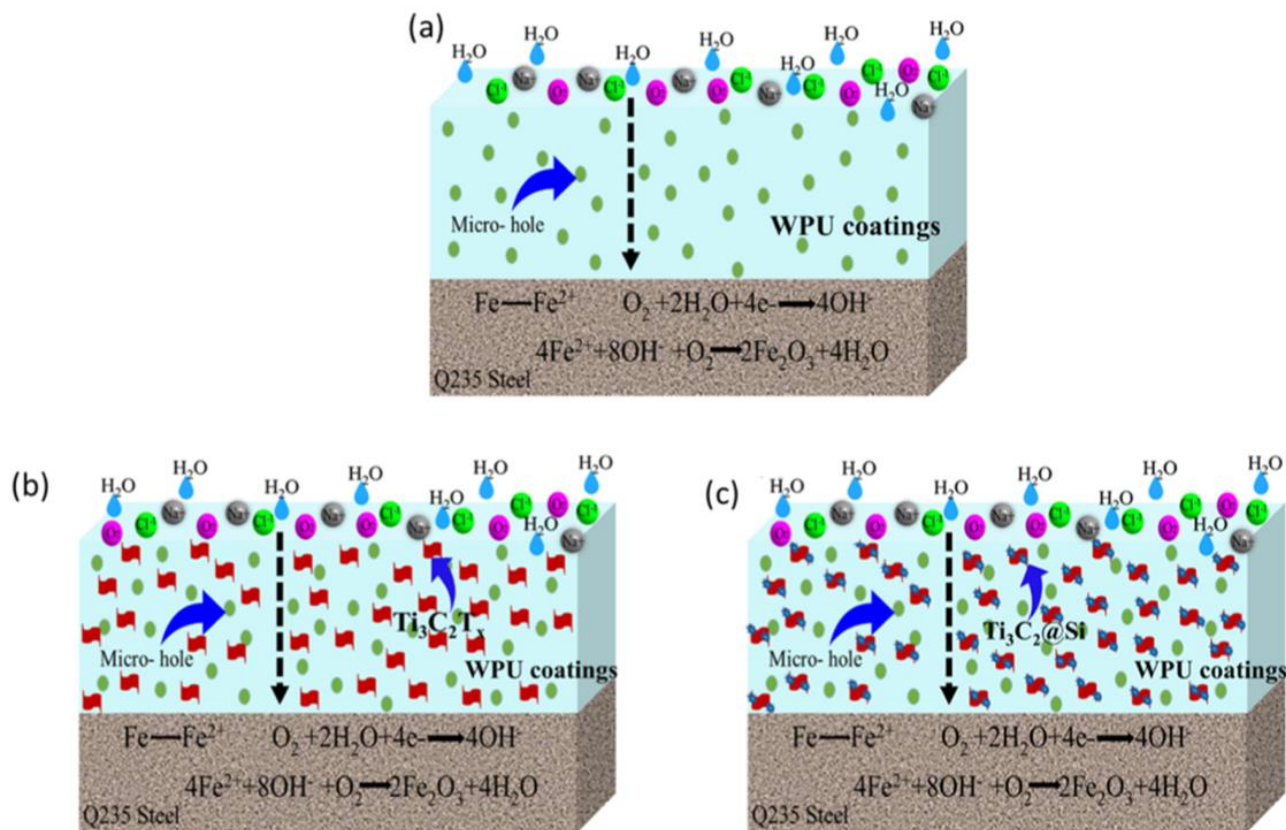
است و هنوز فراتر از مکسن $Ti_3C_2T_x$ گسترش نیافته است. مکسن‌های متشکل از فلزات واسطه با الکترون‌گاتیوی بالا ممکن است برای مهار انتشار خوردگی موثرتر باشند. معرفی دو ترکیب مختلف مکسن در محیط‌های آبی یا حلال دیگر با هم می‌تواند کارایی ترکیبی آنها را برای مهار خوردگی بهبود بخشد. برای مثال، استفاده از انواع مختلف مکسن مخلوط شده با هم، فعالیت الکتروشیمیایی بهبود یافته‌ای را نشان داده است. علاوه بر این، باید درک عمیق‌تری از تأثیر پایانه‌های سطحی نسبت به رفتار امپدانس بالا و پایداری در محیط‌های شور ایجاد شود، که منجر به حفاظت/بازداری کمتر از خوردگی می‌شود. خلاصه نتایج تحقیقاتی در به کارگیری مکسن در جدول ۵ آمده است.

بنابراین، شبکه‌ای از یک مانع موثر با سازگاری و پراکندگی خوب در حالی که مسیرهای انتشار پیچیده ایجاد می‌کند، تشکیل شد و در نتیجه سرعت انتشار را کاهش داد. نکته مهم این است که $Ti_3C_2@Si$ عامل‌دار، آب‌گریزی WPU را افزایش می‌دهد، که جذب آب را کاهش می‌دهد و عملکرد خوردگی پوشش‌های کامپوزیت Ti_3C_2/WPU را افزایش می‌دهد. این یافته‌ها شبیه به یافته‌های مواد مبتنی بر گرافن هستند، که در آن گرافن عامل‌دار کووالانسی در مقایسه با گرافن اولیه، محافظت در برابر خوردگی بهتری را نشان می‌دهد (۷۶، ۷۵).
تحقیقات در مورد رفتار ضد خوردگی این خانواده بزرگ از کاربردها/نیتریدها و کربونیت‌ریدهای لایه‌ای دوبعدی بسیار محدود

جدول ۵: خلاصه‌ای از تحقیقات در مورد حفاظت خوردگی فولاد ملایم توسط پوشش‌های نانوکامپوزیت پلیمر آلی / مکسن.

Table 5: A summary of research on the corrosion protection of mild steel by organic polymer/MXene nanocomposite.

Polymer Matrix	Nanofiller content	Surface Treatment	Optimal Content	Thickness (μm)	Method	Immersion Time	Results	Efficiency (%)	Ref.
Epoxy/ $Ti_3C_2T_x$ MXene@MgAl-LDH	0.5	Molybdate	0.5	-	EIS	21	The $ Z _{0.01Hz}$ value of C-MXene@LDH is $1.5 \times 10^7 \Omega \cdot cm^2$ after 1 day immersion, one order of magnitude higher than that of EP ($5.8 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$), and keeps the largest during whole immersion. B	-	(78)
Epoxy/ $Ti_3C_2T_x$	0.2	L-Cysteine	0.2	90	EIS	30	Excellent barrier properties of MXene nanosheets with high aspect ratio.	90	(79)
Epoxy/ $Ti_3C_2T_x$	0.5, 1, 2	-	1	-	EIS	4	highest corrosion potential and the lowest corrosion current density	99	(72)
waterborne polyurethane/ $Ti_3C_2T_x$	0-0.4	polyacrylate	0.4	30	EIS	-	lowest corrosion current of $2.143 \times 10^{-6} A/cm^2$, a decrease of one order of magnitude compared with blank WPU ($1.599 \times 10^{-5} A/cm^2$)	-	(80)



شکل ۴۱: سازوکار حفاظت در برابر خوردگی برای (الف) WPU اولیه، (ب) Ti₃C₂T_x/WPU، و (ج) Ti₃C₂T_x@Si/WPU کاربرد (۷۷).

Figure 41: Corrosion protection mechanism for (a) basic WPU, (b) Ti₃C₂T_x/WPU, and (c) applied Ti₃C₂T_x@Si/WPU (71).

۳- نتیجه گیری

با پیشرفت‌های اخیر در فناوری نانو، نوآوری‌هایی در کاهش نرخ خوردگی سطح فلز صورت گرفته است. این نوآوری‌ها شامل ترکیب نانو مواد در پوشش‌های پلیمری برای ایجاد کامپوزیت‌های مقاوم در برابر خوردگی است. سازوکارهای حفاظت در برابر خوردگی تابعی از ویژگی‌های سیستم‌های پوشش هستند، مورد بحث قرار می‌گیرند. مشاهده شد که درصد کمی از نانومواد وارد شده در زمینه پلیمری باعث افزایش خاصیت سدی و محافظتی و کاهش تمایل پوشش به لایه‌لایه شدن و تاول زدن می‌شود. از جمله دلایل کاهش قابل توجه نرخ خوردگی می‌توان به کاهش حجم پرکننده در زمینه پلیمری، ایجاد مسیر پرپیچ و خم‌تر برای انتشار گونه‌های خوردنده و افزایش نسبت مقاومت به وزن اشاره کرد. علاوه بر افزایش مقاومت در برابر خوردگی، سایر ویژگی‌های پوشش مانند پایداری حرارتی، عملکرد مکانیکی، مقاومت هوا و آب گریزی بهبود یافته است. نتایج این مقاله مروری را می‌توان در موارد زیر دسته‌بندی کرد:

- در تمامی نانومواد دوبعدی، عوامل مهم در افزایش حفاظت مانع، کیفیت پراکندگی نانوپرکننده‌ها، درصد وزنی و افزودن گروه‌های عاملی بود.
- نتایج این مقاله مروری نشان داد که هر سه نانومواد نیتريد با شکل ورقه مانند که دارای سطح ویژه بالایی هستند از نفوذ عوامل خوردنده به داخل پوشش جلوگیری می‌کنند و در نتیجه مسیر انتشار طولانی‌تر و مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد. این نانومواد همچنین با کاهش منافذ و عیوب پلیمری، پوشش‌ها را اصلاح می‌کنند و زاویه تماس را افزایش می‌دهند.
- در مورد پوشش‌های پلیمری تقویت شده با گرافن، از آنجایی که گرافن رفتار کاتدی نسبت به تمام فلزات دارد، در طول زمان منجر به خوردگی گالوانیکی می‌شود. خاک رس همچنین حاوی یون‌هایی است که باعث افزایش محتوای یونی و در نتیجه رسانایی یونی کامپوزیت پلیمری می‌شود. هدایت یونی و الکترونی باعث می‌شود خواص خوردگی بدتر شود. اما پوشش‌های پلیمری حاوی نیتريد بور به دلیل عایق بودن ذاتی خود از اتصال الکتریکی بین بستر و پوشش پلیمری جلوگیری می‌کنند.

مختلف مکسن در محیط‌های آبی یا حلال دیگر با هم می‌تواند کارایی ترکیبی آنها را برای مهار خوردگی بهبود بخشد. برای مثال، استفاده از انواع مختلف مکسن مخلوط شده با هم، فعالیت الکتروشیمیایی بهبود یافته‌ای را نشان داده است. علاوه بر این، باید درک عمیق‌تری از تأثیر پایانه‌های سطحی نسبت به رفتار امپدانس بالا و پایداری در محیط‌های شور ایجاد شود، که منجر به حفاظت/بازداری کمتر از خوردگی می‌شود

- نانومواد معرفی شده باعث کاهش هزینه‌های خدمات تعمیر و افزایش طول عمر نانو پوشش‌های پلیمری می‌شود. این منجر به نانومواد مقرون‌به‌صرفه با بهبود عملکرد ضد خوردگی و دوام و یک پارچگی سیستم‌های پوشش می‌شود.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

تشکر و قدردانی

این مقاله به وسیله بنیاد ملی نخبگان (جایزه شهید چمران) حمایت مالی شده است.

- اگرچه مواد دوبعدی مبتنی بر گرافن و نیتريد بور دارای اثرات مانع فیزیکی برجسته هستند، اما به دلیل هزینه‌های آماده‌سازی بالا، پراکنش دشوار، گروه‌های عملکردی سطحی کمتر و میل ترکیبی ضعیف به رزین‌ها، برای تولیدات تجاری در مقیاس بزرگ مناسب نیستند. هیدروکسید لایه مضاعف (LDH) یک نانو ماده دوبعدی چند منظوره است که از یک لایه اصلی تشکیل شده است که در آن آنیون‌های بین لایه‌ای و مولکول‌های آب روی یکدیگر همپوشانی دارند. فرآیند سنتز LDH ساده است و مواد اولیه به راحتی در دسترس هستند. سطح ورقه ورقه اصلی حاوی تعداد زیادی گروه هیدروکسیل است که میل ترکیبی به رزین‌های آلی را بهبود می‌بخشد. از سوی دیگر، آنیون‌های بین لایه‌ای با نیروی الکترواستاتیکی به لایه اصلی متصل می‌شوند و آنیون‌های بین لایه‌ای قابل تعویض هستند. بنابراین می‌توان از آن به عنوان یک نانو حامل ایده‌آل در زمینه ضد خوردگی استفاده کرد.
- تحقیقات در مورد رفتار ضد خوردگی این خانواده بزرگ از کاربیدها/ نیتريد‌ها و کربونیتريد‌های لایه‌ای دوبعدی بسیار محدود است و هنوز فراتر از مکسن $Ti_3C_2T_x$ گسترش نیافته است. مکسن‌های متشکل از فلزات واسطه با الکترون‌گاتیوی بالا ممکن است برای مهار انتشار خوردگی موثرتر باشند. معرفی دو ترکیب

۴- منابع

1. Pourhashem S, Rashidi A, Alaei M, Moradi MA, Maklavany DM. Developing a new method for synthesizing amine functionalized gC_3N_4 nanosheets for application as anti-corrosion nanofiller in epoxy coatings. *SN Appl Sci*. 2019;1:1-11. <https://doi.org/10.1007/s42452-018-0123-7>.
2. Javaherdashti R. How corrosion affects industry and life. *Anti-Corros Methods Mater*. 2000;47:30-34. <https://doi.org/10.1108/00035590010310003>.
3. Tiu BDB, Advincula RC. Polymeric corrosion inhibitors for the oil and gas industry: Design principles and mechanism. *React Funct Polym*. 2015;95:25-45. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.08.006>.
4. Ranjbar Z, Montazeri S, Jalili M. Optimization of a waterborne epoxy coatings formulation via experimental design. *Prog Color Color Coat*. 2009;2:23-33. <https://doi.org/10.30509/pccc.2009.75748>.
5. Olajire AA. Recent advances on organic coating system technologies for corrosion protection of offshore metallic structures. *J Mol Liq*. 2018;269:572-606. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.053>.
6. Hosseinpour A, Abadchi MR, Mirzaee M, Tabar FA, Ramezanzadeh B. Recent advances and future perspectives for carbon nanostructures reinforced organic coating for anti-corrosion application. *Surf Interfaces*. 2021;23:100994. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2021.100994>.
7. Mert BD. Corrosion protection of aluminum by electrochemically synthesized composite organic coating. *Corros Sci*. 2016;103:88-94. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.11.008>.
8. Sun H, Jiang F, Lei F, Chen L, Zhang H, Leng J, Sun D. Graphite fluoride reinforced PA6 composites: Crystallization and mechanical properties. *Mater Today Commun* 2018;16:217-225. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.06.007>
9. Mirzaee M, Abadchi MR, Fateh A, Zolriasatein A. Investigation of Corrosion Properties of Modified Epoxy and Polyurethane Organic Coating on Steel Substrate. *Prog Color Color Coat* 2022;15(1):25-36. <https://doi.org/10.30509/pccc2021.166736.1092>.
10. Ruhi G, Bhandari H, Dhawan SK. Designing of corrosion resistant epoxy coatings embedded with polypyrrole/SiO₂ composite. *Prog Org Coat* 2014;77(9):1484-1498.
11. Arunkumar S, Jegatheesh V, Soundharya R, Alka MJ, Mayavan S. BCN based oil coatings for mild steel under aggressive chloride ion environment. *Appl Surf Sci*. 2018;449:287-294. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.030>.
12. Huang YC, Lo TY, Chao CG, Whang WT. Anti-corrosion characteristics of polyimide/h-boron nitride composite films with different polymer configurations. *Surf Coat Technol*. 2014;260:113-117. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.09.043>.
13. Cao S, Yu J. g-C₃N₄-based photocatalysts for hydrogen generation. *J Phys Chem Lett*. 2014;5(12):2101-2107. <https://doi.org/10.1002/cctc.201601659>.
14. Song B, Wang T, Sun H, Liu H, Mai X, Wang X, Wang L, Wang N, Huang Y, Guo Z. Graphitic carbon nitride (g-

- C3N4) interfacially strengthened carbon fiber epoxy composites. *Compos Sci Technol* 2018;167:515-521. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.08.031>
15. Khan A, Putegowda M, Jagadeesh P, Marwani HM, Asiri AM, Manikandan A, Parwaz Khan AA, Ashraf GM, Rangappa SM, Siengchin S. Review on Nitride compounds and its polymer composites: A multifunctional material. *J Mater Res Technol* 2022;18:2175-2193. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.032>
 16. Xia Y, He Y, Chen C, Wu Y, Zhong F, Chen J. Co-modification of polydopamine and KH560 on g-C3N4 nanosheets for enhancing the corrosion protection property of waterborne epoxy coating. *React Funct Polym* 2020;146:104405. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104405>
 17. Malav JK, Rathod R, Umare S, Vidyasagar D. Structural, thermal and anticorrosion properties of electroactive polyimide/g-C3N4 composites. *Mater Res Express* 2018;5:095309. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad719>
 18. Xia Y, Zhang N, Zhou Z, Chen C, Wu Y, Zhong F, Lv Y, He Y. Incorporating SiO2 functionalized g-C3N4 sheets to enhance anticorrosion performance of waterborne epoxy. *Prog Org Coat* 2020;147:105768. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105768>
 19. Pourhashem S, Duan J, Guan F, Wang N, Gao Y, Hou B. New effects of TiO2 nanotube/g-C3N4 hybrids on the corrosion protection performance of epoxy coatings. *J Mol Liq* 2020;317:114214. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114214>
 20. Xu JH, Ye S, Ding CD, Tan LH, Fu JJ. Autonomous self-healing supramolecular elastomer reinforced and toughened by graphitic carbon nitride nanosheets tailored for smart anticorrosion coating applications. *J Mater Chem A* 2018;6(14):5887-5898. <https://doi.org/10.1039/C7TA09841C>
 21. Chen C, He Y, Xiao G, Zhong F, Xia Y, Wu Y. Graphitic C3N4-assisted dispersion of graphene to improve the corrosion resistance of waterborne epoxy coating. *Prog Org Coat* 2020;139:105448. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105448>
 22. Lei F, Wu B, Sun H, Jiang F, Yang J, Sun D. Simultaneously improving the anticorrosion and antiscratch performance of epoxy coatings with graphite fluoride via large-scale preparation. *Ind Eng Chem Res* 2018;57:16709-16717. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04405>
 23. Goyenola C, Stafstrom S, Schmidt S, Hultman L, Gueorguiev GK. Carbon fluoride, CFx: Structural diversity as predicted by first principles. *J Phys Chem C* 2014;118(12):6514-6521. <https://doi.org/10.1021/jp500653c>
 24. Cheng WJ, Sellers RS, Anderson MH, Sridharan K, Wang CJ, Allen TR. Zirconium effect on the corrosion behavior of 316L stainless steel alloy and Hastelloy-N superalloy in molten fluoride salt. *Nucl Technol* 2013;183:248-259. <https://doi.org/10.13182/NT12-125>
 25. Lei F, Zhang C, Cai Z, Yang J, Sun H, Sun D. Epoxy toughening with graphite fluoride: Toward high toughness and strength. *Polym* 2018;150:44-51. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.07.084>
 26. Alipanah N, Yari H, Mahdavian M, Ramezanzadeh B, Bahlakeh G. MIL-88A (Fe) filler with duplicate corrosion inhibitive/barrier effect for epoxy coatings: Electrochemical, molecular simulation, and cathodic delamination studies. *J Ind Eng Chem* 2021;97:200-215. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.01.035>
 27. Sun L, Boo WJ, Clearfield A, Sue HJ, Pham H. Barrier properties of model epoxy nanocomposites. *J Membr Sci* 2008;318:129-136. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.02.041>
 28. Maadani M, Jafari H, Saeb MR, Ramezanzadeh B, Najafi F, Puglia D. Studying the corrosion protection behavior of an epoxy composite coating reinforced with functionalized graphene oxide by second and fourth generations of poly(amidoamine) dendrimers (GO-PAMAM-2, 4). *Prog Color Color Coats* 2020;13(4):261-273. <https://doi.org/10.30509/pccc.2020.81655>
 29. Ricci A, Cataldi A, Zara S, Gallorini M. Graphene-oxide-enriched biomaterials: a focus on osteo and chondroinductive properties and immunomodulation. *Mater* 2022;15:2229. <https://doi.org/10.3390/ma1506229>
 30. Li LH, Xing T, Chen Y, Jones R. Boron nitride nanosheets for metal protection. *Adv Mater Interfaces* 2014;1(8):1300132. <https://doi.org/10.1002/admi.201300132>
 31. Priyadarsini S, Mohanty S, Mukherjee S, Basu S, Mishra M. Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and biology application. *J nanostructure* 2018;8(2):123-137. <https://doi.org/10.3390/nano13061092>
 32. Olabi A, Abdelkareem MA, Wilberforce T, Sayed ET. Application of graphene in energy storage device—A review. *Renew Sust Energ Rev* 2021;135:110026. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110026>
 33. Prasad D, Tuberquia JC, Harl RR, Jennings GK, Bolotin KI. Graphene: corrosion-inhibiting coating. *ACS nano* 2012;6:1102-1108. <https://doi.org/10.1021/nn203507y>
 34. George JS, Vijayan P, Paduvilan JK, Salim N, Sunarso J, Kalarikkal N, Hameed N, Thomas S. Advances and future outlook in epoxy/graphene composites for anticorrosive applications. *Prog Org Coat* 2022;162:106571. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106571>
 35. Pourhashem S, Ghasemy E, Rashidi A, Vaezi MR. A review on application of carbon nanostructures as nanofiller in corrosion-resistant organic coatings. *J Coat Technol Res* 2019;1:1-37. <https://doi.org/10.1007/s11998-019-00275-6>
 36. Alhumade H, Yu A, Elkamel A, Simon L, Abdala A. Enhanced protective properties and UV stability of epoxy/graphene nanocomposite coating on stainless steel. *Express Polym Lett* 2016;10(12):1034-1046. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2016.96>
 37. Monetta T, Acquesta A, Carangelo A, Naddeo C, Guadagno L. Enhancement of photooxidative and corrosion resistance of epoxy/graphene water-based coatings on metallic substrate. *Prog Org Coat* 2019;135:7-18. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.05.031>
 38. Pourhashem S, Vaezi MR, Rashidi A, Bagherzadeh MR. Exploring corrosion protection properties of solvent based epoxy-graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel. *Corros Sci* 2017;115:78-92. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.008>
 39. Rajabi M, Rashed G, Zaarei D. Assessment of graphene oxide/epoxy nanocomposite as corrosion resistance coating on carbon steel. *Corros Eng Sci Technol* 2015;50(7):509-16. <https://doi.org/10.1179/1743278214Y0000000232>

40. Krishnamoorthy K, Jeyasubramanian K, Premanathan M, Subbiah G, Shin HS, Kim SJ. Graphene oxide nanopaint. *Carbon*. 2014;72:328-37. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.013>
41. Mo M, Zhao W, Chen Z, Yu Q, Zeng Z, Wu X, et al. Excellent tribological and anti-corrosion performance of polyurethane composite coatings reinforced with functionalized graphene and graphene oxide nanosheets. *RSC Adv*. 2015;5:56486-97. <https://doi.org/10.1039/C5RA10494G>
42. Zhang Z, Zhang W, Li D, Sun Y, Wang Z, Hou C, et al. Mechanical and anticorrosive properties of graphene/epoxy resin composites coating prepared by in-situ method. *Int J Mol Sci*. 2015;16(1):2239-51. <https://doi.org/10.3390/ijms16012239>
43. Richards C, Glover C, Williams G, McMurray H, Baker J. Evaluation of multi-layered graphene nano-platelet composite coatings for corrosion control part I-contact potentials and gas permeability. *Corros Sci*. 2018;136:285-91. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.03.016>
44. Li J, Gan L, Liu Y, Mateti S, Lei W, Chen Y, et al. Boron nitride nanosheets reinforced waterborne polyurethane coatings for improving corrosion resistance and antifriction properties. *Eur. Polym. J*. 2018;104:57-63. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.04.042>
45. Salunke DR, Gopalan V. Thermal and electrical behaviors of Boron Nitride/Epoxy reinforced polymer matrix composite—A review. *Polym Compos* 2021;42(4):1659-69. <https://doi.org/10.1002/pc.25952>
46. Cui M, Ren S, Qin S, Xue Q, Zhao H, Wang L. Processable poly (2-butylaniline)/hexagonal boron nitride nanohybrids for synergetic anticorrosive reinforcement of epoxy coating. *Corros Sci* 2018;131:187-98. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.11.022>
47. Lacombe CV, Bouvet G, Trinh D, Mallarino S, Touzain S. Water uptake in free films and coatings using the Brasher and Kingsbury equation: a possible explanation of the different values obtained by electrochemical Impedance spectroscopy and gravimetry. *Electrochim Acta* 2017;231:162-70. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.051>
48. Miszczyk A, Darowicki K. Water uptake in protective organic coatings and its reflection in measured coating impedance. *Prog Org Coat* 2018;124:296-302. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.03.002>
49. Zhang YY, Pei QX, Liu HY, Wei N. Thermal conductivity of a h-BCN monolayer. *Phys Chem Chem Phys* 2017;19(40):27326-31. <https://doi.org/10.1039/C7CP04982J>
50. Wu Y, He Y, Chen C, Zhong F, Li H, Chen J, et al. Non-covalently functionalized boron nitride by graphene oxide for anticorrosive reinforcement of water-borne epoxy coating. *Colloids Surf A Physicochem* 2020;587:124337. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124337>
51. Huang H, Huang X, Xie Y, Tian Y, Jiang X, Zhang X. Fabrication of h-BN-rGO@ PDA nanohybrids for composite coatings with enhanced anticorrosion performance. *Prog Org Coat* 2019;130:124-31. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.01.059>
52. Liu H, Hao W, Qin Y. In situ preparation and properties of waterborne polyurethane/edge-isocyanated hexagonal boron nitride composite dispersions. *J Coat Technol Res*. 2020;18:117-27. <https://doi.org/10.1007/S11998-020-00385-6>
53. Wan P, Zhao N, Qi F, Zhang B, Xiong H, Yuan H, et al. Synthesis of PDA-BN@ f-Al₂O₃ hybrid for nanocomposite epoxy coating with superior corrosion protective properties. *Prog Org Coat*. 2020;146:105713. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105713>
54. Wu Y, He Y, Zhou T, Chen C, Zhong F, Xia Y, et al. Synergistic functionalization of h-BN by mechanical exfoliation and PEI chemical modification for enhancing the corrosion resistance of waterborne epoxy coating. *Prog Org Coat*. 2020;142:105541. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105541>
55. Wu Y, Yu J, Zhao W, Wang C, Wu B, Lu G. Investigating the anti-corrosion behaviors of the waterborne epoxy composite coatings with barrier and inhibition roles on mild steel. *Prog Org Coat*. 2019;133:8-18. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.028>
56. Cui M, Ren S, Chen J, Liu S, Zhang G, Zhao H, et al. Anticorrosive performance of waterborne epoxy coatings containing water-dispersible hexagonal boron nitride (h-BN) nanosheets. *Appl Surf Sci* 2017;397:77-86. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.141>
57. Zhang C, He Y, Li F, Di H, Zhang L, Zhan Y. h-BN decorated with Fe₃O₄ nanoparticles through mussel-inspired chemistry of dopamine for reinforcing anticorrosion performance of epoxy coatings. *J Alloys Compd* 2016;685:743-51. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.220>
58. Husain E, Narayanan TN, Taha-Tijerina J, Vinod S, Vajtai R, Ajayan PM. Marine corrosion protective coatings of hexagonal boron nitride thin films on stainless steel. *ACS Appl Mater Interfaces* 2013;5(10):4129-35. <https://doi.org/10.1021/am400016y>
59. Sarkar N, Sahoo G, Das R, Prusty G, Sahu D, Swain SK. Anticorrosion performance of three-dimensional hierarchical PANI@ BN nanohybrids. *Ind Eng Chem Res* 2016;55(11):2921-31. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04887>
60. Cui M, Ren S, Qin S, Xue Q, Zhao H, Wang L. Non-covalent functionalized hexagonal boron nitride nanoplatelets to improve corrosion and wear resistance of epoxy coatings. *RSC Adv* 2017;7(70):44043-53. <https://doi.org/10.1039/C7RA06835B>
61. Yu J, Zhao W, Liu G, Wu Y, Wang D. Anti-corrosion mechanism of 2D nanosheet materials in waterborne epoxy coatings. *Surf Topogr Metrol Prop* 2018;6(3):034019. Available from: <https://doi.org/10.1088/2051-672X/aad5ab>
62. Gao X, Bilal M, Ali N, Yun S, Wang J, Ni L, et al. Two-dimensional nanosheets functionalized water-borne polyurethane nanocomposites with improved mechanical and anti-corrosion properties. *Inorg Nano-Met Chem* 2020;50(12):1358-66. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1749656>
63. Huang Z, Zhao W, Zhao W, Ci X, Li W. Tribological and anti-corrosion performance of epoxy resin composite coatings reinforced with differently sized cubic boron nitride (CBN) particles. *Friction* 2020;1:1-15. <https://doi.org/10.1007/s40544-019-0329-8>
64. Kardar P, Amini R. Studying the Active Corrosion Inhibition Effect of the Ce³⁺/2-Mercaptobenzothiazole Loaded NaY Zeolite/Zn-Al LDH Based Containers in a Silane Coating. *Prog Color Color Coat* 2022;15(1):1-9. <https://doi.org/10.30509/pccc.2022.81675>

65. Karami Z, Jouyandeh M, Ali JA, Ganjali MR, Aghazadeh M, Paran SMR, et al. Epoxy/layered double hydroxide (LDH) nanocomposites: Synthesis, characterization, and Excellent cure feature of nitrate anion intercalated Zn-Al LDH. *Prog Org Coat* 2019;136:105218. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105218>
66. Su Y, Qiu S, Yang D, Liu S, Zhao H, Wang L, Xue Q. Active anti-corrosion of epoxy coating by nitrite ions intercalated MgAl LDH. *J Hazard Mater*. 2020;391:122215. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122215>
67. Zhang Y, Yu P, Wu J, Chen F, Li Y, Zhang Y, Zuo YX, Qi Y. Enhancement of anticorrosion protection via inhibitor-loaded ZnAlCe-LDH nanocontainers embedded in sol-gel coatings. *J Coat Technol Res*. 2018;15(2):303-313. <https://doi.org/10.1007/s11998-017-9978-6>
68. Hang TTX, Truc TA, Duong NT, Pèbère N, Olivier MG. Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel. *Prog Org Coat*. 2012;74(2):343-348. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.10.020>
69. Shkirskiy V, Keil P, Hintze-Bruening H, Leroux F, Vialat P, Lefèvre G, et al. Factors affecting MoO₄²⁻-inhibitor release from Zn₂Al based layered double hydroxide and their implication in protecting hot dip galvanized steel by means of organic coatings. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2015;7(45):25180-25192. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06702>
70. Mei Y, Xu J, Jiang L, Tan Q. Enhancing corrosion resistance of epoxy coating on steel reinforcement by aminobenzoate intercalated layered double hydroxides. *Prog Org Coat*. 2019;134:288-296. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.05.023>
71. Li D, Wang F, Yu X, Wang J, Liu Q, Yang P, et al. Anticorrosion organic coating with layered double hydroxide loaded with corrosion inhibitor of tungstate. *Prog Org Coat*. 2011;71:302-309. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.03.023>
72. Yan H, Li W, Li H, Fan X, Zhu M. Ti₃C₂ MXene nanosheets toward high-performance corrosion inhibitor for epoxy coating. *Prog Org Coat*. 2019;135:156-167. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.06.013>
73. Ji J, Zhao L, Shen Y, Liu S, Zhang Y. Covalent stabilization and functionalization of MXene via silylation reactions with improved surface properties. *FlatChem*. 2019;17:100128. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2019.100128>
74. Yan H, Cai M, Li W, Fan X, Zhu M. Amino-functionalized Ti₃C₂T_x with anti-corrosive/wear function for waterborne epoxy coating. *J Mater Sci Technol*. 2020;54:144-159. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.05.002>
75. Wang H, Qin S, Yang X, Fei G, Tian M, Shao Y, et al. A waterborne uniform graphene-poly (urethane-acrylate) complex with enhanced anticorrosive properties enabled by ionic interaction. *Chem Eng J*. 2018;351:939-951. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.151>
76. Wen JG, Geng W, Geng H-Zh, Zhao H, Jing LCh, Yuan XT, et al. Improvement of corrosion resistance of waterborne polyurethane coatings by covalent and noncovalent grafted graphene oxide nanosheets", *ACS omega*, 4(23), 20265-20274., 2019. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02687>
77. Zhang F, Liu W, Wang Sh, Liu Ch, Shi H, Liang L, Pi K, Surface functionalization of Ti₃C₂T_x and its application in aqueous polymer nanocomposites for reinforcing corrosion protection", *Compos B Eng*. 217, 108900. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108900>
78. Cai M, Fan X, Yan H, Li Y, Song Sh, Li W, et al. In situ assemble Ti₃C₂T_x MXene@ MgAl-LDH heterostructure towards anticorrosion and antiwear application", *Chem Eng J*, 419, 130050., 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130050>
79. Li S, Huang H, Chen F, He X, Ma Y, Zhang L, et al. Reinforced anticorrosion performance of waterborne epoxy coating with eco-friendly L-cysteine modified Ti₃C₂T_x MXene nanosheets. *Prog Org Coat*. 2021;161:106478. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106478>
80. Sheng X, Li S, Huang H, Zhao Y, Chen Y, Zhang L, Xie D. Anticorrosive and UV-blocking waterborne polyurethane composite coating containing novel two-dimensional Ti₃C₂ MXene nanosheets. *J Mater Sci*. 2021;56:4212-4224. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05525-2>

How to cite this article:

Mirzaee M, Rezaei Abadchi M, Rashidi A. Investigation of Core-shell Polymer Structures With Application in Paint and Resin Industry. *J Stud color world*. 2023;13(2): 95-132. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.22517278.1402.13.2.1.5> [In Persian].