

مروری بر نقش نانومواد در بهبود خواص مقاومت به خوردگی پوشش‌های غنی از روی

منا احسان جو^۱، سمیه محمدی^{*۲}، ناز چایی بخش لنگرودی^۳

۱- کارشناسی ارشد، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، دانشگاه گیلان، گیلان، ایران، صندوق پستی: ۴۱۳۳۵-۱۹۱۴۱.

۲- استادیار، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، دانشگاه گیلان، گیلان، ایران، صندوق پستی: ۴۱۳۳۵-۱۹۱۴۱.

۳- دانشیار، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، دانشگاه گیلان، گیلان، ایران، صندوق پستی: ۴۱۳۳۵-۱۹۱۴۱.

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۴/۱۲ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۸/۰۷/۰۱ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۷/۰۲ در دسترس بهصورت الکترونیک: ۹۸/۰۸/۱۸

چکیده

پوشش‌های غنی از روی، یکی از پرمصرف‌ترین پوشش‌های مقاوم به خوردگی در صنایع مختلف به شمار می‌روند. در این پوشش‌ها اغلب از درصد های بالای پودر روی (بالای ۹۰٪ وزنی در فیلم خشک) به منظور حفاظت کاتدی موثر استفاده می‌شود که خود منجر به بروز مشکلات زیادی در این پوشش‌ها از جمله کاهش چسبندگی پوشش به بستر فلز، کاهش خواص فیزیکی و مکانیکی و افزایش گرانروی رنگ می‌شود. به منظور کاهش مشکلات یادشده، محققان سعی کرده‌اند تا با جایگزینی مقادیر کمی از پودر روی با نانومواد (۰/۲ تا ۵ درصد وزنی)، هم‌زمان با کاهش درصد پودر روی در این پوشش‌ها، دوره حفاظت کاتدی و همچنین خاصیت حفاظت سدی-فیزیکی را در این پوشش‌ها افزایش دهند. در این مقاله، نانومواد مورد استفاده در پوشش‌های غنی از روی، به ۵ دسته کلی طبقه‌بندی شدند و نقش و سازوکار عملکرد هر دسته مورد بررسی قرار گرفت. نانومواد رسانای فلزی (شامل نانوذرات آلومینیم، منیزیم و روی) با افزایش پیوندهای الکتریکی و بهبود محصولات خوردگی عمل می‌کنند. نانومواد رسانای پایه کربنی (شامل نانوذرات کربن سیاه و نانولوله‌های کربنی) موجب افزایش هر دو ویژگی حفاظت کاتدی و حفاظت سدی-فیزیکی در پوشش می‌شوند. پلیمرهای رسانا از جمله پلی‌آئیلین اغلب به صورت ترکیب با سایر نانومواد موجب کاهش تخلخل و افزایش رسانایی پوشش می‌شوند. نانومواد نارسانا (شامل نانو رس و نانوهیدروکسیدهای لایه‌ای مضاعف) که تاثیر آنها به دلیل افزایش خاصیت سدکنندگی پوشش است و در نهایت، گرافن و مشتقات آن به دلیل خواص منحصر به فرد خود علاوه بر افزایش رسانایی و خاصیت سدکنندگی، موجب افزایش قابل توجه چسبندگی و مقاومت به جدایش کاتدی می‌شوند.

واژه‌های کلیدی

نانو مواد، پوشش غنی از روی، حفاظت کاتدی، حفاظت سدی-فیزیکی، فولاد کربنی.

چکیده تصویری





A Review on the Role of Nanoparticles in Improvement of Anti-corrosion Properties of Zinc Rich Coatings

Mona Ehsanjoo, Somayeh Mohammadi*, Naz Chaibakhsh Langroodi

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, P. O. Box: 41635-1914, Rasht, Iran.

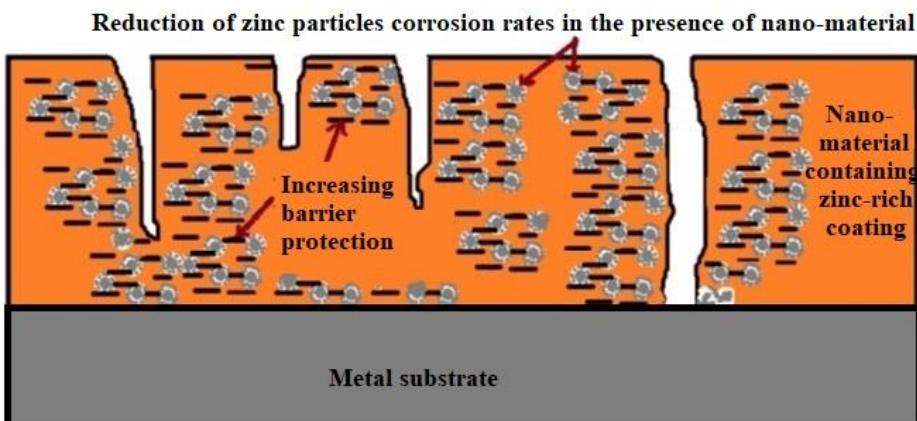
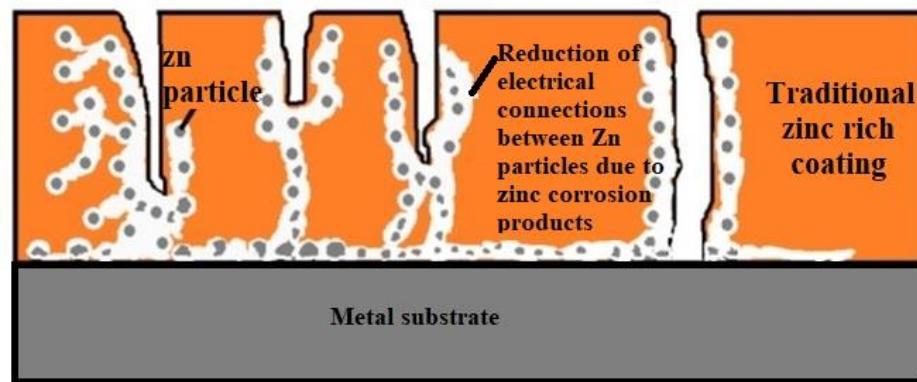
Abstract

Zinc-rich paints are one of the most widely used coatings in various industries. In these coatings, high percentages of zinc powder (over 90% by weight in dry film) uses to provide effective cathodic protection, which can lead to many problems in these coatings: reducing the adhesion of the coating to the metal substrate, reducing the physical and mechanical properties and increasing the viscosity of the paint. In order to reduce the above problems, researchers have tried to replace small amounts of zinc powder with nanomaterials, simultaneously with the reduction of the percentage of zinc powder in these coatings, increase the cathodic protection period as well as the physical-barrier protection properties in these coatings. In this paper, the used nanomaterials in zinc-rich coatings were classified into five general categories and the role and mechanism of performance in each category were investigated. Metallic conductive nanomaterials (including aluminum, magnesium and zinc nanoparticles) with increasing electrical connections and improving corrosion products. Carbon-based conductive nanomaterials (including carbon black nanoparticles and carbon nanotubes) that enhance both cathodic protection and physical-barrier protection properties. Conductive polymers, including polyaniline, are often combined with other nanomaterials, reducing porosity and increasing the conductivity of the coating. Nonconductive nano materials (including nano-clay and layered double hydroxide) that their effect is due to the increased barrier properties of the coating and finally, graphene and its derivatives, due to their unique properties in addition to increasing the conductivity and the barrier properties, significantly increase the adhesion and cathodic delamination resistance.

Keywords

Nanomaterials, Zinc-rich coating, Cathodic protection, Barrier protection, Carbon steel.

Graphical abstract



۱- مقدمه

یکدیگر و با سطح بستر فولادی تماس الکتریکی داشته باشند و امکان برقراری جریان الکتریکی فراهم باشد [۸، ۷].

از طرفی، استفاده از درصدهای بالای پودر روی در این پوشش‌ها، موجب ایجاد مشکلاتی در پوشش می‌شود که بدین شرح است:

- تخلخل بالا در پوشش که عبور مواد خورنده و اکسایش پودر روی را تسريع می‌کند.
- کاهش چسبندگی این پوشش‌ها به بستر فولاد بهدلیل کاهش چشمگیر
- بستر پلیمری
- کاهش پیوستگی پوشش

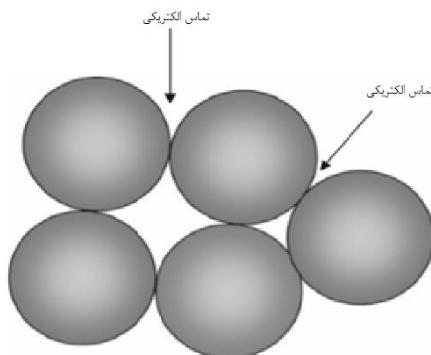
• کاهش خواص فیزیکی و مکانیکی از جمله مقاومت به ضربه

• گرانروی بالای رنگ، سختی اختلاط و اعمال رنگ

• به هم چسبیدن ذرات پودر روی در هنگام نگهداری رنگ [۹-۷].

در این پوشش‌ها اغلب از ذرات کروی پودر روی با اندازه $5-10 \mu\text{m}$ استفاده می‌شود. هرچه درصد پودر روی در این پوشش‌ها بالاتر باشد، از نظر عملکرد شباهت بیشتری با فولاد گالوانیزه پیدا می‌کنند [۱۲-۱۰]. در شکل هندسی کره با توجه به شکل ۱، حتی در درصدهای وزنی بالای پودر روی و زمانی که ذرات کروی روی در تماس کامل با یکدیگر هستند، تماس بین آنها از نقاط بسیار محدودی صورت می‌گیرد، به‌طوری که اکسایش جزئی ذرات روی، به‌راحتی موجب کاهش تماس الکتریکی ذرات روی از یکدیگر و کاهش دوره حفاظت کاتدی پوشش می‌شود که این یکی از نقاط ضعف این پوشش‌ها در تامین حفاظت کاتدی موثر بهشمار می‌رود [۷].

بدین ترتیب حجم زیادی از پودر روی در این پوشش‌ها علاوه بر استفاده باقی می‌ماند و به عنوان ماده پرکن در پوشش در مرحله دوم یعنی مرحله حفاظت ZRP-فیزیکی از عملکرد این پوشش‌ها استفاده می‌شود [۷]. بر این اساس نیاز به ایجاد نقاط اتصال اضافی بین ذرات روی در بهبود عملکرد حفاظت کاتدی و در عین حال کاهش میزان درصد پودر روی در پوشش‌های ZRP به‌منظور رفع مشکلات ناشی از درصد بالای پودر روی در این پوشش‌ها کاملاً احساس می‌شود [۷]. اخیراً استفاده از پوشش‌های ZRP از نوع پودری که نسبت به پوشش‌های پایه حلالی فاقد ترکیبات آلی فرار است (VOC)^۴ بسیار مورد توجه واقع شده است.



شکل ۱- ارتباط الکتریکی بین ذرات روی [۷].

⁴ Volatile organic compound

خوردگی عادی ترین پدیده شیمیایی و اغلب الکتروشیمیایی است که در اثر واکنش یک فلز با محیط پیرامون آن رخ داده و منجر به تخریب فلز می‌گردد. این پدیده طبیعی سالانه خسارت‌های قابل توجهی در کل دنیا به بار می‌آورد به‌طوری که بسیار فراتر از خسارات ناشی از بلایای طبیعی از جمله سیل، زلزله، طوفان، آتش‌سوزی و صاعقه است. به‌منظور کاهش هزینه‌های ناشی از خوردگی، شیوه‌های متفاوتی برای کاهش سرعت خوردگی وجود دارد که عبارتند از انتخاب مناسب مواد، طراحی مناسب سازه‌ها، حفاظت کاتدی، حفاظت آندی، استفاده از بازارندهای خوردگی و استفاده از پوشش‌های سطحی محافظ خوردگی [۳-۱]. از میان انواع روش‌های حفاظت از خوردگی، استفاده از پوشش‌های محافظ خوردگی یکی از موثرترین و اقتصادی‌ترین شیوه‌ها استند و ۷۵٪ کل روش‌های حفاظتی را در بر می‌گیرند [۲-۱].

پوشش‌های محافظ خوردگی شامل پوشش‌های سدکننده، فداشونده و پوشش‌های فعل الکتروشیمیایی هستند [۴-۱]. فولاد گالوانیزه بیش از ۱۰۰ سال است که در مناطق و محیط‌های خورنده بهدلیل خواص حفاظت از خوردگی بالا، دوام و طول عمر، هزینه‌های نگهداری کم و غیره استفاده می‌شود [۵].

امروزه بهدلیل محدودیت گالوانیزه کردن بهویژه در سازه‌های بزرگ فولادی و همچنین دشواری و پیچیدگی عملیات جوشکاری ورق‌های گالوانیزه، رنگ‌های غنی از روی^۱ (ZRP) به عنوان گزینه‌ای مناسب و حتی جایگزین فولاد گالوانیزه مطرح هستند. پوشش‌های ZRP در محیط‌های شدیداً خورنده از جمله آب دریا، سکوهای آبی، صنعت خودرو، ساختمان و بسیاری از محیط‌های صنعتی بسیار پرکاربرد و پر تقاضا هستند [۶]. حفاظت از خوردگی پوشش‌های ZRP شامل دو مرحله است که عبارتند از:

۱- در مرحله اول که نسبت به مرحله دوم کوتاه‌تر است، بهدلیل منفی تر بودن پتانسیل احیا استاندارد روی نسبت به آهن، در اثر تماس روی با فولاد، در نواحی که پوشش دچار نقص شده است و فولاد در تماس با اکسیژن و آب قرار دارد، روی به عنوان فلز فدا شونده^۲ عمل کرده و به جای فولاد خوردگی می‌شود و از طریق حفاظت کاتدی محافظت می‌شود. در این مرحله تماس و هدایت الکتریکی بالا بین ذرات پودر روی و بین این ذرات و بستر فولاد شرط لازم برای حفاظت کاتدی است [۷].

۲- در مرحله بعدی، در اثر تشکیل محصولات خوردگی غیرهادی روی شامل ZnCO_3 و Zn(OH)_2 ZnO میکروحفرات موجود در پوشش توسط این محصولات مسدود شده و به همراه بستر پلیمری، حفاظت به صورت سدی-فیزیکی^۳ انجام می‌شود که این دوره نسبت به دوره اول طولانی‌تر است [۸]. برای دستیابی به حفاظت کاتدی مناسب، پوشش باید هادی جریان الکتریکی باشد. تحقیقات نشان داده است که بالاترین میزان رسانایی الکتریکی در یک پوشش ZRP زمانی حاصل می‌شود که درصد پودر روی در این پوشش‌ها بالاتر از ۸۰٪ وزنی در فیلم خشک باشد تا این ذرات با

¹ Zinc rich paints

² Zinc percolation

³ Barrier protection

گالوالیم^۳ که درصد نسبتاً زیادی Al داشت توسعه پیدا کردند [۲۱]. بر این اساس مطالعات چن^۴ نشان داد که افزودن Al به ZRP با بهبود محصولات خوردگی ناشی از روی در انر تشکیل ترکیباتی چون Al_2O_3 و $\text{Al}(\text{OH})_3$ موجب بهبود خاصیت سدی- فیزیکی پوشش می‌شود [۲۱]. در این مورد برخی از محققان نظر مخالف داشتند [۲۲، ۶]. آلومینیم به دلیل پتانسیل منفی که دارد تمایل زیادی برای واکنش با آب و تشکیل اکسید و هیدروکسید آلومینیم دارد. تشکیل Al_2O_3 بر سطح ذرات Al موجب کاهش رسانایی و دوره حفاظت کاتدی نسبت به ZRP شاهد می‌شود [۲۱]. بر اساس نتایج چن، حفاظت کاتدی خوب در این پوشش‌ها در ترکیب درصدهای کمتر از ۲۰٪ وزنی از Al قابل حصول است [۲۱]. بنابراین هرچند که Al پتانسیل منفی تری نسبت به روی دارد، اما بهدلیل تشکیل زود هنگام لایه اکسیدی نامحلول Al_2O_3 بر سطح ذرات، قادر به بهبود حفاظت گالوالیک در زمان‌های غوطه‌وری کوتاه نیست [۲۲]. نتایج کار محققان نشان داده است که طی زمان و با افزایش pH محیط که ناشی از واکنش احیا اکسیژن می‌باشد، لایه نامحلول Al_2O_3 طی واکنش ۱ دچار انحلال شده و آلومینیم مجدداً فعال می‌شود [۲۲].



اثرات جایگزینی جزئی ذرات روی با اکسید آهن میکای (MIO)^۴ و ذرات لایه‌ای آلومینیم (Al) بر روی خواص حفاظت از خوردگی پوشش اپوکسی غنی از روی توسط رمضان زاده و همکارانش بررسی شد [۲۲]. چهار نوع پوشش بر اساس جدول ۱ تهیه و خواص مقاومت به خوردگی آنها با یکدیگر مقایسه شد. OCP برای دو پوشش ۱ و ۲ منفی تر از OCP پوشش ۳ و ۴ بود. این بدان معناست که مقادیر OCP برای پوشش‌های حاوی Al تغییر نکرده و جایگزینی روی با MIO باعث افزایش ویژگی حفاظت کاتدی می‌شود. همچنین نتایج آزمون مهندمکی نشان داد که MIO خواص حفاظت کاتدی پوشش ZRP را به میزان قابل توجهی افزایش می‌دهد. جایگزینی ۱۰٪ وزنی Zn با ۱۰٪ وزنی Al باعث بهبود خواص حفاظت کاتدی در مقایسه با حالتی است که فقط از پودر روی استفاده می‌شود و زمانی که از مخلوط دونانوذره استفاده شد بهبودی مشاهده نشد. MIO بهدلیل ساختار لایه‌ای خود با کاهش سرعت نفوذ الکتروولیت به درون پوشش و کاهش سرعت اکسایش پودر روی موجب افزایش دوره حفاظت کاتدی می‌شود [۲۲].

² Galvalume

³ Chen

⁴ Micaceous iron oxide

اما برخلاف پوشش‌های ZRP پایه حلل میزان پودر روی در پوشش‌های پودری محدودیت دارد و اغلب کمتر از ۷۰٪ وزنی است و بالاتر از این میزان منجر به ایجاد پوششی ناهمگن می‌شود که نفوذ الکتروولیت در آن بهطور یکنواخت صورت نمی‌گیرد و درنتیجه کارایی پوشش کاهش می‌یابد. بهدلیل کاهش میزان پودر روی در این پوشش‌ها، نیاز به ایجاد پیوندهای کافی بین ذرات روی در این پوشش‌ها کاملاً مشهود است [۱۵-۱۳].

یکی از راههای ایجاد پیوندهای اضافی بین ذرات روی استفاده از ذرات روی با ریخت و شکل متفاوت است. در این حالت نتایج نشان داد که استفاده از ذرات روی با ریخت صفحه‌ای بهتهایی یا همراه با ذرات کروی قادر به افزایش سطح تماس ذرات روی است. اما بهدلیل دشواری‌های فرآیند تولید ذرات روی صفحه‌ای، این ذرات کمتر مورد توجه هستند و راه حل دیگر استفاده از سایر مواد و بهویژه نانومواد در بهبود خواص حفاظتی پوشش‌های ZRP است [۷]. نانوذرات، بهویژه نانوذرات رسانا در پوشش ZRP، با قرارگرفتن بین ذرات روی موجب افزایش اتصالات الکتریکی بین ذرات روی و بستر فلز و درنتیجه افزایش دوره حفاظت کاتدی می‌شوند. علاوه بر بهبود حفاظت کاتدی در این پوشش‌ها، در مرحله دوم حفاظت این پوشش‌ها (حفاظت سدی- فیزیکی) بهدلیل انحلال و تخریب محصولات ناشی از خوردگی روی، دوام و طول عمر مفید این پوشش‌ها کاهش می‌یابد.

در این مرحله اگر به هر دلیلی پوشش تخریب شود، روی دیگر قادر به حفاظت کاتدی از فولاد نخواهد بود و با توجه به خواص مکانیکی و چسبندگی ضعیف این پوشش‌ها امکان تخریب پوشش و شروع فرایند خوردگی بستر فلز زیاد است. در این مقاله، مروری بر کارهای انجام شده در این زمینه و نقش نانوذرات مختلف و سازوکار عملکرد آنها در بهبود خواص حفاظت کاتدی و حفاظت سدی- فیزیکی در پوشش‌های ZRP ارائه شده است.

۲- انواع نانومواد مورد استفاده در پوشش‌های غنی از روی

۲-۱- نانوذرات رسانای پایه فلزی و اکسیدهای فلزی

۲-۱-۱- نانوذرات آلومینیم

اثر آلومینیم در بهبود کارایی حفاظت از خوردگی فولاد گالوانیزه بررسی شده است [۲۰-۱۶]. بر این اساس دو نوع مرسمون فولاد گالوانیزه با پوششی حاوی Zn-Al(55%)-Si(1/5%) تحت عنوان گالفان^۱ و Zn-Al(5%) تحت عنوان

¹ Galfan

جدول ۱- فرمولاسیون پوشش‌های غنی از روی تهیه شده [۲۲].

| نمونه | مخلوط رنگدانه‌ها | PVC | PVC/CPVC |
|---------|--------------------------------|-------|----------|
| ۱ مخلوط | ۷۰ wt% Zn | ۵۹/۳۶ | ۱/۰۵ |
| ۲ مخلوط | ۶۰ wt% Zn+ ۱۰ wt% MIO | ۵۹/۹۳ | ۱/۰۸ |
| ۳ مخلوط | ۶۰ wt% Zn+ ۱۰ wt% Al | ۶۰/۳۶ | ۱/۰۶ |
| ۴ مخلوط | ۶۰ wt% Zn+ ۵ wt% MIO+ ۵ wt% Al | ۶۱/۰۴ | ۱/۱۴ |

درنتیجه ذرات Al غیرفعال می‌شوند، محصولات ناشی از خوردگی Al نیز در pH های بالا ناپایدار بوده و با انحلال آنها حفاظت سدی- فیزیکی پوشش کاهش می‌یابد.

بنابراین برخی از محققان از نانوذرات Al اصلاح سطح شده به منظور بهبود عملکرد ZRP استفاده کردند [۲۴]. در یک کار تحقیقاتی برای ایجاد پیوندهای الکتریکی اضافی بین ذرات روی و بستر فلز از نانوذرات آلومینیم استفاده شده است. در اینجا نانوذرات آلومینیم (با اندازه متوسط 100 nm) با استفاده از آمینوتری متیلن فسفونیک اسید که یک بازدارنده خوردگی محسوب می‌شود (ATMP) اصلاح سطح شدند و در پوشش ZRP حاوی 73% وزنی پودر روی جایگزین 2% وزنی از ذرات روی شدند (ضخامت پوشش‌ها حدود μm [۲۴]). اصلاح سطح Al با ATMP مانع از اکسایش و تغییرات سطح Al می‌شود و با حفظ ساختار فلزی آن، اتصالات الکتریکی بین Al و Zn و در نتیجه حفاظت کاتدی افزایش می‌یابد [۲۴].

۲-۱-۲-آلومینا

رجولی^۱ و همکارانش اثر آلومینای اصلاح سطح شده با پلیمر رسانای پلیپیروول را بر عملکرد ضدخوردگی دراز مدت ZRP بررسی کردند که به دلیل توزیع خوب، رسانایی و اثرات سدکنندگی، اثر مثبت بر کارایی پوشش ZRP داشت [۲۵].

۲-۱-۳-نانو ذرات روی

یکی از نانوذرات مورد استفاده در پوشش‌های ZRP، نانوذرات روی هستند [۷]. در پوشش‌های متداول، معمولاً از پودر روی با اندازه μm ۵-۱۰ و درصد وزنی بالای 80% استفاده می‌شود. بر اساس محاسبات انجام شده چنانچه در فرمول بنده ZRP از 92% وزنی پودر روی با چگالی g/cm^3 $7/14$ و 8% چسبنده با چگالی برابر با g/cm^3 $1/12$ استفاده شده باشد، ذرات روی فقط 52% از کل حجم فیلم را اشغال می‌کنند و $28/6\%$ از حجم فیلم توسط رزین اشغال می‌شود. باقیمانده حجم ($4/19\%$) مربوط به فضای خالی بین ذرات روی است (شکل ۳).

² Gergely

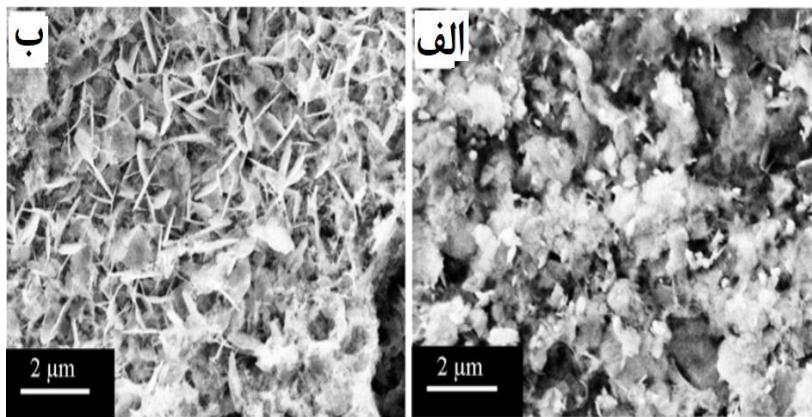
در مقایسه با MIO، ذرات Al به دلیل وجود یک لایه اکسیدی بر سطح آنها قادر به حفاظت کاتدی نبوده و در نتیجه، موجب کاهش تماس الکتریکی بین ذرات روی و کاهش دوره حفاظت کاتدی می‌شوند. بهطور کلی ذرات MIO می‌توانند خواص حفاظت از خوردگی پوشش را بهتر از ذرات آلومینیم افزایش دهند [۲۲].

در برخی از کارهای انجام شده، به منظور افزایش خاصیت گالوانیکی و همچنین توزیع نانوذرات آلومینیم و آلومینا در پوشش ZRP، سطح آنها با پلیمرهای رسانا از جمله پلیپیروول (PPy) پوشش داده شده است [۲۳]. نتایج نشان دادند که این نانوذرات ترکیبی در اثر توزیع خوب با کاهش سرعت خوردگی ذرات روی موجب افزایش دوره حفاظت کاتدی و همچنین خاصیت سدی- فیزیکی در پوشش می‌شوند. در حضور نانوذرات هیبریدی آلومینا- ppy، $1/125\%$ از نانوذرات ترکیبی در پوشش ZRP حاوی 80% پودر روی عملکرد حفاظت کاتدی موثر بوده اما با شدت کمتری اتفاق می‌افتد [۲۳]. از طرفی، با افزایش زمان و افزایش pH و انحلال لایه اکسیدی، ضخامت و حجم محصولات ناشی از خوردگی Al کاهش می‌یابد [۶].

تصاویر SEM و همچنین نتایج امپدانس والکترن^۱ در مورد دو نوع فولاد گالوانیزه حاوی $(/0.53)-Al$ و $ZnAl-(/0.2)-Al$ تحت شرایط $pH=12$ نشان داد که پوشش حاوی $(/0.2)-Al$ -Zn-Mg به دلیل اینکه حاوی Al کمتری نسبت به پوشش دیگر است، خاصیت سدی- فیزیکی بالاتری نشان می‌دهد (شکل ۲). از طرفی حضور منیزیم در ایجاد محصولات پایدارتر در pH های بالا موثر است هرچند که سازوکار عملکرد آن هنوز مشخص نیست [۶].

نتایج کار آنها نشان می‌دهند که نانوذرات Al به دلیل تمایل زیاد برای واکنش با آب و تشکیل فیلم Al_2O_3 و $\text{Al}(\text{OH})_3$ به تنهایی نقش چندان موثری در بهبود خواص حفاظت کاتدی و خواص سدکنندگی پوشش‌های ZRP به ویژه در طولانی مدت نشان نمی‌دهند. لایه‌های اکسیدی تشکیل شده بر سطح Al تا حدود $pH=7$ مانع خوردگی Al می‌شوند و سپس با افزایش pH با انحلال این لایه‌های اکسیدی خوردگی Al مجدد آغاز می‌شود [۲۴]. بنابراین، علاوه بر اینکه سطح Al در زمان‌های اولیه توسط محصولات خوردگی Al پوشیده و

¹ Walkner



شکل ۲- تصاویر SEM (الف) پوشش $(/0.2)-Al$ -Zn-Mg و (ب) پوشش $(/0.53)-Al$ بعد از $7/5$ ساعت غوطه‌وری در محلول سولفات سدیم $1/0\text{ Molar}$ و سود $1/0\text{ Molar}$ در $pH=12$ [۶].

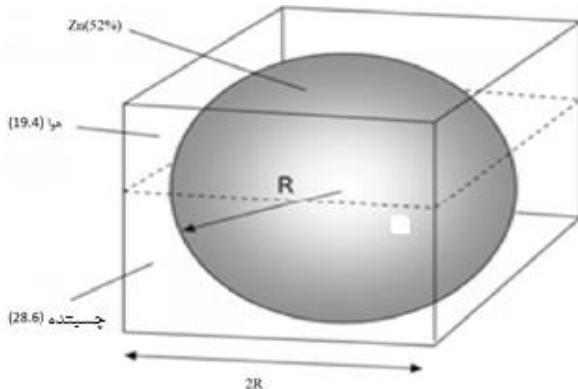
تشکیل یک لایه ضخیم و نامحلول بر سطح ذرات روی اصلاح شد [۲۶]. نتایج آزمون مهندسی نشان داد که استفاده از این ذرات اصلاح شده در پوشش ZRP حاوی ۴۰٪ حجمی از پودر روی موجب افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌ها با خاصیت سدی-فیزیکی این پوشش در مقایسه با پوشش شاهد است که حاوی ذرات روی اصلاح نشده است [۲۶].

۲-۱-۴- نانوذرات TiO_2

آناندھی^۲ و همکارانش اثر مقاومت به خوردگی و بهبود خواص چسبندگی ترکیب دی اکسید تیتانیم متخلخل^۳ (M-TiO₂) اصلاح سطح شده با پروپارژیل الکل (PA) را در آستر اپوکسی غنی از روی مطالعه کردند [۲۷]. الکل پروپارژیل (۲-پروپین-۱-ال) یکی از الکل‌های استیلنیک است که به طور گستره به عنوان بازدارنده خوردگی آهن در محیط‌های اسیدی و در مقیاس‌های صنعتی استفاده شده است. نتایج حاصل از آزمون مهندسی نشان داد که نمونه حاوی PA-TiO₂ در مقایسه با ZRP شاهد و ZRP حاوی m-TiO₂ مقاومت بیشتری نشان می‌دهد (تا ۷۲۰ ساعت بدون آثار زنگ باقی ماند) [۲۷]. نتایج آزمون چسبندگی نیز حاکی از افزایش چسبندگی در حضور نانوذرات اصلاح سطح شده است. مولکول‌های PA که توسط الکترون‌های π موجود در پیوندهای سه‌گانه ساختارشان به طور شیمیایی بر سطح نانوذرات TiO₂ جذب شده اند، قادرند با بستر فولاد نیز بر همکنش‌های محکمی برقرار کنند و موجب افزایش چسبندگی به میزان ۷/۷٪ شوند. همچنین اصلاح سطح با PA موجب بهبود توزیع نانوذرات در رنگ می‌شود [۲۷].

۲-۱-۵- اکسید آهن میکائی

در پژوهشی که توسط کاکایی^۴ و همکارانش انجام شد، اثر جایگزینی روی با اکسید آهن میکائی (MIO) در پوشش‌های غنی از روی معدنی بررسی شد.

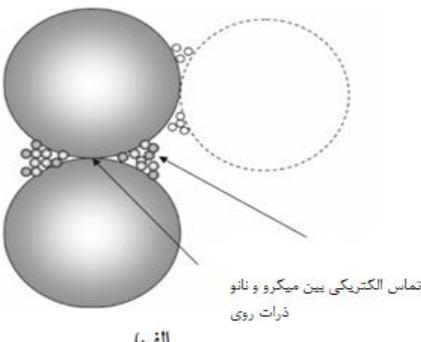


شکل ۳- حجم‌های محاسبه شده مربوط به ذره روی، بانیندر و هوا در پوشش ZRP حاوی ۹۲٪ وزنی از پودر روی [۷].

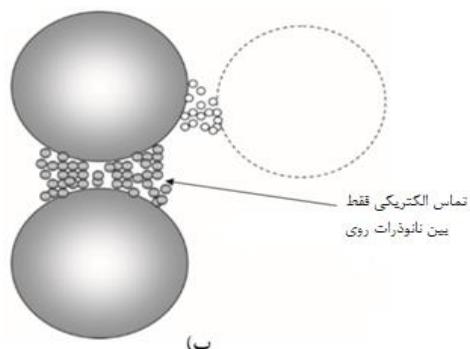
با توجه به این محاسبات مشخص شده است که چنانچه مقادیر مناسبی از نانوذرات روی (کمتر از ۱۹/۴٪ حجمی) مطابق شکل ۴-الف به پوشش اضافه شود قادر است اتصالات محدود ذرات روی را جبران کند و با برقراری اتصالات اضافی منجر به افزایش دوره حفاظت کاتدی پوشش شود [۷]. اما مقادیر بیشتر نانوذرات روی (بیشتر از ۱۹/۴٪) مطابق با شکل ۴-ب موجب جداشدن کامل میکروذرات روی و درنتیجه کاهش کارایی پوشش می‌شود. در این مطالعه نانوذرات روی با اندازه ۵۰ nm در مقادیر ۵٪ وزنی، ۱۰٪ وزنی و ۴۰٪ وزنی جایگزین پودر روی شدند (متوسط ضخامت پوشش‌ها ۸۰ μm است). بررسی‌ها نشان داد که در مقادیر مناسب (۵٪ و ۱۰٪ وزنی) از نانوذرات روی، دوره حفاظت کاتدی بیشتر از حالتی است که مقادیر بالای (۴۰٪ وزنی) از نانوذرات روی استفاده می‌شوند [۷].

برخی مطالعات نشان دادند که با کاهش فعالیت ذرات روی می‌توان کارایی پوشش ZRP را افزایش داد [۲۶]. نتایج کار پارک^۱ و همکارانش نشان داد که حفاظت موثر ZRP در مقادیر پودر روی با درصد حجمی بالای ۶۰٪ ایجاد می‌شود و برای افزایش کارایی پوشش در ترکیب درصددهای میانه از پودر روی، بهتر است که سرعت خوردگی ذرات روی کاهش داده شود. بهمنظور کاهش واکنش پذیری ذرات روی، سطح ذرات روی به صورت شیمیایی توسط ترکیب فسفریک اسید ۲-اتیل-هگزبل استر در حضور یون‌های Ca²⁺ بهمنظر

۱ Park

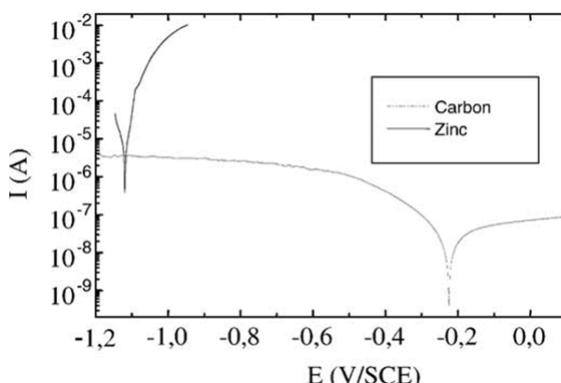


شکل ۴-الف) شکل شماتیک حاوی مقادیر مناسب از پودر روی (کمتر از ۱۹/۴٪ حجمی) و ب) شکل شماتیک پوشش ZRP حاوی مقادیر بیشتر از نانوذرات روی (بیشتر از ۱۹/۴٪ حجمی) [۷].



مارج بویز^۳ و همکارانش نشان داد که افزودن ۵٪ وزنی از CB به پوشش ZRP حاوی ۵۰٪ وزنی (ضخامت ۸۰ میکرومتر) از پودر روی در مقایسه با پوشش شاهد حاوی ۷۰٪ وزنی از پودر روی موجب افزایش دوره حفاظت کاتدی از ۱۵ روز به ۵۰ روز می‌شود. این بهبود بهدلیل وجود نانوذرات رسانای CB بین ذرات پودر روی و افزایش میزان پیوندهای الکتریکی بین ذرات است. در این حالت عملکرد پوشش‌های ZRP پودری قابل قیاس با پوشش‌های ZRP پایه ZRP حلal است [۱۳]. در زمان آغازین غوطه‌وری، میزان OCP پوشش شاهد ۱۰۵۰ mV/SCE و برای پوشش ZRP حاوی ۵٪ وزنی از CB برابر با ۹۴۰ mV/SCE گزارش شد. طبق آزمون پلاریزاسیون (شکل ۵) که به طور جداگانه برای الکترود روی و الکترود کربن با سطح 1 cm^2 در آب دریا گرفته شده است، پتانسیل خوردگی مربوط به الکترود روی برابر با ۱۱۲۰ mV/SCE و برای الکترود کربن ۲۲۰ mV/SCE به دست آمد. به علت مثبت‌تر بودن پتانسیل کربن نسبت به فلز روی، با افزودن CB به ZRP در اثر ایجاد یک پتانسیل مختلف، میزان OCP به سمت مقادیر مثبت‌تر جابجا می‌شود. از طرفی، وجود این اختلاف پتانسیل نسبتاً زیاد بین روی و CB خود عامل افزایش میزان جریان کاتدی از ذرات روی و عملکرد حفاظت کاتدی بهتر پوشش در حضور نانوذرات CB است [۱۳].

مارج بویز و همکارانش بار دیگر اثر افزودن ۵٪ وزنی از کربن سیاه را به پوشش حاوی ۵٪ از پودر روی که ۱۰٪ از آن پودر روی با شکل صفحه‌ای و ۴۰٪ از آن کروی (میانگین اندازه ذرات ۳۰ میکرون) (پوشش C) را در مقایسه با دو پوشش شاهد A (حاوی پودر روی کروی به میزان ۷۰٪ با میانگین اندازه ۲ میکرون) و پوشش B (حاوی ۵۰٪ از پودر روی که ۱۰٪ آن صفحه‌ای و ۴۰٪ از آن کروی با میانگین اندازه ذرات ۳۰ میکرون) در شرایط شبیه‌سازی شده آب دریا بررسی کردند [۱۴]. نتایج نشان دادند که افزودن رنگدانه‌های منجر به بهبود تماس الکتریکی بین ذرات Zn و افزایش طول مدت حفاظت کاتدی می‌شود، همچنین در تصویر SEM پوشش شاهد A مشاهده شد که محصولات خوردگی روی در قسمت بیرونی پوشش تشکیل شده، که نشان‌دهنده این است که تنها بخشی از ذرات روی در فرآیند حفاظت کاتدی درگیر بودند و نه همه آنها [۱۴].



شکل ۵- نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون از الکترود روی و کربن به طور جداگانه [۱۳].

برای این منظور، رنگ‌های سیلیکات غنی از روی پایه آبی بر اساس سیلیکات پتاسیم اصلاح شده با نانو سیلیکا با مقادیر مختلف روی و MIO تهیه شدند. نتایج نشان دادند که جایگزینی بیشتر پودر روی با رنگدانه MIO، مدت زمان حفاظت کاتدی را کوتاه می‌کند، که این به علت قرار گرفتن ذرات MIO بین ذرات روی و کاهش پیوندهای بین ذرات روی است اما در عین حال، عملکرد آزمون مهمنمکی تا ۱۰۰۰ ساعت رضایت‌بخش بود که این به علت اثرات موثر MIO لایه‌ای در حفاظت سدی-فیزیکی پوشش ZRP است [۲۸].

ژائو^۱ و همکارانش اثر ضدخوردگی پوشش‌های غنی از روی حاوی اکسید آهن میکایی را در آب دریا بررسی کردند [۲۹]. به این منظور ابتدا پوشش غنی از روی حاوی ۷۰٪ وزنی روی با اندازه مش ۴۰۰ و ۵۰۰ μm و ۳/۷۸ μm (۱۱۲ و ۱۶٪) را در حضور رزین سیلیکات آبی بهبود یافته تهیه کردند و روی سطح فولاد اعمال کردند. سپس ۵ نوع پوشش حاوی درصدهای مختلف (۸، ۱۰، ۱۲، ۱۴ و ۱۶٪) از اکسید آهن میکایی تهیه و روی پوشش قبل اعمال کردند (ضخامت پوشش‌ها ۲۰، ۳۰ و ۴۰ μm بودند)، در این کار اثر اندازه و ضخامت روی را بر میزان آب‌گریزی پوشش‌ها بررسی کردند و دریافتند هنگامی که ضخامت پوشش‌ها یکسان باشد زاویه تماس آب با پوشش‌ها دارای اختلاف کمی خواهد بود. در نتیجه، اندازه پودر روی تأثیر کمی بر میزان آب‌گریزی دارد و با افزایش ضخامت فیلم، آب‌گریز بودن پوشش‌ها افزایش می‌یابد. همچنین مشاهده شد که برای تمام پوشش‌ها میزان چسبندگی و قدرت ضربه ثابت بوده است که این نشان‌دهنده این است که رنگدانه‌ها و پرکننده‌های اضافه شده و محتویات آنها تاثیری در چسبندگی رزین به ستر فلزی ندارند. به علاوه آزمون سختی مداد انجام شده نشان داد که با افزایش درصد اکسید آهن میکایی از ۸ به ۱۶٪ میزان سختی مداد از ۲H به ۴H افزایش می‌یابد که بیانگر اینست که افزودن اکسید آهن میکایی می‌تواند مقاومت خراش پوشش را بهبود بخشد. نتایج EIS نیز فقط یک ثابت زمانی را در طول دوره آزمون نشان داد، که بدین معنی است که پوشش‌های کامپوزیتی از عملکرد حفاظتی خوبی برخوردار هستند [۲۹]. نتایج حاصل از فرکانس نقطه شکست نشان می‌دهد از آنجا که فرکانس نقطه شکست مربوط به تخلخل پوشش یا ناحیه نقص پوشش است f^* را می‌توان برای ارزیابی خصوصیات حفاظت پوشش استفاده کرد [۳۰، ۳۱]. پس از بررسی‌های انجام شده مشاهده شد که با افزایش اکسید آهن میکایی، نوسان فرکانس نقطه شکست با زمان غوطه‌وری تضعیف می‌شود که می‌توان از آن برای ارزیابی مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌های ضدخوردگی معدنی در آب دریا استفاده کرد [۲۹].

۲-۲-۲-۱- کربن سیاه^۳ (CB)

یکی از اولین نانوذرات مورد استفاده در بهبود خواص حفاظت کاتدی پوشش‌های ZRP نانوذره کربن سیاه (CB) است [۱۳-۱۵]. نتایج تحقیق

³ Marchebois

¹ Zhao

² Carbon black

وزنی پودر روی بدون حضور CNT با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی و آزمون SEM نشان دادند که این پوشش قادر حفاظت کاتدی است و فرآیندهای انتقال بار در بستر فولاد غیرقابل اجتناب است و حضور CNT تأثیر مثبتی بر سازوکار حفاظت کاتدی پوشش از طریق افزایش پیوندهای الکتریکی بین ذرات روی و سطح فولاد دارد. در پوشش ZRP-CNT با ۸۰٪ و ۹۰٪ وزنی از پودر روی، حفاظت موثر کاتدی و بهدلیل آن تشکیل یک لایه محافظ سدی فیزیکی از محصولات خوردگی روی (عمدتاً اکسید روی، هیدروکسید روی و هیدروزینکیت) موجب افزایش مقاومت کلی سامانه می‌شود [۳۳].

۲-۳-پلیمرهای رسانا

نتایج تحقیق مروف^۶ و همکارانش نشان داد که استفاده از پلی‌آنیلین کلراید بهمیزان ۰/۲۱٪ وزنی در ZRP حاوی ۵٪ وزنی پودر روی با ضخامت حدود ۷۰ μm ، تأثیر چندانی بر بهبود خواص حفاظت کاتدی پوشش ZRP ندارد بهدلیل اینکه عملکرد PAni-Cl سبب رویین شدن سطح ذرات روی و تشکیل اکسید روی می‌شود. نتایج امپدانس پوشش‌ها نشان داد که پوشش حاوی PAni امپدانس بیشتری (در حدود $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$) در مقایسه با پوشش‌های ZRP پودری با پایه حلالی نشان می‌دهد که علت آن تسریع تشکیل اکسید روی بر سطح ذرات روی است که به همراه ذرات PAni-Cl موجب کاهش نفوذپذیری پوشش و افزایش خاصیت سدی-فیزیکی در پوشش ZRP می‌شوند [۳۴].

آرملنین^۷ و همکارانش از نمک امرالدین پلی آنیلین PAni-ES بهمیزان ۰/۳٪ وزنی استفاده کردند و توانستند میزان پودر روی مصرفی را از ۷۹٪ وزنی به ۶۰٪ وزنی کاهش دهند بدون اینکه اثر مضری در خواص محافظتی پوشش ایجاد شود، همچنین افزودن این ترکیب باعث افزایش چسبندگی پوشش‌ها نیز شد [۳۵]. هرچند مواردی از کاربرد نانوذرات پلیمر رسانا در پوشش‌های غنی از روی گزارش شده است، اما بسیاری از محققین بر این باورند که پلیمرهای رسانا به تنها یک اثر مثبت ندارند (به دلیل رسانایی پایین و ناپایداری در شرایط مختلف اسیدی و محیطی و تجمع در پوشش و عدم خاصیت سدی-فیزیکی مناسب) و اغلب به صورت کامپوزیت با ترکیباتی چون نانورس [۱۶]، گرافیت [۵۹] و اکسید گرافن [۳۹، ۴۰] به کار می‌روند.

اکبری نژاد از کامپوزیت پلی آنیلین-گرافیت (PAni-G) با هدف اصلاح خواص سدی-فیزیکی و حفاظت کاتدی ZRP بر بستر فولاد کم کرین استفاده کرد. بهمنظور افزایش رسانایی Pani، از گرافیت رسانا استفاده شد که بهدلیل دشوار بودن ورود پلیمر به فضای بین لایه‌ای گرافیت، سنتز کامپوزیت در محیط CO_2 فوق بحرانی جهت افزایش فضای بین لایه‌های گرافیت انجام گرفت. بدین منظور، ۱٪ وزنی از کامپوزیت Pani-G جایگزین پودر روی در فرمول بندهی پوشش ZRP حاوی ۸۰٪ وزنی از پودر روی شد. اندازه‌گیری OCP در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم، نشان داد که حضور Pani

در پوشش B میزان بیشتری از ذرات روی دچار خوردگی شدند و محصولات خوردگی در عمق بیشتر مشاهده شدند در حالی که در پوشش C، اغلب ذرات روی اکسید شدند و محصولات خوردگی روی تقریباً در تمام قسمت‌های پوشش مشاهده شد که بیانگر این نکته است که وجود نانوذرات رسانای CB در پوشش با افزایش اتصالات الکتریکی بین ذرات روی موجب می‌شوند که ذرات روی بیشتری در روند حفاظت کاتدی سهیم بوده که با نتایج حاصل از OCP همانگی دارد. از طرفی، حضور ذرات بزرگتر روی و ذرات با شکل صفحه‌ای در پوشش ZRP (پوشش B) امکان پیوندهای الکتریکی بیشتری را در مقایسه با ذرات کروی و کوچک در پوشش A فراهم می‌کند. بر اساس این نتایج، شکل و اندازه پودر روی نیز تاثیر زیادی در میزان نفوذ الکتروولیت، پیوندهای الکتریکی و حفاظت کاتدی دارد [۱۴].

۲-۴-کربن نانوتیوب‌ها^۸ (CNT)

کربن نانوتیوب‌ها به دلیل ساختار ویژه و رسانایی الکتریکی بالا، مورد توجه برخی از محققان در بهبود خواص پوشش ZRP هستند و حضور آنها در پوشش ZRP موجب افزایش دوره حفاظت کاتدی در حضور مقادیر کمتری از پودر روی می‌شود. شان^۹ و پارک^{۱۰} از ۱/۰۰٪ وزنی از MWCNT در پوشش ZRP حاوی ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درصد حجمی از پودر روی با ضخامت ۱۵۰ μm استفاده کردند.

نتایج کار نشان داد که حضور ۰/۲۵٪ وزنی از MWCNT در پوشش حاوی ۶۰٪ حجمی از پودر روی موجب افزایش میزان رسانایی و چسبندگی پوشش و همچنین با پر کردن تخلخل پوشش موجب افزایش دوره حفاظت کاتدی و همچنین خاصیت سدی-فیزیکی پوشش ZRP می‌شود به طوری که در پایان آزمون مهندمکی هیچ آثاری از زنگ در پوشش اصلاح شده برخلاف سایر نمونه‌ها مشاهده نشد [۳۲].

کیوبادیز^{۱۱} و کاستاندا^{۱۲} سازوکار حفاظت از خوردگی پوشش‌های حاوی ۱٪ وزنی از CNT را در پوشش اپوکسی غنی از روی حاوی ۴۰٪ و ۷۰٪ و ۸۰٪ (وزنی) در یک محلول شبیه‌سازی شده در حضور یون‌های کلرید برسی کردند [۳۳]. نتایج نشان داد که حضور CNT در پوشش حاوی ۶۰٪ وزنی از پودر روی منجر به کاهش تخلخل پوشش اپوکسی می‌شود و به عنوان پرکننده منافذ در چسبندگی از خوردگی از نوع مختلط (حفاظت کاتدی کوتاه مدت ۵ روز) و حفاظت سدی-فیزیکی است در حالی که در پوشش‌های حاوی ۸۰٪ و ۹۰٪ وزنی از روی بهدلیل حضور مقادیر بالای روی و انتقالات الکترونی بین ذرات روی و سطح فولاد کربنی افزایش یافته و سازوکار حفاظت کاتدی غالب می‌شود. بررسی کارایی مقاومت به خوردگی آستر اپوکسی غنی از روی حاوی ۷۰٪

¹Carbon nanotubes

²Shon

³Park

⁴Cubides

⁵Castenededa

الکترون‌ها در پلیمر رسانا به عنوان یک دوپانت مناسب عمل کرده و موجب افزایش هدایت الکتریکی بیشتر در Pani شود. همچنین اندازه‌گیری‌های OCP نشان داد که پتانسیل خوردگی صفحات فولادی پوشش داده شده با هر دو پوشش (شاهد و اصلاح شده) طی ۱۲۰ روز غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم $3/5\text{M}$ وزنی کمتر از 800 mg میلی ولت نسبت به الکترود مرجع کالومل و در ناحیه حفاظت کاتدی قرار داشت. با این تفاوت که OCP پوشش اصلاح شده نسبت به شاهد در مقادیر مثبت‌تری قرار داشت که نشانه تشکیل فیلم رویین بر بستر فولاد (در اثر عملکرد PANI) و همچنین افزایش خاصیت سدی-فیزیکی پوشش در حضور کامپوزیت PANI-CN است [۳۹]. اثر هم‌افزایی نانوذرات روی/نانورس در پوشش پلی بورتان غنی از روی توسط آریان پویا^۵ و همکارانش بررسی شد [۴۰]. نمونه‌های پوشش حاوی 10% وزنی از نانوذرات روی به همراه $1/5\text{M}$ و $1/2\text{M}$ وزنی از نانورس (OMMT) تهیه شدند. نتایج آزمون پلاریزاسیون بعد از ۱۰ روز غوطه‌وری در محلول آب نمک $3/5\text{M}$ وزنی نشان داد که با افزایش درصد نانورس تا $2/2\text{M}$ وزنی $59/5\text{ mA}\cdot\text{cm}^2$ کاهش پیدا می‌کند همچنین مقادیر پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت‌تر (از -831 تا -492 میلی ولت) جایجا می‌شود. نتایج حاصل از امپدانس الکتروشیمیایی نیز نشان دادند که افزایش میزان نانورس در پوشش منجر به افزایش خاصیت سدکنندگی پوشش می‌شود. طی 72 روز غوطه‌وری در محلول آب نمک، نمودار نایکوئیست در پوشش حاوی $2/2\%$ وزنی از نانورس تنها یک نیم‌دایره با مقاومت $1/1\text{ G}\Omega\cdot\text{cm}^2$ نشان داد که گویای خاصیت سدی-فیزیکی بیشتر این پوشش در مقایسه با سایر پوشش‌های است. طبق نتایج به دست آمده از هر دو نانوذرات روی و نانورس به عنوان ذرات سدکننده در پوشش، موجب افزایش مقاومت به خوردگی پوشش می‌شوند، اما نانوذرات رس به دلیل مورفولوژی لایه‌ای خود با محدود کردن بیشتر سرعت و میزان نفوذ الکتروولیت نقش مهم‌تری در افزایش مقاومت به خوردگی پوشش دارد که با افزایش درصد نانورس از 0 تا 2 کاملاً مشهود است [۴۰].

طبق مطالعات بعدی این گروه، نانورس به دلیل ساختار لایه‌ای خود با پرکردن میکروحرفات موجود در پوشش و افزایش چسبندگی پوشش به بستر فلز منجر به افزایش مقاومت به خوردگی پوشش غنی از روی می‌شود اما به دلیل ماهیت غیرهادی نانورس در میزان افزایش آن به پوشش محدودیت وجود دارد به طوری که در درصد‌های وزنی بالاتر از $2/2\%$ ، میزان کارایی پوشش کاهش می‌یابد. بنا بر نتایج بالا مقدار بهینه نانورس ($2/2\%$ وزنی) علاوه بر افزایش خاصیت سدی-فیزیکی پوشش ZRP، با حفظ میزان پیوندهای الکتریکی بین ذرات رسانای روی موجب حفظ خصلت حفاظت کاتدی موثر آن نیز می‌شود [۶].

در کاری دیگر توحیدی^۶ و همکارانش از محتوی روی 85% وزنی و نانوذرات رس با درصد‌های $1/0$ ، $2/0$ و $3/0$ وزنی استفاده کردند [۴۱]. نتایج OCP نشان داد که وجود نانو رس به میزان $1/0\%$ وزنی، در پوشش ZRP موجب افزایش مقاومت به خوردگی در اثر ایجاد مسیرهای مارپیچ و طولانی و کاهش

G در فرمول بندی ZRP موجب افزایش دوره حفاظت کاتدی تا 365 روز در مقایسه با 100 روز در پوشش شاهد شد. همچنین نتایج امپدانس الکتروشیمیایی کاهش سرعت خوردگی پودر روی و ایجاد تخلخل کمتر را برای پوشش اصلاح شده تأیید کرد [۳۶]. بنابراین Pani-G با افزایش رسانایی ZRP پوشش و کاهش تخلخل پوشش موجب افزایش کارایی پوشش می‌شود. اکبری نژاد در کار دیگری از $1/0\%$ وزنی از پلی آنیلین Pani و در پوشش دیگر پلی آنیلین/اگرافیت ورقه شده^۷ EPaniG برای اصلاح ویژگی‌های حفاظت کاتدی آسترها غنی از روی (ZRP) استفاده کرد [۳۷]. نتایج حاصل از نویز الکتروشیمیایی و امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که کمترین مقدار $R_{\text{Z}}/0/0\text{ Hz}$ به اصلاح شده ZRP تعلق دارد، در حالی که ZRP اصلاح نشده بالاترین مقادیر $R_{\text{Z}}/0/0\text{ Hz}$ را در تمام مدت زمان غوطه‌وری داشت که R_{B} بیانگر خصوصیات سدکنندگی پوشش است و با حد فرکانس صفر از مدول مقاومت (مقاومت پلاریزاسیون R_p) و یا مقاومت پوشش R_f برابر شده است [۳۸]. از طرفی نتایج نشان داد که در پوشش‌های اصلاح شده تشکیل محصولات خوردگی مثل اکسید روی به دلیل خاصیت سدی Pani به تأخیر می‌افتد و مقادیر مقاومت در برابر نویز در ZRP های اصلاح شده کم است که می‌توان به افزایش حضور نانوذرات و نانوکامپوزیت‌های EPaniG و افزایش هدایت الکتریکی این آسترها نسبت داد. از طرف دیگر، در مورد نمونه EPaniG، هدایت نانوکامپوزیت به دلیل وجود گرافیت رسانا افزایش می‌یابد و حضور آن در فیلم پوشش باعث افزایش هدایت الکتریکی و در نتیجه مقاومت به نویز کمتر در پوشش‌های اصلاح شده می‌شود. به علاوه مقادیر E_{corr} منفی تر اصلاح شده با EPANG پس از 365 روز غوطه‌وری در آب شور نشان دهنده حفاظت کاتدی مطلوب این پوشش‌ها از فولاد کربن است [۳۷].

۴-۲-۱-نانوناد

۴-۲-۲-نانونورس^۸

طبق نتایج جگتاب^۹ حضور مقادیر از اکسید روی در پوشش ZRP به دلیل افزایش خواص سدی-فیزیکی، موجب بهبود مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها می‌شود. این نتایج محققان را به استفاده از نانو موادی که موجب افزایش خاصیت سدی-فیزیکی در پوشش ZRP می‌شوند، رهنمون ساخت. از جمله این نانومواد می‌توان به نانورس اشاره کرد [۱۱]. اکبری نژاد^{۱۰} و همکارانش اثر افزایش پلی آنیلین/نانورس (pANI-cn) را به پوشش غنی از روی بر پایه اتیل سیلیکات بررسی کردند [۳۹]. این پوشش بهبودیافته حاوی $2/2\%$ وزنی از PANI-CN و $78/78\%$ وزنی پودر روی بود و اثر حفاظتی آن با پوشش بهبود نیافته حاوی $80/80\%$ وزنی پودر روی مقایسه شد. اندازه‌گیری‌های هدایت الکتریکی نشان داد که هدایت الکتریکی PANI-cn بیشتر از پلی آنیلین (pani) است. بر اساس این نتایج وجود بار منفی در صفحات نانورس موجب می‌شود که این نانولایه با به جریان اندادختن

¹ Exfoliated polyaniline graphite

² Nano clay

³ Jagtap

⁴ Akbarinezhad

حاصل، حفاظت از خودگی پوشش ZRP به صورت افزایش خاصیت سدی-فیزیکی پوشش در حضور لایه‌های LDH و همچنین حفاظت هوشمند با انتشار بازدارنده در حضور یون کلرید و جذب یون‌های کلرید در بین LDH لایه‌های LDH انجام می‌شود. همچنین پوشش غنی از روی حاوی MBT در مناطق معیوب پوشش باعث کاهش خودگی موضعی ذرات روی می‌شود و درنتیجه باعث فعالیت یکنواخت ذرات روی طی دوره حفاظت کاتدی می‌شود [۵۰].

۲-۵-گرافن و مشتقات آن

۲-۵-۱-گرافن

هرچند گرافن و مشتقات آن جزء نانومواد رسانای پایه کربن طبقه‌بندی می‌شوند اما بهدلیل اهمیت و کاربرد زیاد در این زمینه و همچنین ساختار منحصر به‌فرد آن، در اینجا به صورت یک گروه مجزا در مورد آن بحث می‌شود. حیات داودی و همکارانش [۵۱] اثر افزایش نانوصفحات گرافن چندلایه به میزان ۰/۱ و ۰/۰٪ وزنی را بر عملکرد محافظتی پوشش اپوکسی غنی از روی حاوی ذرات کروی شکل روی به میزان ۸۰٪ وزنی بررسی کردند و مشاهده کردند که پوشش اپوکسی غنی از روی حاوی ۰/۰٪ وزنی از گرافن عملکرد نسبت به پوشش شاهد و پوشش حاوی ۰/۱٪ وزنی از گرافن مطلوب‌تری را در مقابل خودگی دارد.

نتایج حاصل از OCP- زمان نشان داد که در ساعت‌های اولیه غوطه‌وری حضور ذرات گرافن در پوشش اپوکسی غنی از روی می‌تواند پتانسیل منفی‌تری را ایجاد کند، که این به دلیل اتصال الکتریکی بهتر بین ذرات روی و بسترهای فولادی می‌باشد. این در حالی است که اضافه کردن ذرات گرافن بدون بهینه‌سازی مقدار مورد نیاز می‌تواند اثر معکوس داشته باشد و با افزایش ۰/۰٪ وزنی از نانوصفحات گرافن افزایش چشمگیری در مقدار OCP طی زمان کوتاه مشاهده شد که این را می‌توان به تشکیل مقدار بیشتری از محصولات خودگی نسبت داد. بنابراین افزودن مقدار بهینه از نانوصفحات گرافن می‌تواند به عنوان یک راه کار مؤثر برای تقویت عملکرد محافظت پوشش‌های اپوکسی غنی از روی پیشنهاد شود، به طوری که حضور ۰/۰٪ وزنی از نانو‌صفحات گرافن منجر به فعال‌سازی یکنواخت ذرات روی و ایجاد خاصیت سدی در برابر گونه‌های تهاجمی می‌شود و از این طریق محیط کم تهاجمی را برای خودگی ذرات روی فراهم می‌کند. به‌طور کلی تأثیر محتویات کم و زیاد گرافن بر خواص پوشش را می‌توان از لحاظ ساختار نفوذی پوشش و فعالیت الکتروشیمیایی ذرات فداشونده روی توضیح داد [۵۲، ۵۳]. لیو^۳ و همکارانش از ۰/۶٪ وزنی گرافن تک‌لایه برای افزایش حفاظت سدی-فیزیکی و حفاظت کاتدی پوشش ZRP با محتوی ۸۰٪ وزنی پودر روی (اندازه ذرات μm ۳-۵) استفاده کردند و سازوکار حفاظت از خودگی آن را بررسی کردند [۵۴]. نتایج SEM نشان داد که سطح پوشش شاهد بعد از ۲۵ روز تخریب شده است، در حالی که نمونه حاوی گرافن بدون تغییر باقی ماند. همچنین نتایج EDS و XPS نشان دادند که در حضور گرافن مقادیر کمی از

بر اساس مطالعات انجام‌شده، هرچند نانورس کاملاً نارساناست اما استفاده از آن در حد پهینه در پوشش ZRP به دلیل خاصیت سدکنندگی بالا، اثری مثبت بر کارایی و حفاظت طولانی مدت پوشش دارد. بر اساس این مطالعات، نانوذرات با ساختار لایه‌ای در مقایسه با نانوذرات کروی به‌دلیل کاهش بیشتر سرعت نفوذ الکتروولیت به داخل ZRP موجب کاهش سرعت اکسایش و انحلال ذرات روی و درنتیجه افزایش دوره‌ی حفاظت کاتدی و درنتیجه مقاومت به خودگی پوشش می‌شوند [۴۱].

۲-۴-۲-نانوهیدروکسید لایه‌ای مضاعف (LDH)

هیدروکسیدهای لایه‌ای مضاعف نوع خاصی از ترکیبات هستند که ساختمان بلوری آن‌ها از کنار هم قرار گرفتن واحدهای دو بعدی به وسیله نیروهای ضعیف ساخته شده است. ساختار نانوهیدروکسید لایه‌ای مضاعف^۱ LDH متشکل از لایه‌های هیدروکسید فلزی با بار مثبت است که با تعادل بار با آنیون‌های بین دولایه و مولکول‌های آب از هم جدا می‌شوند [۴۲، ۴۳]. آنیون‌های دارای بار منفی در بین دو لایه می‌توانند با بازدارنده‌های خودگی آنیونی مناسب جایگزین شوند تا ذرات LDH متصل شده به بازدارنده تشکیل شود [۴۴-۴۶].

حفاظت فعال در برابر خودگی در اثر انتشار بازدارنده‌های آلی یا معدنی از میان لایه‌های ذرات LDH که با حضور آنیون‌های تهاجمی مانند یون‌های کلرید تحریک شده است صورت می‌گیرد [۴۴، ۴۵، ۴۷]. همچنین از آنچه که ذرات LDH دارای شکل دو بعدی هستند، می‌توانند تا حدی منافذ کوچک موجود در لایه‌های پوشش را مسدود کرده و حفاظت سدی-فیزیکی مؤثری را در برابر انتشار گونه‌های تهاجمی ایجاد کنند که به نوبه خود منجر به بهبود خواص مقاومت به خودگی پوشش می‌شود [۴۸، ۴۹]. حیات داودی^۲ و همکارانش از نانوهیدروکسید لایه‌ای مضاعف LDH حاوی بازدارنده خودگی موكاپتو بنزو تیازول (MBT) به میزان ۱٪ وزنی در پوشش ZRP به منظور حفاظت از خودگی فولاد کربنی استفاده کردند [۵۰]. در حضور LDH، به‌دلیل افزایش خاصیت سدی-فیزیکی پوشش، کارایی مقاومت به خودگی افزایش می‌یابد. همچنین وجود یون کلرید در محیط موجب انتشار بازدارنده از فضای بین لایه‌ای LDH و حفاظت از خودگی هوشمند می‌شود. از طرفی، به‌دلیل محبوس شدن یون‌های کلرید در فضای بین لایه‌ای LDH، میزان خورنده‌ی محیط و درنتیجه سرعت خودگی ذرات روی و بسترهای فولاد کاهش می‌یابد. بنابراین در حضور ترکیب

³ Liu

¹ Layered double hydroxide

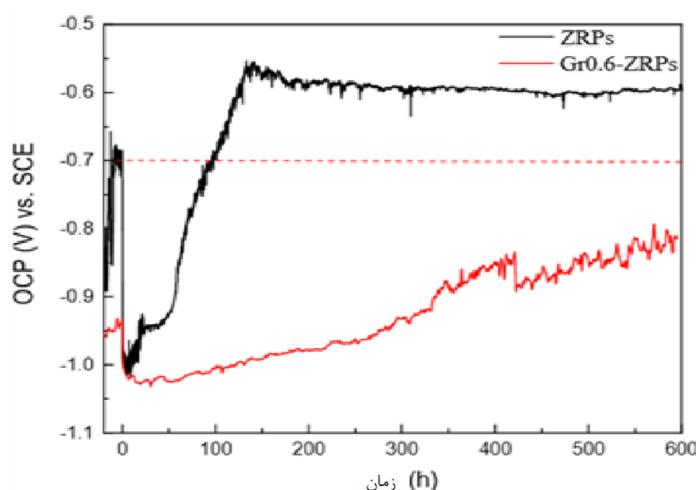
² Hayatdavoudi

شن^۱ و همکارانش مقدار ثابت ۰/۳٪ وزنی از نانوذرات گرافن را به ۵ نوع پوشش غنی از روی با محتوی روی متفاوت (۰، ۴۰، ۵۵، ۷۰ و ۸۵٪ وزنی) اضافه کردند و اثر محتوی روی بر رفتار حفاظت در برابر خوردگی پوشش‌های غنی از روی را بررسی کردند [۵۵]. همچنین آنها از پلی آنیلین PANI به عنوان عامل پراکنده‌گی غیرکووالانس برای بهبود پراکنده‌گی گرافن در ZRC استفاده کردند. نتایج حاصل از OCP برای پوشش حاوی ۰/۳٪ وزنی گرافن با محتوی ۴۰٪ (G-40ZRC) و ۵۵٪ وزنی روی (G-55ZRC) برای مدت کوتاهی حفاظت کاتدی را نشان داد که بیانگر این است که در این مدت، گرافن اتصالات الکتریکی بین مقادیر ذرات روی را بهبود بخشدید و باعث افزایش استفاده از ذرات روی شده است، همچنین سازوکار محافظت در برابر خوردگی این دو نوع پوشش از نوع مختلط است و این بهدلیل ذرات روی فعال‌تر که ناشی از اثر مثبت گرافن و تخلخل کم پوشش‌ها است [۵۵].

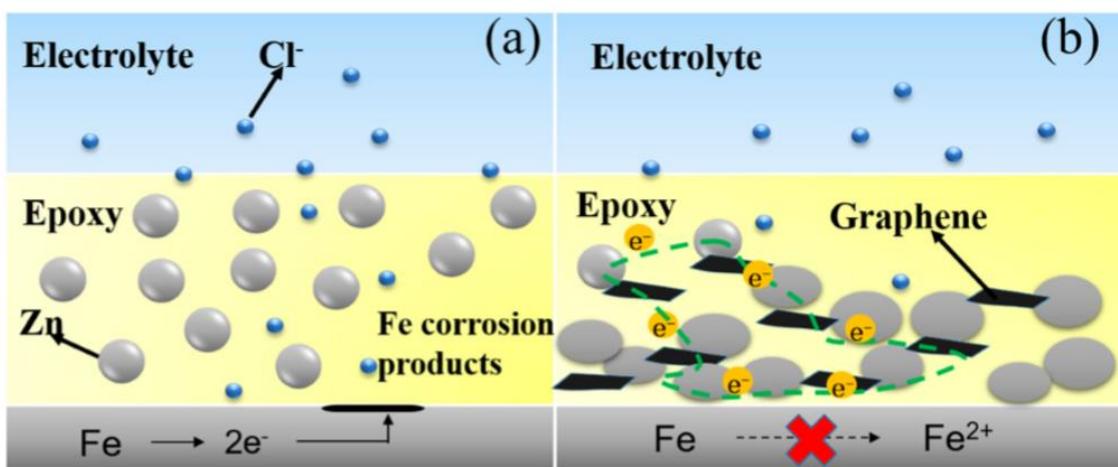
^۱ Shen

پودر روی باقی می‌ماند و درصد زیادی از آن در فرآیند حفاظت کاتدی شرکت کرده و کاملاً به صورت یکنواخت خورده می‌شوند. اما در پوشش شاهد بهدلیل عدم تماس کافی بین ذرات روی، اغلب ذرات کروی روی بدون تغییر باقی می‌مانند. نتایج OCP نیز تأثیر مثبت گرافن را بر افزایش دوره حفاظت کاتدی نشان دادند (شکل ۶) [۵۴].

نتایج امپدانس نشان دادند که با اضافه کردن ۰/۶٪ از گرافن، مقاومت پوشش (R_{coat}) پس از ۱۰ روز غوطه‌وری از ۶۶۳۰ Ω.cm² به ۱۱۲۰۰ Ω.cm² کاهش یافت که بهدلیل نفوذ الکترولیت به درون منافذ پوشش بود و سپس مقاومت پوشش بهمیزان قابل توجهی افزایش یافت و به ۲۰۰۰ Ω.cm² در روز ۱۱۲۰۰ افزایش نمود [۵۴]. این افزایش مخصوصاً خوردگی نظری_۶(OH)_۵ZnO و Zn₅(CO₃)_۲ شکل ۷، لایه‌های گرافن به صورت پل‌های اتصال‌دهنده بین ذرات روی عمل کرده و موجب افزایش اتصالات الکتریکی بین ذرات روی و همچنین ذرات روی با سستر فلز می‌شوند. بنابراین می‌توان گفت که گرافن تک لایه قادر به بهبود هر دو مرحله حفاظت سدی-فیزیکی و حفاظت کاتدی در پوشش ZRP است [۵۴].



شکل ۶- اندازه گیری OCP - زمان پوشش‌ها طی ۶۰۰ ساعت غوطه‌وری در آب نمک ۳/۵٪ وزنی [۵۴].



شکل ۷- شماتی سازوکار عملکرد ZRP (a) و Gr 0.6-ZRP (b) طی غوطه‌وری در الکترولیت [۵۴].

برای بستر فلز فرآهم می‌کند (شکل ۸) [۵۶]. لی و همکارانش رفتار خوردگی آسترهاي اپوكسی غنی از روی حاوي وزنی از روی با مقادیر مختلف پلی‌آیلین / گرافن (PANI / Gr) (۰٪/۸، ۰٪/۴ و ۰٪/۸ وزنی) را بررسی کردند [۵۷]. از آنجا که هدایت ZRP الکتریکی می‌تواند به طور قابل توجهی عملکرد خوردگی آسترهاي را تحت تأثیر قرار دهد، اندازه‌گیری‌های هدایت الکتریکی نشان داد که میزان هدایت الکتریکی PANI/Gr نسبت به PANI افزایش پیدا کرده همچنین اندازه‌گیری هدایت الکتریکی AC پوشش‌های ZRP پس از افزودن رنگدانه‌های رسانای PANI، PANI/Gr و Gr به درجه‌های مختلفی بهبود یافته است. بنابراین، با توجه به خاصیت سدکنندگی خوب PANI، گنجاندن نانوکامپوزیت‌های PANI/Gr با محتوای معقول در ZRP، اثر مطلوبی از خواص سدی و حفاظت کاتدی پوشش ZRP ایجاد می‌کند.

از طرفی، نتایج حاصل از OCP برای پوشش PANI / Gr (0.6)-ZRP پتانسیل پایدار و منفی بیشتری را در طول ۱۰۰۰ ساعت غوطه‌وری نشان داد که بیانگر این است که این پوشش می‌تواند حفاظت کاتدی فعالی را نسبت به بقیه پوشش‌ها فراهم کند. همچنین نتایج حاصل از اپدانا م محلی (LEIS) مقدار متوسط $8000 \text{ cm}^2 \text{ W}$ مقاومت را پس از ۴۸ ساعت برای نمونه PANI / Gr 0.6-ZRP نشان داد که بیانگر محافظت در برابر خوردگی عالی و حاکی از کاهش تخلخل پوشش و حفاظت سدی-فیزیکی پوشش و همچنین حفاظت کاتدی موثر روی است [۵۷].

۲-۵-۲-اکسید گرافن

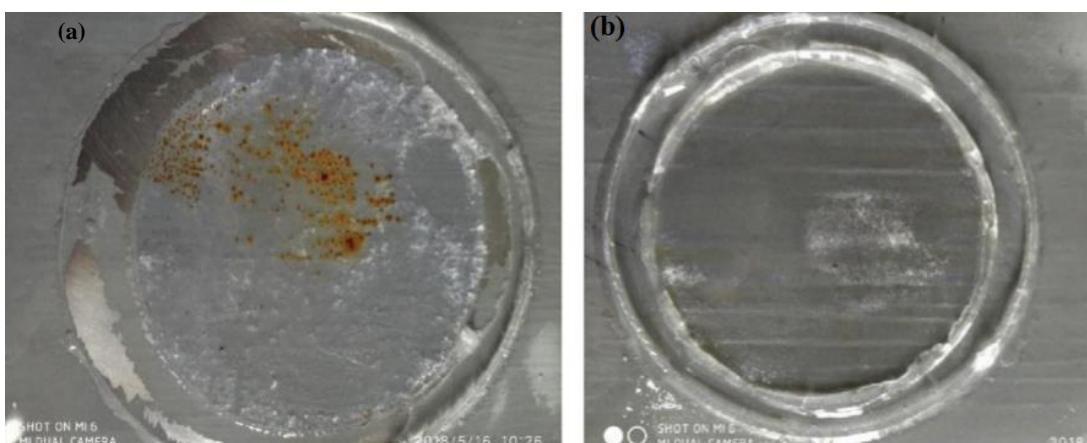
گرافن کاربرد زیادی در بهبود خواص پوشش‌های ZRP دارد، اما به علت نیروهای قوی و اندروالسی و سامانه الکترونی π در ساختار گرافن و مساحت سطح زیاد آن، تمایل زیادی به تجمع دارد که این منجر به کاهش حفاظت از خوردگی پوشش‌های ZRP و همچنین مانع توزیع یکنواخت گرافن در بستر پلیمری می‌شود [۵۸].

از طرفی برای پوشش‌های حاوی گرافن با محتوی ۷۰٪ (G-70ZRC) و ۸۵٪ وزنی از روی (G-85ZRC) مدت زمان حفاظت کاتدی طولانی تر بوده و این به علت محتوای بالاتر روی به همراه نانوذرات گرافن است که می‌توانند باعث ارتقاء پیوندهای الکتریکی بین ذرات روی و بستر فلزی شود. این در حالی است که پوشش بدون نانوذرات گرافن حاوی ۷۰٪ وزنی روی نمی‌تواند حفاظت کاتدی مناسبی را ایجاد کند و از ابتدای زمان غوطه‌وری، OCP بیشتری از OCP فولاد داشته است [۵۹].

چنگ^۱ و همکارانش اثر نانوصفحات گرافن را بر مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌های غنی از روی معدنی بر پایه آبی برای دو نوع پوشش با مقدار کم از پودر روی (۴۰٪ وزنی) و مقدار زیاد از پودر روی (۸۰٪ وزنی) بررسی کردند [۶۰]. مقادیر OCP طی ۴۰ روز غوطه‌وری برای نمونه حاوی ۲٪ گرافن و ۸۰٪ روی کمتر از ۷ V - نسبت به SCE بود که نشان دهنده بهبود حفاظت کاتدی پوشش است. دوره حفاظت کاتدی در پوشش اصلاح شده ۴۰ روز بود که این امر می‌تواند به دلیل پیوندهای الکتریکی بین ذرات روی و بستر فولادی باشد. در حالی که در OCP پوشش شاهد طی ۴۰ روز غوطه‌وری نوسانات زیادی نشان داد که می‌تواند مربوط به عدم پیوندهای کافی بین ذرات روی باشد و بعد از ۳۵ روز از محدوده حفاظت کاتدی خارج شد. بر اساس نتایج XPS محصولات اصلی خوردگی پس از ۴۰ روز غوطه‌وری در محلول NaCl در هر دو پوشش شاهد و پوشش حاوی گرافن شامل ZnO , $Zn_5(OH)_8Cl_2$, $ZnCO_3$, $Zn(OH)_2$ هستند که درصد این محصولات در پوشش حاوی گرافن بیشتر از پوشش شاهد است. این به دلیل عملکرد بهتر ذرات روی در حضور گرافن است که علاوه بر استفاده از تقریباً تمام ظرفیت پودر روی در حفاظت کاتدی، با تشکیل بیشتر محصولات نامحلول خوردگی روی منجر به مسدود کردن منافذ پوشش و ایجاد حفاظت سدی-فیزیکی مؤثرتری برای آن در مقایسه با پوشش شاهد می‌کند. از طرفی، گرافن به دلیل ساختار لایه‌ای خود با پر کردن بیشتر منافذ پوشش، در کنار محصولات خوردگی نامحلول روی، حفاظت سدی-فیزیکی بیشتری را

² lei

¹ Cheng



شکل ۸- تصویر دیجیتال از سطوح (a) پوشش شاهد و (b) پوشش حاوی گرافن بعد از ۵۰ روز آزمون خوردگی [۵۶].

GO-PANI [۵۹]. هدایت الکتریکی در PANI به حدود 70 s.m^{-1} و در OCP به 530 s.m^{-1} رسید. نتایج OCP نشان داد که با گذشت زمان، GO-ZRP نمونه GO-PANI-ZRC در مقایسه با GO-ZRC کمتر است. بر اساس نتایج امپدانس، میزان امپدانس پس از اضافه کردن GO-PANI به طور معنی‌داری نسبت به نمونه‌های ZRC و GO-ZRC کاهش یافت ولی پس از ۳۰ و ۵۰ روز غوطه‌وری، افزایش یافت. کاهش در امپدانس نمونه GO-PANI / ZRC مربوط به خاصیت رسانایی الکتریکی بالای رشته‌های PANI موجود بر لایه‌های GO است [۵۹].

در حضور کامپوزیت GO-PANI، نفوذ آب و اکسیژن به داخل پوشش کند می‌شود، اما پیوندهای الکتریکی بین ذرات روی افزایش می‌یابد. با گذشت زمان، اکسایش ذرات روی موجب افزایش خاصیت سدکنندگی در پوشش می‌شود. به طور کلی می‌توان گفت که افزایش GO به ZRC می‌تواند عملکرد ZRC را تنها از طریق افزایش خاصیت سدی-فیزیکی آن بدون ایجاد اختلال در تماس الکتریکی ذرات روی بهبود بخشد. اما GO-PANI به طور همزمان هر دو ویژگی حفاظت کاتدی و حفاظت سدی-فیزیکی را در پوشش ZRC بهبود می‌بخشد [۵۹].

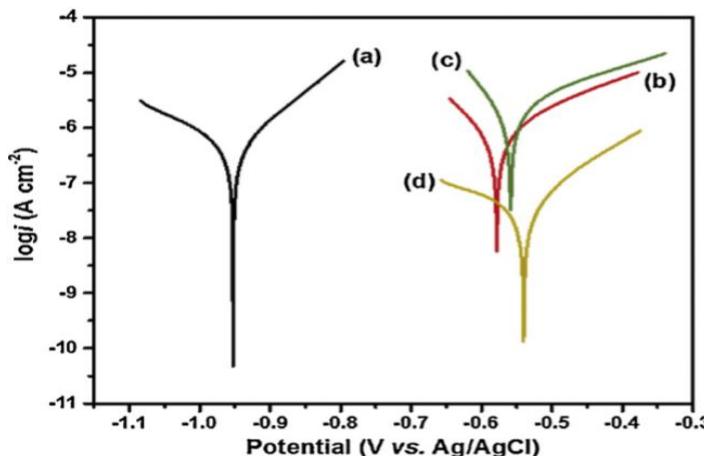
در کار دیگری که توسط زیانو^۳ و همکارانش انجام شد، تلاش بر این بوده که با تهیه کامپوزیت PANI-GO مزایای هر دوی آن‌ها در بهبود خواص پوشش ZRP پایه آبی اپوکسی-اکریلات حاوی $51/2$ % از پودر روی تلفیق شود [۶۰].

تحقیقات زیادی برای افزایش توزیع یکنواخت گرافن در بستر پلیمری انجام شده است. یک راهکار مناسب برای رسیدن به پراکنده‌گی خوب استفاده از اکسید گرافن GO در بستر پلیمری و سپس احیا آن به گرافن اکساید کاهش یافته^۱ RGO است [۵۸]. به دلیل وجود گروه‌های عاملی اکسیژن دار در GO ، توزیع بسیار خوبی در اغلب بسترهای پلیمری دارد. با توجه به اینکه پودر روی قابلیت احیای GO در دمای محیط را دارد، تنگ^۲ و همکارانش از پودر روی به منظور احیای GO در پلیمر و به دست آوردن کامپوزیت پلیمر - RGO با توزیع خوب گرافن در پلیمر استفاده کردند [۵۸]. بنابراین با احیای GO ، به دلیل افزایش رسانایی RGO و همچنین توزیع یکنواخت آن در پوشش ZRP ، قابلیت حفاظت از خوردگی عالی با مقادیر بسیار کمتری از پودر روی (40% وزنی) امکان‌پذیر است. بر اساس نتایج آزمون پلاریزاسیون (شکل ۹ و جدول ۲)، کارایی پوشش RGO-ZRP در مقایسه با پوشش‌های GO-ZRP و G-ZRP بهبود قابل توجهی داشت. RGO به دلیل رسانایی بیشتر و توزیع خوب و آرایش مناسب در پوشش با برقراری اتصالات بیشتر بین ذرات پودر روی و همچنین پر کردن بهتر منافذ پوشش منجر به افزایش کارایی پوشش ZRP با درصد کمتری از پودر روی می‌شود.

رمضان‌زاده و همکارانش، رسانایی GO را با استفاده از پلی‌آنیلین با درجه بلوری‌شدن بالا افزایش دادند (نانورشته‌های PANI بر سطح GO سنتر شدند) و اثر افزودن 11% وزنی از GO و GO-PANI را روی کارایی پوشش ZRP (حفاظت کاتدی و حفاظت سدی-فیزیکی) بررسی کردند

³ Xiao

¹ Reduced graphene oxide
² Teng



شکل ۹- نمودار پلاریزاسیون (a) پوشش ZRC (b) پوشش G-ZRP (c) پوشش GO-ZRC و (d) پوشش ZRP

جدول ۲- مشخصه‌های الکتروشیمیایی حاصل از نمودارهای پلاریزاسیون [۵۸].

| فیلم | $E_{corr}(\text{mV vs. Ag/AgCl})$ | $i_{corr}(\mu\text{A.cm}^{-2})$ | $\beta_a(\text{mV.dec}^{-1})$ | $\beta_c(\text{mV.dec}^{-1})$ | $R_p(\text{k}\Omega.\text{cm}^2)$ |
|--------------|-----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| ZRC | -۵۳۱ | ۰/۲۴۶ | ۶۹ | ۲۲۷ | ۱۱۹ |
| GO/ZRC | -۵۷۹ | ۰/۱۰۲ | ۱۰۴ | ۷۶ | ۳۱/۱ |
| Graphene/ZRC | -۵۶۰ | ۰/۰۸۱۷ | ۱۰۳ | ۶۱ | ۱۱/۱ |
| Zn-rGO/ZRC | -۵۴۰ | ۰/۰۶۳۳ | ۱۰۷ | ۲۲۹ | ۷۰۰ |

همچنان حفاظت سدی- فیزیکی خوبی در نانوپوشش حاوی FMLG متشاهده می‌شود و سطح پوشش کاملاً عاری از هرگونه تاول و تخریب است. (شکل ۱۰ (ب و د)) [۶۱].

بهدلیل خواص منحصر بهفرد خود قادر به افزایش قابل توجهی در چسبندگی پوشش ZRP به بستر فولاد می‌شود. وجود سامانه الکترونی π در سطح صفحات گرافنی در ساختار FMLG، قادر به برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی با اوربیتال‌های d^۲ خالی در اتم‌های بستر فلز است و این برهم‌کنش‌ها نیز نقش بسزایی در افزایش چسبندگی پوشش ZRP در حضور FMLG دارند.

همچنین قادر است با محدود کردن غلظت OH در زیر لایه پوشش، موجب افزایش مقاومت به جدایش کاتدی و افزایش طول عمر مفید پوشش ZRP در طولانی مدت شود [۶۱].

کائو^۲ و همکارانش، ۰/۵٪ وزنی از نانو صفحات گرافن GNP را به پوشش اپوکسی غنی از روی حاوی درصدهای مختلفی از روی (۴۰، ۱۰ و ۷۰٪) وزنی برای بررسی افزایش مقاومت به خوردگی بر پایه آند فداشونده اضافه و با پوشش‌های شاهد بدون نانو صفحات گرافن ولی حاوی مقادیر ۱۰، ۴۰ و ۷۰٪ روی مقایسه کردند [۶۲].

نتایج نشان داد که نانو صفحات گرافن پراکنده در بستر پوشش‌ها به عنوان کانال‌های الکترونیکی منجر به ایجاد یک شبکه همگن از Zn-GNP-Zn در بستر پلیمر می‌شوند و در نتیجه یک حفاظت در برابر خوردگی مطلوب بر پایه آند فداشونده ایجاد می‌شود [۶۲].

GNP‌ها می‌توانند منافذ و حفرات را در پوشش اپوکسی پر کنند و یک مسیر مارپیچ در مقابل عوامل خورنده ایجاد کنند به علاوه نتایج آزمون جذب آب نشان داد که با افزودن نانو صفحات گرافن و درصد پودر روی در پوشش ZRE میزان جذب آب کاهش یافته و در دوره‌های نسبتاً کوتاه، مانند ۱۲۰۰ ساعت غوطه‌وری، پوشش ZRE 70 GNP-70 با لاتین اثر سدی- فیزیکی را دارد. با این حال، با افزایش زمان غوطه‌وری تا ۱۸۰۰ ساعت، پوشش GNP-40 ZRE به محتوای روی در پوشش GNP-40 ZRE 70 دارد. به طور کلی نقش GNP به محتوای روی در پوشش کم باشد، مانند ۱۰٪ وزنی برای پوشش GNP-10ZRE، محافظت در برابر خوردگی مبتنی بر آند فداشونده توسط Zn مؤثر نیست، در حالی که با افزایش مقدار روی تا ۴۰٪ وزنی، مانند پوشش ZRE 40، مقدار کافی روی باعث ایجاد یک اثر محافظتی روی بستر فولادی می‌شود.

جدول ۳- سرعت نفوذ گاز از پوشش‌های مختلف [۶۰].

| فیلم | $O_2 ((g(m^2 h)^{-1})$ | $H_2O ((g(m^2 h)^{-1})$ |
|-----------|------------------------|-------------------------|
| ZWC | ۰/۹۷۸۸ | ۲۵۲/۳۵ |
| PANI- ZWC | ۰/۸۴۱۵ | ۱۷۹/۴۴ |
| GO- ZWC | ۰/۶۸۷۳ | ۱۲۵/۲۷ |
| PAGO- ZWC | ۰/۳۲۵۴ | ۶۷/۳۰ |

^۴ Cao

بدین منظور پوشش‌های حاوی GO، PANI و H₂O از PANI-GO تهیه شدند و خواص مقاومت به خوردگی آنها با هم مقایسه شد. از آنجا که نفوذ O₂ و H₂O به داخل پوشش و زیرلایه فلز از عوامل اصلی خوردگی هستند، آزمون نفوذپذیری روی پوشش‌ها انجام شد و پوشش حاوی FMLG بهدلیل سطح بیشتر PANI-GO و اثر سدکنندگی بیشتر در مقایسه با سایر پوشش‌ها، کمترین میزان نفوذپذیری را مطابق جدول ۳ نشان داد.

بر اساس نتایج OCP نیز، دوره حفاظت کاتدی برای پوشش‌های ZRP پوشش ZRP حاوی PANI، پوشش ZRP حاوی GO و پوشش ZRP حاوی کامپوزیت PANI-GO به ترتیب ۱۵، ۲۵، ۳۳ و ۵۰ روز بود. همچنین نتایج آزمون‌های امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون کارایی پوشش حاوی PANI-GO را تایید کردند. سازوکار عملکرد سازوکار عملکرد مربوط به اثر هم‌افزایی GO و PANI در افزایش رسانایی الکتریکی و همچنین تسهیل در توزیع یکنواخت PANI در محیط آبی توسط نانو صفحات GO است که هر دو ویژگی حفاظت کاتدی و اثر سدی- فیزیکی بهبود می‌یابد [۵۹].

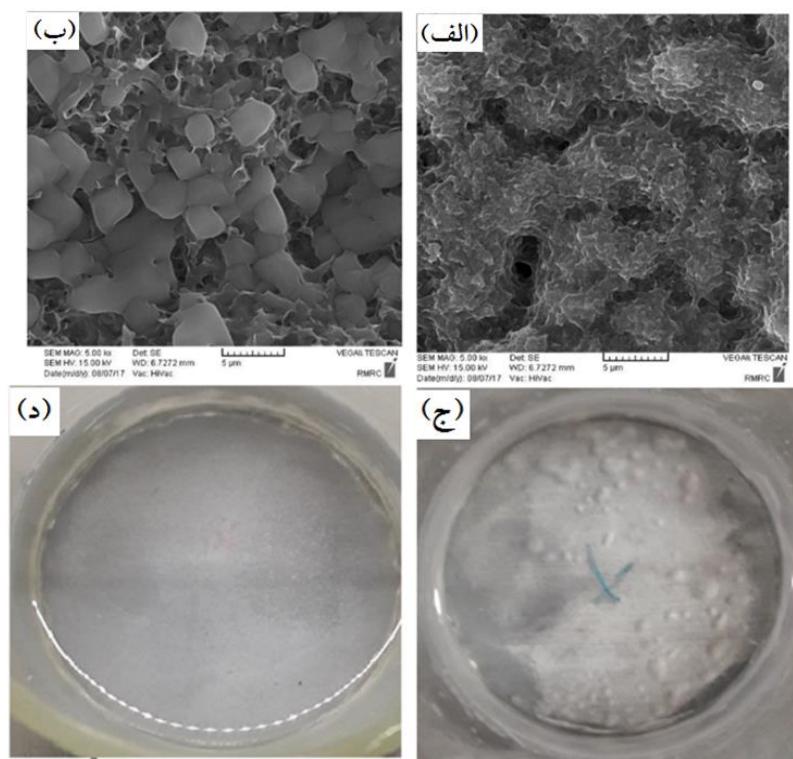
بر اساس نتایج به دست آمده، هرچند پوشش حاوی GO، اثر ممانعت‌کنندگی بیشتری در برابر نفوذ O₂ و H₂O دارد اما در طولانی مدت کارایی آن کاهش می‌یابد. در نمونه حاوی PANI، تجمع آن در پوشش منجر به افزایش تخلخل و در نتیجه افزایش نفوذ O₂ و H₂O و کاهش رسانایی پوشش می‌شود، در حالی که در نمونه حاوی PANI-GO به دلیل مساحت سطح بیشتر، میزان نفوذ الکترولیت کندر و کارایی پوشش افزایش می‌یابد [۶۰].

در پژوهش انجام شده توسط محمدی^۱ و روحی^۲، اثر چندلایه‌های گرافن^۳ (FMLG) در بهبود عملکرد حفاظت از خوردگی پوشش ZRP بر پایه اپوکسی در ترکیب درصدهای مختلف از روی و همچنین FMLG بررسی شد و نتایج آزمون‌های امپدانس الکتروشیمیایی، مهندسی، جدایش کاتدی و چسبندگی نشان دادند که نانو صفحات FMLG اثر مثبتی بر روی بهبود خواص حفاظت از خوردگی ZRP دارند [۶۱]. بهترین نتایج در نانوپوشش حاوی ۷۵/۰ درصد از FMLG و ۷۵ درصد از پودر روی مشاهده شد. FMLG بهدلیل ریخت لایه‌ای شکل و همچنین خاصیت رسانایی الکتریکی خود قادر است همانند یک پل، پیوندهای الکتریکی خوبی را بین ذرات روی در پوشش برقرار کند. بنابراین دوره حفاظت کاتدی پوشش ZRP حاوی ۷۵٪ پودر روی، در حضور ۷۵٪ درصد از FMLG از ۱۴ روز به ۴۲ روز افزایش یافت. بررسی‌های SEM نشان دادند که بعد از طی دوره‌ای طولانی از حفاظت، در اثر تعییر شکل، انحلال و یا تخریب محصولات خوردگی روی، حفراتی در داخل پوشش ZRP ایجاد می‌شوند که با ایجاد مسیرهایی برای نفوذ بیشتر الکترولیت موجب ایجاد تاول‌هایی در سطح پوشش می‌شوند (شکل ۱۰ (الف و ج)). اما در حضور FMLG با شکل صفحه‌ای که با آرایه‌ای منظم و موازی در پوشش توزیع شده‌اند، حتی بعد از تخریب محصولات خوردگی روی،

¹ Mohammadi

² Roohi

³ Multilayer graphene



شکل ۱۰- تصویر SEM از سطح داخلی پوشش در تماس با فلز بعد از ۱۲۰ روز غوطه‌وری در محلول آب نمک (الف) پوشش ZRP (ب) نانوپوشش شماره ۷، (ج) تصویر دیجیتال از سطح پوشش ZRP غوطه‌ور بعد از ۱۲۰ روز و (د) تصویر دیجیتال سطح نانوپوشش غوطه‌ور بعد از ۱۲۰ روز غوطه‌وری [۶۱].

زمینه ارائه دادند و آن، استفاده از GO در بستر و سپس احیا آن بهصورت اکسید گرافن کاهش (RGO) یافته است که در ابتدا با توزیع خوب و سپس افزایش رسانایی، موجب بهبود خواص پوشش غنی از روی می‌شود [۳۷].

۴- نتیجه‌گیری

بر اساس تحقیقات انجام شده، نانومواد نقش مهمی در بهبود خواص پوشش‌های غنی از روی دارند. در میان نانوذرات رسانایی پایه فلزی، نانوذرات روی در ترکیب درصدهای تا ۱۰٪ وزنی، با پرکردن فضاهای خالی بین ذرات میکرومتري روی، موجب افزایش میزان پیوندهای الکتریکی بین این ذرات و افزایش دوره حفاظت کاتدی می‌شوند و نانوذرات منیزیم با بهبود محصولات خودرگی منجر به بهبود خواص می‌شوند و این درحالی است که برای نانوذرات آلومینیم نتایج خیلی خوبی گزارش نشده است. نانومواد رسانایی پایه کربنی مطالعه شده شامل نانوذرات کربن سیاه و نانولوهای کربنی هستند که بهدلیل اختلاف پتانسیل الکتریکی زیاد بین کربن و فلز روی، حضور نانوذرات پایه کربنی بین ذرات روی، بهصورت نیروی محرکه‌ای برای افزایش میزان جریان کاتدی از ذرات روی عمل کرده و منجر به بهبود عملکرد حفاظت کاتدی پوشش می‌شود. نانولوهای کربنی بهدلیل نسبت سطح به حجم بیشتر در مقایسه با نانو ذرات کربن سیاه در مقادیر کمتر (۰/۲۵٪ وزنی) با پر کردن منافذ پوشش و همچنین افزایش رسانایی پوشش موجب افزایش هر دو ویژگی حفاظت کاتدی و حفاظت سدی-فیزیکی در پوشش غنی از روی می‌شوند. پلیمرهای رسانا، به دلیل تجمع و ناپایداری در شرایط

همچنین پوشش‌های کامپوزیت ZRE حاوی مقاومت در برابر جدایش پیشرفت‌های در مقایسه با پوشش‌های ZRE عاری از GNP هستند [۶۲].

۳- چالش‌های پیش رو در استفاده از نانومواد در پوشش‌های غنی از روی

از جمله مهم‌ترین چالش‌های پیش رو در استفاده از نانومواد، بحث تجمع آنها در این پوشش‌ها است که با افزایش میزان تخلخل پوشش و نفوذ بیشتر آب و عوامل خورنده، منجر به کاهش خواص مطلوب آنها و اغلب اثراتی معکوس در این پوشش‌ها می‌شود. در مورد پلیمرهای رسانا از جمله پلی‌آنیلین (PANI)، محققان با استفاده از تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن اکساید (PANI-GO) تا حدی توانستند توزیع را بهبود بخشنند. این چالش بهویژه در بحث نانومواد جدیدی چون گرافن و مشتقات آن پر رنگتر است. کارهای انجام شده در این زمینه در جهت افزایش توزیع یکنواخت گرافن در بستر پلیمر است. یک راهکار استفاده از اکسید گرافن (GO) است که بهدلیل حضور گروههای عاملی اکسیژن‌دار، پراکنده‌ی بسیار خوبی در پلیمرها و بهویژه اپوکسی دارد. اما از طرفی، به دلیل وجود تعداد زیادی از گروههای عاملی اکسیژن‌دار در ساختار اکسید گرافن و ایجاد نقص در شبکه الکترونی نامستقر $\pi-\pi$ ، میزان رسانایی الکتریکی در GO در مقایسه با گرافن کاهش زیادی نشان می‌دهد. در این میان، برخی از محققان با استفاده از نانوذرات رسانایی چون پلیمرهای رسانا از جمله پلی‌آنیلین، سعی در افزایش خصلت رسانایی GO داشته‌اند [۳۸، ۳۹]. برخی از محققان راهکار دیگری در این

ظرفیت آنها در حفاظت کاتدی پوشش می‌شود. همچنین طبق نتایج به دست آمده، حضور گرافن و مشتقات آن در رنگ‌های غنی از روی موجب افزایش قابل توجه چسبندگی و مقاومت به جدایش کاتدی می‌شود که در مقایسه با سایر نانومواد منحصر به فرد است. استفاده از میزان بهینه گرافن (0.3% تا 0.6% درصد وزنی) در رنگ غنی از روی بسیار حائز اهمیت است چراکه در برخی موارد، گزارش‌هایی از اثرات معکوس این نانوماده بر خواص پوشش غنی از روی در مقادیر خارج از میزان بهینه وجود دارد.

در حال حاضر استفاده از گرافن و مشتقات آن در پوشش‌های ZRP یکی از بحث‌های داغ استفاده از نانومواد در این پوشش‌ها محسوب می‌شود و تحقیقات در این زمینه ادامه دارد. از طرفی، در بخش کاربرد تجاری استفاده از نانومواد در رنگ‌های غنی از روی، هنوز تحقیقات کافی در این زمینه انجام نشده است. این مورد می‌تواند مربوط به برخی چالش‌های پیش روی استفاده از نانومواد در این رنگ‌ها باشد که در مقیاس‌های آزمایشگاهی تا حد زیادی برطرف شده است به‌ویژه در مورد گرافن و مشتقات آن. لذا با توجه به تازه بودن موضوع استفاده از نانومواد در رنگ‌های غنی از روی، در آینده‌ای نزدیک این اتفاق خواهد افتاد همانطور که در سایر پوشش‌های آلی، کاربرد تجاری نانومواد نهادینه شده است.

محیطی مختلف اغلب به صورت ترکیب با سایر نانومواد به کار می‌روند. از طرفی، برخی معتقدند که به دلیل خاصیت اکسیدکنندگی بالا در پلیمرهای رسانا، سطح ذرات روی با لایه‌ای از فیلم اکسیدی پوشیده و موجب افزایش خاصیت سدی-فیزیکی و کاهش میزان دوره حفاظت کاتدی پوشش می‌شود. در نانومواد نارسانای مطالعه شده در رنگ‌های غنی از روی که شامل نانو رس و نانوهیدروکسیدهای لایه‌ای مضاعف (LDH) هستند، بهدلیل ماهیت غیرهادی این نانومواد، در میزان افزایش آنها به رنگ غنی از روی محدودیت وجود دارد و اغلب تا 2% وزنی در پوشش اثرات مثبت نشان می‌دهند. این نانومواد در مقدار بهینه مصرف، با حفظ اتصالات الکتریکی بین ذرات روی، موجب حفظ خصلت کاتدی پوشش می‌شوند و حتی در برخی از موارد، گزارش‌ها حاکی از آن است که بهدلیل کاهش میزان نفوذ الکتروولیت به داخل پوشش، سرعت خورده شدن و اکسایش ذرات روی کاهش و بهمنبال آن دوره‌ی حفاظت کاتدی افزایش می‌یابد. گرافن و مشتقات آن، اخیراً بهدلیل خواص منحصر به فرد خود توجه زیادی به خود جلب کرده‌اند. نتایج تحقیقات نشان دادند که علاوه بر افزایش رسانایی و دوره‌ی حفاظت کاتدی، بهدلیل شکل مسطح موجب افزایش خاصیت سدکنندگی فیزیکی در پوشش می‌شوند و از ذرات روی، موجب خوردگی یکنواخت این ذرات و استفاده از بیشینه

۵- مراجع

۱. ن. نطقی‌ناجفی، ب. رمضان‌زاده، م. مهدویان احمدی، "مروری بر عملکرد ضدخوردگی پلی‌آنیلین در پوشش اپوکسی"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۸، ۱۴-۱۳۹۷.
۲. M.Gh. Hosseini, K. Aboutalebi, "Electrochemical evaluation of corrosion protection performance of epoxy/polyaniline-imidazole modified ZnO nanocomposite coating on mild steel", Prog. Color Colorants Coat. 10, 181-192, 2017.
۳. م. داوودی، ا. قاسمی، ب. رمضان‌زاده، م. مهدویان احمدی، "مروری بر ترکیبات آلی-معدنی حاوی بازدارنده‌های خوردگی: بررسی روش‌های ساخت و ساز و کار حفاظت"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۸، ۳۸-۲۵، ۱۳۹۷.
۴. م. یگانه، س. مرعشی، ن. محمدی، "پوشش‌های هوشمند ضدخوردگی: انواع و سازوکارهای حفاظت از خوردگی"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۷، ۴۶-۲۹، ۱۳۹۶.
۵. H. Marchebois, S. Joiret, C. Savall, J. Bernard, S. Touzain, "Characterization of zinc-rich powder coatings by EIS and Raman spectroscopy", Surf. Coat. Technol. 157, 151-161, 2002.
۶. S. Walkner, A. W. Hassel, "Combined chemical and EIS study of the reaction of zinc coatings under alkaline conditions", Electrochim. Acta. 131, 130-136, 2014.
۷. K. Schaefer, A. Miszczyk, "Improvement of electrochemical action of zinc rich paints by addition of nanoparticulate zinc", Corros. Sci. 66, 380-391, 2013.
۸. S. Shreepathi, P. Bajaj, B. Mallik, "Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of

- anticorrosion performances of zinc-rich and polyaniline powder coatings", *Electrochimica Acta*. 53, 2331–2338, **2008**.
35. E. Armelin, M. Martí, F.Liesa, José I. Iribarren, C. Alemán, "Partial replacement of metallic zinc dust in heavy duty protective coatings by conducting polymer", *Prog. Org. Coat.* 69, 26–30, **2010**.
 36. E. Akbarinezhad, "Synthesis of conductive polyaniline-graphite nanocomposite in supercritical CO₂ and its application in zinc-rich epoxy primer", *J. Supercrit. Fluids*. 94, 8-16, **2014**.
 37. E. Akbarinezhad, "Electrochemical evaluations of zinc-rich epoxy primers modified with polyaniline and exfoliated, polyaniline graphite nanocomposite", *Corros. Eng. Sci. Techn.* 54, 389-401, **2019**.
 38. QL .Thu, GP. Bierwagen, S. Touzain, "EIS and ENM measurements for three different organic coatings on aluminum". *Prog. Org. Coat.* 42,179–187, **2001**.
 39. E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, M.M. Attar, H.R. Faridi, "Synthesis and evaluating corrosion protection effects of emeraldine base PAni/clay nanocomposite as a barrier pigment in zinc-rich ethyl silicate primer", *Prog. Org. Coat.* 70, 39–44, **2011**.
 40. N. Arianpouya, M. Shishesaz , M. Arianpouya , M. Nematollahi, "Evaluation of synergistic effect of nanozinc/nanoclay additives on the corrosion performance of zinc-rich polyurethane nanocomposite coatings using electrochemical properties and salt spray testing", *Surf. Coat. Technol.* 216, 199–206, **2013**.
 41. F. Tohidi Shirehjini, I. Danaee, H. Eskandari , D. Zarei, "Effect of Nano Clay on Corrosion Protection of Zinc-rich Epoxy Coatings on Steel 37", *Mater. Sci. Technol.* 32, 1152–1160, **2016**.
 42. S.P. Newman, W. Jones, "Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests", *New J. Chem.* 22. 105-115, **1998**.
 43. J. Lin, C. Hsia, J. Uan, "Characterization of Mg, Al-hydrotalcite conversion film on Mg alloy and Cl⁻ and anion-exchangeability of the film in a corrosive environment", *Scr. Mater.* 56, 927-930, **2007**.
 44. J. Vega, N. Granizo, D. De La Fuente, J. Simancas, M. Morcillo,"Corrosion inhibition of aluminum by coatings formulated with Al-Zn-vanadate hydrotalcite" *Prog. Org. Coat.* 70, 213-219, **2011**.
 45. R.G. Buchheit, H. Guan, S. Mahajanam, F. Wong, "Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings", *Prog. Org. Coat.* 47, 174-182, **2003**
 46. M. Kendig, M. Hon, "A hydrotalcite-like pigment containing an organic anion corrosion inhibitor", *Electrochem. Solid State*, 8, 10-11, **2005**.
 47. D.G. Shchukin, M. Zheludkevich, H. Möhwald, "eedback active coatings based on incorporated nanocontainers", *J. Mater. Chem.* 16, 4561-4566, **2006**.
 48. F. Uddin, Clays, "nanoclays, and montmorillonite minerals", *Metall. Mater. Trans.* 39, 2804-2814, **2008**.
 49. P. Benito, F. Labajos, J. Rocha, V. Rives,"Influence of microwave radiation on the textural properties of layered double hydroxides" *Micropor. Mesopor. Mat.* 94, 148-158, **2006**.
 50. H. Hayatdavoudi, M. Rahsepar, "Smart inhibition action of layered double hydroxide nanocontainers in zinc-rich epoxy coating for active corrosion protection of carbon steel substrate", *J. Alloys Compd.* 711, 560-567, **2017**.
 51. H. Hayatdavoudi, M. Rahsepar, "A mechanistic study of the enhanced cathodic protection performance of graphene reinforced zinc rich nanocomposite coating for corrosion **1986**.
 18. H.E. Townsend, A.R Borzillo, "Twenty-year atmospheric corrosion tests of hot-dip coated sheet steel", *Mater. Perform.* 26, 37-41, **1987**.
 19. G. Krauss, D.K. Matlock, "Zinc-based steel coating systems: Metallurgy and Performance", illustrated, Minerals, Metals & Materials Society, **1990**.
 20. P.R. Sere, M. Zapponi, C.I. Elsner, A.R Di Sarli, "Comparative corrosion behaviour of 55 Aluminium-zinc alloy and zinc hot-dip coatings deposited on low carbon steel substrates", *Corros. Sci.* 40, 1711-1723, **1998**.
 21. W. Chen, P. Chen, H.Y. Chen, J. Wu, W. Tsai, "Development of Al-containing zinc-rich paints for corrosion resistance", *Appl. Surf. Sci.* 187, 154-164, **2002**.
 22. S.Y. Arman, B. Ramezanzadeh, S. Farghadani, M. Mehdipour, A. Rajabi, "Application of the electrochemical noise to investigate the corrosion resistance of an epoxy zinc-rich coating loaded with lamellar aluminum and micaceous iron oxide particles", *Corros. Sci.* 77, 118-127, **2013**.
 23. A.Gergely, I.Bertotí, T.Torok, E.Pfeifer, E.Kalman, "Corrosion protection with zinc-rich epoxy paint coatings embedded with various amounts of highly dispersed polypyrrole-deposited alumina monohydrate particles", *Prog. Org. Coat.* 76,17– 32, **2013**.
 24. M. Jalili , M. Rostami, B. Ramezanzadeh, "An Investigation of the Electrochemical Action of the Epoxy Zinc-rich Coatings Containing Surface Modified Aluminium Nanoparticle", *Appl. Surf. Sci.* 328, 95-108, **2015**.
 25. A. Gergely, É. Pfeifer, I. Bertóti, T. Török, E. Kálmán, "Corrosion protection of cold-rolled steel by zinc-rich epoxy paint coatings loaded with nano-size alumina supported polypyrrole", *Corros. Sci.* 53, 3486-3499, **2011**.
 26. J. H. Park, T. H.Yun, K. Y. Kim, Y. K. Song, J. M. Park, "The improvement of anticorrosion properties of zinc-rich organic coating by incorporating surface-modified zinc particle", *Prog. Org. Coat.* 74, 25– 35, **2012**.
 27. A. Anandhi, S. Palraj, G. Subramanian, M. Selvaraj, "Corrosion resistance and improved adhesion properties of propargylalcohol impregnated mesoporous titanium dioxide built-in epoxy zincrich primer", *Prog. Org. Coat.* 97, 10–18, **2016**.
 28. M. N. Kakaei, I. Danaee, D. Zaarei, "Investigation of corrosion protection afforded by inorganic anticorrosive coatings comprising micaceous iron oxide and zinc dust", *Corros. Eng. Sci. Techn.* 48, 194-198, **2013**.
 29. X. Zhao, Y. Qi, Zh. Zhang, K. Li, Zh. Li, "Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigation on the Corrosive Behaviour of Waterborne Silicate Micaceous Iron Oxide Coatings in Seawater", *Coat.* 9, 417-432, **2019**.
 30. C.N. Cao, J.Q. Zhang, "Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy", Science Press, Beijing, China, **2002**.
 31. H. Liu, , F. Liang, J. Zhang, C. CaoShuqin, X.U. H .Lin, J. Dong,, Z. Cai, "Investigation of effect of aluminium powder on performance of epoxy coatings by breakpoint frequency method", *Corros. Sci. Prot. Technol.* 4, 144–149, **1992**.
 32. S. Park, M. Shon, "Effects of multi-walled carbon nano tubes on corrosion protection of zinc rich epoxy resin coating", *J. Ind. Eng. Chem.* 21, 1258-1264, **2015**.
 33. Y. Cubides, H. Castaneda, "Corrosion protection mechanisms of carbon nanotube and zinc-rich epoxy primers on carbon steel in simulated concrete pore solutions in the presence of chloride ions", *Corros. Sci.* 107, 145-161, **2016**.
 34. A. Meroufel, C. Deslouis, S. Touzain, "Electrochemical and

- primers in 3.5% NaCl solution", Polym. 11, 850, **2019**.
58. Sh. Teng, Y. Gao, F. Cao, D. Kong, X. Zheng, X. Ma, L. Zhi, "Zinc-reduced graphene oxide for enhanced corrosion protection of zinc-rich epoxy coatings", Prog. Org. Coat. 123, 185–189, **2018**.
59. B. Ramezanzadeh, M.H. Mohamadzadeh Moghadam, N. Shohani, M. Mahdavian, "Effects of Highly Crystalline and Conductive Polyaniline/Graphene Oxide Composites on the Corrosion Protection Performance of a Zinc-Rich Epoxy Coating", Chem. Eng. J. 320, 363-375, **2017**.
60. F.Xiao, Ch.Qian, M. Guo, J. Wang, X. Yan, H. Li, L.Yue, "Anticorrosive durability of zinc-based waterborne coatings enhanced by highly dispersed and conductive polyaniline/graphene oxide composite", Prog. Org. Coat. 125, 79–88, **2018**.
61. S. Mohammadi, H.Roohi, "Influence of functionalized multi-layer graphene on adhesion improvement and corrosion resistance performance of zinc-rich epoxy primer", Corros Eng Sci Techn. 53, 422-430, **2018**.
62. X. Cao, F. Huang, Huang. C, J. Liu, Y.F. Cheng, "Preparation of graphene nanoplate added zinc-rich epoxy coatings for enhanced sacrificial anode-based corrosion protection", Corros. Sci. **2019**.
- protection of carbon steel substrate", J.Alloys Compd. 727, 1148-1156, **2017**.
52. H. Marchebois, S. Touzain, S. Joiret, J. Bernard, C. Savall, "Zinc-rich powder coatings corrosion in sea water: influence of conductive pigments", Prog. Org. Coat. 45, 415-421, **2002**.
53. N. Hammouda, H. Chadli, G. Guillemot, K. Belmokre, "The corrosion protection behaviour of zinc rich epoxy paint in 3% NaCl solution" Adv. Chem. Engineer. Sci. 1, 51, **2011**.
54. J. Liu, T. Liu , Zh. Guo, N. Guo, Y. Lei, X. Chang, Y. Yin, "Promoting Barrier Performance and Cathodic Protection of Zinc-Rich Epoxy Primer via Single-Layer Graphene", Polym. J, 10, 591, **2018**.
55. L. Shen, Li. Y, Zhao. W, Miao. L, Xie. W, Lu. H, Wang. K, "Corrosion Protection of Graphene-Modified Zinc-Rich Epoxy Coatings in Dilute NaCl Solution", ACS Appl. Nano Mater. 2, 180-190, **2018**.
56. L. Cheng, Ch. Liu , D. Han, Sh. Ma, W. Guo, H. Cai, X. Wang, "Effect of graphene on corrosion resistance of waterborne inorganic zinc-rich coatings", J. Alloys Compd. 774, 255-264, **2019**.
57. Y. Lei, Zh. Qiu, J. Liu, D. Li, N. Tan, T. Liu, Y. Zhang, X. Chang, Y. Gu,"Effect of conducting polyaniline/graphene nanosheet content on the corrosion behavior of zinc-rich epoxy