

اثر ترکیب درصد های مختلف نانو صفحات گرافیت عامل دار بر افزایش کارایی مقاومت به خوردگی پوشش های اپوکسی غنی از روی

سمیه محمدی

استادیار، گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم، دانشگاه گیلان

* نویسنده مسئول: Somaye.mohammadi32@guilan.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۲/۰۵

چکیده

در این تحقیق اثر نانو صفحات گرافیت عامل دار (FGNP) در بهبود عملکرد حفاظت از خوردگی پوشش اپوکسی غنی از روی (ZRP) در ترکیب درصد های مختلف از روی و همچنین بررسی شد. تصاویر TEM و SEM، آزمون های مه نمکی، امپدانس الکتروشیمیایی، تست چسبندگی Pull-off و تست جدایش کاتدیک برای بررسی خواص پوشش ها مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج نشان دادند که FGNP قادر به افزایش دوره حفاظت کاتدیک از ۱۴ روز به ۴۲ روز است و همچنین به دلیل ساختار صفحه ای و آرایش منظم در نانوپوشش قادر به افزایش دوره دوم حفاظت (سدی - فیزیکی) در پوشش ZRP است. همچنین نتایج تست چسبندگی نشان داد که FGNP اثر قابل توجهی در افزایش چسبندگی پوشش ZRP دارد و قادر است در طولانی مدت با محدود کردن غلظت OH^- در زیر لایه نانوپوشش میزان مقاومت به جدایش کاتدیک را در ZRP به میزان قابل توجهی افزایش و در نتیجه طول عمر مفید این پوشش را افزایش دهد. با توجه به نتایج به دست آمده در این تحقیق، بهترین خواص در نانوپوشش ZRP (سری ۷۵٪ از پودر روی) حاوی ۰/۷۵ درصد از FGNP به دست آمد.

کلمات کلیدی: نانو صفحات گرافیت عامل دار، پوشش غنی از روی، چسبندگی، جدایش کاتدیک؛

The Effect of Different Percentages of Functionalized Graphite Nano-Platelets on Corrosion Resistance Performance of Zinc Rich Epoxy Coatings.

S. Mohammadi

Assistant professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, Rasht, Iran

* Corresponding Author: Somaye.mohammadi32@guilan.ac.ir

Submission: 2018, 01, 13 Acceptance: 2018, 04, 25

Abstract

In this research, the effect of functionalized graphite nano-platelets (FGNP) on improvement of corrosion protection of zinc rich epoxy coating in different percentages of FGNP and zinc powder were investigated. TEM and SEM analysis, salt spray, electrochemical impedance spectroscopy, Pull-off adhesion and cathodic delamination tests were used for evaluation of the coatings. The results showed that FGNP is able to enhance the cathodic protection duration of ZRP from 14 days up to 42 days. Also, due to its lamellar structure, and regular arrangements in nano-coating, FGNP is able to increase the second stage of ZRP corrosion protection (barrier protection). The adhesion test results showed FGNP has a significant effect on adhesion strength enhancement and by limiting OH^- contents under layer the nano-coating enhances the cathodic delamination resistance. So the service life of the nano-coating is increased. The best results were obtained for zinc rich coating contains 75% of zinc dust with 0.75% wt of FGNP.

Keywords: Functionalized Graphite Nano-Platelets, Zinc Rich Coating, Adhesion, Cathodic Delamination;

۱ - مقدمه

پوشش های آستری غنی از روی^۱ (ZRP) اولین بار با موفقیت در اوایل دهه ۱۹۴۰ برای حفاظت از خوردگی آلیاژهای فولادی به دلیل محدودیت های فولاد گالوانیزه استفاده شدند. این پوشش ها به دلیل دارا بودن ذرات فدا شونده روی قادر به حفاظت سازه های فولادی در محیط های شدیداً خورنده از جمله سکوهای آبی، کشتی ها و مناطق صنعتی هستند. این پوشش ها به صورت تک لایه و یا به عنوان لایه آستر ضد زنگ به همراه سایر پوشش ها استفاده می شوند [۱].

حفاظت از خوردگی پوشش های ZRP شامل دو مرحله است:

۱- در مرحله اول که نسبت به مرحله دوم کوتاه تر است به دلیل منفی تر بودن پتانسیل احیای استاندارد روی از 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 عمل کرده و به جای فولاد خورده می شود و حفاظت از طریق حفاظت کاتدیک انجام می شود. در این مرحله تماس و هدایت الکتریکی بالای بین ذرات پودر روی و بین این ذرات و بستر فولادی^۲ شرط لازم برای حفاظت کاتدیک است [۲].

۲- در مرحله بعدی، در اثر تشکیل محصولات خوردگی غیر هادی روی شامل ZnO، Zn(OH)_۲ و ZnCO_۳، میکرو حفرات موجود در پوشش توسط این محصولات مسدود شده و به همراه ماتریس پلیمری، حفاظت به صورت سدی - فیزیکی انجام می شود که این دوره نسبت به دوره اول طولانی تر است [۳].

برای دستیابی به حفاظت کاتدیک مناسب، پوشش باید هادی جریان الکتریکی باشد. تحقیقات نشان داده اند که بالاترین میزان رسانایی الکتریکی در یک پوشش ZRP زمانی حاصل می شود که درصد پودر روی در این پوشش ها بالاتر از ۸۰٪ وزنی در فیلم خشک باشد تا این ذرات با یکدیگر و با سطح بستر فولادی تماس الکتریکی داشته باشند و امکان برقراری جریان الکتریکی فراهم باشد [۴].

اما استفاده از درصد های بالای پودر روی در این پوشش ها، موجب ایجاد مشکلاتی در این پوشش ها می شود که بدین شرح است:

- تخلخل بالا در پوشش که عبور مواد خورنده و اکسیداسیون پودر روی را تسریع می کند،
- کاهش چسبندگی این پوشش ها به بستر فولاد به دلیل کاهش چشمگیر ماتریس 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 ذخیره سازی رنگ [۵]

و [۶].

از طرفی، بعد از اینکه ذرات روی دچار خوردگی شدند، محصولات خوردگی تشکیل شده بر سطح این ذرات موجب جدا شدن این ذرات از یکدیگر شده و در نتیجه هدایت الکتریکی پوشش به اندازه های کاهش می یابد که جریان الکتریکی بین ذرات روی و فولاد متوقف شده و در نتیجه عملکرد حفاظت کاتدیک پوشش کاهش می یابد.

بنابراین در مرحله دوم حفاظت، اگر به هر دلیلی پوشش تخریب شود، ذرات روی دیگر قادر به حفاظت کاتدیک از فولاد نخواهند بود و با توجه به خواص مکانیکی و چسبندگی ضعیف این پوشش ها، امکان تخریب پوشش و شروع خوردگی فولاد بسیار زیاد است. به همین دلیل مطالعات متعددی برای افزایش طول مدت زمان حفاظت کاتدیک پوشش های ZRP انجام شده است [۳].

مطالعات آزمایشگاهی نشان داده است که جایگزینی مقادیر بسیار کم از پودر روی با ذرات هادی جریان الکتریسته به ویژه نانو ذرات هادی می تواند در این خصوص بسیار مفید باشد. در این زمینه نانو موادی از جمله نانو ذرات روی [۳]، پلیمرهای رسانا [۷]، نانولوله های کربنی [۸]، کربن سیاه [۹] و نانو ذرات آلومینیم [۱۰] مطالعه شدند. همچنین یافته های اخیر نشان دادند که استفاده از نانو مواد صفحه ای شکل نتایج بسیار بهتری در مقایسه با ذرات کروی شکل نشان می دهند که از این میان می توان به ترکیباتی چون اکسید آهن میکایی^۳ (MIO) [۱۱]، نانورس^۴ [۱۲]، هیدروکسیدهای دولایه^۵ (LDH) [۱۳]، کامپوزیت گرافیت - پلی آنیلین [۱۴] و نانو کامپوزیت پلی آنیلین - گرافن اکساید [۱۵] اشاره کرد.

در همه موارد فوق بهبودی در افزایش طول دوره حفاظت کاتدی مشاهده شد که اساساً به افزایش حفاظت سدی - فیزیکی پوشش و کاهش سرعت نفوذ الکترولیت به داخل پوشش ZRP مربوط می شود که موجب کاهش سرعت اکسیداسیون ذرات روی می شود. با این وجود، یکی از مهمترین ویژگی های یک پوشش محافظ خوردگی، چسبندگی خوب آن به بستر فلز است، به ویژه بعد از گذشت مدت زمان طولانی تری از حفاظت که امکان و احتمال ایجاد جدایش کاتدی در پوشش افزایش پیدا می کند.

بنظر می رسد که این ویژگی به ویژه در مورد پوشش های ZRP از اهمیت بسیار بالاتری برخوردار است. زیرا از یک طرف در مراحل اولیه حفاظت، وجود چسبندگی خوب بین پوشش و بستر فلزی موجب افزایش سطح تماس فلز و پوشش شده و در نتیجه حفاظت کاتدیک به طور موثرتری انجام می شود و از سوی دیگر،

1 - zinc rich primers

3 - lamellar micaceous iron oxide

5 - layered double hydroxide

2 - zinc percolation

4 - nano-clay

FGNP از یک طرف برخلاف گرافیت و گرافن بکر با پلیمرهای قطبی چون اپوکسی سازگار است. از سوی دیگر، برخلاف گرافن اکساید که به دلیل وجود مقادیر بالایی از گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار از نظر الکتریکی نارسا است، دارای خاصیت رسانایی الکتریکی است. خواص الکتروشیمیایی و مقاومت به خوردگی FGNP در پلیمر اپوکسی نخستین بار توسط نویسنده به طور کامل تشریح شده است [۱۹]. نتایج نشان دادند که FGNP به عنوان یک نانو ساختار مناسب و سازگار با رزین اپوکسی قادر به ایجاد نانوپوششی همگن و یکنواخت است که چسبندگی بسیار بالایی به فولاد داشته و قادر است با مکانیسم روین‌سازی و همچنین خواص سدی - فیزیکی از سازه فولادی حفاظت کند [۱۹]. لذا با توجه به این ویژگی‌ها در FGNP، به نظر می‌رسد که استفاده از آن در پوشش مرسوم ZRP می‌تواند در بهبود خواص مقاومت به خوردگی آن از جمله افزایش چسبندگی موثر باشد.

۲ - بخش تجربی و آزمایشگاهی

۲-۱ - مواد و روش‌های مورد استفاده

برای تهیه FGNP، از GIC (spec: ۹۵۵۰۲۵۰) تهیه شده از شرکت (Boading Action Carbon) استفاده شد. رزین اپوکسی EPIRAN (EWE: ۱۸۵-۱۹۶) از شرکت پتروشیمی خوزستان، هاردنر آمینی (H۴۶) با عدد آمینی ۱۰۰ از شرکت پارس گوهر و حلال اپوکسی T۵۱ از شرکت رنگین زره تهیه شدند. صفحات فولاد کربنی ST۳۷ تهیه شده از فولاد مبارکه به عنوان فلز پایه نانوپوشش‌ها استفاده شدند. سدیم کلراید از شرکت مرک تهیه شد. مورفولوژی EG و نانوصفحات FGNP توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA\TESCAN-XMU بررسی شد. توزیع یکنواخت نانوذرات FGNP در رزین اپوکسی توسط میکروسکوپ الکترونی تونلی TEM مدل ۳۰ CM ساخت شرکت philips بررسی شدند. آزمون‌های الکتروشیمیایی برای بررسی کارایی حفاظت از خوردگی پوشش‌ها توسط دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات مدل ۸۴۱۶۵، از شرکت Autolab و مجهز به نرم افزار NOVA 1.6 انجام شدند. آزمون‌های EIS در دمای محیط و در محلول NaCl ۳/۵ درصد وزنی در گستره‌ی فرکانس ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz با دامنه نوسان ۱۰ میلی‌ولت برای بررسی‌های الکتروشیمیایی در یک سیستم سه الکترودی که متشکل از سطح پوشش به عنوان الکترود کار، میله‌ی پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود مرجع Ag/AgCl انجام شدند. سطحی از پوشش‌ها به مساحت $19/62 \text{ cm}^2$ به عنوان الکترود کار توسط یک استوانه شیشه‌ای در معرض ۵۰ ml الکترولیت قرار داده شد. در ابتدا پتانسیل مدار باز (OCP) به مدت ۳۰ دقیقه کنترل شد و بعد از ثابت ماندن آن، اندازه‌گیری امپدانس در پتانسیل OCP انجام

در مرحله دوم حفاظت این پوشش‌ها که قاعدتاً باید نسبت به مرحله اول طولانی‌تر باشد، تشکیل محصولات حجیم خوردگی ناشی از ذرات روی در زیر پوشش، موجب کاهش چسبندگی پوشش به فلز می‌شود که این وضع با ایجاد جدایش کاتدی در زیر پوشش، وخیم‌تر هم می‌شود. در نتیجه طول عمر موثر این پوشش‌ها کاهش می‌یابد.

بنابراین بهبود چسبندگی این پوشش‌ها و افزایش مقاومت به جدایش کاتدی در این پوشش‌ها بسیار حایز اهمیت است. بنابراین، در این تحقیق از نانوصفحات گرافیت عامل‌دار شده^۱ (FGNP) برای بهبود چسبندگی، مقاومت به جدایش کاتدی و خواص مقاومت به خوردگی یک پوشش ZRP استفاده شد. در حالت طبیعی، گرافیت شامل مجموعه‌ای از لایه‌های گرافن به هم پیوسته با نیروهای واندروالس است. اما برای گرفتن خواص مختلف و کارایی بالا در کامپوزیت‌های پلیمری لازم است که صفحات گرافنی از هم جدا شوند. گرافیت قادر است برخی از مولکول‌ها، اتم‌ها، کمپلکس‌ها و نمک‌های فلزی را بین صفحات خود جای دهد و موجب تشکیل گرافیتی نو ترکیب تحت عنوان اختصاری GIC^۲ شود.

استفاده از اسیدها در این روش بسیار معمول است و گرافیت طبیعی در محلول غلیظ سولفوریک اسید و نیتریک اسید غوطه‌ور می‌شود [۱۶]. مواد موجود در فضای بین لایه‌ها در اثر شوک حرارتی و یا امواج مایکروویو (معمولاً طی مدت زمان ۲۰ تا ۳۰ ثانیه) واکنش داده و حجم عظیمی از گازهای SO_2 ، H_2O و NO_x را با فشار زیاد در فضای بین لایه‌های گرافن تولید می‌کنند که موجب باز شدن صفحات گرافیت از یکدیگر می‌شود و ترکیب کرمی و آکاردئونی شکلی با حجم تقریباً ۱۰۰ برابر حجم اولیه تحت عنوان گرافیت منبسط شده^۳ (EG) تشکیل می‌دهند [۱۶]. استفاده از امواج فراصوت با شدت زیاد و طی مدت زمان مشخص موجب تبدیل شدن EG به قطعاتی با ضخامت‌های بسیار کوچک (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) می‌شود و این قطعات ریزسایز تحت عنوان نانو صفحات گرافیت^۴ (GNP) نامیده می‌شوند [۱۶].

اصلاحات اسیدی گرافیت موجب ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار هیدروکسیل، اپوکسید، دی‌ال، کتون و کربوکسیل در GIC می‌شود [۱۷]. چنانچه GIC برای تهیه‌ی نانوذرات GNP در یک جو خنثی (آرگون) تحت شوک حرارتی قرار گیرد، تعداد زیادی از گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار موجود بر صفحات گرافیت حذف می‌شوند و تنها تعداد اندکی از آنها بر سطح صفحات گرافن موجود در ساختار EG و به ویژه در لبه‌ها باقی می‌ماند که بعد از قرار گرفتن EG در معرض امواج فراصوت، GNP‌های تولید شده تحت عنوان نانو صفحات گرافیت عامل‌دار شده^۵ (FGNP) نامیده می‌شوند [۱۸].

1 - Functionalized graphite nano-platelets

3 - Expanded graphite

5 - Functionalized graphite nanoplatelets

2 - Graphite intercalated compound

4 - Graphite nano-platelets

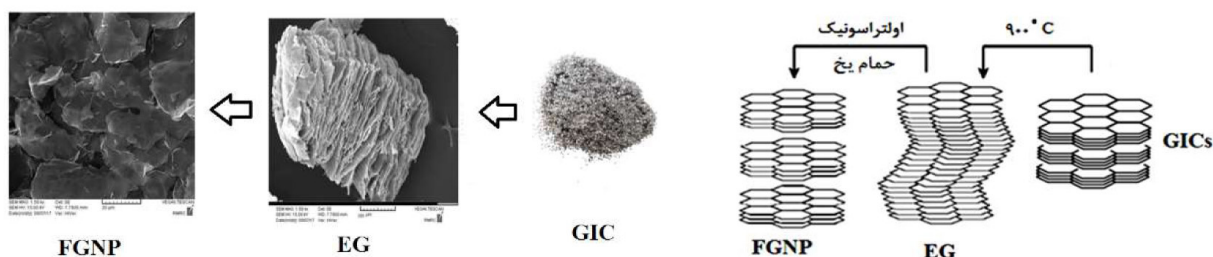
۲-۳- تهیه پوشش های غنی از روی حاوی FGNP

در این مطالعه اثر ترکیب درصد های مختلف از FGNP شامل ۰/۲۵، ۰/۵۰ و ۰/۷۵ درصد با جایگزینی پودر روی در سه سری پوشش اپوکسی غنی از روی حاوی ۷۵، ۷۰ و ۸۰ درصد از پودر روی در فیلم خشک بررسی شدند. نمونه ها طبق جدول ۱ تهیه شدند. در ابتدا FGNP در حلال اپوکسی با استفاده از امواج فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه پخش شد و سپس به رزین اپوکسی اضافه شد و به مدت ۲ ساعت توسط همزن مکانیکی با دور ۳۸۰ r.p.m جهت اطمینان از توزیع همگن در رزین مخلوط شد. سپس پودر روی به مخلوط حاصل افزوده و هم زدن به مدت ۱ ساعت دیگر ادامه یافت. در نهایت هاردنر آمینی به آن افزوده و ۱۰ دقیقه مخلوط شدند. پوشش ها با استفاده از قلم مو بر روی صفحات فولادی (با ابعاد $15 \times 10 \text{ cm}^2$) سمپاده کاری شده که با استون چربی گیری شده بودند، اعمال شدند و بعد از یک هفته مورد ارزیابی قرار گرفتند. ضخامت فیلم خشک در این نمونه ها 95 ± 5 میکرومتر به دست آمد.

شد. بررسی مقاومت به خوردگی نانوپوشش ها در دستگاه کابین آزمون مه نمکی ERICHSEN طبق استاندارد ASTM B117 انجام شدند. نمونه های پوشش به مدت ۵۰۰ ساعت در معرض مه نمکی محلول ۵٪ NaCl وزنی با دمای 35°C قرار گرفتند. چسبندگی نانوپوشش ها توسط دستگاه دیجیتالی سنجش چسبندگی Pull-off طبق استاندارد ASTM D4541 انجام شد. برای تهیه نانوذرات FGNP از EG نیز، از دستگاه اولتراسونیک Uip ۱۰۰۰ hd ساخت شرکت Hielscher ultrasound technology استفاده شد.

۲-۲- تهیه نانوصفحات گرافیت عامل دار

برای تهیه نانوصفحات FGNP، ابتدا GIC به مدت یک دقیقه در اتمسفر آرگون در دمای 900°C برای دستیابی به EG، تحت شوک حرارتی قرار گرفت. سپس EG طبق مرجع [۲۰] در محلول آب / الکل با نسبت حجمی ۷۵/۲۵ در حمام یخ و به مدت ۸ ساعت سونیکیت شد و به دنبال خشک شدن محصول در آون با دمای 50°C به مدت ۴۸ ساعت، نانوصفحات FGNP به دست آمدند. این فرآیند به طور شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- فرآیند تولید نانوصفحات گرافیت عامل دار از GIC

جدول ۱- ترکیب درصد اجزای پوشش های مورد بررسی در این مطالعه

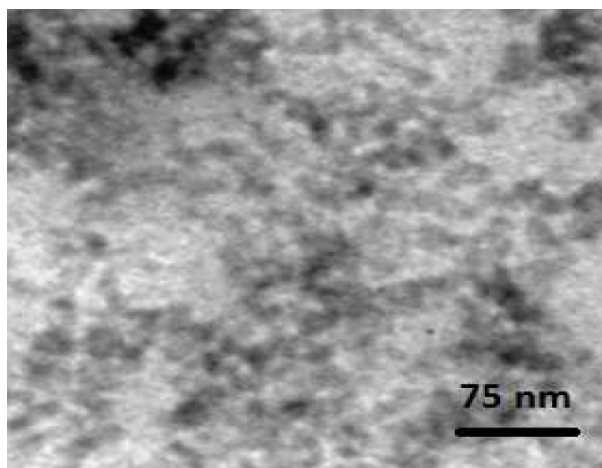
پوشش	میزان پودر روی در فیلم خشک (% وزنی)	میزان FGNP در فیلم خشک (درصد وزنی)
۱	۷۰	۰
۲	۶۹/۷۵	۰/۲۵
۳	۶۹/۵۰	۰/۵۰
۴	۶۹/۲۵	۰/۷۵
۵	۷۵	۰
۶	۷۴/۷۵	۰/۲۵
۷	۷۴/۵۰	۰/۵۰
۸	۷۴/۲۵	۰/۷۵
۹	۸۰	۰
۱۰	۷۹/۷۵	۰/۲۵
۱۱	۷۹/۵۰	۰/۵۰
۱۲	۷۹/۲۵	۰/۷۵

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ارزیابی توزیع FGNP در رزین اپوکسی

برای بررسی توزیع FGNP در رزین اپوکسی، آنالیز TEM انجام شد. شکل ۲ تصویر TEM از رزین اپوکسی حاوی ۰/۷۵ درصد از FGNP را نشان می‌دهد.

این تصویر، توزیع خوب نانوصفحات FGNP را در رزین اپوکسی نشان می‌دهد که مربوط به وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار موجود در نانوصفحات FGNP است. وجود این گروه‌ها موجب سازگاری بیشتر نانوذرات FGNP با رزین اپوکسی و در نتیجه توزیع خوب آنها در رزین می‌شوند.



شکل ۲- تصویر TEM از نحوه توزیع FGNP در رزین اپوکسی

۳-۲- آزمون مه نمکی

به منظور یک بررسی اولیه، پوشش‌ها، به مدت ۵۰۰ ساعت تحت آزمون مه نمکی قرار گرفتند.

همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود (شماره پوشش‌ها طبق جدول ۱) در سری ۷۰٪، با افزایش درصد FGNP، میزان خوردگی در محل خراش کاهش یافته است. از آنجا که ایجاد زوج گالوانیکی بین ذرات روی و بستر فلز در محل خراش کاملاً توسط مقاومت اهمیتیک پوشش کنترل می‌شود، کاهش میزان زنگ در محل خراش‌ها با افزایش FGNP نشانه عملکرد موثر حفاظت کاتدیک در حضور مقدار بیشتر FGNP است. اما از طرفی مشاهده تاول در سطح پوشش‌ها نشانه این است که در این ترکیب درصد‌ها از پودر روی و FGNP حفاظت سدی - فیزیکی مناسبی در این سری از پوشش‌ها نداریم.

در سری ۷۵٪، در مقایسه با سری ۷۰٪ میزان زنگ آهن کمتری در محل خراش‌ها مشاهده می‌شود که این رفتار بیانگر خاصیت

حفاظت کاتدیک بیشتر در این سری از پوشش‌ها به دلیل افزایش میزان پودر روی است. در این سری نیز با افزایش میزان FGNP میزان زنگ آهن در محل خراش‌ها کاهش قابل توجهی نشان می‌دهد. به طوری که در نمونه حاوی ۰/۷۵ درصد از FGNP هیچ گونه آثاری از زنگ آهن در محل خراش مشاهده نمی‌شود. از طرفی نکته قابل ملاحظه در این سری، کاهش قابل ملاحظه در میزان تاول‌ها نسبت به نمونه شاهد و نمونه‌های سری قبل است که نشان می‌دهد در کنار خاصیت حفاظت کاتدیک خوب در این پوشش‌ها، ترکیب درصد روی و FGNP به گونه‌ای است که خاصیت حفاظتی سدی - فیزیکی بسیار خوبی داریم که با افزایش میزان درصد FGNP افزایش می‌یابد.

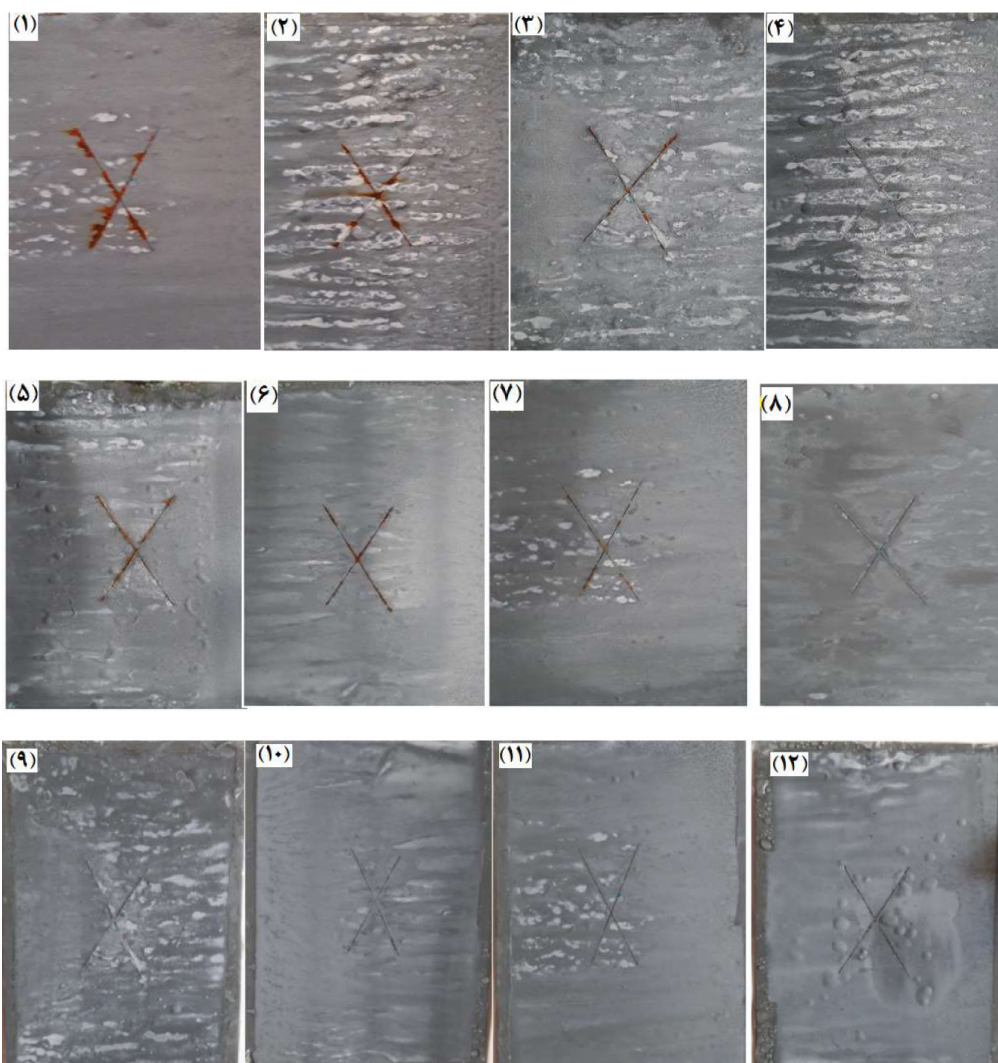
در نمونه‌های سری ۸۰٪، به دلیل افزایش میزان حفاظت کاتدیک با افزایش درصد پودر روی، هیچ گونه آثاری از زنگ آهن در محل خراش‌ها مشاهده نمی‌شود اما از طرفی، در نمونه شاهد به دلیل ساختار متخلخل پوشش و همچنین در نمونه‌های حاوی ۰/۵۰ و ۰/۷۵ درصد از FGNP تاول‌هایی در سطح پوشش‌ها قابل مشاهده است. این پدیده می‌تواند به وجود برخی از تجمعات^۱ FGNP در حضور مقادیر بالاتر پودر روی (۸۰٪) مربوط باشد.

نتایج این آزمون نشان داد که با افزایش میزان FGNP در پوشش ZRP حاوی ۷۵٪ پودر روی، خواص هدایت الکتریکی و به دنبال آن حفاظت کاتدی و همچنین خاصیت سدی - فیزیکی تقویت می‌شود. در حالی که در سری حاوی ۸۰٪ از پودر روی، این خواص در حضور مقادیر کمتری از FGNP قابل دستیابی است. بر اساس نتایج آزمون مه نمکی، بهترین عملکرد در پوشش‌های شماره ۸ و ۱۰ مشاهده شد و بر اساس این آزمون، نمونه‌های سری ۷۰٪ از ادامه بررسی‌ها حذف شدند.

۳-۳- آزمون چسبندگی Pull-off:

برای اندازه‌گیری چسبندگی از ابزار دیجیتالی pull-off برای بررسی تغییرات احتمالی و کمی‌سازی چسبندگی نانو پوشش‌ها استفاده شد. میانگین نتایج این آزمون برای سه اندازه‌گیری در هر نمونه، در جدول ۲ آورده شده است.

همانطور که مشاهده می‌شود در هر دو سری پوشش حاوی ۷۵٪ و ۸۰٪ از پودر روی، با افزایش درصد FGNP میزان چسبندگی افزایش می‌یابد اما این افزایش، در سری ۷۵٪ از پودر روی ملموس‌تر از سری ۸۰٪ است. به طوری که در پوشش شماره ۸ که حاوی ۰/۷۵ درصد از FGNP است، چسبندگی حدود ۲ برابر چسبندگی در سری ۸۰٪ از پودر روی با همان میزان از FGNP است (پوشش شماره ۱۲).



شکل ۳ - تصاویر دیجیتال از سطح پوشش ها بعد از ۵۰۰ ساعت تست مه نمکی پوشش های شماره (۱-۴) سری ۷۰٪، پوشش های شماره (۵-۸) سری ۷۵٪ و پوشش های (۹-۱۲) سری ۸۰٪ از پودر روی

جدول ۲ - نتایج تست چسبندگی Pull-off در نمونه های سری ۷۵٪ و ۸۰٪ از پودر روی.

پوشش	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲
چسبندگی (Mpa)	۱/۸	۲/۸۶	۳/۳۸	۳/۹۶	۱/۲	۱/۷	۱/۹	۲/۱

نتیجه توزیع همگن آنها در رزین در اثر برهمکنش های قطبی - قطبی و پیوندهای هیدروژنی می شود. این بدین معناست که نانوذرات FGNP با توزیع عالی در نانو پوشش موجب افزایش سطوح تماس نانو پوشش با بستر فلز می شوند.

۲- چسبندگی بهتر در اثر برهمکنش زوج الکترون های ناپیوندی اتم های اکسیژن در گروه های عاملی FGNP و اوربیتال های d خالی اتم های بستر فلز رخ می دهد که با افزایش درصد نانوذرات در پوشش افزایش می یابد.

نکته قابل توجهی که در اینجا قابل ذکر است این است که در کنار نقش موثر FGNP در افزایش چسبندگی، افزایش ماتریس پلیمری حتی به میزان ۵٪ در پوشش های غنی از روی می تواند به افزایش چسبندگی کمک کند. علت افزایش چسبندگی پوشش ZRP در حضور نانو صفحات FGNP بدین صورت قابل توجیه است:

۱- وجود گروه های عاملی اکسیژن دار در سطح و لبه صفحات FGNP، موجب سازگاری این نانوذرات با رزین قطبی اپوکسی و در

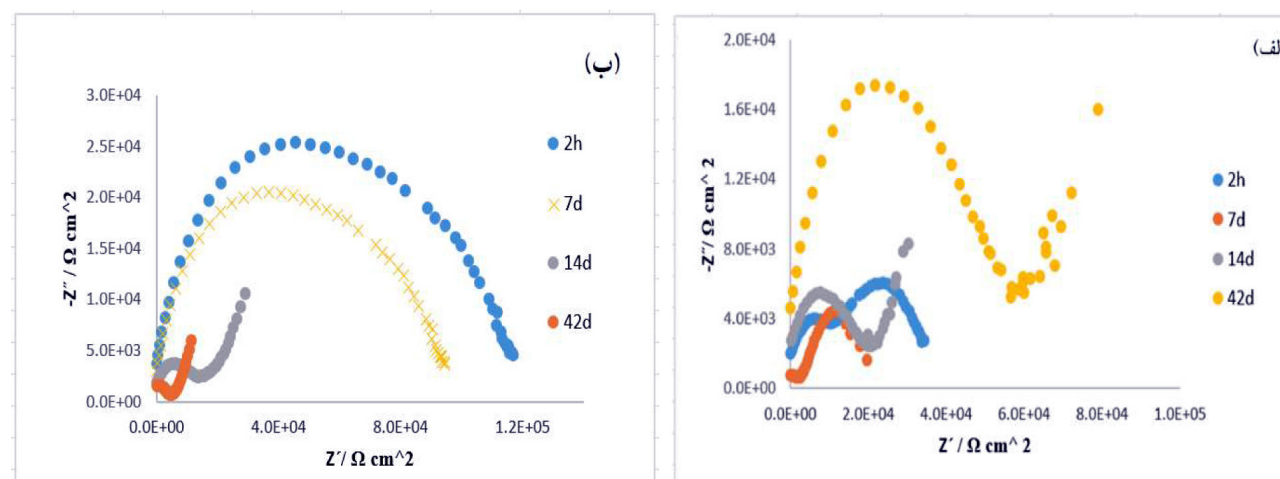
بعد از دو هفته دومین نیم‌دایره با یک خط راست نفوذی جایگزین شد. نیم‌دایره موجود در فرکانس بالا مربوط به پدیده انتقال بار در سطح ذرات روی و نقش حفاظت کاتدیک آنها است و ظاهر شدن خط راست نفوذی نشان دهنده محدودیت‌های انتقال جرم در پوشش در اثر تشکیل محصولات خوردگی روی است. طی گذر زمان، افزایشی در قطر نیم دایره مشاهده می‌شود و خط راست نفوذی تبدیل به مقاومت واربرگ^۱ (W) می‌شود. این پدیده نشان دهنده مسدود شدن حفرات موجود در پوشش با محصولات غیر هادی ناشی از خوردگی ذرات روی است که همزمان موجب کاهش هدایت الکتریکی پوشش شاهد ZRP بعد از دو هفته می‌شود. رفتار پوشش در این حالت از مدار الکتریکی معادل شکل ۵ (ج) تبعیت می‌کند که در این مدار خازن کلی C، ترکیبی از C_{dl} و C_f است [۹].

در پوشش ZRP حاوی FGNP، در ساعات اولیه غوطه‌وری، برخلاف نمونه ZRP شاهد، فقط یک ثابت زمانی و با میزان امپدانس بالاتر مشاهده شد که نشانه‌ی خاصیت سدی - فیزیکی بالا در این نانوپوشش به دلیل وجود نانو صفحات FGNP است. بعد از یک هفته همچنان یک ثابت زمانی در نمودار نایکویست مشاهده شد اما میزان بزرگی امپدانس کاهش پیدا کرد که نشانه خاصیت هدایت الکتریکی در نانوپوشش در اثر نفوذ تدریجی الکترولیت است. در این دوره رفتار نانوپوشش با مدار الکتریکی معادل شکل ۵ (ب) قابل توجیه است. بعد از دو هفته در کنار این ثابت زمانی یک خط راست نفوذی در فرکانس پایین ظاهر شد. نیم‌دایره مربوط به اکسیداسیون ذرات روی و خط راست مربوط

۳- وجود سیستم الکترونی π در سطح صفحات گرافنی در ساختار FGNP، قادر به برهمکنش‌های الکتروستاتیکی با اوربیتال‌های d خالی در اتم‌های بستر فلز است و این برهمکنش‌ها نیز نقش مهمی در افزایش چسبندگی پوشش ZRP در حضور FGNP دارند. بر اساس نتایج آزمون چسبندگی از بین دو پوشش شماره ۸ و ۱۰، پوشش شماره ۸ برای ادامه بررسی‌ها انتخاب شد.

۳-۴ - مطالعات اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

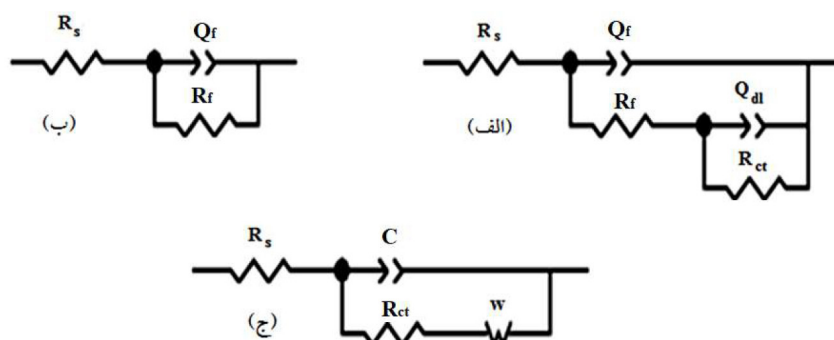
در شکل ۴ (الف و ب) به ترتیب نمودارهای نایکویست طی ۴۲ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ NaCl برای پوشش شاهد ZRP (پوشش شماره ۵) و نانوپوشش ZRP سری ۷۵٪ از پودر روی و حاوی ۰/۷۵ درصد از FGNP مشاهده می‌شود (Zn-FGNP (۰/۷۵٪)). همانطور که مشاهده می‌شود، در پوشش شاهد ZRP در ساعات اولیه، دو ثابت زمانی مشاهده می‌شود که نشانه ساختار متخلخل این پوشش در اثر وجود میکروذرات کروی روی است که موجب نفوذ سریع‌تر الکترولیت به داخل پوشش می‌شود. در مراجع، وجود این دو نیم دایره در نمودار نایکویست ZRP مربوط به پدیده انتقال بار در سطح ذرات روی (نیم دایره مربوط به فرکانس بالاتر) و پدیده نفوذ اکسیژن در پوشش (نیم دایره موجود در فرکانس پایین‌تر) است. بعد از یک هفته همچنان دو ثابت زمانی در نمودار نایکویست قابل مشاهده است ولی بزرگی امپدانس کاهش یافته است. این به معنی وجود خاصیت هدایت الکتریکی پوشش و نقش حفاظت کاتدیک ذرات روی در پوشش است. طی این دوره از غوطه‌وری رفتار پوشش با مدار الکتریکی معادل شکل ۵ (الف) انطباق دارد.



شکل ۴ - نمودارهای نایکویست (الف) پوشش شاهد ZRP (ب) نانوپوشش (۰/۷۵٪) Zn-FGNP

بیانگر این واقعیت است که در مقایسه با پوشش شاهد ZRP دوره حفاظت کاتدیک در نانو پوشش حاوی FGNP افزایش یافته است. بعد از ۴۲ روز، امپدانس یک روند افزایشی را نشان داد که مربوط به تشکیل تدریجی محصولات غیر هادی ناشی از خوردگی روی و کاهش حفاظت کاتدیک است (نتایج نشان داده نشده است). پارامترهای الکتروشیمیایی استخراج شده از امپدانس الکتروشیمیایی پوشش ZRP و نانو پوشش Zn-FGNP (۰/۷۵٪) در جداول ۳ تا ۶ آورده شده اند.

به پدیده غالب محدودیت انتقال جرم در نانو پوشش در اثر تشکیل محصولات خوردگی روی است. در این دوره نیز رفتار نانو پوشش معادل با مدار الکتریکی شکل ۵ (ج) است. در این مدارات، R_s معادل مقاومت الکتریکی الکترولیت، R_f مقاومت فیلم پوششی، R_{ct} مقاومت انتقال بار، Q_f عنصر ثابت فاز پوشش، Q_{dl} عنصر ثابت فاز لایه دوگانه و W مقاومت واربرگ هستند. R_s در تمام اندازه گیری ها در برابر سایر مقاومت ها قابل چشم پوشی بود. طی ۴۲ روز غوطه وری، مقدار امپدانس روندی کاهشی داشت که



شکل ۵ - مدل های پیشنهادی مدارهای الکتریکی معادل رفتار الکتروشیمیایی پوشش ها در اندازه گیری های EIS

جدول ۳ - پارامترهای الکتروشیمیایی استخراج شده از امپدانس الکتروشیمیایی پوشش ZRP طی ۷ روز غوطه وری در محلول سدیم کلراید ۳/۵٪

ZRP	$Y_0 \cdot (\Omega^{-1} \cdot S^n \cdot cm^{-1})$	n	$R \cdot (\Omega \cdot cm^1)$	$Y_0 \cdot (\Omega^{-1} \cdot S^n \cdot cm^{-1})$	n	$R_{ct} \cdot (\Omega \cdot cm^1)$
۲ h	$3/2 E^{-6}$	۰/۹۳	$1/11 E^4$	$5/2 E^{-4}$	۰/۹۲	$3/27 E^4$
۷ d	$1/0 E^{-5}$	۰/۹۴	$2/6 E^3$	$6/0 E^{-2}$	۰/۹۵	$2/4 E^4$

جدول ۴ - پارامترهای الکتروشیمیایی استخراج شده از امپدانس الکتروشیمیایی پوشش ZRP طی ۱۴ و ۴۲ روز غوطه وری در محلول سدیم کلراید ۳/۵٪

ZRP	$C \cdot (F \cdot cm^{-1})$	$R_{ct} \cdot (\Omega \cdot cm^1)$	$W/Y_0 \cdot (\Omega^{-1} \cdot S^n \cdot cm^{-1})$	$Z_w \cdot (\Omega \cdot cm^1)$
۱۴ d	$1/7 E^{-6}$	$2/0 E^4$	$1/0 E^{-4}$	$2/8 E^4$
۴۲ d	$6/2 E^{-7}$	$5/7 E^4$	$2/6 E^{-5}$	$8/0 E^4$

جدول ۵ - پارامترهای الکتروشیمیایی استخراج شده از امپدانس الکتروشیمیایی پوشش Zn-FGNP (۰/۷۵٪) طی ۷ روز غوطه وری در محلول سدیم کلراید ۳/۵٪

Zn-FGNP (۰/۷۵٪)	$Y_0 \cdot (\Omega^{-1} \cdot S^n \cdot cm^{-1})$	n	$R_f \cdot (\Omega \cdot cm^1)$
۲ h	$2/2 E^{-6}$	۰/۹۷	$1/16 E^5$
۷ d	$2/7 E^{-6}$	۰/۹۸	$9/4 E^4$

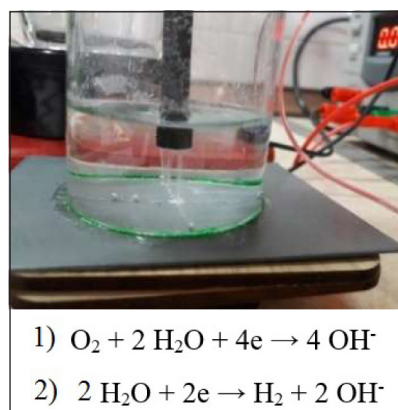
جدول ۶ - پارامترهای الکتروشیمیایی استخراج شده از امپدانس الکتروشیمیایی پوشش Zn-FGNP (۰/۷۵٪) طی ۱۴ و ۴۲ روز غوطه وری در محلول سدیم کلراید ۳/۵٪

Zn-FGNP (۰/۷۵٪)	$C \cdot (F \cdot cm^{-1})$	$R_{ct} \cdot (\Omega \cdot cm^1)$	$W/Y_0 \cdot (\Omega^{-1} \cdot S^n \cdot cm^{-1})$	$Z_w \cdot (\Omega \cdot cm^1)$
۱۴ d	$1/8 E^{-6}$	$1/5 E^4$	$1/2 E^{-4}$	$2/0 E^4$
۴۲ d	$5/8 E^{-7}$	$4/9 E^3$	$2/7 E^{-4}$	$1/0 E^3$

۳-۵ - بررسی جدایش کاتدیک پوشش ها

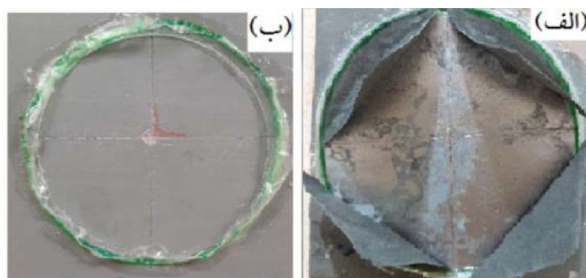
پدیده طبیعی جدایش کاتدیک در پوشش ها در اثر افزایش غلظت یون OH^- در فصل مشترک پوشش و فلز در اثر احیای اکسیژن در سایت های کاتدی رخ می دهد. افزایش pH منجر به هیدرولیز پیوندهای پلیمر و جدا شدن پوشش از بستر فلز می شود. از طرفی تشکیل محصولات حجیم خوردگی در زیر لایه پوشش می تواند سرعت جدایش کاتدیک را افزایش دهد. این پدیده به ویژه در پوشش های غنی از روی بسیار حایز اهمیت است.

برای آزمون تسریع شده جدایش کاتدیک، یک حفره در مرکز پوشش ها ایجاد شد که از این حفره ۴ خراش شعاعی به محیط دایره مورد مطالعه متصل شدند. برای تست تسریع شده بررسی جدایش کاتدیک، پتانسیلی در حدود $-1/6$ ولت نسبت به الکترو د مرجع Ag/AgCl به پوشش غوطه ور در محلول آب نمک $3/5\%$ به مدت یک ساعت اعمال شد (شکل ۶).



شکل ۶- آزمون تسریع شده بررسی جدایش کاتدیک پوشش ها با اعمال پتانسیل منفی به پوشش به مدت ۱ ساعت

بر این اساس، در کنار واکنش احیای اکسیژن، واکنش احیای آب نیز انجام می شود و غلظت بالایی از یون هیدروکسید طی مدت زمان کوتاهی در زیر لایه پوشش ایجاد می شود. بعد از یک ساعت پوشش ها در محل برش های شعاعی با استفاده از یک کاردک تیز جدا شدند. در شکل ۷ تصویر سطوح جدا شده از پوشش ها مشاهده می شود.



شکل ۷ - سطح پوشش جدا شده از بستر فلز بعد از یک ساعت آزمون جدایش کاتدیک (الف) پوشش شاهد ZRP (ب) نانوپوشش شماره ۸

همانطور که مشاهده می شود، در پوشش شاهد ZRP، بعد از یک ساعت آزمون، کل سطح پوشش از بستر فلز جدا شده است. این در حالیست که در نمونه حاوی FGNP تنها بخش کوچکی از پوشش، از سطح فلز پایه جدا شده است. این نشان می دهد که ورود FGNP به پوشش ZRP اثر قابل توجهی در افزایش مقاومت به جدایش کاتدیک دارد. علت افزایش مقاومت به پدیده جدایش کاتدیک پوشش ZRP در حضور FGNP به این صورت قابل توجیه است:

۱ - وجود نانوصفحات FGNP که از چندین لایه گرافنی تشکیل شده اند با نسبت سطح به حجم بالا موجب فراهم آوردن سطح وسیعی برای احیای اکسیژن و در نتیجه کاهش پتانسیل مازاد احیای آن می شود. بنابراین FGNP فعالیت کاتالستی خوبی برای احیای اکسیژن در محلول های خنثی دارد [۲۱]. برخی از محققان پتانسیل مازاد احیای اکسیژن بر روی صفحات GO احیاء شده را $0/27$ - ولت نسبت به مرجع Ag/AgCl به دست آوردند [۲۲]. وجود پتانسیل مازاد کم برای احیای اکسیژن در سطح FGNP موجب می شود که اکسیژن ترجیحاً بر سطح نانوصفحات FGNP احیا شود، نه بر روی بستر فلز. بنابراین در حضور FGNP غلظت OH^- بر روی بستر فلز کاهش می یابد.

۲ - ساختار لایه ای FGNP و حضور گروه های عاملی اکسیژن دار که اغلب بار منفی دارند و همچنین سیستم الکترونی π که در سراسر سطح صفحات گرافنی وجود دارد، موجب می شود که FGNP به صورت یک گونه باردار منفی با نیروی دافعه الکتروستاتیکی و همچنین خاصیت سدی - فیزیکی مانع رسیدن یون های OH^- به بستر فلز شود.

۳ - سومین عامل مهم، چسبندگی بیشتر پوشش ZRP در حضور FGNP است. در اثر چسبندگی بالای نانوپوشش، چنانچه در طولانی مدت بخش هایی از پیوندهای پلیمری نانوپوشش در حضور OH^- دچار هیدرولیز و تخریب شود، اتصالات نانوپوشش به بستر فلز همچنان توسط نانوصفحات FGNP که به طور یکنواخت در سراسر نانوپوشش توزیع شده اند، برقرار است و پدیده جدایش کاتدیک با سرعت بسیار کمتری نسبت به ZRP پیشروی می کند.

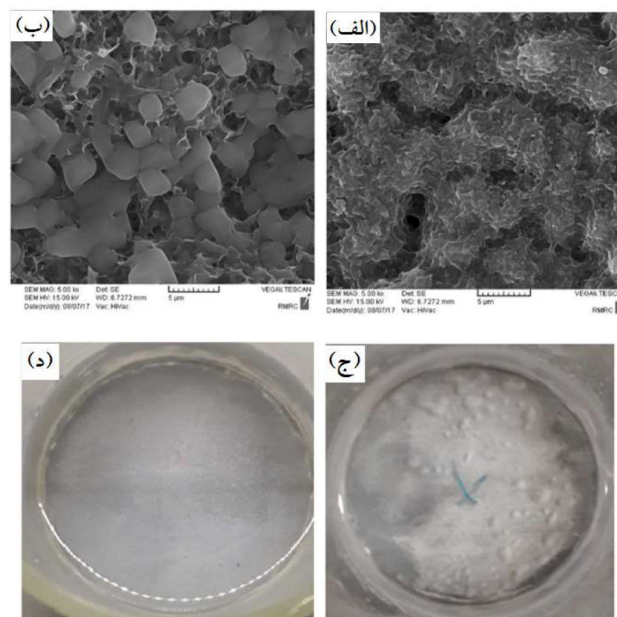
۳-۶ - مطالعات میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)

بعد از سپری شدن یک دوره طولانی از غوطه وری در محلول آب نمک (۱۲۰ روز) پوشش ها از بستر فلز جدا شدند و از قسمتی از پوشش که در تماس با بستر فلز بود، تصویر SEM گرفته شد (شکل ۸ (الف و ب)).

همانطور که در شکل ۸ (الف) مشاهده می شود، مورفولوژی ذرات روی کاملاً تغییر کرده و سطح ذرات با محصولات خوردگی روی پوشیده شده است. در برخی از قسمت های پوشش حفراتی مشاهده می شود که ممکن است در نتیجه تغییر شکل محصولات و

در حالی که نتایج SEM از زیر لایه نانو پوشش (شکل ۸ (ب)) نشان می دهد که حتی بعد از گذشت یک دوره طولانی از غوطه وری و تغییر شکل و حتی انحلال و تخریب محصولات خوردگی روی، یک آرایش موازی و منظم از نانوصفحات FGNP در پوشش وجود دارد که با ثبات و پایدار است و قادر به افزایش دوره دوم حفاظت پوشش ZRP (حفاظت سدی - فیزیکی) می باشد. همانطور که تصویر دیجیتال این نانو پوشش نشان می دهد، بعد از ۱۲۰ روز غوطه وری، هیچ آثاری از تاول و تخریب در نانو پوشش مشاهده نمی شود.

یا حتی تخریب احتمالی ساختار آنها در طولانی مدت باشد. بنابراین مسیرهایی برای نفوذ الکترولیت و عوامل خوردنده در پوشش ایجاد می شود. همانطور که تصویر دیجیتال این پوشش نشان می دهد (شکل ۸ (ج)) تعداد زیادی تاول بعد از سپری شدن این دوره در سطح پوشش غوطه ور مشاهده می شود. این مشاهدات نشان می دهند که پوشش ZRP در مرحله دوم حفاظت خود که به صورت سدی - فیزیکی می باشد، قادر به حفاظت طولانی مدت نبوده و تخریب می شود.



شکل ۸ - تصویر SEM از سطح داخلی پوشش در تماس با فلز بعد از ۱۲۰ روز غوطه وری در محلول آب نمک (الف) پوشش ZRP (ب) نانو پوشش شماره ۸ (ج) تصویر دیجیتال از سطح پوشش ZRP غوطه ور بعد از ۱۲۰ روز (د) تصویر دیجیتال سطح نانو پوشش غوطه ور بعد از ۱۲۰ روز غوطه وری

نتیجه گیری

در کار تحقیقاتی حاضر، اثر نانوصفحات گرافیت عامل دار (FGNP) در بهبود عملکرد حفاظت از خوردگی پوشش اپوکسی غنی از روی (ZRP) در ترکیب درصدهای مختلف از روی و همچنین بررسی شد و نتایج نشان دادند که نانوصفحات FGNP اثر مثبتی بر روی بهبود خواص حفاظت از خوردگی ZRP دارند. بهترین نتایج در نانو پوشش حاوی ۰/۷۵ درصد از FGNP و سری ۷۵ درصد از پودر روی مشاهده شد که نتایج حاصل بدین شرح می باشند:

۱ - FGNP به دلیل مورفولوژی لایه ای شکل و همچنین خاصیت رسانایی الکتریکی خود قادر است همانند یک پل، اتصالات الکتریکی خوبی را بین ذرات روی در پوشش برقرار کند. بنابراین دوره حفاظت کاتدیک پوشش ZRP حاوی ۰/۷۵٪ پودر روی، در حضور ۰/۷۵ درصد از FGNP از ۱۴ روز به ۴۲ روز افزایش یافت.

۲ - بررسی های SEM نشان دادند که بعد از طی دوره ای طولانی از حفاظت، در اثر تغییر شکل، انحلال و یا تخریب محصولات خوردگی روی، حفراتی در داخل پوشش ZRP ایجاد می شوند که با ایجاد مسیرهایی برای نفوذ بیشتر الکترولیت موجب ایجاد تاول هایی در سطح پوشش می شوند. اما در حضور FGNP با مورفولوژی صفحه ای که با آرایه ای منظم و موازی در پوشش توزیع شده اند، حتی بعد از تخریب محصولات خوردگی روی، همچنان حفاظت سدی - فیزیکی خوبی را در نانو پوشش ZRP داریم و سطح پوشش کاملاً عاری از هر گونه تاول و تخریب است.

۳ - FGNP به دلیل خواص منحصر بفرد خود قادر به افزایش قابل توجهی در چسبندگی پوشش ZRP به بستر فولاد می شود.

۴ - FGNP قادر است با محدود کردن غلظت OH^- در زیر لایه پوشش، موجب افزایش مقاومت به جدایش کاتدیک و افزایش طول عمر مفید پوشش ZRP شود.

مراجع

- [1] Z. W. Wicks Jr., F. N. Jones, S. P. Pappas, D. A. Wicks, Organic Coatings: Science and Technology, Wiley, 3dEd., 1994.
- [2] M. Arianpouya, M. Nematollahi, N. Arianpouya, M. Shishesaz, Novel properties of a conductive polymeric coating with an insulating nano additive, Progress in Organic Coatings, Vol. 90, 2016, Pp. 369-379.
- [3] K. Schaefer, A. Miszczyk, Improvement of electrochemical action of zinc-rich paints by addition of nanoparticulate zinc, Corrosion science, Vol. 66, 2013, Pp. 380-391.
- [4] S. Shreepathi, P. Bajaj, B.P.Mallik, Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism, Electrochimica Acta, Vol. 55, 2010, Pp. 5129-5134
- [5] A.M. Berendsen, Ship painting: current practice and systems in Europe, Prot. Coat. Europe, Vol. 4, 1998, Pp. 24-33.
- [6] S. Walkner, A. W. Hassel, Combined chemical and EIS study of the reaction of zinc coatings under alkaline conditions, Electrochimica Acta, Vol. 131, 2014, Pp. 130-136.
- [7] A. Meroufel, C. Deslouis, S. Touzain, Electrochemical and anticorrosion performances of zinc-rich and polyaniline powder coatings. Electrochimica Acta, Vol. 53, 2008, Pp. 2331-2338.
- [8] 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, Corrosion Science, Vol.109, 2016, Pp. 145-161.
- [9] H. Marchebois, C. Savall, J. Bernard, S. Touzain, Electrochemical behavior of zinc-rich powder coatings in artificial sea water, Electrochimica Acta, Vol.49, 2004, Pp. 2945-2954.
- [10] M. Jalili M. Rostami B. Ramezanzadeh, An Investigation of the Electrochemical Action of the Epoxy Zinc-rich Coatings Containing Surface Modified Aluminium Nanoparticle, Applied surface science, Vol. 328, 2015, Pp 95-108.
- [11] M. N. Kakaei, I. Danaee, D. Zaarei, Investigation of corrosion protection afforded by inorganic anticorrosive coatings comprising micaceous iron oxide and zinc dust, Corrosion Engineering Science and Technology, Vol. 48, 2013, Pp. 194-198.
- [12] 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, Surface and Coating Technology, Vol. 216, 2013, Pp. 199-206.
- [13] H. Hayatdavoudi, M. Rahsepar, Smart inhibition action of layered double hydroxide nano containers in zinc-rich epoxy coating for active corrosion protection of carbon steel substrate, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 711, 2017, Pp. 560-567.
- [14] E. Akbarinezhad, Synthesis of conductive polyaniline-graphite nanocomposite in supercritical CO₂ and its application in zinc-rich epoxy primer, Journal of Supercritical Fluids, Vol. 94, 2014, Pp. 8-16.

- [15] 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, Chemical Engineering Journal, Vol. 320, 2017, Pp. 363-375.
- [16] B. Li, W.H. Zhong, Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites, Vol. 46, Journal of materials science, 2011, Pp. 5595-5614.
- [17] J.R. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, S. Ruoff, "Graphene-based polymer nanocomposites", polymer, Vol. 52, 2011, Pp. 5-25.
- [18] J. Horacio, E. Gary, Graphene-Based Polymer Nanocomposites Physics and Applications of Graphene - Experiments, Nanotechnology and Nanomaterials, Sergey Mikhailov, 1st Ed., 2011.
- [19] S. Mohammadi, F.A. Taromi, H. Shariatpanahi, J. Neshati, M. Hemmati, Electrochemical and anticorrosion behavior of functionalized graphite nanoplatelets epoxy coating, Journal of Industrial and engineering chemistry, Vol. 20, 2014, Pp. 4124-4139.
- [20] C.W.G. Chen, W. Wen, D. Wu, W. Yan, Preparation of polystyrene/graphite nanosheet composite, Polymer Vol. 44, 2003, Pp. 1781-1784.
- [21] S. Freguia, K. Rabaey, Z. Yuan, J. Keller, Non-catalyzed cathodic oxygen reduction at graphite granules in microbial fuel cells, Electrochimica Acta, Vol. 53, 2007, Pp. 591-603.
- [22] J. Wu, Y. Wang, D. Zhang, B. Houa, Studies on the electrochemical reduction of oxygen catalyzed by reduced graphene sheets in neutral media, Journal of Power Sources, Vol. 196, 2011, Pp.1141-1144.

