

اثر حضور ذرات پرک شیشه و سریم نیترات بر خواص ضد خوردگی اپوکسی فنولیک

آرزو نوری^۱، منصور فرزام^{۲*}، ایمان دانایی^۳، داوود زارعی^۴

^۱ کارشناسی ارشد مهندسی ایمنی و بازرسی فنی، دانشگاه صنعت نفت

^۲ دانشیار، گروه مهندسی ایمنی و بازرسی فنی، دانشکده نفت آبادان، دانشگاه صنعت نفت

^۳ دانشیار، گروه مهندسی ایمنی و بازرسی فنی، دانشکده نفت آبادان، دانشگاه صنعت نفت

^۴ دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی تهران جنوب

* نویسنده مسئول: E-mail: farzam@put.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۱/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۴/۲۰

چکیده

به منظور تقویت پوشش اپوکسی فنولیک از پرک شیشه و سریم نیترات استفاده شده است. به همین منظور ۶ کد نمونه با ترکیبات مختلف از سریم نیترات و پرک شیشه تهیه و بر روی فولاد ST37 اعمال شدند. خواص خود ترمیمی (سلف هیلینگ) نمونه ها در محل خراش توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM)، نقشه آنالیز عنصری (MAP) و طیف سنجی پراکندگی انرژی (EDS) مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتایج مقدار ۵۸/۵۲٪ از کمپلکس های تشکیل شده در ناحیه ی خراش از سریم نیترات تشکیل شده است (در نمونه EP2CN1.5G-04). به منظور سنجش عملکرد ضد خوردگی، آزمون های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، پلاریزاسیون و سالت اسپری انجام شد. تحلیل نتایج این آزمون ها بهبود قابل توجه عملکرد حفاظتی پوشش های حاوی پرک شیشه و سریم نیترات نسبت به اپوکسی خالص را نشان داد. نتایج حاکی از این بود که حضور پرک شیشه و ترکیب مکانیزم حفاظتی آن با خاصیت سلف هیلینگ سریم نیترات باعث افزایش Rct (مقاومت انتقال بار) در نمونه ۰۴ نسبت به نمونه ۰۱ به ترتیب به میزان ۱۱/۲ و ۴/۸ برابر و پس از ۱۸ روز غوطه وری شده است، این نمونه همچنین دارای بیشترین RP و کمترین icorr نسبت به دیگر نمونه های مورد آزمون می باشد. این نتایج رهايش سریم نیترات و ترمیم خراش، درکنار خاصیت مانع و سد بودن پرک شیشه را ثابت می کند. طبق نتایج مشاهده شد که کد EP2CN1.5G-04 دارای عملکرد ضد خوردگی بهتری نسبت به دیگر نمونه ها دارد.

کلیدواژه: خوردگی؛ پوشش اپوکسی؛ امپدانس؛ پلاریزاسیون؛ پرک شیشه؛ سریم نیترات

The Effect of the Presence of Glass Flake and Cerium Nitrate Particles on the Anti-corrosion Properties of Phenolic Epoxy

A. Noori¹, M. Farzam^{2*}, E. Danaie³, D. Zarei⁴

1. M. Sc. Student, Safety and Technical Inspection Engineering, Petroleum University of Technology Abadan, Iran

2. Associate Professor, Department of Safety and Technical Inspection Engineering, Abadan Petroleum Faculty, Petroleum University of Technology Abadan, Iran

3. Associate Professor, Department of Safety and Technical Inspection Engineering, Abadan Petroleum Faculty, Petroleum University of Technology Abadan, Iran

4. Associate Professor, Faculty of Chemical and Polymer Engineering, South Tehran Islamic Azad University, Tehran, Iran

* **Corresponding Author:** E-mail: farzam@put.ac.ir

Submission: 2022, 04, 04 **Acceptance:** 2022, 07, 11

Abstract

In order to strengthen the epoxy phenolic coating, glass flakes and cerium nitrate have been used. For this purpose, 6 samples with different combinations of cerium nitrate and glass flake were prepared and applied on ST37 steel. The self-healing properties of the samples at the scratch site were investigated by field emission scanning electron microscope (FESEM), elemental map analysis (MAP), and energy dispersive spectroscopy (EDS). According to the results, 58.52% of the complexes formed in the scratch area are composed of cerium nitrate (in sample EP2CN1.5G-04). In order to measure the anti-corrosion performance, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), polarization and salt spray tests were performed. The obtained results showed a significant improvement in the protective performance of coatings containing glass flake and cerium nitrate compared to the pure epoxy. The results indicated that the presence of glass flakes and the combination of its protective mechanism with the self-healing properties of cerium nitrate increased R_{ct} (charge transfer resistance) in sample 04 compared to sample 01 by 11.2 and 4.8 times, respectively, after 18 days of immersion. This sample also had the highest R_p and the lowest i_{corr} compared to other under-studied samples. These results prove the release of cerium nitrate in addition to the barrier properties of glass flakes. According to the results, it was observed that the EP2CN1.5G-04 sample had better anti-corrosion performance than other samples.

Keywords: Corrosion; Epoxy coating; Impedance; Polarization; Glass flakes; Cerium nitrate

۱- مقدمه

با توجه به کاربرد گسترده فولاد ST37 در صنعت نفت و دیگر صنایع و با توجه به مقاومت به خوردگی پایین این فلز، از پوشش به منظور حفاظت فلز و قطع ارتباط بین سطح فلز و عوامل خوردنده محیط اطراف آن استفاده می شود. از جمله عوامل خوردنده در صنایع نفت و گاز می توان هیدروژن، دی اکسید کربن، مواد شیمیایی، نمک ها و آب را نام برد [۱ و ۲]. پوشش های پایه اپوکسی به طور گسترده به عنوان یک گزینه مهم برای حفاظت فلزات در محیط های خوردنده مطرح و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه می باشند [۳-۵].

پوشش اپوکسی دارای مقاومت مکانیکی، چسبندگی خوب، مقاومت خوردگی، استحکام و سختی بالا، مقاومت در برابر رطوبت، چگالی اتصالات عرضی بالا، قیمت ارزان، فرایندپذیری خوب و وزن ملکولی پایین قبل از پخت است [۴]. این پوشش با داشتن ویژگی های مطلوب، معایبی نیز دارد که برای رفع مشکلات و عیوب احتمالی آن، پژوهش های زیادی صورت گرفته است. اصلاح رزینی، اصلاح الاستومری و کاربرد فیلر به عنوان روش هایی برای رفع این مشکلات ارائه شده است [۶-۸].

طیف وسیعی از فیلر ها با شکل ذاتی مختلف و ساختار شیمیایی متفاوت وجود دارند. فیلر ها در غلظت های وزنی و حجمی مختلفی مورد استفاده قرار میگیرند. این ریز ذرات براساس جنس و ساختار شیمیایی، شکل، اندازه و نسبت ابعاد طبقه بندی می شوند. کلسیم کربنات، کائولین، تالک، میکا، اکسید مس، فسفات روی و باریت از متداول ترین پر کننده های مورد استفاده برای اپوکسی در صنعت به شمار می روند [۹-۱۱]. نسبت سطح به حجم بالا از جمله ویژگی های خوب یک فیلر به حساب می آید که باعث خاصیت سد کنندگی آن در پوشش می شود [۱۲]. پرک شیشه یک نوع پیگمنت سد کننده غیر فلزی است که علاوه بر داشتن نسبت ابعادی بالا به لحاظ شیمیایی در اکثر محیط ها خنثی است مقاومت شیمیایی بالایی دارد و از پسته پسته شدن رنگ جلوگیری میکند [۱۳ و ۱۴].

با توجه به سمی بودن پوشش های کروماته اخیرا پوشش های حاوی عناصر خاکی جایگزین این نوع پوشش ها شده اند. این

عناصر ویژگی های مطلوبی دارند که استفاده از آن ها در پوشش را توجه می کند. تشکیل اکسید های نامحلول، تاثیر پذیری کم از محیط، شعاع اتمی بزرگ، قابلیت واکنش با آب به منظور تشکیل اکسید های طبیعی، پتانسیل احیای پایین و قیمت مناسب باعث شده است این مواد به سرعت در صنعت پوشش راه یابند [۱۵]. با توجه به ملاحظات اقتصادی در صنعت، فقط استفاده از لاتنانیم و سریم مقرون به صرفه است و از آنجایی که استفاده از لاتنانیم در پوشش با گذشت زمان چسبندگی پوشش به زیر آید را کاهش می دهد و به عملکرد ضد خوردگی سریم نسبت به دیگر عناصر این گروه بهتر است، استفاده از سریم برای کاربردهای ضد خوردگی بهترین گزینه است. پوشش های حاوی سریم نیترات بر روی آلایز های منیزیم، آلومینیوم، روی، قلع و فولاد اعمال می شود [۱۶ و ۱۷].

به همین منظور در پژوهش پیش رو ۶ کد نمونه با ترکیبات مختلف از سریم نیترات و پرک شیشه تهیه و بر روی فولاد ST37 اعمال شدند و خواص ضدخوردگی و خود ترمیم شوندگی پوشش ها در محیط ۳،۵ درصد سدیم کلرید مورد بررسی قرار گرفتند.

۲- مواد و روش آزمایش

پوشش های نمونه بر روی صفحات فولادی ST37 با ابعاد $10\text{cm} \times 10\text{cm} \times 0.1\text{cm}$ اعمال شدند. ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده عبارت بود از: ۰/۳٪ مس، ۰/۱۶٪ کربن، ۰/۲٪ منگنز، ۰/۳۵٪ سیلیسیم، ۰/۱۸٪ نیکل، ۰/۳٪ کروم، ۰/۰۲۵٪ فسفر، ۰/۰۲٪ گوگرد و بقیه آهن. رزین اپوکسی فنولیک و سخت کننده (هاردنر) پلی آمین از شرکت باژاک تهیه شدند. رزین اپوکسی دارای EEW برابر با $219-227\text{ g/eq}$ و اپوکسی ایندکس $4,4-4,56\text{ eq/Kg}$ و ویسکوزیته $1200-2000\text{ mP.S}$ بود. همچنین هاردنر دارای محتوای نیتروژن $6-8\text{ \%m/m}$ و HEW برابر با $106-102\text{ g/eq}$ و ویسکوزیته $0/5\text{ mP.S}$ بود. پرک شیشه نیز با قطر حدود ۳۰۰ میکرومتر به عنوان میکرو ذره در پوشش ها استفاده شد و از شرکت باژاک خریداری شد. سریم نیترات از شرکت مرک آلمان خریداری شد.

جدول ۱- نمونه های کدبندی به همراه پوشش های اعمال شده

نمونه کدبندی شده	سریم نیترات	پرک شیشه	رزین اپوکسی و سخت کننده
ST 37-00	۰	۰	۰
EP-01	۰	۰	۱۰۰
EP-2CN-02	۲	۰	۹۸
EP-2CN-1G-03	۲	۱	۹۷
EP-2CN-1.5G-04	۲	۱/۵	۹۶/۵
EP-2CN-2G-05	۲	۲	۹۶
EP-2CN-3G-06	۲	۳	۹۵

۱-۲- آماده سازی سطح

پلیت های فولادی با استفاده از استون چربی گیری شدند، سپس توسط کاغذ سمباده ۱۲۰ تا ۲۵۰۰ سمباده زنی شدند. در مرحله ی آخر، استون مستقیم بر روی سطح پلیت ها ریخته شد و پس از چند دقیقه قطعات با آب مقطر شسته شده و با هوای گرم خشک شدند.

۲-۲- تهیه پوشش

شش کد با ترکیبات مختلف از سریم نیترات و پرک شیشه فرموله شد. در تمامی پوشش ها بجز کد ۰۱ از ۲٪ wt سریم نیترات استفاده شد (جدول ۶).

در ابتدا سطح نمونه ها آماده شدند، و پس از آن در هر کد ۲ درصد وزنی سریم نیترات مطابق جدول ۱ در اتانول حل شد و به رزین اپوکسی اضافه شد. در این مرحله مقداری پرک شیشه طبق جدول ۱ به رزین اضافه و مواد با همزن مکانیکی مدل R100C ساخت شرکت CAT با سرعت ۲۰۰rpm به مدت ۱۵ دقیقه مخلوط شدند. در مرحله آخر سخت کننده (هاردنر) به آن اضافه شد و پس از گذشت چند دقیقه پوشش ها با ضخامت فیلم تر $100\text{ }\mu\text{m}$ توسط اپلیکاتور اعمال شدند. پوشش ها به مدت چهار ساعت در درمای ۵۰

درجه پخت شدند. پس از هفت روز قرار گرفتن در دمای اتاق مورد ضخامت سنجی قرار گرفتند. پس از اطمینان از خشک شدن پوشش های نمونه، بر روی هر کدام از پوشش ها سطحی صاف بدون نقص و حباب با ضخامت یکسان از نظر بصری انتخاب شد. سه نقطه از این ناحیه بصورت سه رأس مثلث انتخاب و توسط ضخامت سنج دیجیتالی Elcometer FN 4653 ضخامت سنجی شدند. میانگین ضخامت این سه نقطه برابر با $5 \pm 80\text{ }\mu\text{m}$ بود، که به عنوان ضخامت فیلم خشک نمونه ها ارائه شد.

۳-۲- آزمون های الکتروشیمیایی

آزمون امپدانس با جریان AC با دامنه فرکانس ۱۰ mV در محدوده ی فرکانس از ۱۰۰ mHz تا ۱۰۰ kHz توسط دستگاه اتولب / PGSTAT 302N Potentiostat انجام شد. قبل از انجام آزمون بر روی سطح نمونه ها یک خراش یک سانتی متری توسط تیغ خراش دهنده مخصوص ایجاد شد، سپس لوله فالکن با قطر سه سانتی متر بطوری که خراش در وسط آن قرار بگیرد بر روی سطح پوشش چسبانده شد. محلول ۳/۵٪ NaCl تهیه و درون فالکن ها ریخته شد. با تشکیل یک سل سه الکترودی (شامل

الکترو پلاتین به عنوان شمارنده، الکترو کالومل و سطح پلیر فلزی بدون پوشش به عنوان الکترو کاری) آزمون های امیدانس الکتروشیمیایی به مدت ۱۸ روز گرفته شد.

۲-۴- آزمون های شناسایی

پوشش های نمونه پس از ۱۸ روز غوطه وری در محلول نمکی و پس از آزمون های امیدانس الکتروشیمیایی برای بررسی موفولوژی، پراکندگی ریز ذرات درون پوشش، حضور سریم نیترات و پرک شیشه در ناحیه ی خراش به آزمایشگاه توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل MIRA III ساخت شرکت TE-SCAN بررسی شدند. بر روی سطح نمونه ها یک لایه پوشش طلا با ضخامت نانومتری (به منظور ایجاد خاصیت رسانایی در آن) ایجاد شد. آنالیز های EDS و MAP نیز با همین میکروسکوپ به منظور شناسایی عناصر موجود داخل خراش صورت پذیرفت.

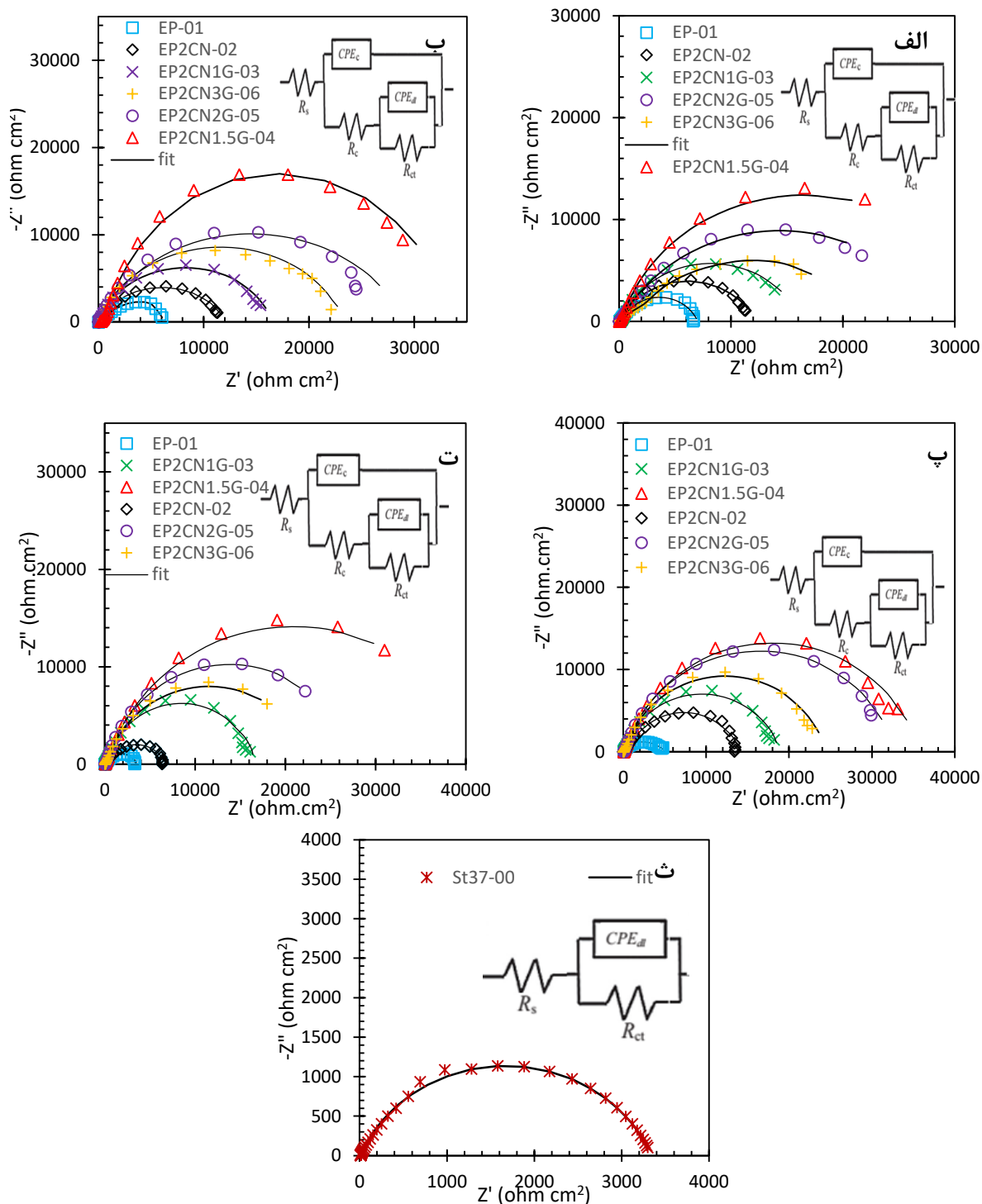
۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج آزمون های الکتروشیمیایی

به منظور بررسی خاصیت خود ترمیم شوندگی پوشش های فاقد و حاوی سریم نیترات و پرک شیشه، آزمون طیف سنجی امیدانس الکتروشیمیایی بر روی نمونه پوشش داری که یک خراش یک سانتی متری بر روی آن ایجاد شده است، انجام و منحنی های نایکوئیست به همراه نتایج حاصل از مدلسازی با مدار معادل مناسب در شکل ۱ نشان داده شده است. همچنین یک نمونه فولاد فولاد ST37 بدون پوشش جهت مقایسه در این شکل نشان داده شده است.

در منحنی های نایکوئیست افزایش قابل توجه قطر نیم دایره در نمونه های دارای پوشش (هرچند به صورت خراش دار) نسبت به نمونه بدون پوشش بیانگر مقاومت قابل توجهی است که این پوشش در برابر خوردگی ایجاد نموده است. همچنین

از قطر منحنی های نایکوئیست (شکل ۱) مشخص است که با افزودن سریم نیترات به پوشش و همچنین افزودن پرک شیشه به پوشش تا ۱/۵ درصد وزنی مقاومت در برابر خوردگی افزایش یافته است. با بیشتر شدن مقدار پرک شیشه تا ۲ و ۳ درصد، مقاومت پوشش در برابر خوردگی کاهش یافته است که این می تواند به دلیل کلوخه ای شدن این ذرات در پوشش به دلیل بالا بودن غلظت این ذرات در کامپوزیت پایه پلیمری باشد. به علاوه، مطابق منحنی های نایکوئیست نشان داده شده در شکل ۱ در نمونه فاقد پیگمنت با گذشت زمان قطر نیم دایره در منحنی نایکوئیست کاهش یافته در حالی که در نمونه های حاوی نیترات سریم، کاهش قطر در منحنی های نایکوئیست طی زمان مشاهده نمی شود و یا این کاهش خصوصاً تا قبل از ۱۸ روز اندک بوده است. این نشان دهنده خاصیت خودترمیم شوندگی پوشش توسط بازدارنده های رهاش یافته در محل خراش است. با این حال تغییرات مقاومت به خوردگی به صورت چشمی در منحنی های نایکوئیست چندان قابل مشاهده و محسوس نیست. برای مشخص شدن مقادیر دقیق پارامترهای الکتروشیمیایی از برازش داده های حاصل از آزمون بر روی مدار معادل الکتروشیمیایی مناسب استفاده می شود. نتایج حاصل از برازش داده های آزمون امیدانس الکتروشیمیایی بر روی مدار معادل دو ثابت زمانه در جدول ۲ آمده است. در این مدار معادل R_s ، R_f و R_{ct} به ترتیب مقاومت محلول، مقاومت فیلم حاصل از پوشش تشکیل شده در ناحیه خراش و مقاومت انتقال بار موجودند. همچنین Q_f و Q_{dl} به ترتیب عنصر فاز ثابت مربوط به فیلم رسوبی در ناحیه خراش و عنصر فاز ثابت مربوط به لایه دو گانه می باشند.



شکل ۱- منحنی‌های نایکوئیست حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بر روی نمونه‌های فولادی با پوشش خراش دار فاقد و حاوی سریم نیترات و پرک شیشه پس از غوطه وری در محلول نمکی در مدت (الف) ۱ روز، (ب) ۶ روز، (پ) ۱۲ روز و (ت) ۱۸ روز به همراه (ث) یک نمونه فولاد St-37 بدون پوشش جهت مقایسه (نقاط نشان دهنده داده‌های آزمایشگاهی و خطوط نتایج حاصل از مدلسازی است)

جدول ۱- نتایج حاصل از مدلسازی داده‌های آزمون امیدانس الکتروشیمیایی بر روی نمونه‌های دارای پوشش خراش دار غوطه ور در محیط نمکی در زمان‌های مختلف توسط مدار معادل دو ثابت زمانه $((Rs(Qf(Rf(RctQdl)))$

نمونه	مدت زمان (روز)	CPE_f		C_f ($nF.cm^{-2}$)	R_f ($ohm.cm^2$)	CPE_{dl}		C_{dl} ($nF.cm^{-2}$)	R_{ct} ($kohm.cm^2$)
		Y_0 ($n\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^n$)	n			Y_0 ($n\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^n$)	n		
ST37-00 فولاد	۱	-	-	-	-	۷۹۹۷/۶	۰/۷۶	۱۴۰۴۵/۳۵	۳۳/۳
EP-01	۱	۱۶۵۳/۲	۰/۷۸	۶۱۰۰/۸۰	۱۲۲/۲	۵۹۸/۳	۰/۸۱	۱۴۲۳۱/۶۷	۶/۸۵
	۶	۱۳۲۲/۳	۰/۷۶	۵۲۳۷/۸۴	۹۸/۷	۵۵۰/۸	۰/۷۸	۱۱۰۲/۸۸	۵/۲۱
	۱۲	۱۰۰۳/۹	۰/۷۹	۳۱۶۶/۵۱	۷۷/۳	۴۹۸/۳	۰/۷۹	۹۷۶/۷۵	۴/۹۸
	۱۸	۹۱۲/۳	۰/۸۱	۲۴۵۹/۶۰	۶۱/۰	۳۲۱/۴	۰/۸۲	۷۵۶/۷۸	۳/۳۱
EP2CN-02	۱	۱۰۳۲/۲	۰/۸۰	۴۱۱۳/۵۷	۳۲۹/۴	۴۴۳/۹	۰/۷۸	۷۰۰/۹۶	۱۱/۱۹
	۶	۹۸۸/۲	۰/۸۱	۳۴۹۷/۰۳	۲۵۵/۳	۴۰۱/۲	۰/۸۱	۸۸۹/۰۳	۱۲/۷۶
	۱۲	۸۹۹/۲	۰/۷۹	۳۴۵۶/۷۴	۱۹۸/۳	۳۴۳/۹	۰/۸۳	۷۵۸/۹۷	۱۴/۲۱
	۱۸	۷۰۰/۸	۰/۸۷	۱۴۶۶/۱۸	۱۰۰/۲	۲۹۷/۳	۰/۷۸	۶۶۳/۰۵	۶/۳۹
EP2CN1G-03	۱	۹۶۵/۲	۰/۸۵	۲۶۲۱/۴۳	۲۶۴/۴	۱۵۲/۱	۰/۷۷	۷۳۵/۲۱	۱۶/۲۱
	۶	۸۰۱/۹	۰/۷۸	۳۵۷۵/۹۴	۲۸۸/۹	۳۰۳/۳	۰/۷۶	۳۹۱/۸۶	۱۶/۴۴
	۱۲	۵۶۸/۲	۰/۸۱	۲۰۰۴/۵۶	۲۵۱/۲	۲۸۷/۰	۰/۷۵	۸۳۵/۲۷	۱۸/۲۰
	۱۸	۳۳۲/۱	۰/۸۳	۹۸۹/۰۷	۲۰۵/۱	۲۵۵/۳	۰/۸۹	۴۳۸/۴۲	۱۶/۳۲

ادامه جدول نتایج حاصل از مدلسازی داده‌های آزمون امپدانس الکتروشیمیایی بر روی نمونه‌های دارای پوشش خراش دار
غوطه ور در محیط نمکی در زمان‌های مختلف توسط مدار معادل دو ثابت زمانه $((Rs(Qf(Rf(RctQdl)))$

نمونه	مدت زمان (روز)	CPE_f		C_f ($nF.cm^{-2}$)	R_f ($ohm.cm^2$)	CPE_{dl}		C_{dl} ($nF.cm^{-2}$)	R_{ct} ($kohm.cm^2$)
		Y_0 ($n\Omega^{-1}.cm^{-2}$ s^n)	n			Y_0 ($n\Omega^{-1}.cm^{-2}$ s^n)	n		
EP2CN1.5G-04	۱	۸۷۶/۲	۰/۸۲	۱۹۸۰/۰۷	۲۹۸/۳	۷۹۹۷/۶	۰/۸۰	۶۳۹/۱۶	۳۲/۲۳
	۶	۶۷۷/۱	۰/۸۹	۱۴۳۵/۵۲	۲۳۱/۲	۲۳۳/۲	۰/۸۱	۱۹۱۹/۷۴	۳۳/۱۰
	۱۲	۳۹۸,۷	۰,۹۱	۷۳۷,۴۱	۳۲۵,۳	۱۹۹/۸	۰/۹۰	۳۷۰/۱۷	۳۵/۴۱
	۱۸	۲۱۰/۲	۰/۸۵	۵۸۰/۰۳	۲۹۳/۹	۱۷۶/۹	۰/۹۲	۲۹۰/۰۴	۳۷/۲۱
EP2CN2G-05	۱	۱۰۹۲/۵	۰/۸۸	۲۴۰۲/۴۸	۲۴۵/۱	۴۴۴/۴	۰/۸۸	۳۰۱/۰۹	۲۸/۹۸
	۶	۹۰۳/۸	۰/۷۸	۳۹۴۵/۶۰	۲۶۲/۳	۴۰۱/۳	۰/۷۸	۱۱۹۶/۱۹	۲۹/۱۲
	۱۲	۷۹۴/۳	۰/۸۷	۱۸۹۶/۹۲	۲۷۷/۳	۳۲۱/۳	۰/۷۵	۱۲۸۴/۶۷	۳۲/۲۳
	۱۸	۶۵۷/۴	۰/۸۱	۲۲۴۸/۲۹	۲۱۳/۳	۲۵۳/۲	۰/۸۴	۶۶۱/۷۴	۳۰/۷۵
EP2CN3G-06	۱	۱۲۱۹/۳	۰/۸۹	۲۵۴۵/۱۹	۲۷۸/۹	۴۹۸/۳	۰/۸۴	۴۹۴/۲۱	۲۱/۹۸
	۶	۹۸۴/۹	۰/۷۸	۴۳۳۶/۳۱	۲۸۱/۳	۴۰۳/۲	۰/۸۸	۸۲۶/۲۵	۲۳/۳۱
	۱۲	۸۳۴/۳	۰/۷۷	۳۹۴۱/۴۸	۲۷۴/۴	۳۸۱/۲	۰/۷۹	۱۰۰۳/۲۰	۲۴/۹۸
	۱۸	۸۰۱/۳	۰/۷۵	۴۲۵۶/۳۹	۲۵۱/۹	۳۱۹/۹	۰/۷۷	۱۰۲۹/۲۶	۲۴/۱۰

بدون پوشش، در نتایج حاصل از مدلسازی الکتروشیمیایی
مشهود است. همچنین در نمونه های پوشش دار، با ورود آب

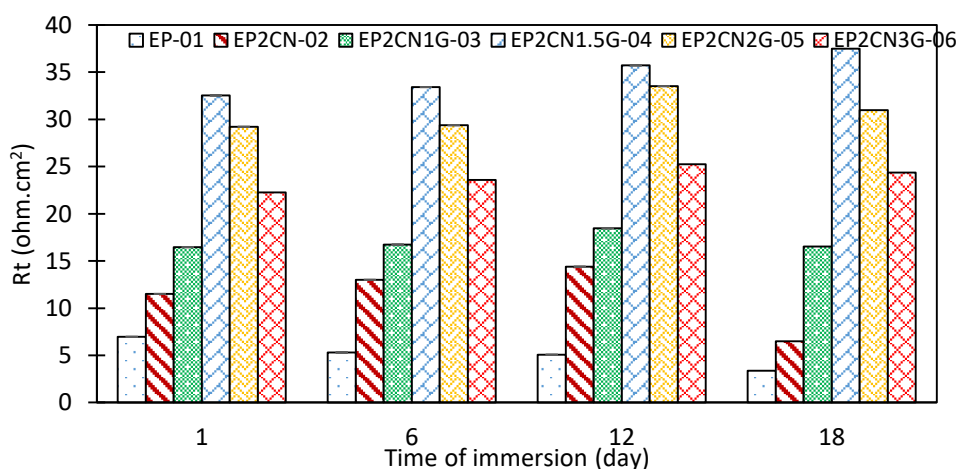
مطابق نتایج گزارش شده در جدول ۲، افزایش قابل توجه
مقاومت به خوردگی در نمونه های پوشش دار نسبت به فولاد

ظرفیت خازن لایه دوگانه و فیلم به نمونه EP2CN1.5G-04 مربوط است که ممکن است به دلیل حذف بیشتر مولکول-های آب جذب شده بر روی سطح در ناحیه خراش و اندازه بزرگ کمپلکس‌های بر پایه سریم نیترات رسوب یافته بر روی سطح فولاد باشد که منجر به افزایش فاصله بین صفحات شبه خازن شده است. همچنین این داده‌ها نشان می‌دهد که نمونه‌های حاوی ذرات پرک شیشه دارای مقادیر مقاومت فیلم پوشش و مقاومت انتقال بار بسیار بیشتری نسبت به نمونه-های EP-01 و EP2CN-02 هستند. لازم به یادآوری است که مقدار R_f اندازه‌گیری شده در نمونه اپوکسی خالص به دلیل رسوب محصولات خوردگی در ناحیه خراش حاصل شده است. مشاهده می‌شود که مقادیر مقاومت فیلم پوشش و مقاومت انتقال بار مربوط به نمونه EP2CN1.5G-04 نسبت به نمونه EP-01 پس از ۱۸ روز غوطه‌وری به ترتیب حدود ۱۱٫۲ و ۴٫۸ برابر بیشتر می‌باشد که این به معنی ترمیم شدن خودبخودی محل خراش به دلیل رهایش بازدارنده سریم در این ناحیه است.

در شکل ۲ به منظور انجام مقایسه بهتر بین نمونه‌ها، نمودارهای ستونی مربوط به مقاومت کل ($R_t = R_f + R_{ct}$) مربوط به نمونه‌های مورد بررسی طی مدت زمان ۱ تا ۱۸ روز نشان داده شده است.

و یون‌های خورنده به ناحیه خراش، لایه دوگانه الکتریکی در این ناحیه ایجاد می‌شود. با توجه به ثابت دی الکتریک بالای مولکول‌های آب، با جایگزین شدن این مولکول‌ها توسط مولکول‌های بازدارنده‌ها، کمپلکس‌ها و یا رسوبات حاصل از محصولات خوردگی تشکیل شده، انتظار می‌رود ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی کاهش یابد. از طرف دیگر با رهایش بازدارنده‌ها و یا تجمع محصولات خوردگی، لایه‌ای در محل خراش بوجود می‌آید که در ایجاد یک ثابت زمانی دیگر موثر است. بنابراین یک مقاومت و خازن معادل نیز برای این فیلم در مدار در نظر گرفته می‌شود. با توجه به رابطه معکوس ظرفیت خازن با فاصله بین صفحات آن، هر قدر که ضخامت این فیلم افزایش یابد انتظار می‌رود که ظرفیت خازن کاهش یابد. همانگونه که در نمونه ۰۱ جدول ۲ گزارش شده است، مقادیر هر دو ظرفیت فیلم پوشش (C_f) و لایه دوگانه الکتریکی (C_{dl}) برای نمونه‌های مورد بررسی به این صورت تغییر نموده است: $ST37-00 > EP-01 > EP2CN-02 > EP2CN1G-03 > EP2CN3G-06 > EP2CN2G-05 > EP2CN1.5G-04$

کاهش مقادیر ظرفیت خازن نمونه‌های حاوی پرک شیشه تا ۱٫۵٪ بیانگر کاهش ثابت دی الکتریک ناشی از جایگزینی مولکول‌های آب (کاهش C_{dl}) و افزایش ضخامت فیلم ایجاد شده در ناحیه خراش (کاهش C_f) است. کمترین



شکل ۲- نمودارهای ستونی مقاومت کل ($R_t = R_f + R_{ct}$) نمونه‌های فولادی با پوشش‌های خراش دار غوطه‌ور در الکترولیت نمکی برای مدت زمان‌های ۱ تا ۱۸ روز

مطابق شکل، برخلاف نمونه EP-01 مقاومت کل نمونه‌های دیگر طی زمان تا ۱۲ روز افزایشی بوده است که این به دلیل رهايش بازدارنده در محل خراش در نمونه‌های حاوی سریم نیترات می باشد. مطابق این نمودارهای ستونی، بر خلاف نمونه EP2CN1.5G-04 در بقیه نمونه‌ها پس از ۱۲ روز مقاومت به خوردگی کاهش یافته است که این می تواند به دلیل مصرف شدن بازدارنده در این نمونه‌ها باشد. در حالی که در نمونه حاوی مقدار بهینه پرک شیشه (EP2CN1.5G-04) وجود این ذرات در پوشش، مصرف بازدارنده و انحلال آن در الکترولیت عبوری از خراش را کنترل نموده و موجب افزایش مدت زمان باقی ماندن بازدارنده در کامپوزیت شده است. همچنین این مقدار بهینه پرک شیشه در کامپوزیت باعث افزایش خاصیت سدکنندگی پوشش (در نواحی بدون خراش) شده و از رسیدن الکترولیت از خلل و فرج ذاتی پوشش به سطح زیرآیند جلوگیری نموده است.

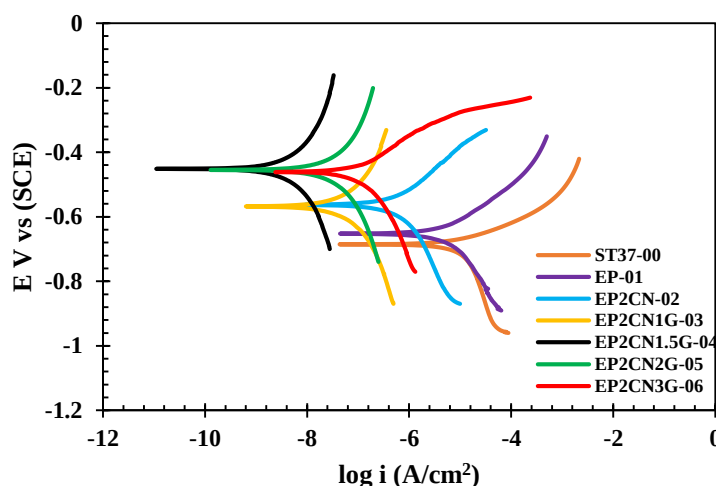
آزمون پلاریزاسیون، یک نمونه ی فلزی روابط جریان-پتانسیل نمونه مورد آزمایش را توصیف می کند. در این آزمون پتانسیل نمونه به آهستگی به سمت مقادیر مثبت تر پویش داده شد تا بطور همزمان جریان الکتریکی ثبت گردد. منحنی های پلاریزاسیون تافلی مربوط به نمونه های پوشش دار لیکن بدون خراش در شکل ۳ نشان داده شده اند.

از روی شکل منحنی های پلاریزاسیون می توان تحلیلی پیرامون مکانیزم خوردگی ارائه نمود. مطابق شکل ۳ هرچه قدر منحنی به سمت چپ و بالاتر جابجا شود تمایل سینتیکی و ترمودینامیکی به خوردگی کمتر خواهد شد. بنابراین می توان از روی این منحنی ها نتیجه گرفت که سرعت خوردگی در بین نمونه ها به ترتیب زیر است: $ST37-00 > EP-01 > EP2CN-02 > EP2CN1G-03 > EP2CN3G-06 > EP2CN2G-05 > EP2CN1.5G-04$ جهت بررسی دقیق تر منحنی های پلاریزاسیون از روش برونیابی تافلی استفاده شده است (جدول ۳).

در جدول ۳، β_a و β_c به ترتیب شیب شاخه های آندی و کاتدی آمده اند. E_{corr} و i_{corr} نیز به ترتیب پتانسیل خوردگی و دانسیته جریان خوردگی می باشند. برای یافتن مقاومت پلاریزاسیون (R_p) از رابطه اشتون-گری استفاده شده است [۱۸].

به طور کلی جریان خوردگی می تواند معیاری از سرعت خوردگی فلز باشد. طبق جدول ۳ چگالی جریان خوردگی نمونه بدون پوشش از دیگر نمونه ها بسیار بیشتر است که این به معنای سرعت خوردگی بالاتر این نمونه نسبت به نمونه های پوشش دار است. همچنین در بین نمونه های پوشش دار، نمونه بدون بازدارنده دارای سرعت خوردگی بالایی می-باشد، که این به معنای اثر بازدارندگی سریم نیترات در کامپوزیت های پوشش داده شده است. به علاوه مشاهده می-شود که با افزایش درصد پرک شیشه به میزان ۱/۵ درصد، چگالی جریان خوردگی کاهش یافته است، به طوری که چگالی جریان نمونه حاوی ۱/۵ درصد وزنی پرک شیشه به شکل قابل توجهی از دیگر نمونه ها کمتر است که این بیانگر کمتر بودن سرعت خوردگی در این نمونه می باشد. با افزایش درصد پرک شیشه دانسیته جریان خوردگی مجدداً افزایش می یابد که خود تاییدی بر نتایج آزمون امپدانس بوده بیانگر کلوخه ای شدن این ذرات می باشد. همچنین با مقایسه مقاومت پلاریزاسیون بدست آمده در این آزمون، ترتیب نمونه ها از نظر بیشترین مقاومت پلاریزاسیون به صورت زیر است:

$ST37-00 < EP-01 < EP2CN-02 < EP2CN1G-06 < EP2CN3G-03 < EP2CN2G-05 < EP2CN1.5G-04$
مطابق نتایج این جدول مشخص است که پتانسیل در نمونه-های دارای پرک شیشه از دیگر نمونه ها به صفر نزدیکتر است که این مورد نیز به معنای تمایل ترمودینامیکی کمتر این نمونه ها به خوردگی می باشد. این نتایج در تایید نتایج آزمون امپدانس بوده و نشان دهنده بهینه بودن غلظت ۱/۵٪ پرک شیشه در پوشش کامپوزیتی مورد مطالعه است.



شکل ۳- منحنی های پلاریزاسیون نمونه های پوشش دار و بدون پوشش در محلول کلرید سدیم در دمای محیط

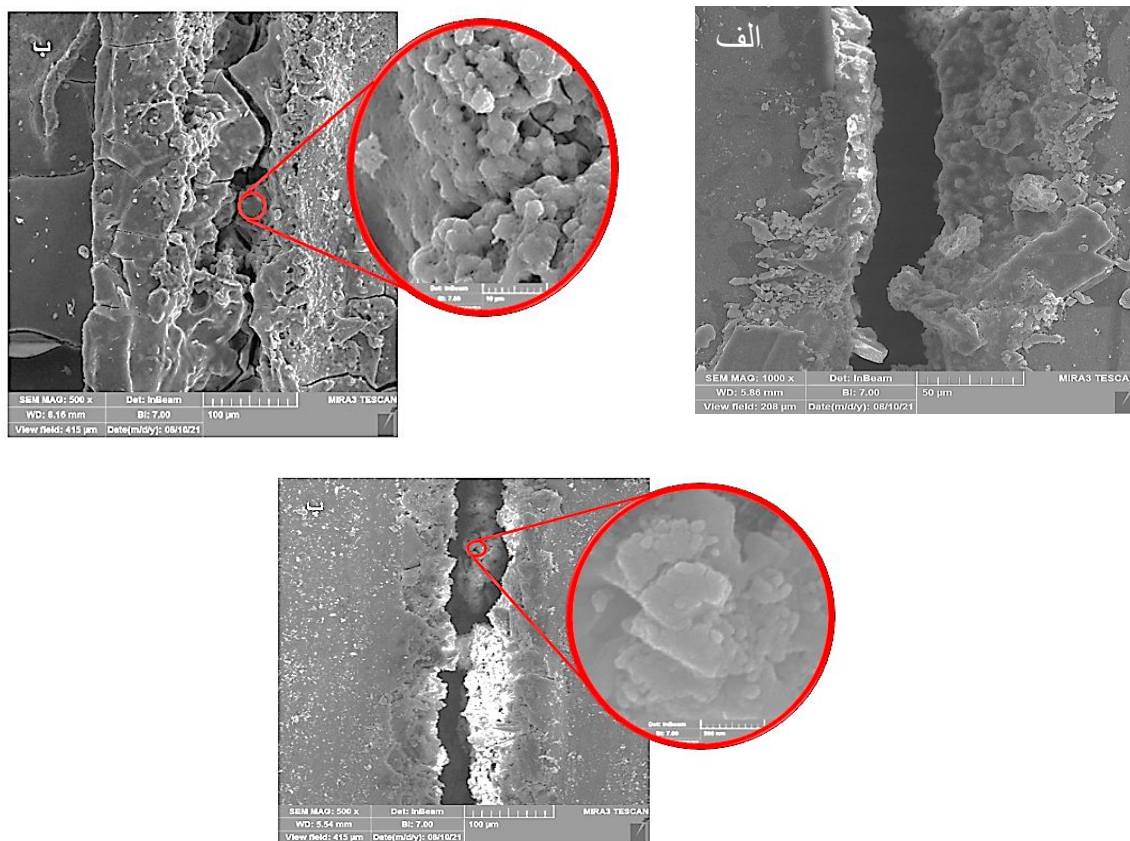
جدول ۳- نتایج حاصل از آنالیز منحنی های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی

Samples	$\beta_a(\text{v.dec}^{-1})$	$-\beta_c(\text{v.dec}^{-1})$	E_{corr} SCE (V)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p (MOhm.cm^2)
فولاد ST37-00	۰/۰۸۵	۰/۵	-۰/۶۸	۱۴/۱۴	۰/۰۰۲
EP-01	۰/۱۲۳	۰/۲۱۵	-۰/۶۵	۵/۸۵	۰/۰۰۶
EP2CN-02	۰/۱۴۹	۰/۲۶۸	-۰/۵۶	۰/۶۳	۰/۰۶۶
EP2CN1G-03	۰/۴۶۱	۰/۴۱۱	-۰/۵۷	۰/۱۱	۰/۸۵۸
EP2CN1.5G-04	۰/۳۹۸	۰/۴۵۶	-۰/۴۵	۰/۰۰۷	۱۳/۱۸۲
EP2CN2G-05	۰/۳۶۱	۰/۳۲۹	-۰/۴۵	۰/۰۴	۱/۸۶۸
EP2CN3G-06	۰/۱۰۷	۰/۱۹۴	-۰/۴۶	۰/۰۹	۰/۳۳۳

۳-۲- نتایج آزمون های شناسایی

منجر به ایجاد خواص بازدارندگی و در نتیجه پر شدن خراش شود. لیکن در نمونه حاوی ۲٪ سریم نیترات و ۱/۵٪ پرک شیشه (شکل ۶ ب) مشخص است که در ناحیه خراش محصولاتی تجمع کرده اند، که مقدار این مواد قابل توجه بوده و تقریباً کل ناحیه خراش را پر نموده است. برای بررسی دقیقتر کمپلکس ایجاد شده در ناحیه خراش و اینکه از چه عناصری تشکیل شده است، بایست به نتایج آزمون های آنالیز عنصری (ایدکس و مپ) که در شکل ۵ و شکل ۶ نشان داده شده است، مراجعه نمود.

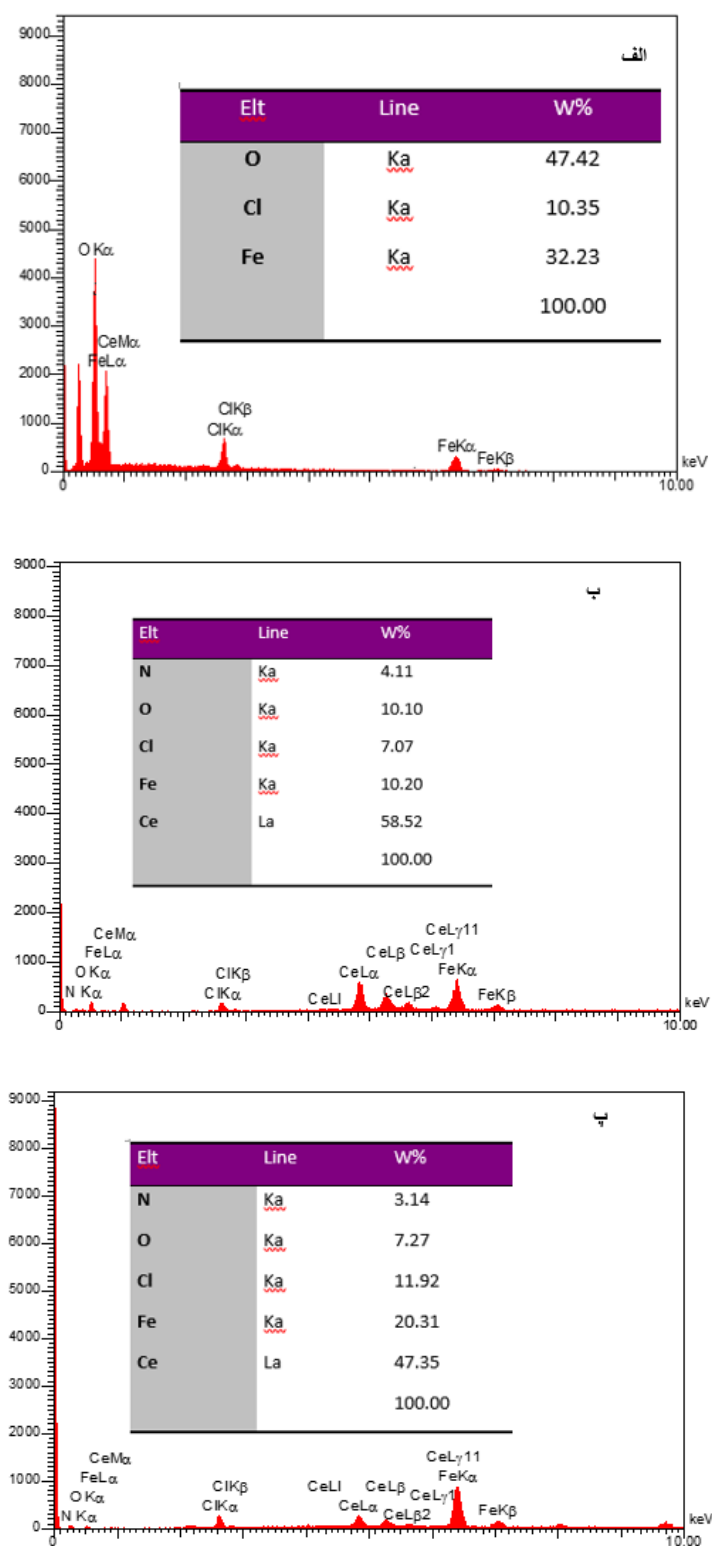
به منظور تایید تشکیل کمپلکس های ناشی از بازدارنده سریم و همچنین بررسی بصری خواص خود ترمیم شوندگی نمونه ها، آزمون نقشه آنالیز عنصری (MAP) از ناحیه خراش به عمل آمده است. نتایج آزمون میکروسکوپی در شکل ۴ نشان داده شده است. مطابق شکل ۴ (الف) مشخص است که در نمونه دارای پوشش اپوکسی خالص، هیچ محصولی در ناحیه خراش وجود ندارد که این به دلیل عدم وجود بازدارنده در پوشش است. در واقع در این نمونه هیچ ماده ای در پوشش وجود ندارد که با رهایش در قسمت خراش



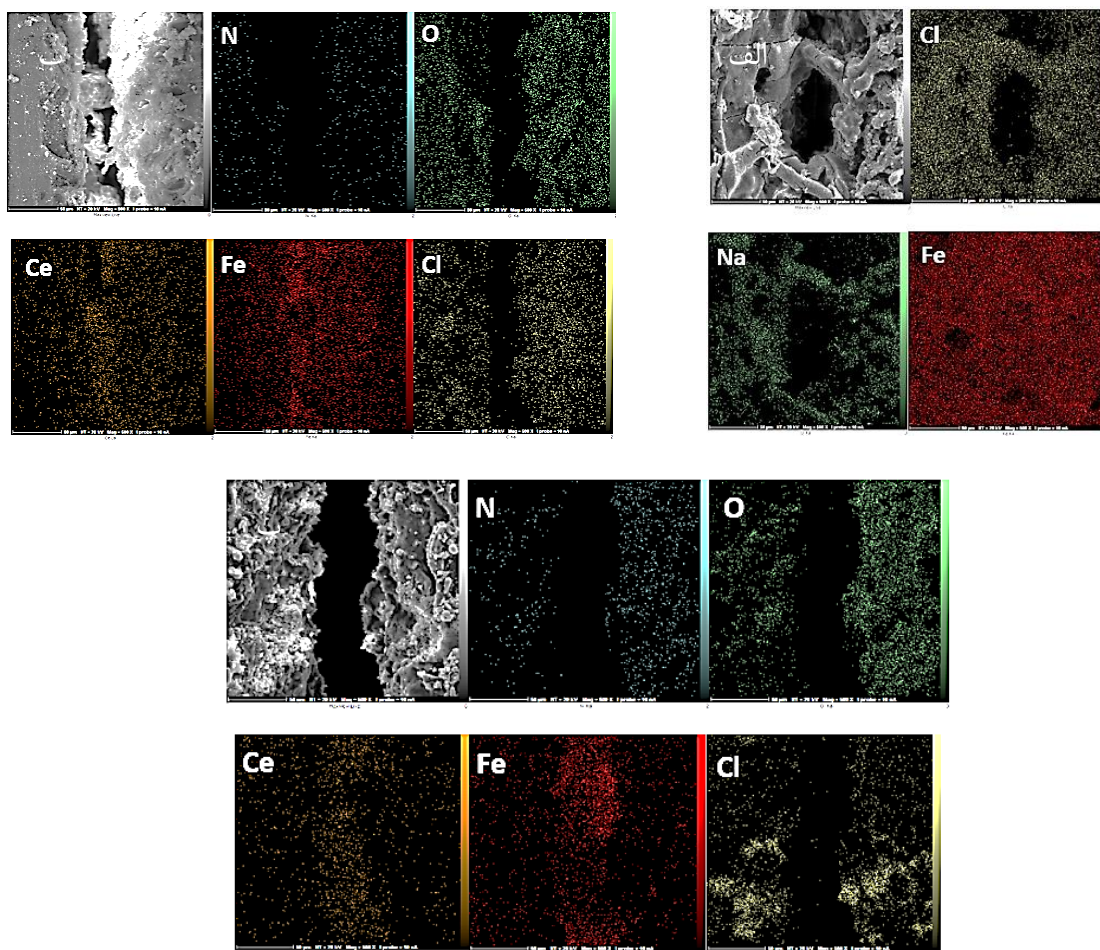
شکل ۴- تصاویر SEM مربوط به قسمت خراش (الف) پوشش اپوکسی خالص، (ب) پوشش اپوکسی حاوی ۲٪ سریم نیترات و ۱/۵٪ پرک شیشه و (پ) پوشش اپوکسی حاوی ۲٪ سریم نیترات و ۳٪ پرک شیشه

در محل خراش شناسایی شده است. در تصاویر مربوط به نقشه آنالیز عنصری این نمونه (شکل ۶) نیز همین عنصر علاوه بر عنصر آهن در محل خراش شناسایی شده است. این نتایج به خوبی تایید می کند که سریم موجود بر روی نانوصفحات پرک شیشه درون پوشش، در الکترولیت عبوری از پوشش حل شده و با رهایش یافتن در ناحیه خراش کمپلکس هایی معدنی را در این ناحیه تشکیل می دهند که منجر به پر شدن پوشش و ایجاد خواص خودترمیم شوندگی می شود. این در حالی است که مطابق شکل ۵ (پ)، در نتایج آزمون ایدکس مربوط به نمونه دارای پوشش اپوکسی حاوی ۲٪ سریم نیترات و ۳٪ پرک شیشه، با وجود مشاهده مجدد سریم در ناحیه خراش اما مقدار این عنصر کمتر شده است.

مطابق شکل ۵ (الف)، در نمونه دارای پوشش اپوکسی خالص، در داخل خراش جز آهن، اکسیژن و کلر عنصر دیگری شناسایی نشده است. این به معنی اکسید شدن و همچنین کلرید شدن آهن درون خراش بوده که به دلیل قرارگیری فلز در معرض الکترولیت خورنده حاوی کلر و اکسیژن در محل خراش است. در تصاویر نقشه آنالیز عنصری نیز همین سه عنصر شناسایی شده است که این نتیجه نیز نتایج آزمون ایدکس را تایید می کند. اما در طیف ایدکس مربوط به نمونه دارای پوشش اپوکسی حاوی ۲٪ سریم نیترات و ۱/۵٪ پرک شیشه، مشخص است که مقدار آهن شناسایی شده کاهش یافته و در عوض به مقدار قابل توجهی عنصر سریم



شکل ۵- طیف های EDS مربوط به قسمت خراش (الف) پوشش اپوکسی خالص، (ب) پوشش اپوکسی حاوی ۲٪ سریم نیترات و ۱/۵٪ پرک شیشه و (پ) پوشش اپوکسی حاوی ۲٪ سریم نیترات و ۳٪ پرک شیشه



شکل ۶- نقشه آنالیز عنصری مربوط به قسمت خراش (الف) پوشش اپوکسی خالص، (ب) پوشش اپوکسی حاوی ۲٪ سریم نیترات و ۱/۵٪ پرک شیشه و (پ) پوشش اپوکسی حاوی ۲٪ سریم نیترات و ۳٪ پرک شیشه

نمودن بازدارنده سریم در بین صفحات کلوخه شده از رهایش آن در محل خراش جلوگیری نموده و بنابراین خواص خود ترمیم شوندگی کمتری نسبت به نمونه حاوی ۱/۵٪ پرک شیشه ایجاد نموده است.

همچنین شکل ۶ مربوط به آزمون نقشه آنالیز عنصری نیز وجود سریم و آهن را در ناحیه خراش مربوط به این ماده تایید می کند. با این حال، کمتر بودن این مقدار سریم رهایش یافته در این نمونه نسبت به نمونه حاوی ۱/۵٪ پرک شیشه می تواند تاییدکننده نتایج آزمون های الکتروشیمیایی باشد و اثبات کند که وجود مقدار بالای پرک شیشه در پوشش موجب کلوخه ای شدن این نانوصفحات شده و ضمن حبس

نتیجه گیری

- ۱- نتایج آزمون SEM نشان داد که در نمونه با پوشش اپوکسی خالص، هیچ محصولی در ناحیه خراش وجود ندارد، که به دلیل عدم وجود بازدارنده ها در پوشش است. این در حالی است که در نمونه های حاوی نیترات سریم و پرک شیشه رسوبات حاصل از بازدارنده رهائش یافته در ناحیه خراش قابل مشاهده بود. وجود عنصر سریم در محل خراش که توسط آزمون ایدکس اثبات شد تایید کننده رهائش این بازدارنده در محل خراش است. بنابراین وجود این رسوبات در محل خراش باعث تعویق در شروع فرآیندهای خوردگی در این ناحیه شده است.
- ۲- نتایج آزمون میکروسکوپی و آنالیز عنصری نشان داد که در نمونه حاوی نمونه حاوی ۲٪ نیترات سریم و ۱/۵٪ پرک شیشه نسبت به نمونه حاوی ۲٪ نیترات سریم و ۳٪ پرک شیشه ناحیه خراش بیشتر پر شده است که این بیانگر بهینه بودن ۱/۵٪ پرک شیشه بوده و در مقادیر بیشتر از این میکروذرات، به دلیل حبس فیزیکی بازدارنده سریم بین ذرات آگلومره شده مقدار رهائش کمتری در محل خراش اتفاق افتاده است.
- ۳- مطابق این نتایج سازوکار ایجاد خاصیت خود ترمیم شوندگی را می توان به این صورت عنوان نمود که با جذب نیترات سریم بر روی پرک شیشه در حین فرآیند ایجاد پوشش، این بازدارنده حین عبور الکترولیت از پوشش در آن حل شده و با ایجاد کمپلکس هایی بر روی فلز در ناحیه خراش، این ناحیه را پر نموده و خواص خودترمیم شوندگی ایجاد می نماید.
- ۴- نتایج آزمون مه نمکی نیز بیانگر آن بود که با وجود خواص ضد خوردگی بهتر پوشش حاوی نیترات سریم نسبت به پوشش اپوکسی خالص، اما این خواص نسبت به پوشش حاوی سریم نیترات و پرک شیشه ضعیفتر بوده است. به عبارت دیگر وجود بازدارنده سریم نیترات در کنار ذراتی ورقه ای پرک شیشه باعث شده است که این پوشش عملکرد دوگانه سدکنندگی- بازدارندگی از خود نشان دهد و این عملکرد دوگانه باعث بهبود خواص ضد خوردگی پوشش حاصل شده است.
- ۵- نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی از پوشش خراشدار نشان داد که مقاومت به خوردگی در نمونه دارای پوشش (هرچند به صورت خراش دار) نسبت به نمونه بدون پوشش به مراتب بالاتر بوده است. این به دلیل جلوگیری از تماس مستقیم الکترولیت خورنده با سطح فلز در نواحی پوشش داده شده توسط اپوکسی می باشد.
- ۶- نتایج آزمون EIS نیز تایید نمود که وجود پرک شیشه در کنار بازدارنده سریم نیترات خواص مقاومت به خوردگی پوشش را به شکل قابل توجهی نسبت به پوشش فاقد هر یک از این دو جزء، افزایش داده است. این به دلیل ایجاد خاصیت سدکنندگی توسط صفحات پرک شیشه در کنار خواص بازدارندگی ایجاد شده توسط سریم نیترات در پوشش می باشد.
- ۷- به علاوه تغییرات قطر منحنی های نایکوئیست و امپدانس در کمترین فرکانس در منحنی های باد نشان داد که با گذشت زمان خواص ضد خوردگی پوشش فاقد بازدارنده کاهش یافته است که این به دلیل نفوذ الکترولیت زیر پوشش و شروع واکنش های خوردگی در این نواحی است به طوری که با تجمع محصولات خوردگی در زیر پوشش و کنده شده پوشش از سطح طی زمان واکنش های خوردگی تشدید شده و مقاومت به خوردگی پوشش کاهش یافته است.
- ۸- مدلسازی نتایج آزمون EIS بر روی مدار معادل الکتروشیمیایی نشان داد که ظرفیت خازن پوشش در نمونه های حاوی ۱/۵٪ پرک شیشه و ۲٪ سریم نیترات از بقیه نمونه ها کمتر بوده است. همانگونه که عنوان شد با توجه به رابطه معکوس جذب آب به پوشش با ظرفیت خازن حاصل از پوشش، این نتایج می تواند بیانگر آن باشد که حضور ۱/۵٪ پرک شیشه و ۲٪ سریم نیترات در پوشش اپوکسی باعث ایجاد کمترین خاصیت جذب آب شده و بنابراین الکترولیت کمتری در این پوشش نسبت به پوشش های دیگر نفوذ یافته است که این به نوبه ی خود مقاومت به خوردگی پوشش را بهبود داده است.
- ۹- نتایج آزمون پلاریزاسیون نیز موید نتایج حاصل از آزمون امپدانس بوده و نشان داد که سرعت خوردگی به ترتیب زیر برای نمونه های مورد بررسی افزایش یافته است:

ST37-00 > EP-01 > EP2CN-02 > EP2CN1G-03 > EP2CN3G-06 > EP2CN2G-05 > EP2CN1.5G-04

مراجع

- [1] Y. Bai, Q. Bai, Subsea Pipeline Integrity and Risk Management, Elsevier, 2014. doi:10.1016/B978-0-12-394432-0.00001-9.
- [2] K. Tamalmani, H. Husin, Review on Corrosion Inhibitors for Oil and Gas Corrosion Issues, Applied Sciences. 10 (2020) 3389. doi:10.3390/app10103389.
- [3] A.A. Javidparvar, R. Naderi, B. Ramezanzadeh, Epoxy-polyamide nanocomposite coating with graphene oxide as cerium nanocontainer generating effective dual active/barrier corrosion protection, Composites Part B: Engineering. 172 (2019). doi:10.1016/j.compositesb.2019.05.055.
- [4] F. Seidi, M. Jouyandeh, M. Taghizadeh, A. Taghizadeh, H. Vahabi, S. Habibzadeh, et al., Metal-organic framework (MOF)/epoxy coatings: A review, Materials. 13 (2020). doi:10.3390/ma13122881.
- [5] F. Mansfeld, M.W. Kendig, Electrochemical Impedance Spectroscopy of protective coatings, Materials and Corrosion/Werkstoffe Und Korrosion. 36 (1985) 473–483. doi:10.1002/maco.19850361102.
- [6] A.A. Javidparvar, R. Naderi, B. Ramezanzadeh, Non-covalently surface modification of graphene oxide nanosheets and its role in the enhancement of the epoxy-based coatings' physical properties, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 602 (2020) 125061. doi:10.1016/J.COLSURFA.2020.125061.
- [7] A.A. Javidparvar, B. Ramezanzadeh, E. Ghasemi, The effect of oleic acid/silane treatments of Fe₃O₄ nanoparticles on the mechanical properties of an epoxy coating, in: 6th Internatinal Color and Coating Congress, Institute for Color Science and Technology, Tehran, 2015.
- [8] N.D. Bansod, K. Roy, C. Das, D. Vidyasagar, P. Potiyaraj, Development and characterization of graphitic carbon nitride as nonblack filler in natural rubber composites, Journal of Applied Polymer Science. 136 (2019) 48136. doi:10.1002/app.48136.
- [9] M. Bulut, Mechanical characterization of Basalt/epoxy composite laminates containing graphene nanopellets, Composites Part B: Engineering. 122 (2017) 71–78. doi:10.1016/J.COMPOSITESB.2017.04.013.
- [10] H. Roshanaei, F. Khodkar, M. Alimardani, Contribution of filler – filler interaction and filler aspect ratio in rubber reinforcement by silica and mica, Iranian Polymer Journal. (2020).
- [11] P. Kumar, U. Narayan Maiti, A. Sikdar, T. Kumar Das, A. Kumar, V. Sudarsan, Recent Advances in Polymer and Polymer Composites for Electromagnetic Interference Shielding: Review and Future Prospects, Polymer Reviews. 59 (2019) 687–738. doi:10.1080/15583724.2019.1625058.
- [12] A. Sharma, M. Thakur, M. Bhattacharya, T. Mandal, S. Goswami, Commercial application of cellulose nano-composites – A review, Biotechnology Reports. 21 (2019) e00316. doi:10.1016/J.BTRE.2019.E00316.
- [13] S. Pourhashem, F. Saba, J. Duan, A. Rashidi, F. Guan, E.G. Nezhad, et al., Polymer/Inorganic nanocomposite coatings with superior corrosion protection performance: A review, Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 88 (2020) 29–57. doi:10.1016/J.JIEC.2020.04.029.
- [14] L. He, Y. Zhao, L. Xing, P. Liu, Z. Wang, Y. Zhang, et al., Preparation of Phosphonic Acid Functionalized Graphene Oxide-modified Aluminum Powder with Enhanced Anticorrosive Properties, Applied Surface Science. 411 (2017) 235–239. doi:10.1016/j.apsusc.2017.03.157.
- [15] S. Kallip, A.C. Bastos, K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, Synergistic corrosion inhibition on galvanically coupled metallic materials, Electrochemistry Communications. 20 (2012) 101–104. doi:10.1016/j.elecom.2012.04.007.
- [16] M. Forsyth, M. Seter, M.Y. Tan, B. Hinton, Recent developments in corrosion inhibitors based on rare earth metal compounds, Corrosion Engineering, Science and Technology. 49 (2014) 130–135. doi:10.1179/1743278214Y.0000000148.
- [17] F. Blin, S.G. Leary, K. Wilson, G.B. Deacon, P.C. Junk, M. Forsyth, Corrosion mitigation of mild steel by new rare earth cinnamate compounds, Journal of Applied Electrochemistry. 34 (2004) 591–599. doi:10.1023/B:JACH.0000021932.87043.7b.
- [18] X. Zhu, Z. Ni, L. Dong, Z. Yang, L. Cheng, X. Zhou, et al., In-situ modulation of interactions between polyaniline and graphene oxide films to develop waterborne epoxy anticorrosion coatings, Progress in Organic Coatings. 133 (2019) 106–116. doi:10.1016/j.porgcoat.2019.04.016.