دور الطلاءات النانومترية في حماية أسطح المنحوتات البرونزية المعروضة في البيئة الخارجية

The role of nano-coatings for the protection of outdoor bronze sculptures' surfaces

أ.د/ وفاء أنور محمد

أستاذ ترميم وصيانة الآثار المعدنية - قسم الترميم - كلية الآثار – جامعة القاهرة

Prof. Wafaa Anwar Mohamed

Professor of Metals Conservation - Conservation Department

Faculty of Archaeology - Cairo University

wafaaanw@yahoo.com

أ.م.د/ مي محمد رفاعي

أستاذ مساعد ترميم وصيانة الآثار المعدنية - قسم الترميم - كلية الآثار – جامعة القاهرة

Prof. Mai Mohamed Rifai

Associate Professor of Metals Conservation - Conservation Department

Faculty of Archaeology - Cairo University

mairifai@hotmail.com

أ.د/ نبيل أحمد عبدالغني

أستاذ بقسم الكيمياء الفيزيقية – المركز القومي للبحوث

Prof. Nabil Ahmed Abdel Ghany

Professor of Physical Chemistry - National Research Centre

na_manakhly@yahoo.co.uk

م.د/ محمد سمير المتولي

مدرس ترميم وصيانة الآثار المعدنية – قسم الترميم – كلية الآثار – جامعة القاهرة

قسم تقنيات البيئة والترميم – كلية الدراسات العليا للنانوتكنولوجي – جامعة القاهرة – فرع الشيخ زايد

Dr. Mohammed Samir Elmetwaly

Lecturer of Metals Conservation - Conservation Department

Faculty of Archaeology - Cairo University

Environmental and Restoration Techniques Department - Faculty of Postgraduates Studies for Nanotechnology - Cairo University - Sheikh Zayed Campus

msamir_gaber@cu.edu.com

المستخلص

تزخر مدن العالم بالعديد من المنحوتات البرونزية المعروضة في الميادين والحدائق وبالقرب من الكباري، وأيضاً أمام واجهات القصور والمباني العامة والتي تمثل شخصيات تاريخية مرموقة أو أعمال لبعض لفنانين. ونظراً لوجود تلك المنحوتات خارج المباني؛ فإنها تتأثر بالعديد من العوامل والمسببات التي تؤدى إلى تآكلها وتشويه مظهرها نتيجة الاتصال المباشر بالبيئة الخارجية. لذلك يهدف هذا البحث إلى دراسة دور تقنية النانو في مجال الحماية من التآكل للأسطح البرونزية المستخدمة في صناعة المنحوتات البرونزية المعروضة في البيئة الخارجية من خلال استخدام الطلاءات النانومترية المختلفة؛ حيث إن استخدام المواد النانومترية في مجال الحماية يعزز من القدرة الكبيرة للحصول على حماية أفضل لما تتميز به من خواص فريدة منها أحجام جزيئاتها متناهية الصغر، وأسطحها ذات نشاط كيميائي وفيزيائي أكثر من المواد التقليدية. وبالتالي تساعد في تحسين الخصائص الفيزيائية، والكيميائية، والميكانيكية، والبيولوجية، والحرارية للبوليمرات المستخدمة في الحماية

من التآكل بإنتاج فئات جديدة متميزة الخواص، وفريدة من الطلاءات النانومترية متعددة الوظائف تهدف إلى تقديم أفضل وسائل الحماية من كافة المؤثرات البيئية. ويتحقق هذا من خلال تصميم طلاءات ذات بنية نانومترية nanostructured coatings باستخدام العديد من الوسائل، أو التغيير في تكوين الطلاء بإدراج مجموعات وظيفية من الجسيمات النانومترية المختلفة مثل ثاني أكسيد السيليكون nano-SiO_2، ثاني أكسيد التيتانيوم nano-TiO_2، أكسيد الألمونيوم nano-Al_2O_3، أكسيد الزنك nano-ZnO، ثاني أكسيد الزركونيوم nano-ZrO_2، أكسيد السيريوم nano-CeO_2 لتكوين طلاءات متراكبة نانومترية nanocomposited coatings لتحقيق تحسن فى الخصائص الميكانيكية، الوقاية من تأثير الأشعة فوق البنفسجية، مقاومة البلل، التنظيف الذاتي self-cleaning، مقاومة التلف البيولوجي، مقاومة التآكل. كذلك بتغليف أو تحميل الأنواع الوظيفية النشطة مثل: مثبطات التآكل في ناقلات أو حاويات مضيفة داخل الطلاء للحصول على طلاءات ذات الحاويات نانومترية nanoreservoirs in coatings من أجل تحقيق متطلبات وظيفية ذكية مثل المعالجة الذاتية self-healing. وبالتالي تُعد المواد النانومترية من المواد الواعدة في مجال إنتاج طلاءات الحماية. ومن ثم مقدرة الطلاءات النانومترية على تقديم حماية أفضل للمنحوتات البرونزية المعروضة في البيئة الخارجية من خلال الوظائف الفريدة التي تساعد علي التصدى لعملية التآكل في البيئات العدوانية.

الكلمات المفتاحية:

المنحوتات البرونزية، الطلاءات النانومترية، المتراكبات النانومترية، الحاويات النانومترية، التنظيف الذاتي، المعالجة الذاتية.

ABSTRACT

Cities around the world are rich with numerous bronze sculptures displayed in squares, gardens, and near bridges, as well as in front of palace facades and public buildings, which represent distinguished historical figures or works by certain artists. Due to these sculptures being located outdoors, they are affected by various factors and causes that lead to their corrosion and disfigurement as a result of direct contact with the external environment. So this research aims to explain the role of nanotechnology in the field of corrosion protection for bronze surfaces of outdoor sculptures by using the different kinds of nano-coatings; As the use of nanomaterials in the field of protection enhances the great ability to obtain better protection because of its unique properties, including the sizes of their nanoparticles, and surfaces with more chemical and physical activity than conventional materials. Thus, it they help to improve the physical, chemical, mechanical, biological and thermal properties of the polymers which are used in corrosion protection by producing new, distinctive, and unique classes of multi-functional nano-coatings which are designed to provide the best protection against all environmental influences. This is accomplished by designing nanostructured coatings by using different methods, or changing the formation of coatings by inserting functional groups of different nanoparticles such as Silicon dioxide (nano-SiO_2), Titanium dioxide (nano-TiO_2), Aluminum oxide (nano-Al_2O_3), Zinc oxide (nano-ZnO), Zirconium dioxide (nano-ZrO_2), Cerium oxide (nano-CeO_2) to form nanocomposited coatings to achieve improve mechanical properties, prevention of ultraviolet (UV) effect, wetting resistance, self-cleaning, biological damage resistance, and corrosion resistance, as well as by encapsulating/loading active functional species such as corrosion inhibitors into host carriers inside the coating to obtain nanoreservoirs in coatings to

achieve smart functional requirements, such as self-healing. Therefore, nanomaterials are considered promising materials in the field of producing protective coatings. Hence, nano-coatings are able to provide better protection for bronze sculptures displayed in the external environment through unique functions that help combat the corrosion process in aggressive environments.

Key words:
Bronze sculptures, Nano-coatings, Nanocomposite, Nanoreservoirs, Self-cleaning, and Self-healing.

1- المقدمة

تعاني المنحوتات البرونزية المعروضة في البيئة الخارجية من العديد من عوامل التلف (شكل 1) التي تؤثر عليها بالسلب وتؤدي إلى تآكلها، وتؤثر أيضاً على طبقات الحماية "الطلاءات" المستخدمة ذاتها ومن ثم تتعرض الطلاءات البوليمرية polymeric coatings خاصةً الطلاءات العضوية للتلف الفيزيائي، والكيميائي نتيجة التفاعلات البيئية خاصةً وأنها علي اتصال مباشر معها (Asmatulu, 2012: 362-363 and Mora, *et al.,* 2018: 49).

شكل (1) بعض عوامل التلف في الغلاف الجوي المؤثرة علي طبقة الطلاء مباشرةً ومن ثم الركيزة الفلزية السفلية. (المصدر: الباحثين)

يظهر ذلك جلياً فيما تعانيه المنحوتات البرونزية المعروضة في البيئة الخارجية من مسببات التلف العديدة مثل زيادة نسب الملوثات الجوية المختلفة خاصةً وأن معظمها يعرض بميادين عامة (صورة 1 (أ))، وتذبذب درجات الحرارة، ونسب الرطوبة خلال شهور وفصول السنة المختلفة، وهطول الأمطار، والزيادة الكبيرة لمعدلات ترسيب الجسيمات العالقة (صورة 1 (ب))، بالإضافة إلي نقص الخبرة بأفضل نظم الطلاء المستخدمة، والشروط، والاحتياطات الواجب إتباعها عند التطبيق، وأيضاً طرق تطبيقها (صورة 1 (ج))، وعدم الوعي الأثري لدي الجمهور بالتعامل المباشر معها، ولمسها، وخدشها، والكتابة عليها (صورة 1 (د))، علاوة علي ذلك عدم تطبيق أسس ومناهج الصيانة الدورية المهمة لاستمرار الحفاظ عليها (Elmetwaly, M. S., 2014: 52-88).

صور (1) بعض عوامل ومظاهر تلف المنحوتات البرونزية المعروضة في البيئة المصرية:
(أ) الملوثات الجوية من عوادم السيارات كمصدر رئيسي بالبيئة الحضرية "تمثال إبراهيم باشا بالقاهرة".
(ب) ترسيب الجسيمات العالقة على أسطح المنحوتات "تمثال محمد على باشا بالإسكندرية".
(ج) تطبيق الطلاءات والدهانات التجارية المشوهة لأسطح التماثيل المعروضة بالبيئة الخارجية "تمثال خير أجناد الأرض بالمتحف الحربي بالقاهرة".
(د) تشويه سطح التمثال وإزالة طبقة الباتينا نتيجة التعامل المباشر من الجمهور "تمثال الفنان محمد عبد الوهاب بالقاهرة".
(المصدر: الباحثين)

تجتمع كل هذه العوامل سالفة الذكر معاً لتؤدي في النهاية إلى تلف وتآكل المنحوتات البرونزية المعروضة بالبيئة الخارجية. ولتجنب ذلك طُبقت الطلاءات المختلفة. لكن مع تدهور الحواجز الواقية التي لم تصمد سوى ستة أشهر إلى سنتين عند استخدام الشموع بمختلف أنواعها، ومن ثلاث إلى خمس سنوات في حالة استخدام الطلاءات العضوية (Waite, 1992: 127, Mohamed, W. A., *et al.* 2014: 176-185 and Mohamed, W. A., *et al.* 2016: 161-169)، ومع نقص الصيانة الدورية لتلك المنحوتات فإن عملية التلف تتطور بشكل سريع (Zheludkevich, M. L. and Ferreira, M. G. S., 2010: 1). بالإضافة إلي أن هذه الطلاءات تمنح الحماية فقط من خلال منع مسببات التآكل من مهاجمة تلك المنحوتات عن طريق تكوين طبقة خاملة لكن تعد هذه الحماية غير نشطة not active خاصةً في الأوساط العدوانية أو في البيئات المسببة للتآكل. لذلك كان من الضروري النظر إلى وسائل حماية نشطة active protection من خلال تطوير نظم طلاءات واقية ذكية وجديدة novel smart protective coatings ذات مميزات مختلفة وفريدة تكون لها القدرة على الاستجابة الفعالة لمقاومة الظروف المختلفة التي تؤدي للتآكل (Abdel Nazeer and Madkour, 2018: 13-14). فكانت لتقنية النانو الدور الأعظم في التصدي لذلك من عدة اتجاهات أهمها تخليق طلاءات نانومترية ذكية قادرة على التصدي لعمليات التآكل من مصادرها المتعددة (Saji, 2012: 3-15). والدافع لذلك يأتي من حقيقة مهمة وهي أنه بالمقارنة بالمواد التقليدية تمتلك المواد النانومترية خصائص ميكانيكية، وفيزيائية، وكيميائية فريدة؛ حيث تظهر هذه المواد في مقياس النانومتر (1 إلي 100 نانومتر) سلوكيات جديدة، وتتوافر فيها صفات وخصائص مختلفة شديدة التميز، وتسلك سلوكاً مغايراً عن نظيراتها من المواد التقليدية وذلك نتيجة تأثيرات السطح التي تتمثل في زيادة مساحة السطح للمواد عند مقياس النانومتر؛ حيث يؤدي انخفاض الحجم إلي زيادة مساحة السطح لكل وحدة حجم وبقاء

الحجم الكلي ثابت وبالتالي تزداد نسبة توزيع الذرات على السطح أو بالقرب منه سواء علي الحبيبات نفسها أو علي حدودها ومن ثم تزداد الطاقة السطحية مما يجعل المواد النانومترية أكثر تفاعلاً من الناحية الكيميائية، وتصبح محفزات عالية التفاعل، وبالتالي تحسين وتطوير المواد التي تضفي تقدماً في شتي المجالات لاسيما مجال حماية الآثار خاصةً الآثار البرونزية المعروضة في البيئة الخارجية التي تعاني من التأثيرات السلبية المختلفة مما تسمح بتحسين الحماية من التآكل (Buzea, 2007: 24, and Ahmadi, Y. and Ahmad, S., 2020: 363-364 and Elmetwaly, M. .S., 2021: 352-463)

لذلك يهدف هذا البحث إلى توضيح دور تقنية النانو والمواد النانومترية في مجال الحماية من التآكل للأسطح البرونزية المستخدمة في صناعة المنحوتات المعروضة في البيئة الخارجية، والتعرف على الطلاءات النانومترية المختلفة وهي: الطلاءات ذات البنية النانومترية، والطلاءات المتراكبة النانومترية، والطلاءات ذات الحاويات النانومترية، والتعرف على المواد النانومترية المختلفة التي تضفي خواص جديدة للطلاءات، ودراسة الوظائف المميزة والفريدة والذكية التي تقدمها الطلاءات النانومترية للأسطح البرونزية.

2- أنواع الطلاءات النانومترية ودورها في الحماية:

تعتبر عملية الحماية للمنحوتات البرونزية المعروضة في البيئة الخارجية من النقاط المهمة التي تشغل القائمين عليها حتى تتوارثها الأجيال القادمة. ونظراً للتقدم العلمي فإن المواد المستخدمة في الحماية تتطور بشكل مستمر وسريع. ومن ثم فإن استخدام تقنيات جديدة كتقنية النانو في مجال الحماية من تآكل أسطح تلك المنحوتات يعزز من القدرة الكبيرة للحصول على حماية أفضل من خلال تحسين الخصائص الميكانيكية، والفيزيائية، والكيميائية، والفيزيوكيميائية، والبيولوجية، والحرارية للبوليمرات المستخدمة في الحماية من خلال إنتاج الطلاءات النانومترية المختلفة إما عن طريق تخليق طلاءات ذات بنية نانومترية nanostructured coatings تكون الطلاءات ذاتها لها حبيبات/أطوار نانومترية، أو بإنتاج طلاءات متراكبة نانومترية nanocomposited coatings من خلال التلاعب في تكوين الطلاء بإدراج مجموعات وظيفية من الجسيمات النانومترية في مصفوفة البوليمر، أو من خلال تغليف/تحميل الأنواع الوظيفية النشطة مثل موانع التآكل في ناقلات مضيفة داخل الطلاء للحصول على طلاءات ذات حاويات نانومترية nanoreservoirs in coatings من أجل تحقيق متطلبات وظيفية ذكية. وبالتالي إنتاج فئات جديدة متميزة وفريدة من الطلاءات النانومترية متعددة الوظائف تهدف إلى تقديم أفضل وسائل الحماية من كافة المؤثرات البيئية (Ash, *et al.,* 2002: 1014; Mathiazhagan and Joseph, 2011: 226-234; Saji, 2012: 3-15 and Montemor, 2014: 18) كما يلي:

2-1 الطلاءات ذات البنية النانومترية: Nanostructured coatings

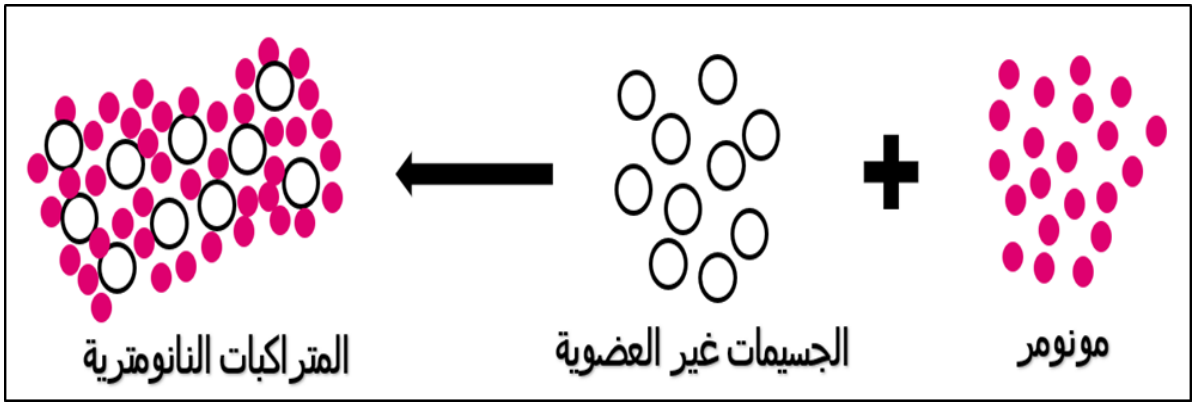
يطلق على الطلاءات ذات البنية النانومترية أيضاً الطلاءات النانوبللورية nanocrystalline coatings (He and Schoenung, 2002: 274; Tjong and Chen, 2004: 3-4 and Musa, 2013: 381-382). وهي الطلاءات التي تحتوي على تركيب داخلي، أو سطحي، أو ذات تأثيرات هيكلية في نطاق مقياس النانومتر (Tjong and Chen, 2004: 3-4; Saji, 2012: 9 and Köpf, *et al.,* 2017: 219-224)؛ حيث القدرة على التحكم في تركيب الطلاء على المستوي الجزيئي والتشكيل في المقياس النانومتري (Abdel Nazeer and Madkour, 2018: 13).

استمدت الطلاءات ذات البنية النانومترية في بادئ الأمر من طلاءات ترسيب البخار الفيزيائي متعددة الطبقات multilayer PVD (physical vapor deposition) coatings؛ حيث تكون الطبقات الفردية منه ذات سمك بضعة نانومترات (Köpf, *et al.,* 2017: 219). واجتذبت هذه الطلاءات اهتماماً متزايد نتيجة القدرة على تخليق مواد ذات بنية نانومترية تتميز بخصائص فيزيائية، وميكانيكية متميزة. وبالتالي الحصول على خصائص سطحية متطورة مثل الخصائص البصرية، والتحفيزية، والكيميائية، والميكانيكية مثل: الصلابة، والقوة الفائقة (Zhang, *et al.,* 2003: 113 and Tjong and Chen, 2004: 3). وحالياً يتم إعداد وإنتاج هذا النوع من الطلاءات النانومترية إما من خلال ترسيب البخار الكيميائي chemical vapor deposition (CVD) وفيه تتفاعل السلائف الغازية gaseous precursor مع سطح الركيزة الفلزية، ويتم تنشيط التفاعل إما حرارياً thermally (thermal CVD)، أو بواسطة جو من البلازما plasma atmosphere (PECVD) والتي تحسن من ترسيب البخار كيميائياً أو فيزيائياً physical vapor deposition (PVD)، أو باستخدام high-velocity oxygen fuel (HVOF) spraying، أو بطريقة الهلام الغرواني sol–gel، أو باستخدام الترسيب الكهروكيميائي، وغيرها من الطرق (Tjong and Chen, 2004: 3 and 63- 76; Saji and Thomas, 2007: 51; Pathak and Khanna, 2012: 304-329; Musa, 2013: 381-382; Bonini, *et al.,* 2013: 324; Dolez, 2015: 16-17; Köpf, *et al.,* 2017: 219-224 and Rivero, 2018: 1)، أو يتم إنتاجها باستخدام تركيبات المساحيق النانومترية المختلفة مثل استخدام مساحيق المواد الخام ذات البنيات النانومترية.

وبالتالي تنتج هذه الطلاءات من الأساس بقاعدة نانومترية عن طريق تصغير المواد المكونة لها على المستوي الجزيئي. فباستخدام مساحيق المواد الخام ذات البنية النانومترية استخدمت طريقة الرش الحراري thermal spraying لإنتاج طلاءات ذات صلابة عالية، وقوة، ومقاومة للتآكل عن نظائرها من المواد بالأحجام التقليدية. بالتالي تعد عملية تحضير المساحيق النانومترية هي الخطوة الأولي في تخليق الطلاءات ذات البنية النانومترية ومن ثم ساعدت طرق إنتاج المواد النانومترية بالطرق البخارية، والسائلة، والصلبة من إنتاج هذا النوع من الطلاءات والذي يعزز من مقاومة عمليات الأكسدة نتيجة تكوين طبقة رقيقة قوية الالتصاق على الركيزة الفلزية (He and Schoenung, 2002: 274; Tjong and Chen, 2004: 3 and 63- 76; Saji and Thomas, 2007: 51 and Rathish, *et al.,* 2013: 965).

2-2 الطلاءات المتراكبة النانومترية: Nanocomposited Coatings

هي فئة جديدة من الطلاءات الممتلئة بالجسيمات، ويكون أحد الجسيمات المشتتة فيها ذا بعد واحد على الأقل في نطاق مقياس النانومتر (شكل 2). ويطلق عليها إضافات نانومترية nanoadditives، أو موالئ نانومترية nanofillers. وبالتالي يتم إنتاجها عن طريق إضافة جسيمات نانومترية إلى البوليمر. ونتيجة ذلك فإن المادة النانومترية تبدي تحسناً كبيراً في خصائصها مثل الخصائص الفيزيائية، والحرارية، والميكانيكية، وغيرها من الخصائص الفريدة التي تمنح العديد من التطبيقات الجديدة (Kumar, *et al.,* 2009: 479 and Wang, *et al.,* 2018: 309**)**. لذلك فهي تعد من أكثر الطلاءات النانومترية التي تستخدم فى حماية المنحوتات البرونزية المعروضة في البيئة الخارجية.



شكل (2) تشكيل المتراكبات النانومترية. (المصدر: الباحثين)

وتتشكل الطلاءات المتراكبة النانومترية من اتحاد ثلاثة عناصر رئيسية كما يلي:

العنصر الأول: ويتضمن البوليمر المضيف المراد تحسينه. ويتم اختياره اعتماداً على التطبيقات المطلوبة.

العنصر الثاني: ويتمثل في الجسيمات النانومترية nanoparticles (NPs). وتعتمد خصائص البوليمرات المتراكبة، وإضافة الوظائف الجديدة لها على نوعية الجسيمات التي يتم دمجها، وطبيعتها الكيميائية، وتركيزها، وبنيتها، وحجم جسيماتها، وشكلها، ومساحة السطح، وخصائصها، وتوزيعها داخله، وبالتالي يُحدد نوع الجسيمات النانومترية على حسب الغرض المطلوب، أو الخاصية المرغوب إضافتها إلى البوليمرات (Hanemann and Szabó, 2010: 3470; Li, *et al.,* 2010: 2-3 and Sambarkar, *et al.,* 2012: 62).

من أكثر الجسيمات النانومترية التي تستخدم في تحسين نظم طلاءات الحماية: جسيمات الفلزات وسبائكها مثل: Au, Ag, Cu, Ge, Pt, Fe, Co, Pt، وجسيمات أشباه الموصلات semiconductors مثل: PbS, CdS, CdSe, CdTe, ZnO، ومعادن الطين مثل: montmorillonite, vermiculite, hectorite، وجسيمات الأكاسيد مثل: TiO_2, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, ZrO_2، والمواد التي أساسها الكربون مثل: carbon nanotube (CNT), graphite, carbon nanofiber (Li, *et al.,* 2010: 2-3 and Dhoke, *et al.,* 2013: 1). وتختلف تلك الجسيمات النانومترية في شكل جسيماتها فمنها الصفائحية أو الرقائق lamellar، أو القضيبية rod-shaped، أو الكروية spherical. فجسيمات الرقائق النانومترية تشمل الطفلات وتستخدم عادةً كحاجز، أو كمقاوم للاشتعال، أو كمقاوم للتآكل، أما الموالئ علي شكل قضبان تتضمن أنابيب الكربون النانومترية، وأسلاك كربيد السيلكون النانومترية silicon carbide nanowires (SiC) وتستخدم لزيادة القوة الميكانيكية، أما الجسيمات النانومترية الكروية تظهر مجموعة كبيرة من الاستخدامات منها الإبادة البيولوجية للكائنات الحية الدقيقة مثل: Ag, Cu، ومقاومة الخدش مثل: SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2، والحماية من الأشعة فوق البنفسجية مثل: TiO_2, CeO_2, ZnO، والثبات الحرارى مثل: Au (Tea, 2011: 15-16).

العنصر الثالث: هو المنطقة البينية المسئولة عن الاتصال بين البوليمر، والجسيمات النانومترية (Kumar, *et al.,* 2009: 482-483).

بالتالي تؤدي تلك الإضافات من الجسيمات النانومترية عند توزيعها الجيد دوراً مهماً في تركيبة الطلاءات لتكوين الطلاءات المتراكبة النانومترية. ويتلخص دورها في عملية الحماية للمنحوتات البرونزية المعروضة في البيئة الخارجية **كما يلي:**

- **تحسين الخصائص الميكانيكية: Improve mechanical properties**

يعد الاستقرار الميكانيكي للطلاءات أمراً مهماً لتحقيق المتانة، والمحافظة على القيم الجمالية، وخصائص الحماية (Pathak and Khanna, 2012: 314). ولكن كثيراً ما تتعرض المنحوتات البرونزية خاصةً المعروضة في البيئة الخارجية لعوامل متعددة تؤدي إلى خدش السبيكة المصنوعة منها، أو خدش طبقة الحماية "الطلاء" بواسطة الغبار، أو الأتربة، أو حصى الرمال، أو الأمطار، أو الصقيع، أو نتيجة الاحتكاك البشري، وغيرها مما يشجع تآكلها خاصة عند إزالة الطلاء الواقي من سطح السبيكة (Waite, 1992: 93). وبالتالي تخضع الطلاءات لأنواع مختلفة من الإجهادات الميكانيكية مثل الاحتكاك، والخدش، والبري (Pathak and Khanna, 2012: 314-315). وحيث أن التلف الميكانيكي يضر بخصائص الحماية للطلاء الحامي (Dolez, 2012: 22 Mora, *et al.,* 2018: 49) لذلك تحتاج إلي مزيد من التحسين فى خصائصها الميكانيكية.

بالتالي كان للطلاءات المتراكبة النانومترية دور كبير في تحسين الخصائص الميكانيكية عن طريق تهجين الطلاءات العضوية مع الجسيمات النانومترية غير العضوية؛ حيث ترتبط المواد الرابطة الموجودة في الطلاء بالجسيمات النانومترية غير العضوية فيما بينها بقوة مما يعطيها مرونة عالية، وأيضاً متانة أو قوة عالية، وكذلك نتيجة انتقال الجسيمات النانومترية للسطح وتواجدها بالقرب منه تحسن الخصائص الميكانيكية للطلاء، وأيضاً التشتيت المتجانس لتلك الجسيمات داخل الطلاء تعزز من مقاومته للخدش، والبري، وتزيد من الصلابة، والمرونة (Mathiazhagan and Joseph, R., 2011: 226-227 and Mathew, *et al.,* 2019: 587). وبالتالي تلعب دوراً مهماً في الحماية من التآكل.

من الجسيمات النانومترية التي تُحسن الخصائص الميكانيكية عند إضافتها للطلاءات الجسيمات النانومترية لثاني أكسيد الألومنيوم Al_2O_3-NPs (Mathew, *et al.,* 2019: 589) التي تبدي تحسناً واضحاً في مقاومة الخدش والبري للطلاءات النانومترية المتراكبة عند إضافتها أو تشتيتها داخله حتى عند التركيزات المنخفضة، بالإضافة إلى الاستقرارية الكيميائية. ويعزي التحسن في مقاومة الخدش والبري إلي تصلب جسيمات ثاني أكسيد الألومنيوم النانومترية المشتتة داخل الطلاء (Wang *et al.,* 2006: 976 and Rico, *et al.,* 2010: 531)، والجسيمات النانومترية لثاني أكسيد الزركونيوم ZrO_2-NPs التي تعد مقاومة للاحتكاك حتى في درجات الحرارة المرتفعة (Keshavarz, *et al.,* 2013: 333)، والجسيمات النانومترية لكربيد السيلكون SiC-NPs نظراً لصلابتها، ومقاومتها للتآكل، وقوة الشد (Kumar and Venkatesha, 2013: 25 and Khelifa, 2014: 424)، والجسيمات النانومترية لثاني أكسيد السيريوم CeO_2-NPs التي تقاوم البري الميكانيكي، والاحتكاك (Zand, *et al.,*2015: 998)، والجسيمات النانومترية لثاني أكسيد السيليكون SiO_2-NPs وهي مادة طبيعية صلبة للغاية تزيد من مقاومة الطلاء للخدش، والتآكل، وتزيد من صلابته، والجسيمات النانومترية للألماس (Mathew, *et al.,* 2019: 589 and Verma, *et al.,* 2018: 24).

- **الوقاية من تأثير الأشعة فوق البنفسجية: Prevention of UV effect**

يحدث تحلل البوليمرات أو الطلاءات نتيجة عدة عوامل مثل ضوء الشمس، والإشعاعات ذات الطاقة العالية، والحرارة، والهجوم الكيميائي، وامتصاص الماء، والعوامل البيولوجية (Zhao and Li, 2006: 3207-3208)، كما يعد اتحاد كل من التحلل الضوئي (photolysis) photodegradation، والتفاعلات الضوئية المؤكسدة photooxidative reactions (photooxidation) من أهم العوامل التي تؤدي إلى فشل أداء الطلاءات خاصةً الطلاءات العضوية التي تستخدم علي نطاق واسع في التطبيقات الخارجية خاصة مع المنحوتات البرونزية المعروضة في البيئة الخارجية (Ammala, *et al.,* 2002: 167-168)، ويعد الإشعاع فوق البنفسجي من أهم هذه العوامل التي تؤدي لحدوث ما يعرف بالتحلل الضوئي، أو التحلل الضوئي الكيميائي للبوليمرات؛ حيث تتشكل الجذور أو الركائز الحرة free radicals أثناء الاستخدام أو التعريض في البيئة الخارجية. بالتالي حدوث تغيرات في خصائصها الكيميائية، والفيزيائية، والميكانيكية (Zhao and Li, 2006: 3207-3208 and Miklečić, *et al.,* 2015: 67) وتسمي weathered polymers ويظهر عليها الإصفرار، والتقصف ، والتكسر أو التشرخ، والتشويه. ويتوقف معدل التحلل الناتج على ظروف التعريض مثل كثافة أشعة الشمس، ودرجة الحرارة، والرطوبة النسبية، وطبيعة وشدة الإشعاع فوق البنفسجي، ونوع الطلاء أو البوليمر، وتركيبه البنائي، ومكونات المادة الرابطة، ومدى العلاقة بين المادة الرابطة والمكونات الأخري داخل الطلاء، والشوائب المرتبطة به (Ammala, *et al.,* 2002: 168-169 and Miklečić, *et al.,* 2015: 67).

ساعدت تقنية النانو في إمكانية استخدام مواد غير عضوية لامتصاص الأشعة فوق البنفسجية والتي اعتمدت بشكل أساسي على طبقة أو جسيمات نانومترية من أكاسيد الفلزات لامتصاص أو تشتيت الضوء في تطبيقات الطلاء باعتبارها مانعة ومضادة للأشعة فوق البنفسجية "UV blocker" ومن ثم حماية الطلاءات من الأشعة فوق البنفسجية دون التأثير على شفافيتها؛ حيث تكون شفافة في طيف الضوء المرئي دون تغيير في طيف الامتصاص المميز للمنطقة المرئية، وتساعد أيضاً في الحماية طويلة الأجل للركائز الفلزية السفلية ويطلق عليها UV-protective coatings (Allen, *et al.,* 2002: 468 and Miklečić, *et al.,* 2015: 67).

من أمثلة الجسيمات النانومترية المستخدمة لحماية الطلاء من التحلل الضوئي بامتصاصها الأشعة فوق البنفسجية في النطاقات المختلفة؛ الأكاسيد الفلزية النانومترية مثل: جسيمات ثاني أكسيد السيريوم النانومترية التي تمتص الأشعة فوق البنفسجية في نطاق UV-B، بالإضافة لنسبة صغيرة من الضوء المرئي (Ammala, *et al.,* 2002: 167-174 and Leydecker, 2008: 142)، وجسيمات أكسيد الزنك النانومترية، وجسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانومترية اللتان تمتصان وتحميان من الأشعة فوق البنفسجية في نطاقي UV-A and UV-B rays القريبة جداً من الضوء المرئي (Ammala, *et al.,* 2002: 167-174; Zhao and Li, 2006: 3207-3217; Leydecker, 2008: 142; Kumar, *et al.,* 2009: 496 and Saha, *et al.,* 2011: 170).

- **مقاومة البلل: Wetting resistance**

يُعد الماء أحد أهم الأسباب الرئيسية لحدوث التآكل، وتحلل الطلاء؛ حيث علي سبيل المثال لا الحصر يسهِّل التفاعل بين الكلوريدات، والملوثات الذائبة على الأسطح الفلزية، وأيضاً على الطلاءات الواقية لها (Pathak and Khanna, 2012: 313). وبالتالي تلعب خصائص الترطيب أو البلل دوراً رئيسياً في تآكل الفلزات وسبائكها خاصةً عند امتصاصها للملوثات المحبة للماء (Caminati, 2013: 30-32)، ومن ثم فإن من أكثر الطرق فاعلية للحد من تأثير الماء أو التحكم في بلل السطح على الأسطح الفلزية هو خفض الطاقة السطحية من خلال تطبيق طبقة طلاء منخفضة الطاقة على أسطحها

لتمنع اختراق وتفاعل الماء الذي قد يحتوي على الملوثات مع السطح الفلزي. ويتحقق ذلك باستخدام طلاءات مقاومة وطاردة للماء water-repellent coatings مثل الطلاءات الطاردة للماء hydrophobic coatings، والطلاءات فائقة الطرد للماء superhydrophobic coatings والتي تصل زاوية اتصالها بالماء أكبر من 150° ومن ثم تقديم حماية أفضل من التآكل (Pathak and Khanna, 2012: 313-314) لأنها طاردة للماء بدرجة كبير. وبالتالي تساعد على تقليل الالتصاق بين السطح والسائل ومن ثم تسقط قطرات الماء بشكل حبات الخرز مما يؤدي إلي تدحرج ودفع الماء بعيداً عن السطح خاصةً إذا سقطت على السطح من ارتفاع، وبالتالي تدفع معها الجسيمات الملوثة من السطح مؤديةً إلي خاصية التنظيف الذاتي للأسطح فائقة الطرد للماء (Bhushan, *et al.,* 2009: 1631 and Mohamed, *et al.,* 2015: 750-751). بالتالي فإن عوامل طرد الماء water-repellent agents or hydrophobic agents النانومترية تضاف إلى الطلاء لتمنحه خصائص منع أو طرد الماء **عن طريق:**

- زيادة التوتر السطحي بين الفيلم الجاف أو السطح الفلزي، والرطوبة التي سيتعرض لها مقارنة بالطلاء التقليدي (ISO 4618; 2.275).
- زيادة خشونة السطح مع الانتقال من مقياس الميكرومتر إلى مقياس النانومتر؛ حيث يُشكل هيكل هرمي خشن في مقياس النانومتر مملوء بالهواء وعند سقوط قطرات الماء عليها فإنها تمنعها نتيجة احتباس فقاعات الهواء داخل النتوءات الدقيقة أو ما يعرف بأودية البنية السطحية تحت قطيرة الماء ليتحقق زاوية تلامس كبيرة. ومن ثم يتميز السطح بخاصية فائقة الطرد للماء (Mohamed, *et al.,* 2015: 750-751 and Vazirinasab, *et al.,* 2018: 42-43).
- انخفاض طاقة السطح التي تميز الجسيمات النانومترية (Wang, *et al.,* a2014: 317 and Syafiq, *et al.,* 2018: 599).

من أبرز الإضافات النانومترية التي تحقق خاصية الطرد أو فائقة الطرد للماء جسيمات ثاني أكسيد الألمونيوم النانومترية Al_2O_3-NPs (Mathiazhagan and Joseph, 2011: 229-231 and Rathish, 2013: 968)، وجسيمات ثاني أكسيد القصدير النانومترية SnO_2-NPs (Manoudis, 2009: 352)، وجسيمات أكسيد الزنك النانومترية ZnO-NPs، وجسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانومترية TiO_2-NPs (Saji and Thomas, 2007: 53-54 and Ahmad and Patel, 2012: 3 and 6)، وجسيمات ثاني أكسيد السيلكون النانومترية SiO_2-NPs (Wang, *et al.,* 2017: 236).

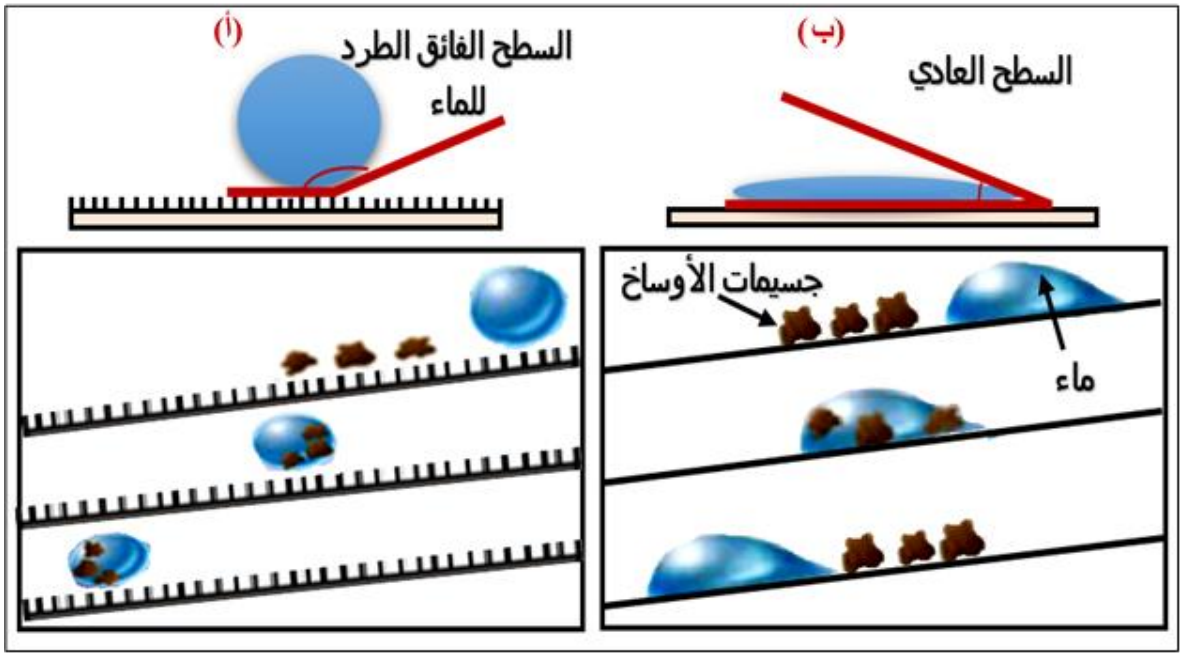
- **التنظيف الذاتي: Self-cleaning**

تستخدم آليات طرد الماء أو منعه، وكذلك محبة الماء أو جذبه في خلق طلاءات التنظيف الذاتي self-cleaning coatings؛ حيث تستند خصائص السطح الطارد للماء علي خلق أسطح ذات بنية خشنة في حجم الميكرومتر أو النانومتر تمنع الجزيئات القطبية من الامتصاص علي أسطحها، أما الخصائص المحبة للماء يسببها photo-hydrophobicity باستخدام الجسيمات النانومترية لأشباه الموصلات semiconductors ومن أهمها الجسيمات النانومترية لثاني أكسيد التيتانيوم. هذه الآليات تكون زوايا تلامسها مع الماء أكبر أو أقل من 90° (Aliofkhazraei, 2014: 214; Shamsudin, *et al.,* 2017: 1 and Liu, *et al.,* 2018: 1 and 4).

لكن تطورت طلاءات التنظيف الذاتي وصنفت على نطاق أكبر إلى نوعين: النوع الأول الطلاءات فائقة الطرد للماء superhydrophobic coatings والتي تمتلك زاوية اتصال بالماء water contact angle WCA أكبر من 150°، والنوع الثاني الطلاءات فائقة الجذب للماء superhydrophilic coatings ذات زاوية اتصال بالماء أقل من 5° أو 10°. وكلا الطلاءين ينظفان نفسيهما ذاتياً بفعل الماء (Syafiq, *et al.,* 2018: 599-607) وهذا بدوره يقلل من معدلات التآكل للأسطح الفلزية **كما يلي:**

- **طلاءات التنظيف الذاتي فائقة الطرد للماء:**

استمدت فكرة طلاءات التنظيف الذاتي فائقة الطرد للماء من الطبيعة مثل خاصية التنظيف الذاتي لأوراق نبات اللوتس والتي تحدث لسببين: الأول تميزه بخاصية فائقة الطرد للماء؛ حيث تصل مقاييس زاوية اتصال سطحه بالماء إلي 161°، والسبب الثاني تضاريسه السطحية الخشنة ذات الشكل الهرمي لأسطح أوراقه والتي تساعد على منع تراكم والتصاق الأتربة بالسطح، وبالتالي عند طرده للماء تتدحرج قطراتها من على السطح تحمل معها تلك التراكمات غير المرغوب فيها (Syafiq, *et al.,* 2018: 599 and Vazirinasab, *et al.,* 2018: 42-43) وبالتالي كان لخلق الطلاءات فائقة الطرد للماء المستمدة من تأثير اللوتس الدور المهم في تحقيق ذلك من خلال قدرة قطرات الماء على التحرك عليها حاملة الأتربة والملوثات معها (شكل 3 (أ)) مقارنة بوجود الماء علي الأسطح العادية (شكل 3 (ب)) (Bhushan, *et al.*, 2009: 1631; Saji, 2012: 9-10 and Mohamed, *et al.,* 2015: 751-757).

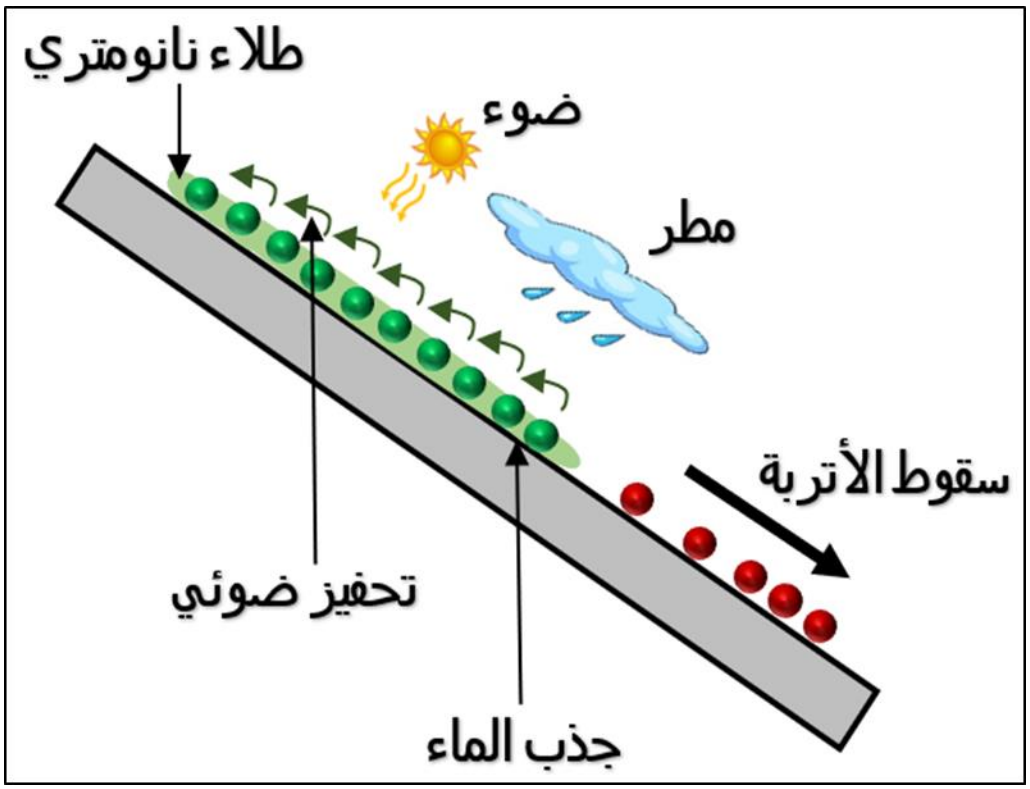


شكل (3) التنظيف الذاتي من خلال تدحرج قطرات الماء على الأسطح:
(أ) الأسطح فوق الطاردة للماء وقدرتها على التنظيف الذاتي حيث تتدحرج قطرات الماء وتلتقط الأتربة وتحملها بعيداً.
(ب) الأسطح العادية وعدم قدرتها على التنظيف الذاتي وانزلاق الماء فوقها تاركة جسيمات الأتربة الملتصقة. (المصدر: الباحثين)

- **طلاءات التنظيف الذاتي فائقة الجذب للماء:**

تسمح خاصية الأسطح فائقة الجذب للماء بتكوين طبقة متجانسة من الماء على السطح الفلزي وفى ظل هذه الظروف يتمدد أو ينتشر الماء بمجرد اتصاله به مما يمنع من التصاق الأتربة، في حين أن التحفيز الضوئي الناتج عن التعرض للأشعة فوق البنفسجية وحدوث تفاعلات الأكسدة والاختزال تتحلل الملوثات العضوية وغير العضوية ومن ثم يتم تحريرها باستخدام قطرات الماء الموجودة علي السطح مما يتيح غسل تلك الملوثات المتراكمة ذاتياً والتخلص منها بعيداً عن السطح بسهولة سواء بانتشار بالماء والتخلص من التراكمات والملوثات، أو عن طريق تيار الماء في شكل فيلم وليس كقطرات، أو المطر إذ ما طُبق طلاء التنظيف الذاتي في بيئة خارجية (Leydecker, 2008: 73, Rathish, *et al.,* 2013: 968 and Syafiq, *et al.,* 2018: 607).

من أشهر الجسيمات النانومترية المستخدمة في ذلك جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم (شكل 4) حيث تحدث ميكانيكية التنظيف الذاتي عند تعرضه لضوء محتوي على أشعة فوق بنفسجية ليتم الحصول على تنظيف كامل للسطح خلال تفاعل التحفيز الضوئي ونتيجة بعض التغيرات الهيكلية والتي تسبب حالة عالية من جذب الماء (Carneiro, *et al.,* 2014: 492; Rosenthal, 2016: 10-12 and Liu, *et al.,* 2018: 1 and 4).



شكل (4) التنظيف الذاتي للأتربة باستخدام جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانومترية "عملية التنظيف الذاتي باستخدام ماء المطر".
(المصدر: الباحثين)

- **مقاومة التلف البيولوجي: Biological damage resistance**

تعد من أكثر التحديات التي تواجه القائمين على حماية المنحوتات البرونزية المعروضة في البيئة الخارجية تطوير نظم الطلاء القائمة على الحماية من التلف البكتيري antibacterial protective coatings التي لا تغير من الخصائص الجمالية، أو الفيزيائية، أو الكيميائية لأسطحها خاصةً وأنها معروضة في ظروف جوية قاسية؛ حيث يكون لنمو ونشاط الكائنات الحية دور سلبي قوي في عملية حفظها بما تساهم به في خلق ظروف تساعد على إنتاج أحماض قوية مثل: حمض النيتريك، وحمض الكبريتيك، التي تؤثر على السطح الفلزي وتؤدي إلي تآكله، بالإضافة لتأثيرها المتلف على مادة الطلاء المطبقة عليه خاصةً الطلاءات العضوية سريعة التأثر بالهجوم البيولوجي نتيجة توفر العناصر الغذائية لتكوين مستعمرات من الكائنات الحية ومن ثم يتشكل فيلم بيولوجي على السطح مما يؤثر على القيم الجمالية، والفنية، بالإضافة للتلف البنائي لمادة الطلاء من خلال إنتاج الأحماض والإنزيمات أسفل الفيلم البيولوجي والتي تؤدي إلي الترشيح الإنتقائي selective leaching لمكونات الطلاء. وبالتالي فشل الطلاء في الحماية، وهذا النشاط البيولوجي علي الطلاءات يؤدي إلي تكوين بثرات أو تشققات blistering or cracks، وفقد الالتصاق أو التقشر delamination، وتغيرات في المسامية لتكون النتيجة النهائية هي تلف الفلز الأساسي (Ghosh, 2006: 10, McNamara, C. J., *et al.,* 2004: 361 and Veltri, *et al.,* 2017: 209-210).

بالتالي اجتذب دمج المواد النانومترية مثل: الأسلاك، والجسيمات، والرقائق النانومترية في تركيبات الطلاءات العضوية أو غير العضوية سواء عند دمجها مباشرةً، أو عند دمجها في حاويات ذات بنية نانومترية nanostructured carriers مثلها مثل موانع التآكل ليتم اطلاقها فقط داخل الطلاء عند الطلب. مثال ذلك Ag/SiO_2 core–shell nanoparticles بحجم 60 نانومتر التي طبقت في تصنيع الطلاءات البحرية المضادة للتلف الميكروبي والتي تُعد طريقاً واعداً لخلق مواد جديدة في مجال حماية الأسطح وتتميز بالالتصاق الجيد بالسطح، وطرد الماء أو منعه، والشفافية، وقادرة على منع تسرب الملوثات، أو عوامل التحلل المختلفة، ومقاومة لكل من القاذورات، والتقادم البيئي (Rajendran, 2012: 289-290 and Veltri, *et al.,* 2017: 210)، علاوة على مقاومة التآكل الميكروبي microbial corrosion (MIC) (Angelini, *et al.,* 2017).

من الجسيمات النانومترية ذات الكفاءة في مقاومة التلف البكتيري والفطري التي تستخدم في تقنيات الطلاء المتقدمة الجسيمات النانومترية للفلزات metal nanoparticles (Me-NPs)، والجسيمات النانومترية لأكاسيد الفلزات metal oxide nanoparticles (MeO-NPs) (Rajendran, 2012: 289-290 and Moritz and Geszke-Moritz, 2013: 597) مثل: جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانومترية Ti_2O-NPs، وجسيمات الفضة النانومترية Ag-NPs، وجسيمات ثاني أكسيد الفضة النانومترية Ag_2O-NPs، وجسيمات النحاس النانومترية Cu-NPs، وجسيمات أكسيد النحاس النانومترية CuO-NPs، وجسيمات الذهب النانومترية Au-NPs، وجسيمات أكسيد الزنك النانومترية ZnO-NPs، وجسيمات أكسيد الماغنسيوم النانومترية MgO-NPs (Rajendran, 2012: 289-290 and Prakash, *et al.,* 2018: 90). وقد أظهرت تلك الجسيمات النانومترية نشاطاً بيولوجياً فعال ضد مجموعة كبيرة من الكائنات الحية الدقيقة (Baer, *et al.,* 2003: 351 and Ditaranto, *et al.,* 2011: 474).

بالتالي اجتذبت تلك الجسيمات النانومترية خاصةً غير العضوية الكثير من الاهتمام في مقاومة التلف البيولوجي بسبب نشاط الجسيمات النانومترية المضاد للميكروبات حتى عند التركيزات المنخفضة؛ حيث إنها ذات نشاط حيوي عالي وهذا يرجع إلى انخفاض حجم الجسيمات، ومساحة السطح العالية، ونشاطها الكيميائي؛ مما يتيح مجالاً واسعاً للتفاعل مع السطح البكتيري (Vidic, *et al.,* 2013: 2 and Sportelli, *et al.,* 2016: 132) ومن ثم مقاومة التلف البكتيري

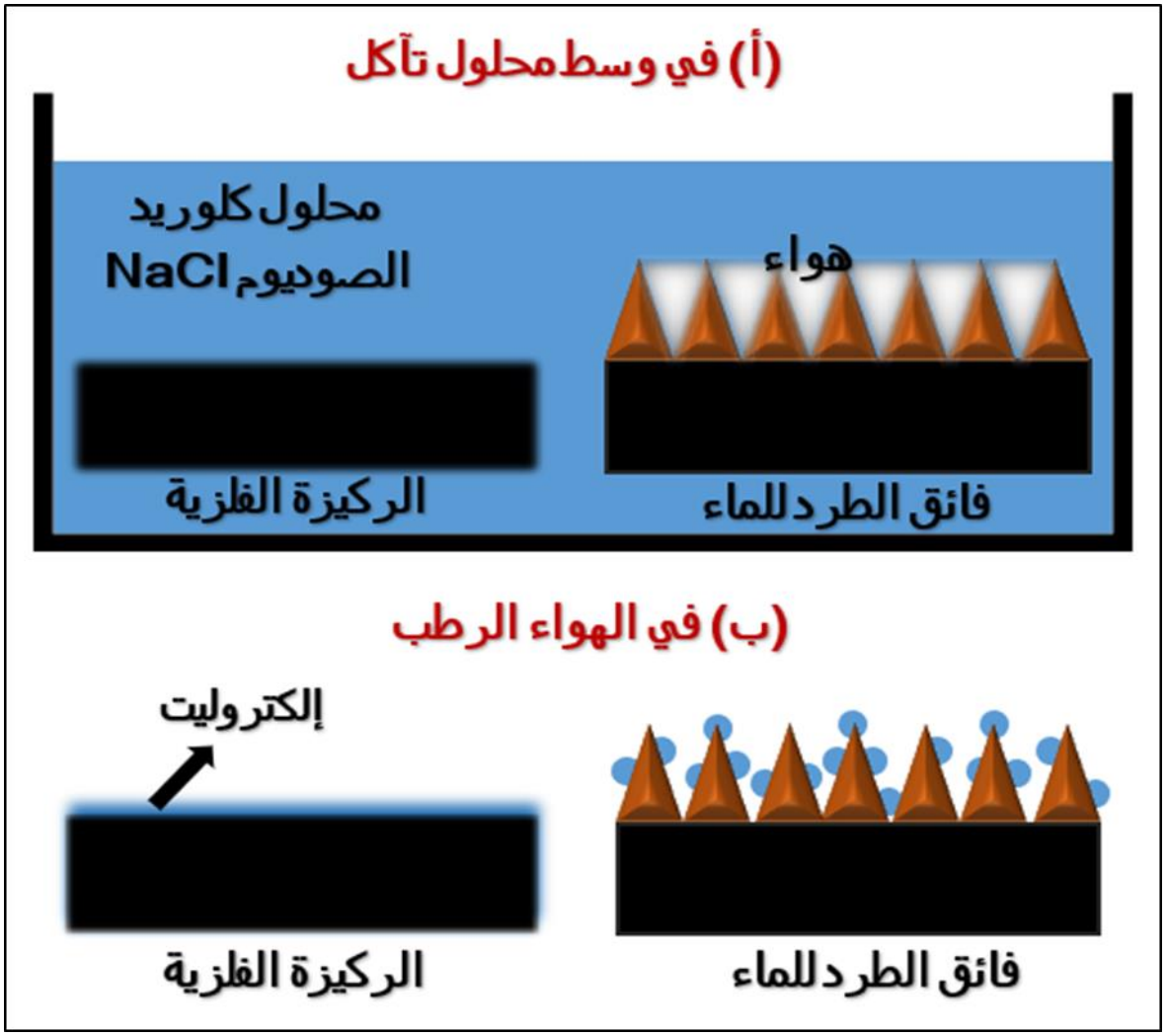
من خلال قدرة تلك الجسيمات النانومترية على إتلاف الغشاء البكتيري بسهولة، والقدرة على اختراق الخلية والارتباط بالأهداف المحددة، وتوليد أنواع الأكسجين التفاعلية reactive oxygen species (ROS) [superoxide anion ($^{\bullet}O_2^-$), hydroxyl radicals ($^{\bullet}OH$), hydrogen peroxide (H_2O_2) and organic hydroperoxides] على أسطحها والتي تثير ضغوط الأكسدة داخل الخلايا (Vidic, *et al.,* 2013: 2 and Veltri, *et al.,* 2017: 211)، وإطلاق أيونات مضادة للتلف الميكروبي خاصةً أيونات Ag, Cu, Zn and Ce (Kaya, *et al.,* 2018: 104).

- **مقاومة التآكل: Corrosion resistance**

تعد كل المميزات السابقة من تحسين الخصائص الميكانيكية للطلاء، والوقاية من تأثير الأشعة فوق البنفسجية، ومقاومة البلل، والتنظيف الذاتي، ومقاومة التلف البيولوجي التي تُميز الطلاءات النانومترية المتراكبة من أهم الوسائل التي تؤدى لحماية السطح الفلزي من التآكل. ومن أهم الأمثلة على ذلك عندما يكون الطلاء المُطبّق مقاوماً للبلل، ويتميز بأنه فائق الطرد للماء، فإنه بذلك يحول دون وصول أو اتصال أي سائل، أو محلول، أو أيونات التآكل بالسطح الفلزي، أو التأثير على الطلاء نفسه بسبب تقديم خاصية طرد الماء، علاوة على خاصية فائقة الطرد للماء. وبالتالي تقديم مزيد من الحماية من التآكل للأسطح الفلزية خاصةً في البيئات الرطبة (Wang, *et al.,* b2014: 366 and Mohamed, *et al.,* 2015: 757-761)؛ حيث إن التآكل يحدث للسطح الفلزي بشكل رئيسي في حالتين:

الحالة الأولي: يحدث التآكل بسهولة عند اتصال أو غمر الأسطح الفلزية بمحلول يحتوي على أيونات التآكل خاصة أيون الكلوريد Cl^- ولكن عند تطبيق طلاء فائقة الطرد للماء فإنه يقدم مزيداً من الحماية ومقاومة التآكل عن طريق الهواء المحصور في أخاديد الطلاء فائقة الطرد للماء الذي يعد بمثابة عازل يعيق الاتصال بين وسط التآكل وسطح الفلز؛ حيث يساعد هذا النوع من الطلاء على تكوين هياكل أو نتوءات هرمية خشنة تحتجز كمية كبيرة من الهواء داخل الوديان بين تلك الهياكل الخشنة وبالتالي تمنع تسلل عوامل التآكل. ومن ثم يكون التركيب الكيميائي للسطح الذي يتميز بوجود سلسلة طويلة من المجموعات الطاردة والمانعة للماء الدور المهم في مقاومة التآكل (Mohamed, *et al.,* 2015: 757-761 and Vazirinasab, *et al.,* 2018: 45-46) (شكل 5 (أ))، بالإضافة إلي أن الجسيمات النانومترية تتميز بأنها متناهية الصغر وعند خلطها بالطلاء تساعد علي ملء الفراغات والعيوب الصغيرة بها بشكل فعال مما يؤدي إلي منع تغلغل الماء والهواء وبالتالي توفير مزيد من الحماية (Saji, 2012: 9-10).

الحالة الثانية: يحدث التآكل عند تعرض الأسطح الفلزية لهواء رطب؛ حيث تتشكل طبقة رقيقة موصلة بسبب التغير في درجة الحرارة، وتكثف بخار الماء وتكون هذه الطبقة حاملة للإلكترونات، والأكسجين، وثاني أكسيد الكربون وبالتالي تزداد معدلات التآكل. وعند وجود طلاء فائقة الطرد للماء فإن قطيرات الماء التي تكونت بعد عملية التكثيف يتم عزلها عن بعضها البعض بين أعماق السطح ومن ثم صد الرطوبة فلا تستطيع الإلكترونات التحرك بحرية. وبالتالي يتعطل أو يمنع التفاعل الكهروكيميائي مما يؤدى إلى حماية السطح من التآكل. وفي هذه الحالة يكون لتضاريس السطح الدور المهم في توقف دائرة التلف (شكل 5 (ب)) (Mohamed, *et al.,* 2015: 757-761 and Vazirinasab, *et al.,* 2018: 45-46).



شكل (5) مقاومة التآكل باستخدام الطلاءات فوق الطاردة للماء:
(أ) في وجود محلول التآكل. (ب) في وجود الهواء الرطب. (المصدر: الباحثين)

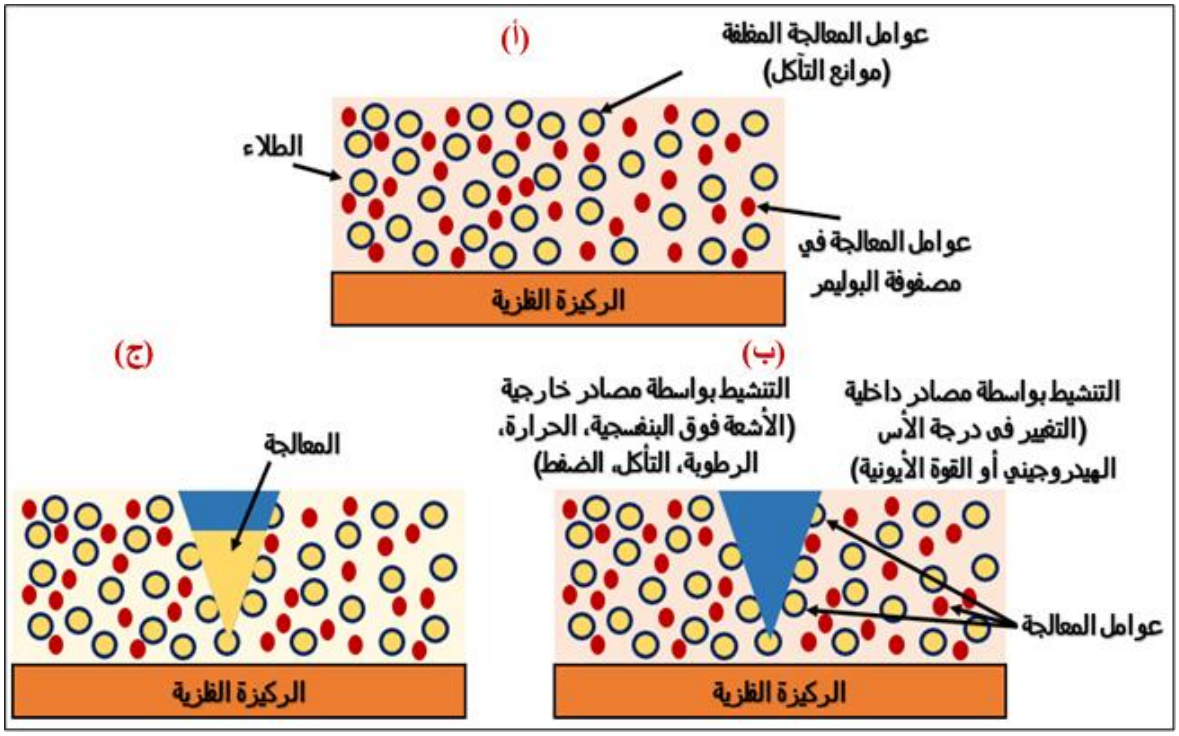
تتميز الجسيمات النانومترية لأكاسيد الفلزات سواء منفردة، أو عند دمجها سوياً في الطلاءات بتقديم مزيد من الحماية للركائز الفلزية من خلال مقاومة الأكسدة والتآكل ومنها الجسيمات النانومترية لكل من: ZrO_2, CeO_2, SiO_2, SiC, TiO_2 and Al_2O_3، والطفلات النانومترية (Shen, *et al.,* 2005: 5083–5089 and Montemor, *et al.,* 2008: 5913-5914).

3-2 الطلاءات ذات الحاويات النانومترية: Nanoreservoirs in Coatings

استمدت فكرة الطلاءات القادرة على القيام بالمعالجة التلقائية أو الذاتية self-healing للعيوب من طبيعة دورات الحياة التقليدية للمواد والتي تتمثل في الظواهر الذكية للطبيعة مثل التئام الجروح من خلال تخثر الدم. وبالتالي استلهمت بحوث تطوير الطلاء من هذه النظم الطبيعية فكرة المعالجة الذاتية لإضفائها كوظيفة جديدة لنظم الطلاء المستخدمة في الحماية (Latnikova, 2012: 14-15 and Popoola, *et al.,* 2014: 259). ومن ثم فقد تم ابتكار نوع من الطلاءات الذكية متعددة الوظائف يسمى الطلاءات الذكية المضادة للتآكل ذاتية المعالجة smart self-healing anticorrosion coatings والتي تمتلك بنية وظيفية خاملة لكنها تستجيب بفاعلية لأية محفزات ميكانيكية، أو فيزيائية،

أو كيميائية سواء في تركيب الطلاء متعدد الوظائف مثل: التشققات، والتغير في قيمة الأس الهيدروجيني pH، والنشاط البكتيري، أو في البيئة المحيطة مثل: التغيرات في الحرارة، والرطوبة، والإضاءة، وظروف الإشعاع، بحيث يكون لديها القدرة على إطلاق مواد نشطة مغلفة بطريقة متحكم فيها مباشرة إلي منطقة التلف تهدف إلى إصلاحه دون أية تدخلات بشرية وبالتالي يطلق عليها نظم الحماية من التآكل النشطة (Shchukin, *et al.,* 2006: 4561; Shchukin and Möhwald, 2011: 8730-8731; Yang, *et al.,* 2011: 217 and Zvonkina and Hilt, 2014: 105-119).

تعتمد تلك النظم في بنيتها على دمج حاويات أو كبسولات في حجم الميكرومتر أو النانومتر مملوءة بمادة المعالجة أو عامل التصليح مثل: موانع التآكل corrosion inhibitors، أو عوامل البلمرة polymerizable agents (شكل 6 (A)) وتكون منتشرة داخل الطلاء وحساسة للمحفزات الخارجية (شكل 6 (B)) لإحداث الإنطلاق والانتشار في منطقة التلف عند تعرض الطلاء للضرر لتقديم المعالجة الذاتية النشطة له تلقائياً (شكل 6 (C)) من أجل توفير الحماية على المدي الطويل (Blaiszik, *et al.,* 2008: 978; Samadzadeh, *et al.,* 2010: 159-160 and Zvonkina and Hilt, 2014: 110).



شكل (6) طلاء المعالجة الذاتية:
(أ) عوامل الشفاء داخل طلاء المعالجة الذاتية للحماية من التآكل.
(ب) آليات الإطلاق المتعددة لعوامل الشفاء.
(ج) عملية المعالجة الذاتية. (المصدر: الباحثين)

بالتالي تساعد تلك التقنيات الحديثة مثل تقنية النانو بما تتضمنه من وسائل متعددة في مجال الحماية كما سبق الذكر في تطوير نظم الحماية خاصةً مع الطلاءات العضوية ضد مسببات التآكل مما يساعد على زيادة عمر الطلاء، وتوفير التكاليف الاقتصادية الضخمة خاصةً المتعلقة بالصيانة الدورية للطلاءات الواقية، والحد من تكرار إعادة الطلاء؛ حيث الاستمرارية الأطول في عملية الحماية من التآكل للمنحوتات البرونزية المعروضة في البيئة الخارجية.

3- الاستنتاجات:

من خلال هذا البحث تم التوصل إلى العديد من الاستنتاجات وأهمها:

- تُعد المواد النانومترية من المواد الواعدة في مجال إنتاج طلاءات الحماية.
- قدرة الطلاءات النانومترية على تقديم حماية أفضل للمنحوتات البرونزية المعروضة في البيئة الخارجية من خلال الوظائف الفريدة التي تمد بها مواد الحماية.
- تصدى الطلاءات النانومترية لعملية التآكل في البيئات العدوانية.
- إمكانية التحول من الطلاءات التقليدية إلى الطلاءات الذكية متعددة الوظائف.
- قدرة الطلاءات النانومترية على إجراء وظائف ذكية متعددة مثل التنظيف الذاتي والمعالجة الذاتية.

- **الشكر والتقدير**

- يتقدم الباحثون بخالص الشكر والتقدير للأستاذ الدكتور رشيد شهبون كريمي؛ الأستاذ بقسم الكيمياء العضوية بكلية العلوم جامعة غرناطة بإسبانيا على مساعداته الجليلة، وتوفير كافة الإمكانات للحصول علي المراجع المختلفة.

المراجع:

- Abdel Nazeer, A. and Madkour, M., "Potential Use of Smart Coatings for Corrosion Protection of Metals and Alloys: A Review", Journal of Molecular Liquids, Vol. 253, 2018. 11-22 https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.027.
- Ahmad, Z. and Patel, F., "Development of Novel Corrosion Techniques for a Green Environment", International Journal of Corrosion, 2012. 1-8 https://doi.org/10.1155/2012/982972.
- Ahmadi, Y. and Ahmad, S., "Polymeric Nanocomposite Coatings", "Corrosion Protection at the Nanoscale", Edited by Rajendran, S., Nguyen, T. A., Kakooei, S., Yeganeh, M. and Li, Y., Elsevier Inc., 2020. 363-378 https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819359-4.00019-2.
- Aliofkhazraei, M., "Smart Nanocoatings for Corrosion Detection and Control", "Handbook of Smart Coatings for Materials Protection", Edited by Makhlouf, A. S. H., Woodhead Publishing Limited, Amsterdam, Boston, Cambridge, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore and Tokyo, 2014. 198-223 https://doi.org/10.1533/9780857096883.2.198.
- Allen, N. S., Edge, M., Ortega, A., Liauw, C. M., Stratton, J. and McIntyre, R. B., "Behaviour of Nanoparticle (Ultrafine) Titanium Dioxide Pigments and Stabilisers on the Photooxidative Stability of Water Based Acrylic and Isocyanate Based Acrylic Coatings", Polymer Degradation and Stability Journal, Vol. 78, 2002. 467-478 https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00189-1.
- Ammala, A., Hill, A. J. Meakin, P., Pas, S. J. and Turney, T. W., "Degradation Studies of Polyolefins Incorporating Transparent Nanoparticulate Zinc Oxide UV Stabilizers", Journal of Nanoparticle Research, Vol. 4, 2002. 167-174 DOI: 10.1023/A:1020121700825.
- Angelini, E., Iannucci, L., Grassini, S., Colombo, A., Trasatti, S. P. M. and Cristiani, P., "Assessment of Microbial Corrosion Resistance on Stainless Steel Coated with Nanostructured

TiO2", Process Safety Congress (EUROCORR 17), Prague, Czech Republic, September 5-6, 2017.

 Ash, B. J., Rogers, D. F. Wiegand, C. J. Schadler, L. S. Siegel, R. W. Benicewicz, B. C. and Apple, T., "Mechanical Properties of Al2O3/Polymethylmethacrylate Nanocomposites", Polymer Composites Journal, Vol. 23, No. 6, Dec. 2002. 1014-1025 DOI: 10.1002/pc.10497.

 Asmatulu, R., "Nanocoatings for Corrosion Protection of Aerospace Alloys", "Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials", Saji, V. S. and Cook, R. Editors, Woodhead Publishing Limited, Oxford, Cambridge, Philadelphia and New Delhi, 2012. 357-374 https://doi.org/10.1533/9780857095800.2.357.

 Baer, D. R., Burrows, P. E. and El-Azab, A. A., "Enhancing Coating Functionality Using Nanoscience and Nanotechnology", Progress in Organic Coatings Journal, Vol. 47, 2003. 342-356 https://doi.org/10.1016/S0300-9440(03)00127-9.

 Bhushan, B., Jung, Y. C. and Koch, K., "Micro-, Nano- and Hierarchical Structures for Superhydrophobicity, Self-Cleaning and Low Adhesion", Philosophical Transactions of the Royal Society Journal, Vol. 367, 2009. 1631-1672 https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0014.

 Blaiszik, B. J., Sottos, N. R.and White, S. R., "Nanocapsules for Self-healing Materials", Composites Science and Technology Journal, Vol. 68, 2008. 978-986 https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.07.021.

 Bonini, M., Baglioni P. and Chelazzi, D., "Inorganic Nanomaterials: Synthesis and Properties", "Nanoscience for the Conservation of Works of Art", Baglioni, P. and Chelazzi, D. Editors, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2013. 315-344 https://doi.org/10.1039/9781849737630-00315.

 Buzea, C., Pacheco, I. I. and Robbie, K., "Nanomaterials and Nanoparticles: Sources and Toxicity", Biointerphases Journal, Vol. 2, No. 4, December 2007. 17-71 DOI: 10.1116/1.2815690.

 Caminati, G., "Cultural Heritage Artefacts and Conservation: Surfaces and Interfaces", "Nanoscience for the Conservation of Works of Art", Baglioni, P. and Chelazzi, D. Editors, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2013. 1-48 https://doi.org/10.1039/9781849737630-00001.

 Carneiro, J. O., Teixeira, V., Azevedo, S.and Costa, M. M., "Smart Self-Cleaning Coatings for Corrosion Protection", "Handbook of Smart Coatings for Materials Protection", Edited by Makhlouf, A. S. H., Woodhead Publishing Limited, Amsterdam, Boston, Cambridge, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore and Tokyo, 2014. 489-509 DOI: 10.1533/9780857096883.3.489.

 Dhoke, S. K., Rajgopalan, N. and Khanna, A. S., "Effect of Nanoalumina on the Electrochemical and Mechanical Properties of Waterborne Polyurethane Composite Coatings", Journal of Nanoparticles, 2013. 1-11 https://doi.org/10.1155/2013/527432.

 Ditaranto, N., Loperfido, S., Werf, I., Mangone, A., Cioffi, N. and Sabbatini, L., "Synthesis and analytical characterisation of copper-based nanocoatings for bioactive stone artworks treatment," Analytical and Bioanalytical Chemistry Journal, Vol. 399, 2011. 473-481 DOI 10.1007/s00216-010-4301-8.

 Dolez, P. I., "Nanomaterials Definitions, Classifications, and Applications", Dolez, P. I., "Nanoengineering 'Global Approaches to Health and Safety Issues'", Elsevier, Amsterdam,

Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney and Tokyo, 2015. 3-40 https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62747-6.00001-4.

 Elmetwaly, M. S., "Treatment and Conservation of Outdoor Historical Bronze Statues With Application on a Selected Object from Cairo", Master thesis, Conservation Department, Faculty of Archaeology, Cairo University, 2014.

 Elmetwaly, M. S., "Evaluation of the Performance of Nano-Coatings for the Protection of Outdoor Bronze Sculptures with Application on a Chosen Object", Ph.D, Conservation Department, Faculty of Archaeology, Cairo University, 2021.

 Ghosh, S. K., "Functional Coatings and Microencapsulation: A General Perspective", Edited by Ghosh, S. K., "Functional Coatings by Polymer Microencapsulation", Wily-VCH Verlag GmbH, 2006, 1-28 https://doi.org/10.1002/3527608478.ch1.

 Hanemann, T. and Szabó, D. V., "Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications", Materials Journal. Vol. 3, 2010. 3468-3517 DOI: 10.3390/ma3063468.

 He, J. and Schoenung, J. M., "Nanostructured Coatings", Materials Science and Engineering Journal, Vol. A336, 2002. 74-319 DOI: 10.1016/S0921-5093(01)01986-4.

 ISO 4618 Standard, "Paints and Varnishes - Terms and Definitions", ISO 4618:2014(en), https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:4618:ed-2:v1:en (11-3-2018).

 Kaya, S., Cresswell, M. and Boccaccini, A. R., "Mesoporous Silica-based Bioactive Glasses for Antibiotic-free Antibacterial Applications", Materials Science and Engineering Journal, Vol. 83, No. 1, 2018. 99-107 https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.11.003.

 Keshavarz, M., Idris, M. H., and Ahmad, N., "Mechanical Properties of Stabilized Zirconia Nanocrystalline EB-PVD Coating Evaluated by Micro and Nano Indentation", Journal of Advanced Ceramics, Vol. 2, 2013. 333–340 DOI: 10.1007/s40145-013-0080-y.

 Khelifa, F., Habibi, Y., Benard, F. and Dubois, P., "Smart Acrylic Coatings Containing Silica Particles for Corrosion Protection of Aluminum and other Metals", "Handbook of Smart Coatings for Materials Protection", Edited by Makhlouf, A. S. H., Woodhead Publishing Limited, Amsterdam, Boston, Cambridge, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore and Tokyo, 2014. 423-458 https://doi.org/10.1533/9780857096883.2.423.

 Köpf, A., Keckes, J., Todt, J., Pitonak, R. and Weissenbacher, R., "Nanostructured Coatings for Tooling Applications", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. Vol. 62, 2017. 219-224 https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.06.017.

 Kumar, A. P., Depan, D., Tomer, N. S. and Singh, R. P., "Nanoscale Particles for Polymer Degradation and Stabilization-Trends and Future Perspectives", Progress in Polymer Science Journal, Vol. 34, 2009. 479-515 https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.01.002.

 Kumar, M. K. P. and Venkatesha, T. V., "Fabrication of Zinc-Nano TiO2 Composite Films: Electrochemical Corrosion Studies", Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, Vol. 5, 2013. 253-261.

 Latnikova, A., "Polymeric Capsules for Self-Healing Anticorrosion Coatings", Ph.D., Eingereicht an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Potsdam, 2012.

 Leydecker, S., “Nano Materials in Architecture, Interior Architecture and Design”, with Forewords by Kroto, H. and Veith, M. and Contributions by Kolbel, M. and Peters, S., Berlin, 2008. DOI: 10.1007/978-3-7643-8321-3.

 Li, S., Lin, M. M., Toprak, M. S., Kim, D. K. and Muhammed, M., “Nanocomposites of Polymer and Inorganic Nanoparticles for Optical and Magnetic Applications”, Nano Reviews Journal, Vol. 1, 2010. 1-19 https://doi.org/10.3402/nano.v1i0.5214.

 Liu, X., Tong, Y. and Chen, J., “Surface Curing and Properties of Titanium Dioxide Self-Cleaning Ceramics”, Ceramic Sciences and Engineering Journal, Vol. 1, Issue 1, 2018. 1-6 DOI: 10.24294/cse.v1i1.364.

 Manoudis, P.N., Karapanagiotis, I., Tsakalof, A., Zuburtikudis, I., Kolinkeová, B. and Panayiotou, C., “Superhydrophobic Films for the Protection of Outdoor Cultural Heritage Assets”, Journal of Applied Physics A Materials Science and Processing, Vol. 97, 2009. 351–360 DOI 10.1007/s00339-009-5233-z.

 Mathew, J., Joy, J. and George, S. C., “Potential Applications of Nanotechnology in Transportation: A review”, Journal of King Saud University, Vol. 31, 2019. 586-594 https://doi.org/10.1016/j.jksus.2018.03.015.

 Mathiazhagan, A., and Joseph, R., “Nanotechnology-A New Prospective in Organic Coating-Review”, International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 2, No. 4, August 2011. 225-237 DOI:10.7763/IJCEA.2011.V2.108.

 McNamara, C. J., Breuker, M., Helms, M., Perry, T. D. and Mitchell, R., “Biodeterioration of Incralac Used for the Protection of Bronze Monuments”, Journal of Cultural Heritage, Vol. 5, 2004. 361 https://doi.org/10.1016/j.culher.2004.06.002.

 Miklečić, J., Blagojević, S. L., Petrič, M. and Jirouš-Rajković, V., “Influence of TiO2 and ZnO Nanoparticles on Properties of Waterborne Polyacrylate Coating Exposed to Outdoor Conditions”, Progress in Organic Coatings Journal, Vol. 89, 2015. 67-74 DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.07.016.

 Mohamed, A. M. A., Abdullah, A. M. and Younan. N. A., “Corrosion Behavior of Superhydrophobic Surfaces: A Review”, Arabian Journal of Chemistry, Vol. 8, 2015. 749-765 https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.006.

 Mohamed, W. A., Rifai, M. M., Ghany, N. A. A., and Elmetwaly, M. S., Conservation of an Outdoor Historical Bronze, Open Air Metal, Outdoor Metallic Sculpture: from the XIXth to the beginning of the XXth Century, Paris, France, 4-5 December 2014, P.176-185.

 Mohamed, W. A., Rifai, M. M., Ghany, N. A. A., and Elmetwaly, M. S., “Testing Coating Systems for Bare and Patinated Outdoor Bronze Sculptures”, Proceedings of the interim meeting of the ICOM-CC metals working group, Metal 2016, Edited by Menon, R., Chemello, C. and Pandya, A., New Delhi, India, 26-30 September 2016, P.161-169.

 Montemor, M. F., “Functional and Smart Coatings for Corrosion Protection: A Review of Recent Advances”, Surface & Coatings Technology Journal, Vol. 258, 2014. 17-37 https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.031.

 Montemor, M. F., Trabelsi, W., Lamaka, S.V. Yasakau, K. A., Zheludkevich, M. L., Bastos, A. C. and Ferreira, M. G. S., “The Synergistic Combination of Bis-Silane and CeO2·ZrO2 Nanoparticles on the Electrochemical Behaviour of Galvanised Steel in NaCl Solutions”, Electrochimica Acta Journal, Vol. 53, 2008. 5913–5922 https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.069.

- Mora, L. V., Taylor, A., Paul, S., Dawson, R., Wang, C., Taleb, W., Owen, J., Neville, A. and Barker, R., "Impact of Silica Nanoparticles on the Morphology and Mechanical Properties of Sol-gel Derived Coatings", Surface & Coatings Technology Journal, Vol. 342, 2018. 48-56 https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.02.080.
- Moritz, M. and Geszke-Moritz, M., "The Newest Achievements in Synthesis, Immobilization and Practical Applications of Antibacterial Nanoparticles", Chemical Engineering Journal, Vol. 228, 2013. 596-613 https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.046.
- Musa, S. M., "Computational Finite Element Methods in Nanotechnology", CRC press, London, New York, 2013.
- Pathak, S. S. and Khanna, A. S., "Sol-Gel Nanocoatings for Corrosion Protection", "Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials", Saji, V. S. and Cook, R. Editors, Woodhead Publishing Limited, Oxford, Cambridge, Philadelphia and New Delhi, 2012. 304-329. https://doi.org/10.1533/9780857095800.2.304.
- Popoola, A., Olorunniwo, O. and Ige, O., "Corrosion Resistance Through the Application of Anti-Corrosion Coatings", Edited by Aliofkhazraei, M., "Developments in Corrosion Protection", 2014. 241-270 DOI: 10.5772/57420.
- Prakash, J., Sun, S., Swart, H. C. and Gupta, R. K., "Noble Metals-TiO2 Nanocomposites: From Fundamental Mechanisms to Photocatalysis, Surface Enhanced Raman Scattering and Antibacterial Applications", Applied Materials Today Journal, Vol. 11, 2018. 82-135 DOI: 10.1016/j.apmt.2018.02.002.
- Rajendran, S., "Nanoparticle-Based Corrosion Inhibitors and Self-Assembled Monolayers", "Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials", Saji, V. S. and Cook, R. Editors, Woodhead Publishing Limited, Oxford, Cambridge, Philadelphia and New Delhi, 2012. 283-303 https://doi.org/10.1533/9780857095800.2.283.
- Rathish, R. J., Dorothy, R., Joany, R. M. Pandiarajan, M. and Rajendran, S., "Corrosion Resistance of Nanoparticle Incorporated Nano Coatings", Eur. Chem. Bull. Journal, Vol. 2, No.12, 2013. 965-970
- Rico, A., Rodríguez, J. and Otero E., "High Temperature Oxidation Behaviour of Nanostructured Alumina–Titania APS Coatings", Oxidation of Metals Journals, Vol. 73, 2010. 531-550 DOI: 10.1007/s11085-010-9191-9.
- Rivero, P. J., Garcia, J. A., Quintana, I. and Rodriguez, R., "Design of Nanostructured Functional Coatings by Using Wet-Chemistry Methods", Coatings Journal, Vol. 8, Issue 2, 2018. 1-35 https://doi.org/10.3390/coatings8020076.
- Rosenthal, S. B., "Changing the Wetting Properties of Titanium Dioxide Surfaces with Visible and Near Infrared Light", A Dissertation Submitted to Johns Hopkins University in Conformity with the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy, Baltimore, Maryland, September, 2016.
- Saha, S., Kocaefe, D., Krause, C. and Larouche, T., "Effect of Titania and Zinc Oxide Particles on Acrylic Polyurethane Coating Performance", Progress in Organic Coatings Journal, Vol. 70, 2011. 170-177 https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.09.021.
- Saji, V. S. and Thomas, J., "Nanomaterials for Corrosion Control", Current Science Journal, Vol. 92, No. 1, 10 January 2007. 51-55 https://www.jstor.org/stable/24096821.
- Saji, V. S., "The Impact of Nanotechnology on Reducing Corrosion Cost", "Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials", Saji, V. S. and Cook, R. Editors, Woodhead

Publishing Limited, Oxford, Cambridge, Philadelphia and New Delhi, 2012. 3-15 https://doi.org/10.1533/9780857095800.1.3.

 Samadzadeh, M., Hatami Boura, S., Peikari, M., Kasiriha, S.M. and Ashrafi, A., "A Review on Self-Healing Coatings Based on Micro/Nanocapsules", Progress in Organic Coatings Journal, Vol. 68, 2010. 159-164 DOI: 10.1016/j.porgcoat.2010.01.006.

 Sambarkar, P. P., Patwekar, S. L. and Dudhgaonkar, B. M., "Polymer Nanocomposites: An Overview", International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, Vol. 4, Issue 2, 2012.

 Shamsudin, S., Ahmad, M.K., Aziz, A. N., Fakhriah, R., Mohamad, F., Ahmad, N., Nafarizal, N., Soon, C.F., Ameruddin, A. S., Faridah, A.B., Shimomura, M., and Murakami, K., "Hydrophobic Rutile Phase TiO2 Nanostructure and Its Properties for Self-Cleaning Application", Advances in Electrical and Electronic Engineering: From Theory to Applications, AIP Conference Proceeding, 2017. 1-9 https://doi.org/10.1063/1.5002048.

 Shchukin, D. G. and Möhwald H., "Smart Nanocontainers as Depot Media for Feedback Active Coatings", The Royal Society of Chemistry Journal, Vol. 47, 2011. 8730–8739 https://doi.org/10.1039/C1CC13142G.

 Shchukin, D. G., Zheludkevich, M. and Möhwald H., "Feedback Active Coatings Based on Incorporated Nanocontainers", Journal of Materials Chemistry", Vol. 16, 2006. 4561–4566 https://doi.org/10.1039/B612547F.

 Shen, G. X., Chen, Y. C., Lin, L., Lin, C. J. and Scantlebury, D., "Study on a Hydrophobic Nano-TiO2 Coating and its Properties for Corrosion Protection of Metals", Electrochimica Acta Journal, Vol. 50, 2005. 5083-5089 https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.048.

 Sportelli, M. C., Picca, R. A. and Cioffi, N., "Recent Advances in the Synthesis and Characterization of Nano-antimicrobials", Trends in Analytical Chemistry Journal, Vol. 84, 2016. 131-138 https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.05.002.

 Syafiq, A., Pandey, A. K., Adzman, N. N. and Abd Rahim, N., "Advances in Approaches and Methods for Self-cleaning of Solar Photovoltaic Panels", Solar Energy Journal, Vol. 162, 2018. 597-619 https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.12.023.

 Tea, S., "Polymeric Nanoparticles for the Modification of Polyurethane Coatings", Ph.D, Chemie der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth, 2011.

 Tjong, S. C. and Chen, H., "Nanocrystalline Materials and Coatings", Materials Science and Engineering Journal, Vol. 45, 2004. 1-88 https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.07.001.

 Vazirinasab, E., Jafari, R. and Momen, G., "Application of Superhydrophobic Coatings as a Corrosion Barrier: A Review", Surface and Coatings Technology Journal, Vol. 341, 2018. 40-56 https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.053.

 Veltri, S., Sokullu, E., Barberio, M., Gauthier, M. A. and Antici, P., "Synthesis and Characterization of Thin-transparent Nanostructured Films for Surface Protection", Superlattices and Microstructures Journal, Vol. 101, 2017. 209-218 https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.11.023.

 Verma, J., Nigam, S., Sinha, S. and Bhattacharya, A., "Development of Polyurethane Based Aanti-Scratch and Anti-Algal Coating Formulation with Silica-Titania Core-Shell

Nanoparticles", Vacuum Journal, Vol. 153, 2018. 24-34 https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.03.034.

 Vidic, J., Stankic, S., Haque, F., Ciric, D., Le Goffic, R., Vidy, A., Jupille, J. and Delmas, B., "Selective Antibacterial Effects of Mixed ZnMgO Nanoparticles", Journal of Nanoparticle Research, Vol. 15, 2013. 3-10 DOI: 10.1007/s11051-013-1595-4.

 Waite, J. G., "Metals in America's Historic Buildings Uses and Preservation Treatments", Part II. Deterioration and Methods of Preserving Metals, Washington, D.C., 1992.

 Wang Y, Lim S, Luo J. L. and Xu Z. H., "Tribological and Corrosion Behaviors of Al2O3/Polymer Nanocomposite Coatings", Wear Journal, Vol. 260, 2006. 976–983 DOI: 10.1016/j.wear.2005.06.013.

 Wang, C., Tang, F., Li, Q., Zhang, Y. and Wang, X., "Spray-Coated Superhydrophobic Surfaces with Wear-Resistance, Drag-Reduction and Anti-Corrosion Properties, Colloids and Surfaces A: Physicochem". Eng. Aspects Journal, Vol. 514, 2017. 236-242 https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.11.059.

 Wang, P., Zhang, D. Qiu, R. and Wu, J., "Super-hydrophobic Metal-Complex Film Fabricated Electrochemically on Copper as a Barrier to Corrosive Medium", Corrosion Science Journal, Vol. 83, a2014. 317-326 https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.02.028.

 Wang, P., Zhang, D., Qiu, R., Wan, Y. and Wu, J., "Green Approach to Fabrication of a Super-hydrophobic Film on Copper and the Consequent Corrosion Resistance", Corrosion Science Journal, Vol. 80, b2014. 366-373 DOI: 10.1016/j.corsci.2013.11.055.

 Wang, X., Chang, J. and Wu, C., "Bioactive Inorganic/Organic Nanocomposites for Wound Healing", Applied Materials Today Journal, Vol. 11, 2018. 308-319 https://doi.org/10.1016/j.apmt.2018.03.001.

 Yang, Z., Wei, Z., Le-ping, L., Hong-mei, W. and Wu-jun, L., "The Self-healing Composite Anticorrosion Coating", Physics Procedia Journal, Vol. 18, 2011. 216-221 https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.06.084.

 Zand, R. Z., Flexer, V., De Keersmaecker, M., Verbeken, K. and Adriaens, A., "Effects of Activated Ceria and Zirconia Nanoparticles on the Protective Behaviour of Silane Coatings in Chloride Solutions", International Journal of Electrochemical Science, Vol. 10, 2015. 997-1014.

 Zhang, S., Sun, D., Fu, Y. and Du, H., "Recent Advances of Superhard Nanocomposite Coatings: A Review", Surface and Coatings Technology Journal, Vol. 167, 2003. 113-119 DOI: 10.1016/S0257-8972(02)00903-9.

 Zhao, H. and Li, R. K.Y., "A Study on the Photo-degradation of Zinc Oxide (ZnO) Filled Polypropylene Nanocomposites", Journal of Polymer, Vol. 47, 2006. 3207-3217 https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.02.089.

 Zheludkevich, M. L. and Ferreira, M. G. S., "Nanoreservoirs for Active Corrosion Protection", International Conference on Corrosion Mitigation and Surface Protection Technologies 29th Annual Conference, Abstract Book, Plaza Hotel, Alexandria, Egypt, 14-16 December 2010.

 Zvonkina, I. J. and Hilt, M., "Strategies for Developing Multi-Functional, Self-Healing Coatings for Corrosion Prevention and other Functions", "Handbook of Smart Coatings for Materials Protection", Edited by Makhlouf, A. S. H., Woodhead Publishing Limited,

Amsterdam, Boston, Cambridge, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore and Tokyo, 2014. 105-120 DOI: 10.1533/9780857096883.1.105.