

تهیه و بررسی عملکرد پوشش‌های خودترمیم شونده هیبریدی متشکل از کپسول‌های زیر میکرونی و بازدارنده بر روی استیل

مهدی محمودیان⁺*

پژوهشکده نانوفناوری، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

احسان نوزاد

گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده: در این مطالعه، عملکرد پوشش‌های خودترمیم شونده هیبریدی اپوکسی و پلی یورتانی بر شده با کپسول‌های زیر میکرونی دارای روغن بزرک و بنزوتری آزول بر روی نمونه‌هایی از جنس استیل مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی‌های کپسول‌های سنتز شده با استفاده از فناوری‌هایی مانند طیف سنجی تبدیل فوریه فرسوخ (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی ریشی گسیل میدانی (FESEM) و آنالیز گرماسنجی وزنی (TGA) به منظور بررسی به ترتیب ساختار شیمیایی، ریخت‌شناسی و پایداری گرمایی کپسول‌های سنتز شده مطالعه شد. همچنین توزیع اندازه‌ی ذره‌های سنتز شده با استفاده از فناوری پراکنده‌گی دینامیک نور (DLS) به دست آمد. مقاومت خوردگی پوشش‌های تهیه شده با استفاده از فناوری‌های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و میکروسکوپ نوری و الکترونی مورد بررسی قرار گرفت. برای کاهش تعداد آزمایش‌ها و همچنین تحلیل داده‌های به دست آمده در بررسی عملکرد پوشش‌ها از روش تاگوچی بهره برده شد. مقدار ۵۹/۵۲٪ از روغن بزرک محبوس در درون کپسول‌ها محاسبه شد. ساختار پوسته و هسته با استفاده از فناوری FT-IR تأیید شد. ساختار کروی و همچنین سطح زیر کپسول‌ها با فناوری FESEM دیده شد. پایداری گرمایی کپسول‌های سنتز شده با استفاده از فناوری TGA حدود ۲۰۰ درجه سلسیوس تعیین شد. اندازه‌ی ذره‌های سنتز شده با استفاده از فناوری DLS حدود ۴۵۹ تا ۷۱۹ نانومتر تعیین شد. عملکرد بهتر پوشش‌های هیبریدی در برابر خوردگی با استفاده از فناوری EIS تأیید شد. رویداد خودترمیمی در محل خراش بر روی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ نوری دیده شد.

واژه‌های کلیدی: کپسول زیر میکرونی، خود ترمیمی، پوشش ضد خوردگی، فولاد، تاگوچی.

KEYWORDS: Sub-micron capsule, Self-healing, Anti-corrosion coating, Steel, Taguchi

مقدمه

سازه‌ها و موادی باعث وارد شدن خسارت‌های اقتصادی فراوانی می‌شود. خوردگی یکی از مسئله‌های است که به این مشکل دامن می‌زند [۱، ۲].

استیل به طور گسترده در مواد، سازه‌ها و زمینه‌های گوناگون مانند ساختمان سازی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد. از بین رفتن چنین

*E-mail: m.mahmoudian@urmia.ac.ir

* عهده دار مکاتبات

روغن های خشک شونده‌ی طبیعی هستند که به طور گسترده به عنوان مواد ترمیم شونده در پوشش‌های خود ترمیمی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۱،۱۲].

ولی، برای افزایش و بهبود عملکرد پوشش‌ها، بازدارنده‌های خوردگی نیز می‌بایست مورد استفاده قرار بگیرند. امروزه استفاده از ترکیب‌های کروماته به عنوان بازدارنده‌های سنتی، به دلیل سمی بودن و ویژگی‌های سرطان‌زایی ممنوع شده است. از این رو، به‌تازگی، برخی ترکیب‌های هتروسیکلی آلی همانند بنزو تری آزول^۳ به طور گسترده به عنوان بازدارنده‌ی خوردگی برای استیل مورد استفاده قرار می‌گیرد که به مراتب سمیت کم‌تری دارد [۱۵-۱۳].

برای طراحی و ساخت برخی پوشش‌های چند منظوره با ویژگی ترمیمی و ضد خوردگی بالا، پوشش‌های هیبریدی طراحی و ساخته شده‌اند. ژنگ^۴ و همکاران^۵ پوشش‌های هیبریدی آلی - معدنی طراحی کرده‌اند تا بتوانند پوششی با عملکرد بهتر داشته باشند. آن‌ها از بازدارنده‌های آلی محبوس در نانو حامل‌ها به پوشش افزوده‌اند تا بتوانند ویژگی ضد خوردگی و ترمیم هیبریدی به دست آورند [۱۶].

آکید^۵ و همکاران^۶ از پوشش‌های سل - ژل در حضور بازدارنده‌های خوردگی کپسوله شده برای طراحی و ساخت پوشش‌های ضد خوردگی چند منظوره استفاده کرده‌اند [۱۷]. سیوا^۶ و همکاران^۷ از مرکاپتوبنزیازول^۷ و کپسول‌های بارگذاری شده با روغن بزرک برای ایجاد پوشش خود ترمیمی با دو ماده‌ی فعال استفاده کرده‌اند. با این وجود بازدارنده‌های خوردگی را می‌توان به صورت مستقیم و بدون انجام عمل کپسوله کردن به پوشش افزود [۱۸].

در کار حاضر، کپسول‌های (اوره - فرمالدهید) در اندازه زیرمیکرون با استفاده از روش پلیمریزاسیون درجا در حضور روغن بزرک به عنوان ماده‌ی ترمیم کننده، سنتز شده‌اند. ماده‌ی ضد خوردگی بنزو تری آزول در کنار کپسول‌ها وارد پوشش شده است. برتری پوشش‌های هیبریدی تهیه شده در این کار نسبت به کار سوریارایانا و همکاران^۸ در این می‌باشد که در کار حاضر از اثر هم افزایی عامل ترمیم کننده و عامل ضد خوردگی به طور همزمان استفاده شده است و باعث بهبود بسیار خوب مقاومت نمونه در برابر خوردگی می‌شود [۸]. برتری مطالعه‌ی حاضر نسبت به کار سیوا^۶ و همکاران^۷ نیاز نداشتن

روش‌های گوناگونی برای مقابله و محافظت در برابر خوردگی وجود دارد [۳] که رنگ‌ها و پوشش‌های پلیمری در این بین از ساده‌ترین و در برخی موارد از ارزان‌ترین روش‌های ایجاد محافظت بر روی لایه‌ی زیرین خود می‌باشند [۴]. این در حالی است که با وجود این که این گونه پوشش‌ها باعث ایجاد محافظت در برابر گونه‌های خوردنده می‌شوند ولی، وارد شدن هرگونه آسیب وارد شده به پوشش باعث کاهش عمر مفید آن شده و نقطه‌های آسیب دیده بر روی پوشش به وجود می‌آید و راه برای نفوذ گونه‌های خوردنده به سطح محافظت شده گشوده شده و انواع خوردگی‌های حفره‌ای، گالوانی، عمومی و غیره می‌تواند رخ دهد [۵،۶]. افزون بر این، حفظ و نگه داری ظاهر پوشش نیز مسئله‌ی دیگری می‌باشد که ممکن است مورد نیاز باشد و هزینه و عملکرد پوشش را نیز تحت تأثیر قرار دهد که این امر نیز می‌بایست در نظر گرفته شود [۷].

برای حل چنین مشکل‌هایی، از سال ۱۹۸۰ میلادی، پوشش‌های خود ترمیم شونده برای افزایش کیفیت پوشش‌های ضد خوردگی و افزایش طول عمر آن‌ها، با الهام گرفتن از سامانه‌های زیستی، مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۸]. چنین پوشش‌هایی می‌توانند میکرو ترک‌های غیر قابل دیدن با چشم غیرمسلح را ترمیم کرده و امنیت و طول عمر اجزای پلیمری را افزایش دهند. بدین منظور، روش‌های بسیاری مورد استفاده قرار گرفته‌اند. یکی از مؤثرترین روش‌ها برای افزودن ویژگی‌های خود ترمیمی به پوشش استفاده از کپسول‌های پلیمری با اندازه‌ی میکرو و یا نانویی بارگذاری شده با مواد خود ترمیم در پوشش‌های رزینی صنعتی گوناگون می‌باشد [۹]. مواد بارگذاری شده در درون کپسول‌ها به‌طور معمول ترکیب‌هایی هستند که در صورت ایجاد ترک و پاره شدن کپسول‌ها و به دنبال آن آزاد شدن، قادر به ترمیم محل آسیب دیده بر روی پوشش می‌باشند. در کل، وجود ترکیب دیگر به عنوان کاتالیست برای تکمیل واکنش ترمیم ضروری است، ولی به‌تازگی برخی از روغن‌های طبیعی خشک شونده به عنوان ماده‌ی ترمیم کننده مورد استفاده قرار گرفته‌اند که نیازی به کاتالیست نداشته و توسط اکسیژن و گونه‌های رادیکالی موجود در هوا خشک می‌شوند و می‌توانند لایه‌ای محافظ بر روی سطح تشکیل دهند [۱۰]. روغن‌های طبیعی خشک شونده، تری گلیسیریدهایی هستند که توسط یک سری واکنش‌های زنجیره‌ای رادیکالی پخت شده و خشک می‌شوند. روغن بزرک^۱ و روغن تانگ^۲ از جمله

(۱) Linseed oil

(۳) Benzotriazole

(۵) Akid

(۷) Mercaptobenzothiazole

(۲) Tung oil

(۴) Zheng

(۶) Siva

و براون^{۱۲} و همکاران [۲۲] استفاده شده است. نخست، ۱۳۰ میلی لیتر آب مقطر و ۵ میلی لیتر محلول آبی ۵٪ وزنی سدیم دودسیل سولفات در دمای اتاق مخلوط شدند. به محلول به دست آمده، ۲/۵ گرم اوره و ۰/۲۵ گرم آمونیوم کلرید و ۰/۲۵ گرم زورسینول افزوده شد و با استفاده از یک هم زن مکانیکی با دور ۴۰۰ دور بر دقیقه تا به دست آمدن محلول شفاف هم زده شد. سپس pH محلول با استفاده از هیدروکلریک اسید ۱ مولار بر روی ۳ تنظیم شد و ۳۰ میلی لیتر روغن بزرک به طور آهسته و تحت هم زدن به محلول برای به دست آوردن امولوسیون پایدار افزوده شد. پیش از افزودن جزء دوم پلیمریزاسیون و به منظور به دست آوردن کپسول‌هایی با اندازه‌ی زیرمیکرون، حسگر فراصوت با دامنه‌ی عمل ۱۰۰٪ به مدت ۱۲۰ ثانیه مورد استفاده قرار گرفت تا قطره‌های روغن به اندازه‌های کوچک‌تر شکسته شوند.

استخراج روغن کپسوله شده و بررسی ترکیب‌های با استفاده از FT-IR

جداسازی هسته و پوسته‌ی کپسول‌های سنتز شده توسط استخراج با سوکسوله انجام شد. برای این منظور مقدار معینی از کپسول‌ها (۰/۵ گرم) (W_c) در داخل هاون خرد شد و به درون یک انگشتانه انتقال یافت. وزن انگشتانه (W_{ti}) یادداشت شد. استخراج با دستگاه سوکسوله و توسط زایلن به عنوان حلال برای روغن بزرک انجام شد. پس از ۳ ساعت استخراج در دمای تقریبی ۱۴۵ درجه سلسیوس، انگشتانه به دقت از دستگاه خارج شد و در دمای ۴۰ درجه سلسیوس در داخل آون به مدت ۲۴ ساعت خشک شد و وزن انگشتانه (W_{fi}) دوباره اندازه گیری شد. برای شناسایی هسته و پوسته‌ی جدا شده، طیف FT-IR آن‌ها گرفته شد. افزون بر این، درصد روغن بزرک کپسوله شده در درون کپسول‌ها نیز توسط معادله‌ی (۱) اندازه گیری شد.

(۱)

$$\text{Weight of linseed oil (\%)} = \frac{(W_c + W_{ti}) - W_{fi}}{W_c} \times 100$$

به کپسوله کردن عامل ضد خوردگی است که بسیار ساده‌تر و سریعتر و تنها با افزودن مستقیم انجام می‌گیرد [۱۸]. برتری و نوآوری دیگر کار حاضر استفاده از طراحی آزمایش و تحلیل داده توسط تاگوچی است که تعداد آزمایش‌های ممکن را به طور سیستماتیک کاهش داده است. عملکرد پوشش‌های هیبریدی تهیه شده با استفاده از روش‌های گوناگون مانند Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) و آزمون چسبندگی مورد بررسی قرار گرفته است. برای طراحی آزمایش، روش تاگوچی^۱ (DOE^2) و آنالیز داده توسط تاگوچی استفاده شد [۱۹]. تاگوچی یک روش آماری است که توسط Genichi Taguchi توسعه یافته و برای افزایش کیفیت فرآورده‌های مورد استفاده قرار می‌گیرد و در زمینه‌های گوناگون همانند مهندسی، بازاریابی و غیره می‌توان از آن بهره برد. استفاده از این روش، تعداد کل آزمایش‌های ممکن را کاهش داده و از این رو باعث کاهش هزینه و صرفه‌جویی در زمان مورد نیاز برای انجام آزمایش می‌شود [۲۰]. همچنین، عملکرد پوشش‌های تهیه شده نیز با تاگوچی مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد

اوره^۳، فرمالدهید^۴، آمونیوم کلرید^۵، زورسینول^۶، سدیم دودسیل سولفات^۷، زایلن^۸، اکتانول^۹، هیدروکلریک اسید و بنزوتتری آزول با خلوص بالا (۹۹٪) از شرکت مرک^{۱۰} آلمان خریداری شدند. رزین اپوکسی و سخت کننده‌ی مربوط به آن (پلی آمین سیکلو آلیفاتیک)، رنگ پلی یورتانی و سخت کننده‌ی آن از شرکت باژاک خریداری شدند. همچنین، از نمونه‌ی صنعتی روغن بزرک استفاده شد.

فرآیند کپسوله کردن

از بین روش‌های گوناگون برای تهیه میکروکپسول‌ها [۲۱]، در ایت پژوهش، کپسول‌ها با استفاده از روش پلیمریزاسیون درجای الهام گرفته شده از کارهای سوریارایانا^{۱۱} و همکاران [۸]

(۱) Taguchi

(۳) Urea

(۵) Ammonium Chloride

(۷) Sodium dodecyl sulfate

(۹) Octanol

(۱۱) Suryarayana

(۲) Design of experiments

(۴) Formaldehyde

(۶) Resorcinol

(۸) Xylene

(۱۰) Merck

(۱۲) Brown

جدول ۱- طراحی آزمایش نهایی

فاکتورها و سطح ها							
نوع رنگ	درصد وزنی عامل ضد خوردگی (%)	درصد وزنی کپسول (%)	نمونه	نوع رنگ	درصد وزنی عامل ضد خوردگی (%)	درصد وزنی کپسول (%)	نمونه
یورتان	۰	۵	۹	اپوکسی	۰	۰	۱
یورتان	۳	۵	۱۰	اپوکسی	۳	۰	۲
اپوکسی	۵	۵	۱۱	یورتان	۵	۰	۳
اپوکسی	۱۰	۵	۱۲	یورتان	۱۰	۰	۴
یورتان	۰	۱۰	۱۳	اپوکسی	۰	۳	۵
یورتان	۳	۱۰	۱۴	اپوکسی	۳	۳	۶
اپوکسی	۵	۱۰	۱۵	یورتان	۵	۳	۷
اپوکسی	۱۰	۱۰	۱۶	یورتان	۱۰	۳	۸

رقیق کننده استفاده شد. ۱۶ قطعه استیلی با اندازه ۱×۱ به شکل مربع تهیه شد و یک طرف سطح استیل و ۴ گوشه‌ی آن با استفاده از پلی استر پوشش داده شد تا عایق شده و بتوان خوردگی یکنواخت در یک سطح را مورد مطالعه قرار داد. نمونه‌های استیلی بر اساس آزمایش طراحی شده تاگچی تهیه شدند. بدینصورت که افزودنی‌ها پس از پراکندگی کامل توسط حسگر فراصوت به رنگ افزوده شده و با قلم‌مو بر روی نمونه‌ها اعمال شد پس از خشک شدن کامل، خراشی X شکل با ضخامت تقریبی ۳۰ میکرومتر بر روی نمونه‌ها برای شکسته شدن کپسول‌ها و آغاز ترمیم احتمالی ایجاد شد و برای تکمیل این فرآیند به نمونه‌های خراش داده شده ۲۴ ساعت در هوای آزاد مهلت داده شد. سپس همه نمونه‌ها در محلول ۳/۵ درصد وزنی نمک غوطه ور شدند تا بررسی‌های خوردگی بر روی آن‌ها انجام شود.

آزمون چسبندگی

چسبندگی اولیه رنگ بر روی سطوح استیل با آزمایش pull-off مورد بررسی قرار گرفت.

آزمون خوردگی

برای اندازه‌گیری مقدار مقاومت نمونه‌ها در برابر خوردگی از روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی و دستگاه Auto Lab (PGSTAT 302N) استفاده شد. در این روش نمونه‌ها در محلول ۳/۵٪ وزنی آب نمک و در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، با استفاده از الکتروود Ag/AgCl به عنوان الکتروود مرجع، الکتروود پلاتینی به عنوان کمکی و سطح استیل مورد مطالعه به عنوان الکتروود کار در بازه‌ی فرکانسی بین ۰/۱ تا ۱۰۰۰۰۰ هرتز با ولتاژ سینوسی ۱۰ میلی ولت اعمال شده مورد مطالعه قرار گرفتند.

آنالیز FESEM, TGA, DLS و میکروسکوپ نوری

ریخت‌شناسی سطح، شکل و اندازه‌ی کپسول‌های سنتز شده توسط فناوری FESEM و دستگاه HITACHI S-4160 مورد مطالعه قرار گرفت. افزون بر این، ترمیم ترک‌ها در محل خراش‌های ایجاد شده نیز توسط همین فناوری مورد مطالعه قرار گرفت.

برای آنالیز پایداری گرمایی کپسول‌های سنتز شده، فناوری TGA با استفاده از دستگاه Linseis مدل L81A1750 مورد استفاده قرار گرفت و ساختار پوسته، هسته‌ی کپسول‌ها با استفاده از همین فناوری به تأیید رسید. برای بررسی توزیع اندازه‌ی ذره‌های سنتز شده، فناوری DLS. دستگاه Malvern مدل Nano S (red badg-632.8 nm) مورد استفاده قرار گرفت. فرآیند ترمیم و پر شدن محل خراش‌ها نیز در طول مدت ۳۰ روز و در فواصل زمانی ۱، ۷، ۱۴ و ۳۰ توسط میکروسکوپ نوری مورد مطالعه قرار گرفت.

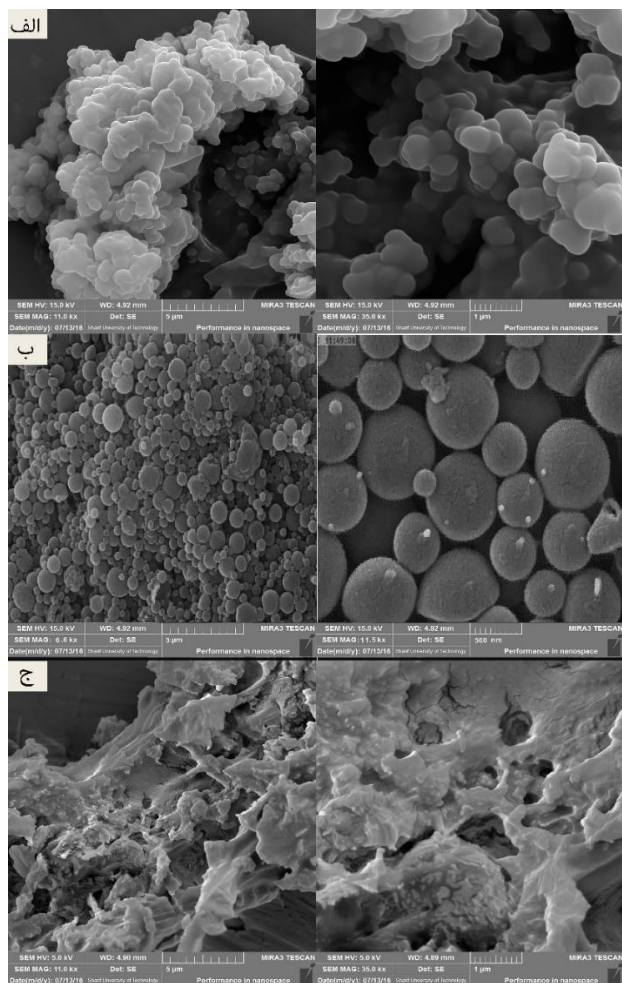
طراحی آزمایش توسط تاگچی

برای طراحی آزمایش‌ها و ارزیابی عملکرد پوشش‌های هیبریدی تهیه شده، طراحی ترکیبی ۲-۴ سطحه تاگچی مورد استفاده قرار گرفت. در این راستا، فاکتورهای متغیر در نظر گرفته شده برای این طراحی بدین صورت می‌باشند: درصد وزنی کپسول و درصد وزنی ماده‌ی بازدارنده‌ی خوردگی با ۴ سطح ۰، ۳، ۵ و ۱۰ درصد وزنی و نوع پوشش مورد استفاده با ۲ سطح پوشش پلی یورتان و اپوکسی. طراحی آزمایش نهایی انجام شده وی این مطالعه در جدول ۱ نشان داده شده است.

ژه

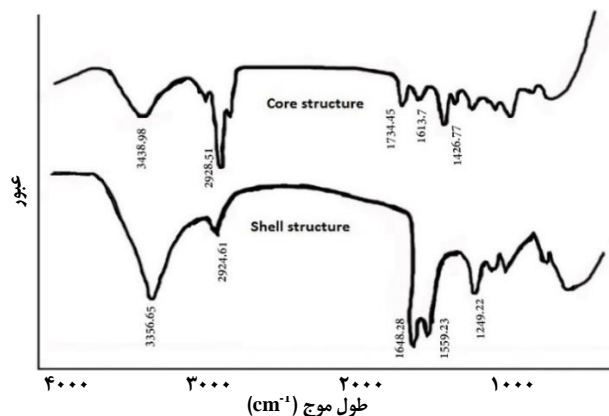
آماده سازی نمونه‌ها

رنگ اپوکسی و سخت کننده‌ی آن با نسبت ۱:۳ و رنگ پلی یورتانی و سخت کننده‌ی آن با نسبت ۱:۴ مخلوط شده و از زایلین به عنوان



شکل ۲- تصاویر FESEM (الف) کپسول‌های زیرمیکرونی سنتز شده (ب) کپسول‌های زیرمیکرونی شسته شده (ج) کپسول‌های زیرمیکرونی خرد شده

افزون بر این، پایداری گرمایی کپسول‌های سنتز شده نیز با روش آنالیز گرموزن سنجی (TGA) مورد مطالعه قرار گرفت. ترموگرام به دست آمده و مشتق آن (dTGA) در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. از ترموگرام به دست آمده می‌توان گفت که کپسول‌های سنتز شده حداقل تا ۲۰۰ درجه سلسیوس پایدار می‌باشند. در دماهای بالاتر از ۲۰۰ درجه سلسیوس دو کاهش وزن شدید به ترتیب در بازه دمایی ۳۵۰ تا ۴۵۰ و ۴۷۰ تا ۶۵۰ درجه دیده می‌شود که کاهش وزن‌های مربوط به این دو مرحله به ترتیب در حدود ۳۰ و ۱۵ درصد است. این کاهش وزن‌ها را می‌توان به تخریب روغن بزرک و پوسته پلیمری ربط داد. همچنین توزیع اندازه کپسول‌های سنتز شده نیز توسط فناوری پراکندگی دینامیک نوری (DLS) مورد بررسی قرار گرفت، بر اساس



شکل ۱- طیف FT-IR به دست آمده از پوسته و هسته کپسول‌های زیر میکرونی

نتیجه‌ها و بحث کپسوله کردن

کپسوله شدن روغن بزرک با موفقیت انجام شد. نتیجه‌های FT-IR در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. در طیف مربوط به پوسته‌ی جدا شده کپسول‌ها، پیک‌ها O-H, C-N, C-H, C=O, N-H نشان دهنده‌ی پلیمریزاسیون موفق اوره فرمالدهید است [۲۳]. پیک‌های C=C, C=O, C-H, O-H مربوط به هسته نیز متعلق به روغن بزرک بوده و کپسوله شدن موفق را اثبات می‌کند [۲۴].

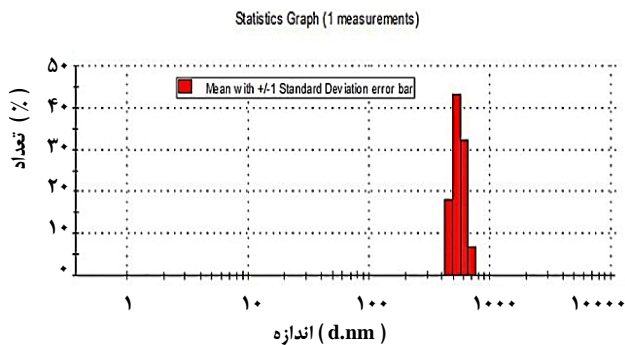
مقدار روغن بزرک کپسوله شده

مقدار روغن بزرک کپسوله شده با رابطه‌ی ۱، مقدار ۵۹/۵۲٪ محاسبه شد.

ریخت‌شناسی، پایداری گرمایی و توزیع اندازه‌ی کپسول‌های زیرمیکرونی

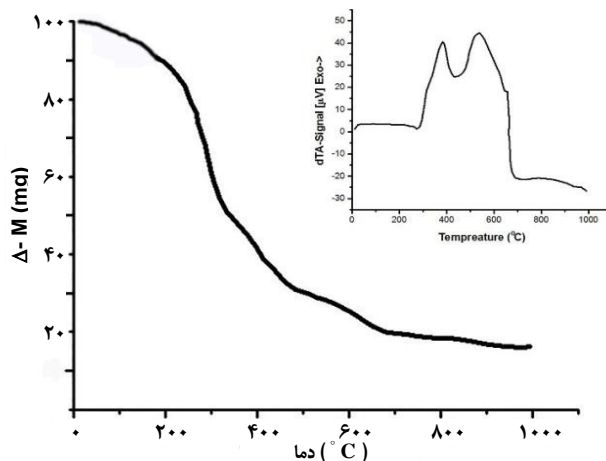
تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به کپسول‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. نانوکپسول‌ها دارای شکل کروی و پوسته‌ی سخت هستند. شکل کروی کپسول‌ها نشان می‌دهد که روغن بزرک در درون آن محبوس شده و سطح سخت کپسول‌ها تأیید کننده‌ی اتصال کافی کپسول به ماتریس رنگ است. چسبندگی در بین کپسول‌ها دیده می‌شود که به دلیل باقی ماندن مقداری روغن بزرک بر روی کپسول‌ها است (شکل ۲- الف). تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی دوم (شکل ۲- ب) تصویر کپسول‌ها را پس از شستشوی کافی با زایلن و حسگر فراصوت نشان می‌دهد که به طور کامل از هم جدا شده هستند. تصویر کپسول‌های شسته شده نیز در (شکل ۲- ج) نشان داده شده‌اند که شکل کروی کپسول‌ها از بین رفته و به طور کامل تخریب شده‌اند.

(۱) Differential Thermal Analysis



	۴۵۹ nm	۵۳۱ nm	۶۱۵ nm	۷۱۲ nm
تعداد ذره‌ها	۱۸,۱ %	۴۳,۱	۳۱,۹ %	۶,۹ %
حجم	۱۵,۷ %	۴۰,۷	۳۴,۳ %	۹,۳ %
شدت	-	۶۸,۸ %	۳۱,۳ %	-

شکل ۴ - نمودار توزیع اندازه‌ی کپسول‌های زیر میکرونی



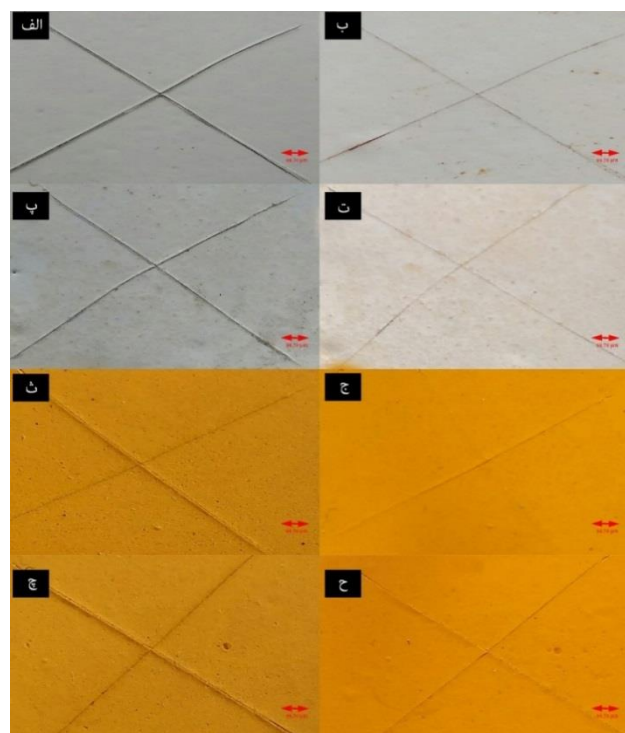
شکل ۳ - ترموگرام TGA کپسول‌های زیر میکرونی سنتز شده

نتیجه‌های به دست آمده که در شکل ۴ نشان داده شده است، توزیع اندازه ذره‌ها بدین ترتیب است: ۴۵۹، ۵۳۱، ۶۱۵ و ۷۱۲ نانومتر که نشان دهنده‌ی توزیع باریک اندازه‌ی ذره‌ها می‌باشد (زیر ۱ میکرومتر).

ترمیم ترک

برای بررسی و مطالعه‌ی ترمیم ترک‌های ایجاد شده بر روی نمونه‌ها و همچنین ظاهر پوشش‌ها پس از گذشت زمان، از میکروسکوپ نوری استفاده شد که نتیجه‌های آن در شکل ۵ نشان داده شده است. بر اساس تصویرهای به دست آمده، به تقریب در همه نمونه‌هایی که در آن‌ها از کپسول استفاده شده است، خودترمیمی اتفاق افتاده است. بررسی دقیق‌تر بر روی تصویرها نشان می‌دهد که در نمونه‌ی ۱ که هیچ افزودنی به آن افزوده نشده است، به تقریب هیچ ترمیمی اتفاق نیافتاده است. این در حالی است که در نمونه‌ی ۵ که تنها دارای ۳٪ وزنی کپسول می‌باشد، محل خراش توسط روغن بزرک پر شده و ترمیم اتفاق افتاده است. در هر دو نمونه ۷ و ۱۳ از رنگ پلی یورتانی استفاده شده است که اولی یک پوشش هیبریدی و در دومی تنها از کپسول استفاده شده است که تصویرها گویای ترمیم ترک مناسب در هر دو نمونه می‌باشد.

برای بررسی بهتر و عمیق‌تر بر روی فرایند ترمیم، از فناوری FESEM استفاده شد. این مطالعه بر روی نمونه‌ها در روز هفت انجام شد که نتیجه‌های آن در شکل ۶ نشان داده شده است. در محل ترک مربوط به نمونه‌ی ۱، هیچ ترمیمی دیده نشده است، اگرچه پرشدگی‌های اندکی در محل ترک مشاهده می‌شود که به دلیل وقوع خوردگی در آن محل می‌باشد. همچنین، در نمونه‌های ۲ و ۳ ترمیمی دیده نشده است که دلیل آن استفاده نکردن از کپسول و تنها استفاده از عامل ضد خوردگی می‌باشد. ولی، پر شدگی کامل محل ترک‌ها در نمونه‌های ۷، ۱۰ و ۱۳ که از کپسول استفاده شده است، به طور کامل قابل دیدن می‌باشد.



شکل ۵ - تصویرهای میکروسکوپ نوری الف و ب) به ترتیب روز اول و روز هفتم نمونه‌ی ۱، پ و ت) به ترتیب روز اول و روز هفتم نمونه‌ی ۵، ث و ج) به ترتیب روز اول و روز هفتم نمونه‌ی ۷، چ و ح) به ترتیب روز اول و روز هفتم نمونه‌ی ۱۳

اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی

نمودارهای باد (Bode Plot) مربوط به فناوری امپدانس برای بررسی کارایی ضد خوردگی نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت. نمودارهای باد مربوط به تمامی نمونه‌ها در مدت ۳۰ روز رسم شده و در شکل ۷ نشان داده شده‌اند.

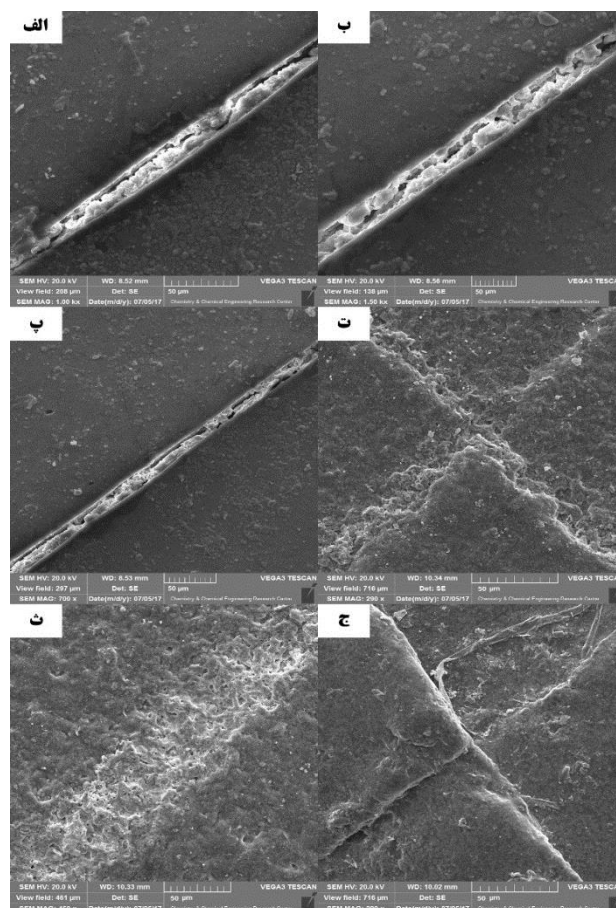
تأثیر را بر روی کارایی ضد خوردگی نمونه‌ها داشته است و با افزایش آن، مقاومت در برابر خوردگی نیز بیش تر شده است. برعکس، افزایش مقدار کپسول زیرمیکرونی در داخل پوشش باعث کاهش مقاومت در برابر خوردگی شده است که شاید دلیل آن کاهش چسبندگی رنگ به سطح پوشش است که این امر با نتیجه‌های به دست آمده از آزمون کشش (شکل ۹) قابل توجیه است. نتیجه‌های به دست آمده از امیدانس در فرکانس $0.1/0$ هرتز در روز ۳۰ ام، به صورت تجمیع شده در نمودار ستونی - انباره‌ای نیز در شکل ۸ نشان داده شده است که بر این اساس، نمونه‌ی هیبریدی ۸، بیش‌ترین مقدار امیدانس را داشته است که به معنی بالاترین مقاومت در برابر خوردگی است. در برخی موارد مانند نمونه‌ی ۱۱ و ۱۲ دیده می‌شود که مقاومت در برابر خوردگی نمونه‌ها با وجود گذشت زمان افزایش یافته است، که این پدیده می‌تواند به دلیل تشکیل ترکیب‌های نامحلول در محیط در اثر واکنش بنزوتری آزول و روغن بزرک و همچنین محدود شدن فعالیت عامل خورنده‌ی Cl^- در محیط باشد.

آزمون کشش

بر اساس نتیجه‌های پژوهش گذشته، انتظار می‌رود که با افزودن افزودنی به پوشش، چسبندگی آن به سطح فلز کاهش پیدا کند [۱۸]. در کار حاضر نیز بر اساس داده‌های آزمون کشش (pull-off) که در شکل ۹ نشان داده شده است، با بیش‌تر شدن مقدارهای افزودنی، از میزان چسبندگی پوشش به سطح استیل کم شده است. همچنین می‌توان دریافت که در مجموع رنگ پلی یورتانی، چسبندگی بیش‌تر و بهتری به نسبت رنگ اپوکسی داشته است.

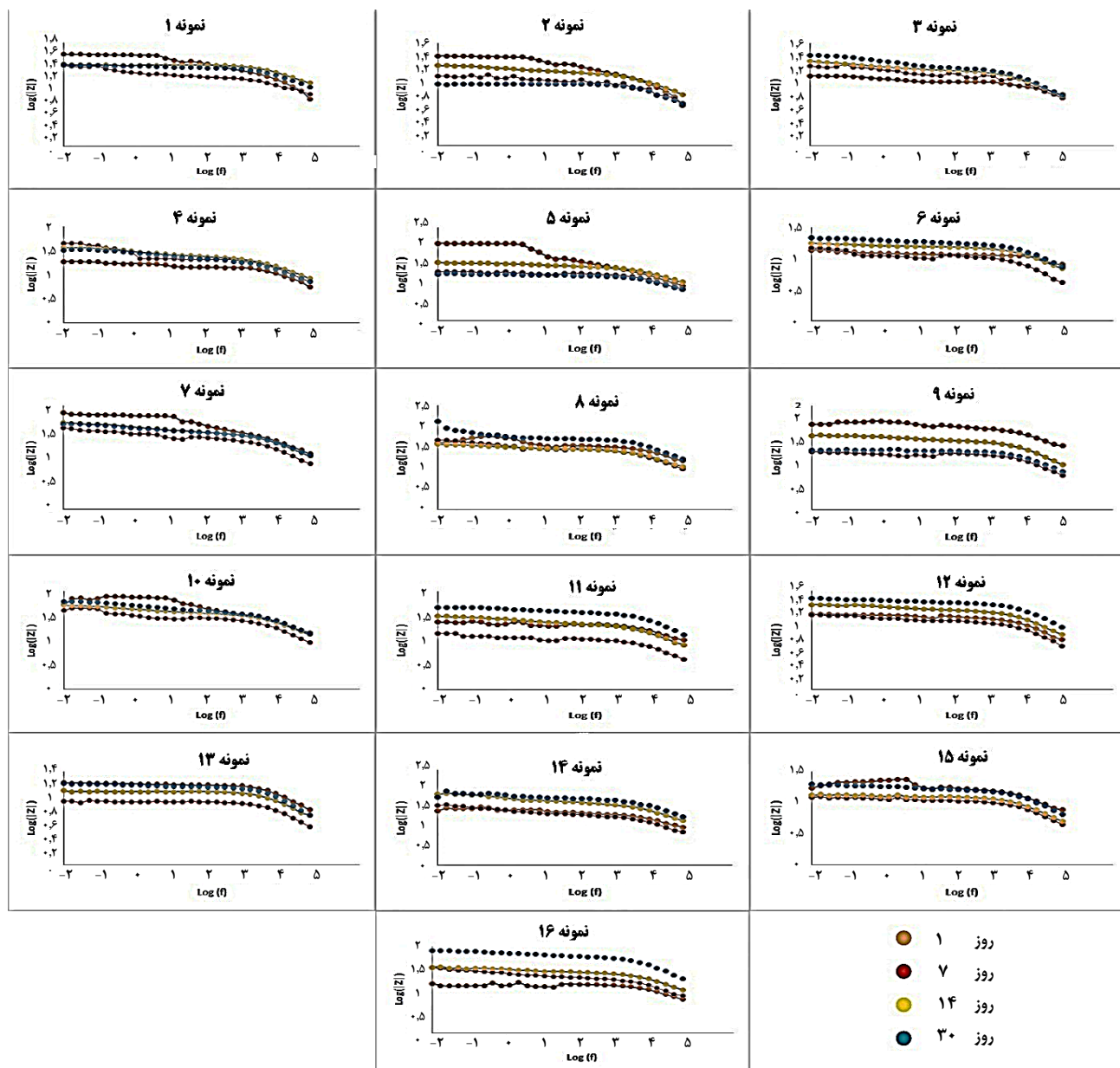
ارزیابی نتیجه‌ها با تاگوچی

روش تاگوچی برای ارزیابی نتیجه‌های به دست آمده از امیدانس الکتروشیمیایی و همچنین نتیجه‌های آزمون کشش مورد استفاده گرفت. بدین منظور، از داده‌های امیدانس در $0.1/0$ هرتز برای همه نمونه‌ها استفاده شد. از سیگنال به نویز بزرگ‌تر بهتر برای ارزیابی داده‌ها استفاده شد. نمودارهای به دست آمده برای ارزیابی نتیجه‌های آزمون کشش در شکل ۱۰ و نمودارهای ارزیابی نتیجه‌های امیدانس نیز در شکل ۱۱ نشان داده شده‌اند. نتیجه‌های ارزیابی تاگوچی مربوط به آزمون کشش نشان می‌دهد که با افزایش مقدارهای کپسول و عامل ضد خوردگی، به صورت طبیعی، چسبندگی پوشش به سطح استیل کاهش یافته است. همچنین، چسبندگی رنگ پلی یورتانی به نسبت اپوکسی در سطح استیل بهتر بوده است.

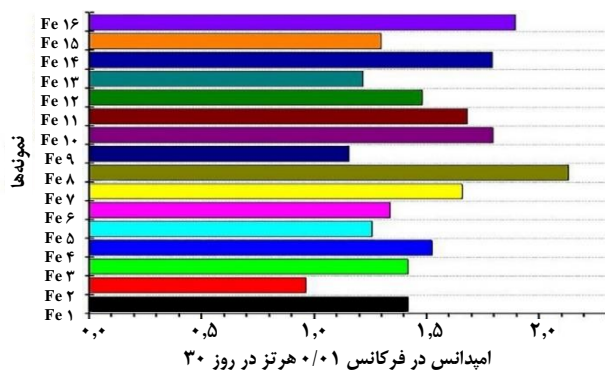


شکل ۶ - تصویرهای FESEM از محل ترک (الف) نمونه‌ی ۱، (ب) نمونه‌ی ۲، (پ) نمونه‌ی ۳، (ت) نمونه‌ی ۷، (ث) نمونه‌ی ۱۰، (ث) نمونه‌ی ۱۳

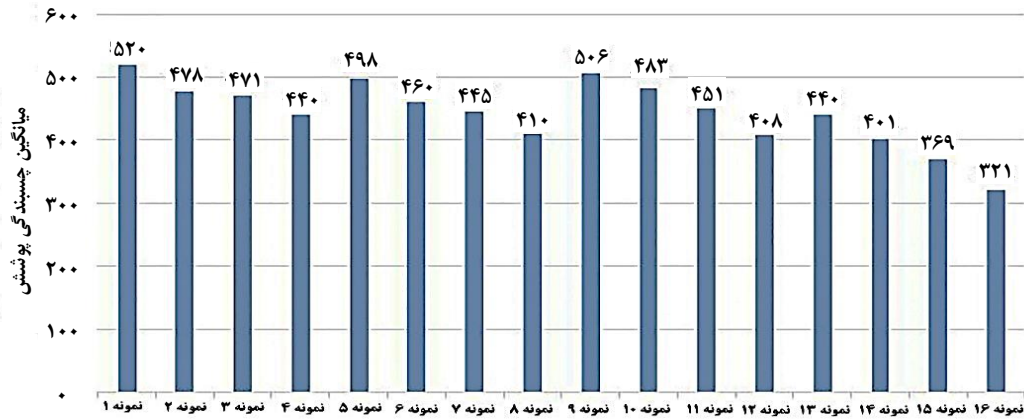
در نمودارهای باد، امیدانس بزرگ‌تر در فرکانس‌های پایین‌تر ($0.1/0$ هرتز) ممکن است به دلیل انتقال بار کم‌تر در سطح مشترک الکترولیت/الکتروود باشد که نشان دهنده‌ی مقاومت در برابر خوردگی بیش‌تر نمونه‌ها است. با بررسی بیش‌تر داده‌ها می‌توان دید که افزودن و تغییر در مقدارهای کپسول زیرمیکرونی، ماده‌ی ضد خوردگی و نوع رنگ می‌تواند بر مقاومت در برابر خوردگی نمونه‌ها تأثیر داشته باشد. بر اساس نمودارهای ترسیم شده، نمونه‌های هیبریدی تهیه شده دارای مقاومت در برابر خوردگی بهتری نسبت به نمونه‌های دیگر هستند. برای نمونه نمونه‌ی ۸ که یکی از نمونه‌های هیبریدی تهیه شده است، در فرکانس $0.1/0$ هرتز، بیش‌ترین مقدار امیدانس را نشان می‌دهد که به معنای بالاترین مقدار مقاومت در برابر خوردگی می‌باشد و نشان دهنده‌ی اثر هم‌افزایی استفاده از کپسول و عامل ضد خوردگی به طور هم‌زمان می‌باشد. همچنین، از نتیجه‌های به دست آمده می‌توان دریافت که با چشم پوشی از نوع رنگ انتخاب شده در نمونه‌ها، مقدار عامل ضد خوردگی بیش‌ترین



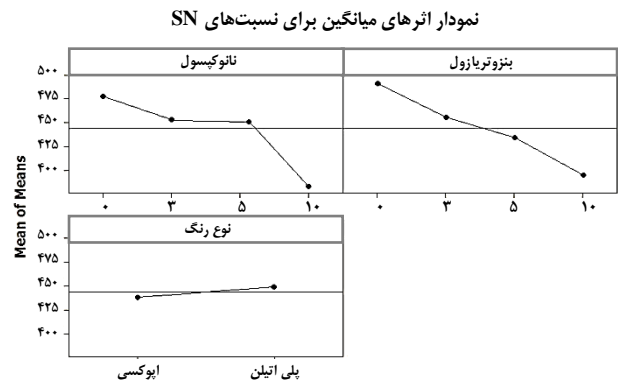
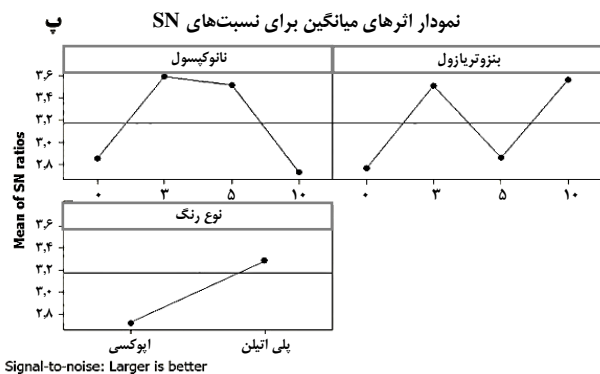
شکل ۷- نمودارهای باد نمونه‌ها در روزهای ۱، ۷، ۱۴، ۳۰ (Z) بر حسب $\Omega \text{ cm}^2$ و f بر حسب هرتز)



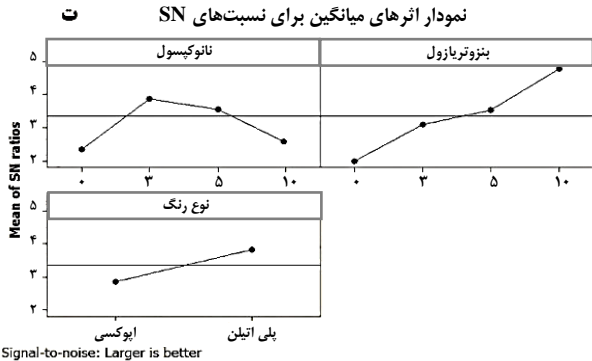
شکل ۸- نمودار ستونی - انباره ای مربوط به امیدانس نمونه‌ها در فرکانس ± 0.1 هرتز در روز ۳۰



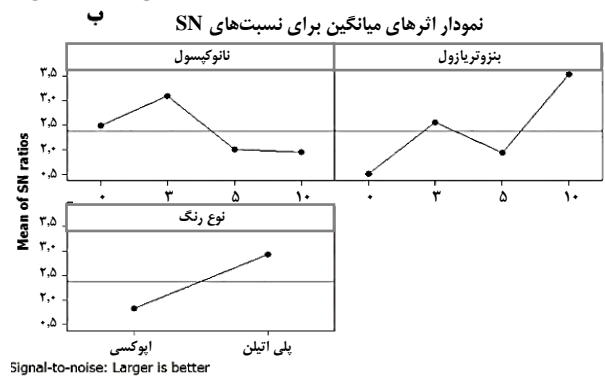
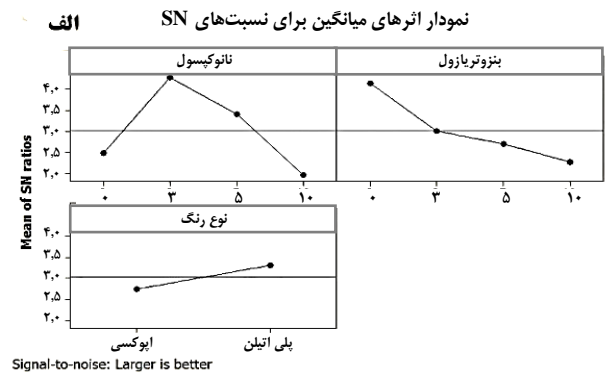
شکل ۹ - چسبندگی پوشش‌های تهیه شده



شکل ۱۰ - نمودار ارزیابی نتیجه‌های آزمون کشش به روش تاگوجی



شکل ۱۱ - نمودارهای ارزیابی نتیجه‌های آمپدانس در روزهای (الف) ۱، (ب) ۷، (پ) ۱۴ و (ت) ۳۰



تأثیر کپسول زیرمیکرونی بر روی کارایی ضد خوردگی پوشش‌ها زیاد محسوس نیست، ولی بر اساس ارزیابی‌های انجام شده توسط روش تاگوجی، کارایی پوشش در ۳٪ وزنی کپسول بهینه بوده است، و افزایش مقدار آن نه تنها به افزایش مقاومت در برابر خوردگی کمکی نکرده است، بلکه باعث کاهش آن نیز شده است که می‌تواند به دلیل کاهش چسبندگی پوشش به سطح استیل باشد که توسط نتیجه‌های آزمون کشش (شکل) نیز تایید می‌شود. همچنین، نتیجه‌ها نشان می‌دهند

گرمایی و توزیع اندازه‌ی کپسول‌ها به ترتیب توسط فناوری‌های FT-IR، TGA و DLS مورد بررسی قرار گرفت. ریخت‌شناسی کپسول‌ها نیز با فناوری FESEM مورد مطالعه قرار گرفت. ترمیم موفق ترک‌ها توسط فناوری‌های میکروسکوپ نوری و FESEM به اثبات رسید. مقاومت در برابر خوردگی نمونه‌های توسط فناوری EIS بررسی شد و عملکرد بهینه‌ی پوشش‌های هیبریدی تثبیت شد. تأثیر افزودن مواد افزودنی به پوشش با آزمون pull-off مطالعه شد و نتیجه‌های به دست آمده توسط فناوری تاگوچی مورد ارزیابی قرار گرفت. بر اساس نتیجه‌های به دست آمده ۳٪ ورنی از کپسول زیرمیکرونی به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد. همچنین اثبات شد که تأثیر عامل ضد خوردگی بیشتر از مقدار کپسول می‌باشد. همچنین، بر اساس نتیجه‌ها، رنگ پلی یورتانی چسبندگی و در نتیجه در نمونه‌های تهیه شده توسط این پوشش مقاومت در برابر خوردگی بهتری دارد.

قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه ارومیه صمیمانه تشکر می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۶/۳۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۲۰

که استفاده از رنگ پلی یورتانی باعث افزایش مقاومت در برابر خوردگی نمونه‌ها شده است و عملکردی بهتر از رنگ اپوکسی دارد. بر اساس ارزیابی‌های به دست آمده، مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌ها با افزایش مقدار عامل ضد خوردگی در پوشش، با وجود کاهش چسبندگی افزایش و به مرور زمان این افزایش ادامه یافته است، همان‌گونه که پیش‌تر نیز گفته شد این پدیده می‌تواند به دلیل آزاد شدن بنزو تری آزول از پوشش و تشکیل ترکیب‌های نامحلول با روغن بزرک در محیط و همچنین کاهش فعالیت عامل خوردنده‌ی Cl^- در محیط باشد.

نتیجه‌گیری

پوشش‌های خودترمیم‌شونده‌ی هیبریدی با استفاده از کپسول‌های زیرمیکرونی حاوی روغن بزرک و عامل ضد خوردگی بنزو تری آزول در پوشش‌هایی با ماتریکس اپوکسی و پلی یورتان تهیه و عملکرد آن مورد بررسی قرار گرفت. به منظور طراحی آزمایش، از روش تاگوچی استفاده شد. فاکتورهای گوناگونی همانند مقدار کپسول زیرمیکرونی با ۴ سطح، مقدار عامل ضد خوردگی با ۴ سطح و نوع پوشش با ۲ سطح در طراحی آزمایش به کار گرفته شد. کپسوله شدن موفق روغن بزرک در داخل کپسول‌ها، پایداری

مراجع

- [1] Nguyen Thuy. D., To Thi Xuan H., Nicolay A., Paint Y., Olivier M. G., [Corrosion Protection of Carbon Steel by Solvent Free Epoxy Coating Containing Hydrotalcites Intercalated with Different Organic Corrosion Inhibitors](#), *Prog. Org. Coatings*. **101**: 331–341 (2016).
- [2] Montemor M.F., [Functional and Smart Coatings for Corrosion Protection: A Review of Recent Advances](#), *Surf. Coatings Technol.* **258**: 17–37 (2014).
- [3] Hughes A.E., Mol J.M.C., Zheludkevich M.L., Buchheit R.G., ["In Active Protective Coatings"](#), Springer, 2016.
- [4] Riaz U., Nwaoha C., Ashraf S.M., [Recent Advances in Corrosion Protective Composite Coatings Based on Conducting Polymers and Natural Resource Derived Polymers](#), *Prog. Org. Coatings*. **77**: 743–756 (2014).
- [5] Lytle D.A., White C.P., [The Effect of Phosphate on the Properties of Copper Drinking Water Pipes Experiencing Localized Corrosion](#), *J. Fail. Anal. Prev.* **14**: 203–219 (2014).
- [6] Khan P.F., Shanthi V., Babu R.K., Muralidharan S., Barik R.C., [Effect of Benzotriazole on Corrosion Inhibition of Copper Under Flow Conditions](#), *J. Environ. Chem. Eng.* **3**: 10–19 (2015).

- [7] Cho S.H., White S.R., Braun P. V., [Self-Healing Polymer Coatings](#), *Adv. Mater.* **21**: 645–649 (2009).
- [8] Blaiszik B.J., Kramer S.L.B., Olugebefola S.C., Moore J.S., Sottos N.R., White S.R., [Self-Healing Polymers and Composites](#), *Annu. Rev. Mater. Res.* **40**: 179–211 (2010).
- [9] Suryanarayana C., Rao K.C., Kumar D., [Preparation and Characterization of Microcapsules Containing Linseed Oil and Its Use in Self-Healing Coatings](#), *Prog. Org. Coatings.* **63**: 72–78 (2008).
- [10] Huang M., Yang J., [Facile Microencapsulation of HDI for Self-Healing Anticorrosion Coatings](#), *J. Mater. Chem.* **21**: 11123–11130 (2011).
- [11] Thanawala K., Mutneja N., Khanna A.S., Raman R.K., [Development of Self-Healing Coatings Based on Linseed Oil as Autonomous Repairing Agent for Corrosion Resistance](#), *Materials.* **7**: 7324–7338 (2014).
- [12] Mirabedini S.M., Dutil I., Gauquelin L., Yan N., Farnood R.R., [Preparation of Self-Healing Acrylic Latex Coatings Using Novel Oil-Filled Ethyl Cellulose Microcapsules](#), *Prog. Org. Coatings.* **85**: 168–177 (2015).
- [13] Wei H., Wang Y., Guo J., Shen N.Z., Jiang D., Zhang X., Yan X., Zhu J., Wang Q., Shao L., [Advanced Micro/Nanocapsules for Self-Healing Smart Anticorrosion Coatings](#), *J. Mater. Chem. A.* **3**: 469–480 (2015).
- [14] Scendo M., [Potassium Ethyl Xanthate as Corrosion Inhibitor for Copper in Acidic Chloride Solutions](#), *Corros. Sci.* **47**: 1738–1749 (2005).
- [15] Chen Z., Huang L., Zhang G., Qiu Y., Guo X., [Benzotriazole as a Volatile Corrosion Inhibitor During the Early Stage of Copper Corrosion under Adsorbed Thin Electrolyte Layers](#), *Corros. Sci.* **65**: 214–222 (2012).
- [16] Zheng S., Li J., [Inorganic–Organic Sol-Gel Hybrid Coatings for Corrosion Protection of Metals](#), *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **54**: 174–187 (2010).
- [17] Wang H., Akid R., [Encapsulated Cerium Nitrate Inhibitors to Provide High-Performance Anti-Corrosion Sol-Gel Coatings on Mild Steel](#), *Corros. Sci.* **50**: 1142–1148 (2008).
- [18] Siva T., Sathiyarayanan S., [Self-Healing Coatings Containing Dual Active Agent Loaded Urea Formaldehyde \(UF\) Microcapsules](#), *Prog. Org. Coatings.* **82**: 57–67 (2015).
- [19] Kacker R.N., “Off-line Quality Control, Parameter Design, and the Taguchi Method”, in: “Qual. Control. Robust Des. Taguchi Method”, Springer, (1989).
- [20] Roy R.K., “Design of Experiments Using the Taguchi Approach: 16 Steps to Product and Process Improvement”, John Wiley & Sons Inc. (2001).
- [21] Matyjaszewski K., “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, John Wiley & Sons Inc, (2002).
- [22] Brown E.N., Kessler M.R., Sottos N.R., White S.R., [In Situ Poly \(Urea-Formaldehyde\) Microencapsulation of Dicyclopentadiene](#), *J. Microencapsul.* **20**: 719–730 (2003).

- [23] Duan H., Qiu T., Guo L., Ye J., Yuan Y., Li X., [The Aminolysis of Styrene–Maleic Anhydride Copolymers for a New Modifier Used in Urea-Formaldehyde Resins](#), *Int. J. Adhes. Adhes.* **66**: 138–146 (2016).
- [24] Lazzari M., Chiantore O., [Drying and Oxidative Degradation of Linseed Oil](#), *Polym. Degrad. Stab.* **65**: 303–313 (1999).
- [25] Boura S.H., Peikari M., Ashrafi A., Samadzadeh M., [Self-Healing Ability and Adhesion Strength of Capsule Embedded Coatings—Micro and Nano-Sized Capsules Containing Linseed Oil](#), *Prog. Org. Coatings.* **75**: 292–300 (2012).