

بررسی خواص خودترمیم‌کنندگی رزین اپوکسی حاوی نانو کپسول‌های کربنی پر شده با عوامل اپوکسی و پلی‌آمین با استفاده از روش الکتروود نوسانی روبشی

سید آرش حدادی^۱، احمد رضانی سعادت‌آبادی^{۲*}، محمد مهدویان احدی^۳، پیمان طاهری^۴، بیژا گونزالس گارسیا^۵، جی. ام. سی. مول^۵

۱- دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۱۵۵-۹۴۶۵

۲- استاد، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۱۵۵-۹۴۶۵

۳- استادیار، گروه خوردگی و پوشش‌های سطح، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۴- استادیار، دانشکده علم مواد و مهندسی، دانشگاه صنعتی دلفت، هلند، صندوق پستی: 2628CD

۵- استاد، دانشکده علم مواد و مهندسی، دانشگاه صنعتی دلفت، هلند، صندوق پستی: 2628CD

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۱/۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۷/۲۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۸/۳/۱۲

چکیده

امروزه، فرآیند خودترمیم‌کنندگی و جبران آسیب‌دیدگی‌های جزئی و بدون نیاز به ردیابی یا هر نوع مداخله فیزیکی دیگر به یکی از موضوع‌های مورد توجه محققین تبدیل شده است. توانایی خودترمیم‌شوندگی به طور ویژه برای پوشش‌های محافظ به منظور افزایش پایداری و اعتبار طولانی مدت آنها به کار برده می‌شود. در این پژوهش، نانوکوره‌های کربنی جهت ساخت پوشش محافظ خودترمیم‌شونده بر پایه رزین اپوکسی مورد استفاده قرار گرفت. در گام نخست، ساخت نانو ساختارهای کروی توخالی با استفاده از روش الگوهای سخت پایه سیلیکایی صورت گرفت. در مرحله دوم، با استفاده از روش محفظه خلاء، عوامل ترمیم‌کننده اپوکسی و پلی‌آمین درون نانو ساختارهای کروی کربنی نشانده شد. در مرحله بعد، نانوکوره‌های کربنی کپسوله شده با اپوکسی به صورت یکنواخت در زمینه اپوکسی با ۸ درصد وزنی و نسبت استوکیومتری ۴ درصد وزنی از کپسول‌های پر شده با پلی‌آمین توزیع گردید. در نهایت، ریخت نانوکپسول‌های کربنی ساخته شده با استفاده از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FE-SEM-EDX) و عملکرد خودترمیم‌شوندگی پوشش ساخته شده با استفاده از روش الکتروود نوسانی روبشی (SVET) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج، حاکی از آن بود که با اعمال خراش و شکستگی کپسول‌های پر شده، رهایش اپوکسی و پلی‌آمین از کپسول‌های کربنی انجام می‌شود که پس از انجام واکنش‌های پخت منجر به ترمیم‌شوندگی ناحیه خراش می‌شوند.

واژه‌های کلیدی: خودترمیم‌کنندگی، اپوکسی، نانوکپسول‌های کربنی، روش الکتروود نوسانی روبشی.

Investigation of Self-Healing Properties of Epoxy Resin Containing Carbon Nanocapsules Doped With Epoxy and Polyamine Agents Using Scanning Vibrating Electrode Technique

S. A. Haddadi¹, A. Ramazani^{1,*}, M. Mahdavian², P. Taheri³, Y. Gonzalez-Garcia³, J. M. C. Mol³

¹ Chemical and Petroleum Engineering Department, Sharif University of Technology, P.O. Box: 11155-9465, Tehran, Iran

² Surface Coating and Corrosion Department, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 54-16765, Tehran, Iran

³ Department of Materials Science and Engineering, Delft University of Technology, P.O. Box: 2628CD, Delft, The Netherlands

Received: 29-01-2018

Accepted: 14-10-2018

Available online: 02-06-2019

Abstract

Nowadays, self-healing process and compensating of the applied damages without any tracking of physical intervention has become one of the subjects of interest for researchers. Self-healing ability is especially used for protective coatings in order to enhance both stability and durability. In this study, carbon nanospheres were used to fabricate the self-healing protective coatings based on epoxy resin. In the first step, carbon spherical nanostructures were synthesized according to the hard templating method. In the second step, doping of epoxy and polyamine agents in the spherical structures were performed using vacuum jar method. Then, 8 wt. % of the epoxy doped carbon nanospheres and 4 wt. % of the polyamine doped carbon nanospheres in stoichiometry ratio were dispersed uniformly in epoxy matrix. Finally, the morphology of the synthesized carbon nanocapsules and self-healing performance of the fabricated coatings were evaluated using field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and scanning vibrating electrode technique (SVET). The results showed that due to the applying of artificial scratches on the coatings and fracture of the doped capsules, release of epoxy and polyamine from carbon capsules and performing of curing reactions between them led to the healing of the scratch regions. *J. Color Sci. Tech.* 13(2019), 51-60©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Self-healing, Epoxy, Carbon nanocapsules, Scanning vibrating electrode technique.

۱- مقدمه

امروزه پوشش‌های پلیمری با قابلیت حفاظت در برابر عوامل بیرونی به طور گسترده‌ای در صنایع خودروسازی، هوافضا، نظامی و نظایر آن به کار برده می‌شوند. این مواد همچون سایر مواد دیگر در طی زمان و بسته به نوع شرایط و کارکرد، در معرض آسیب دیدگی و تخریب قرار می‌گیرند. بنابراین استفاده از پوشش‌هایی که بتواند این آسیب‌دیدگی‌ها را بسته به شرایط محیطی در حد قابل قبولی جبران نماید، یک نیاز ضروری می‌باشد. در واقع، پوشش‌های خود ترمیم شونده^۱ زیرمجموعه‌ای از پوشش‌های پلیمری می‌باشند که می‌توانند ویژگی‌ها و خصوصیات منحصر به فردی را به صورت خود به خودی در برابر عوامل بیرونی و تغییرات محیطی همچون pH، دما، آسیب‌های فیزیکی همچون خراش و ترک از خود نشان دهند [۳-۱]. با افزودن پرکننده‌های حاوی ترکیبات ترمیم‌کننده یا پرکننده‌های کپسوله‌شده به پوشش، که می‌تواند شامل سامانه‌های پلیمری پر شده با پرکننده‌های آوندی یا ذره‌ای متخلخل یا توخالی باشند، در صورت ایجاد صدمات فیزیکی و مکانیکی، ترکیبات ترمیم‌کننده در نتیجه شکست دیواره پرکننده‌ها آزاد می‌شوند و با اعمال شرایط خارجی مناسب از قبیل تغییر pH، دما، تابش اشعه فرابنفش، تنش، رطوبت و نظایر آن، این ترکیبات فعال می‌شوند و با انجام واکنش‌های شیمیایی سبب ترمیم صدمات وارده به پوشش می‌شوند [۴-۶، ۱۰]. موضوعی که می‌تواند در مورد پوشش‌ها و مواد خود ترمیم شونده اهمیت پیدا نماید، خواص ضد خوردگی است که این مواد می‌توانند داشته باشند. تاکنون پژوهش‌های بسیاری توسط دانشمندان بر روی پوشش‌های خود ترمیم شونده ضد خوردگی انجام شده است و از آنجایی که بیشتر این پوشش‌ها بر روی سطوح فلزی اعمال می‌شوند، در صورت آسیب فیزیکی و مکانیکی، آب، اکسیژن و سایر ترکیبات خورنده موجود در محیط همچون یون‌های هیدروکسیل و کلرید می‌توانند از فصل مشترک بین پوشش و زیرآیند^۲ فلزی فرآیند خوردگی را آغاز نمایند [۷-۱۰]. استفاده از نانو و میکروکپسول‌های حاوی ترکیبات ترمیم‌کننده و ضد خوردگی آزاد شونده با رطوبت و pH در برخی از پژوهش‌ها با موفقیت مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. پس از ایجاد خراش و آسیب دیدگی در پوشش، با نفوذ رطوبت به درون پوشش و همچنین انجام واکنش‌های خوردگی و تولید محصولات حاصل از واکنش‌های خوردگی، pH در محل آسیب دیده به سرعت تغییر می‌کند. افزایش غلظت رطوبت و تغییر pH می‌تواند سبب رهايش ترکیبات ترمیم‌کننده و بازدارنده خوردگی شوند و علاوه بر ترمیم محل آسیب دیده، از خوردگی زیرآیند فلزی نیز جلوگیری نمایند [۱۱-۱۳، ۱۱]. یی^۳ و همکارانش [۱۴] به مطالعه و بررسی خواص خودترمیم‌شوندگی پوشش

اپوکسی حاوی میکرو کپسول‌هایی از جنس پلی‌اوره (PU) پر شده با اپوکسی و تترا اتیلن پنتامین (TEPA) پرداختند. نتایج به وضوح نشان داد که استفاده از عوامل فعال اپوکسی/آمین یکی از بیشترین بازدهی خودترمیم‌کنندگی را دارا می‌باشد. همچنین با اعمال خراش و تخریب دیواره‌ی کپسول‌ها، اپوکسی و آمین به نحو موثری آزاد شده و با انجام واکنش در ناحیه خراش خورده سبب ترمیم پوشش شدند. در پژوهش دیگر، زانگ و همکارانش [۱۵] به بررسی اثر میکرو کپسول‌های اپوکسی و الیاف پلی‌آنیلین بر خواص خودترمیم‌کنندگی پوشش اپوکسی/ پلی‌آمین پرداختند. نتایج نشان داد که پوشش حاوی الیاف پلی‌آنیلین و میکرو کپسول‌های اپوکسی بیشترین حفاظت را در محیط نمکی دارند. در پژوهشی دیگر نیز لیو و همکارانش [۱۶] به بررسی اثر خودترمیم‌کنندگی میکرو کپسول‌های اپوکسی در پوشش اپوکسی/ پلی‌آمین پرداختند. نتایج نشان داد که استفاده از ۲۰ درصد میکرو کپسول اپوکسی در پوشش می‌تواند آسیب‌دیدگی را با بازدهی بالا، پس از گذشت ۴ ساعت پس از اعمال خراش در دمای محیط برطرف سازد. نتایج بررسی خواص ضدخوردگی پوشش حاوی میکرو کپسول‌های اپوکسی نشان داد که استفاده از کپسول‌های اپوکسی بیشترین بازدهی را به عنوان عامل ترمیم‌کننده در پوشش‌های اپوکسی در مقایسه با سایر عوامل دارد. در پژوهشی دیگر، پراتاما و همکارانش [۱۷] به بررسی عملکرد خودترمیم‌شوندگی پوشش اپوکسی/ پلی‌آمین اصلاح شده با گروه فوران حاوی میکرو کپسول‌های اوره- فرمالدهید حاوی عوامل ترمیم‌کننده پرداختند. نتایج نشان داد که پوشش خود ترمیم شونده حاصل، بازدهی ترمیم‌کنندگی نزدیک به ۷۱ درصد دارد. در پژوهشی دیگر، صمدزاده و همکارانش [۱۸] به بررسی خود ترمیم‌شوندگی پوشش اپوکسی حاوی میکرو کپسول‌های اوره فرمالدهید ساخته شده به روش پلیمریزاسیون سطحی حاوی روغن جلا به عنوان عامل ترمیم‌کننده پرداختند. نتایج نشان داد که پوشش اپوکسی حاوی میکرو کپسول‌های پر شده با روغن جلا از خواص خود ترمیم‌شوندگی و ضدخوردگی بالایی برخوردار هستند.

میکرو/ نانو کپسول‌ها ذراتی با قطر متوسط ۸۰۰-۳ μm می‌باشند که از هسته‌ای از جنس مایع تشکیل شده‌اند. دور این هسته، پوشش می‌باشد که قابلیت رهايش این مایع را تحت شرایط عملیاتی خاص (وجود یون‌های خاص همچون Cl⁻ و OH⁻) و یا با اعمال تحریکی بیرونی (تنش مکانیکی، تغییر pH یا دما) دارا می‌باشد. روش‌های ساخت نانو ساختارهای کربنی توخالی به طور کلی به چهار دسته الگوی سخت^۴، الگوی نرم^۵، ساخت خود الگویی^۶ و کلردار کردن کربیدهای فلزی^۱ تقسیم‌بندی می‌شوند. مهم‌ترین این روش‌ها، استفاده از الگوهای سخت، شامل الگوهای سخت پلیمری، سیلیکایی، کربنی، فلزی، سرامیکی و

4- Hard templating method
5- Soft templating method
6- Self-templating synthesis

1- Self-healing coatings
2- Substrate
3- Yi

نمک‌های کمپلکس می‌باشد که در شکل و اندازه‌های مشخص تهیه می‌گردد و سپس لایه‌ای از مواد آلی بر روی این الگوها اعمال می‌شود. البته لازم به ذکر می‌باشد که قبل از اعمال این لایه، اصلاح شیمیایی سطح الگوها می‌تواند بازده و کیفیت لایه نشانی را افزایش دهد. پس از لایه نشانی، با اعمال حرارت، لایه آلی با انجام واکنش‌های کربونیزاسیون^۲ به کربن تبدیل می‌شود و در نهایت با حذف الگوی سخت، پوسته‌ای از جنس کربن و توخالی به دست می‌آید. پوشش‌های هوشمند حاوی میکرو/نانو حامل‌های بارگذاری شده با عوامل فعال را می‌توان به طور کلی به دو دسته پوشش‌ها با عملکرد ضد خوردگی فعال و پوشش‌های خودترمیم‌شونده تقسیم‌بندی نمود. تاکنون تحقیقات گسترده‌ای بر روی پوشش‌های حفاظتی فعال صورت گرفته است که در آنها پس از اعمال خراش و یا به وجود آمدن هرگونه نقص ساختاری از قبیل ترک، بازدارنده‌های ضد خوردگی می‌توانند از نانو حامل‌های بارگذاری شده با این عوامل به داخل خراش نفوذ نمایند و مانع از انجام واکنش‌های خوردگی در ناحیه خراش گردند. اما رهایی این بازدارنده‌های خوردگی در ناحیه خراش، هیچ‌گونه تأثیری در بازیابی استحکام مکانیکی این پوشش‌ها ندارند و این پوشش‌ها به سبب ایجاد این نقص‌های ساختاری، عملکرد مناسب و خواص مکانیکی خود را از دست داده‌اند. در ارتباط با پوشش‌های خودترمیم‌شونده که موضوع اصلی این پژوهش می‌باشد، رهایی عوامل تشکیل دهنده فیلم که در این پژوهش اپوکسی و پلی آمین می‌باشند، می‌تواند علاوه بر مسدود کردن ناحیه خراش و جلوگیری از نفوذ عوامل خوردنده به ناحیه خراش و فصل مشترک پوشش با زیرآیند فلزی، سبب ترمیم کامل ناحیه خراش و بازیابی خواص مکانیکی پوشش‌های فوق گردند. در واقع عملکرد حفاظتی و خواص مکانیکی برای این پوشش‌ها پس از ترمیم ناحیه خراش بسیار نزدیک به عملکرد اولیه آن‌ها قبل از پیدایش نقص‌های ساختاری می‌باشد. در این پژوهش، اثر افزودن ۸ درصد وزنی از کپسول‌های کربنی بارگذاری نشده و بارگذاری شده با اپوکسی و پلی آمین بر خواص خود ترمیم‌شوندگی پوشش اپوکسی با استفاده از روش الکترو نوسانی روبشی مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۲- ساخت نانو کپسول‌های کربنی

ساخت نانو کره‌های توخالی کربنی در این پژوهش بر اساس پژوهش قبلی منتشر شده و بر اساس روش الگوی سخت سیلیکایی انجام شد. بر این اساس، ساخت نانو کره‌های توخالی کربنی شامل دو مرحله بود. مرحله اول شامل ساخت نانو ذرات سیلیکا با اندازه ذرات ۵۰-۱۰۰ nm با استفاده از روش استور که از آبکافت پایه کاتالیزوری TEOS در مخلوط آب و اتانل به دست آمد [۲۰، ۱۹]. برای این منظور اتانل (۱۸۱ میلی لیتر)، آب (۶۵ میلی لیتر) و ۴،۵ میلی لیتر محلول آمونیاک ۲۸٪ درون یک ارلن با حجم ۵۰۰ میلی لیتر ریخته شد. سپس ۷۰ میلی مول TEOS به مخلوط فوق افزوده شد و محلول نهایی با سرعت ۱۱۰ دور بر دقیقه در دمای ۳۰۰ کلون به مدت ۲ ساعت هم زده شد. پس از این مدت، ذرات سفید رنگ و کروی سیلیکا با استفاده از دستگاه نیروی گریز از مرکز با ۱۵۰۰۰ دور بر دقیقه جداسازی شدند و سه بار با اتانل خالص به منظور حذف TEOS واکنش نداده، شست‌وشو داده شدند. در پایان با استفاده از آن تحت خلاء در دمای ۳۸۳ کلون به طور کامل خشک گردیدند.

1- Chlorination of metallic carbides

2- Carbonization

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد اولیه

تترائیل ارتوسیلیکات (TEOS)، آمونیاک ۲۸٪ و آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) به عنوان ماده پایه، کاتالیزور در ساخت

جدول ۱: ترکیب درصد عنصری صفحات فولادی استفاده شده.

عنصر	آهن	کربن	منگنز	فسفر	گوگرد	دیگر عناصر
درصد وزنی	۹۹،۰۹	۰،۱۲	۰،۶	۰،۰۴۵	۰،۰۴۵	≤ ۰،۱

۲-۴- تهیه نانو کپسول‌های پر شده با عوامل ترمیم‌کننده

به منظور کپسوله کردن عوامل ترمیم‌کننده درون نانوکره‌های ساخته شده از روش محفظه خلا استفاده شد [۲۱]. ابتدا آمیزه‌های اشیاعی از پلی آمین و اپوکسی در استن تهیه شد. سپس مقدار مشخص و مورد نیاز از نانو کپسول‌های ساخته شده همراه با آمیزه پلی آمین-استن و اپوکسی-استن اشیاع به درون محفظه‌ای مجهز به شیر خلاء به طور جداگانه انتقال داده شدند و پس از بسته شدن درب محفظه، با استفاده از پمپ خلا، هوای درون محفظه خارج شد. با انجام خلا، هوای محبوس در حفرات نانو کپسول‌ها خارج و جای خود را به پلی آمین و اپوکسی محلول در استن دادند. پس از پایان این فرآیند، نانو کره‌های حاوی عوامل ترمیم‌کننده آمینی و اپوکسی با استفاده از اتانل شست‌وشو داده شدند و در گرم‌خانه با دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به طور کامل خشک گردیدند.

۲-۵- ساخت پوشش‌های اپوکسی

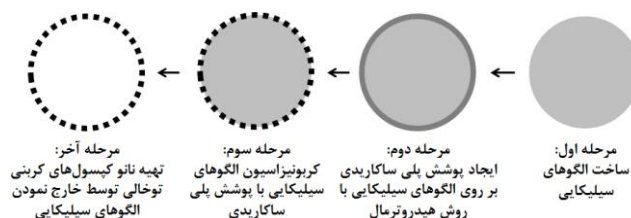
به منظور ساخت پوشش‌های اپوکسی حاوی نانو کپسول‌های کربنی پر شده با عوامل ترمیم‌کننده، ابتدا مقدار ۱۰ گرم از رزین اپوکسی به ظرف‌های پلاستیکی مخصوص افزوده شد. پس از آن با توجه به درصد نانو کپسول‌ها در پوشش که ۸ درصد وزنی بود، نانو کره‌ها به رزین اپوکسی افزوده شدند و به مدت ۳۰ دقیقه با هم‌زن مکانیکی (۴۰۰ دور بر دقیقه)، اختلاط و پراکنش اولیه نانو کپسول‌ها در اپوکسی انجام گردید. در پایان به منظور توزیع و پخش یکنواخت نانو کپسول‌ها، با استفاده از دستگاه فراصوت حمامی در توان ۱۰۰ وات و در طی ۲۰ سیکل کاری ۱۰ ثانیه‌ای، آمیزه‌ی رزین-نانو کپسول‌ها هم‌زده شدند. جهت جلوگیری از تخریب حرارتی رزین اپوکسی در حین فرآیند، از حمام آب و یخ استفاده شد. به منظور عدم انجام واکنش‌های پخت رزین در حین فرآیند پخش نانو کره‌ها، کاتالیزور پخت پلی آمینی حاوی ۴ درصد وزنی از نانو کره‌های کربنی بارگذاری شده با پلی آمین در آخرین مرحله افزوده شد.

1- Hydrothermal

در مرحله بعد، بر روی نانو ذرات ساخت شده به منظور ایجاد ساختار هسته-پوسته متخلخل بایستی آماده‌سازی انجام می‌گردد. در این مرحله، ۰,۲ گرم از نانو ذرات سیلیکای ساخت شده، به محلول آبی گلوکز با غلظت وزنی ۱,۲۵ گرم گلوکز بر دسی‌متر مکعب افزوده شد. به منظور انجام فرآیند هیدروترمال^۱، سوسپانسیون شکل گرفته، در گرم‌خانه با دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. پس از این مدت، نانو ذرات سیلیکای قهوه‌ای رنگ با ساختار هسته-پوسته شکل گرفت. این نانو ذرات به منظور حذف گلوکز اضافی، سه مرتبه با آب و اتانل شست‌وشو داده شدند. در مرحله آخر، این نانو ذرات درون کوره استوانه‌ای شکل با دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱,۵ ساعت و تحت جو نیتروژن قرار داده شدند تا با انجام کربونیزاسیون پوسته پلی ساکاریدی، نانوکره‌های سیلیکایی با پوسته کربنی متخلخل تشکیل شود. در نهایت با استفاده از محلول اسید هیدروفلوئوریک ۱۰ درصد، هسته‌های سیلیکایی به منظور دستیابی به کره‌های کربنی توخالی استخراج گردیدند. طرح‌واره مراحل ساخت نانو کپسول‌های کربنی توخالی در شکل ۱ نشان داده شده است.

۲-۳- اصلاح سطح نانو کپسول‌های کربنی

به منظور اصلاح شیمیایی سطح نانو کره‌های کربنی ساخته شده و عامل‌دار نمودن آن‌ها به منظور سازگاری بیشتر با پوشش اپوکسی، از عامل سیلانی APTES استفاده شد. برای این کار ابتدا ۹۰ میلی‌لیتر اتانل، ۵ میلی‌لیتر آب مقطر دوبار تقطیر شده و ۵ میلی‌لیتر عامل سیلانی APTES، به مدت ۳ ساعت هم‌زده شدند تا واکنش‌های آبکافت عامل سیلانی انجام شود. در این قسمت با افزودن ۳-۵ قطره اسید استیک، pH محلول در محدوده ۴,۵-۵ تثبیت شد تا سبب تسریع واکنش‌های آبکافت گردد. پس از آن ۲ گرم نانو کره کربنی به درون محلول اضافه گردید و به مدت ۵ ساعت هم‌زده شد تا واکنش‌های تراکمی بر روی سطح نانو کره‌ها به منظور عامل‌دار شدن آن‌ها انجام شود. در نهایت با استفاده از اتانل و آب مقطر، نانو کره‌های عامل‌دار شده سه بار با استفاده از دستگاه گریز از مرکز شست‌وشو داده شدند تا ترکیب سیلانی واکنش نداده خارج شود و پس از آن به منظور خشک شدن کامل در گرم‌خانه تحت خلاء با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند.



شکل ۱: طرح‌واره مراحل ساخت نانو کپسول‌های کربنی توخالی با استفاده از الگوهای سخت سیلیکایی.

۶-۲- پوشش‌دهی سطوح فولادی

به منظور اعمال پوشش‌های اپوکسی بر روی سطوح فولادی، صفحات فولادی بریده شده در ابعاد 15×10 سانتی‌متر مربع ابتدا با سمباده‌های ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ به خوبی صیقل داده شدند تا سطوح فوق‌عاری از هر گونه زنگ‌زدگی، پلیسه و آلودگی گردد. پس از این مرحله، سطوح با آب گرم و استن به خوبی شست‌وشو داده شدند تا هرگونه آلودگی و براده آهن از روی سطوح نام برده شده، زدوده شود و در آخر نیز با استن خالص، پاک‌سازی نهایی انجام گردید. پس از آن با استفاده از فیلم‌کش (ساخت کارگاه برادران لبنانی، ایران)، فیلمی از پوشش اپوکسی بدون و حاوی ۸ درصد وزنی از نانو کپسول‌ها با ضخامت ۹۰ میکرومتر بر روی سطوح فولادی اعمال گردید. پس از اعمال پوشش‌های فوق، نمونه‌های فولادی پوشش داده شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفتند تا پخت اولیه پوشش‌ها انجام شود و پس از آن، به مدت ۱ ساعت درون آونی با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند تا پخت نهایی پوشش‌ها انجام شود.

۷-۲- تجهیزات مورد استفاده

۱-۷-۲- آزمون FE-SEM

به منظور بررسی ریز ساختارهای الگوهای سیلیکایی و نانو کپسول‌های کربنی ساخته شده از آزمون FE-SEM استفاده شد. دستگاه مورد استفاده مدل Mira 3-XMU ساخت شرکت TESCAN کشور جمهوری چک بود. همچنین جهت هادی نمودن و پوشش‌دهی نمونه‌ها با استفاده از طلا، از دستگاه پوشش‌دهی پاششی از نوع پلارون استفاده شد.

۲-۷-۲- آزمون طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوری (FT-IR)

با استفاده از آزمون FT-IR، اصلاح سطح شیمیایی نانو کپسول‌های کربنی با استفاده از عامل سیلانی پایه آمینی مورد بررسی قرار گرفت. این آزمون با استفاده از قرص‌های KBr و در محدوده عدد موج $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ با استفاده از دستگاه Bruker ساخت کشور آلمان مدل Tensor 27 انجام شد.

۳-۷-۲- آزمون SVET

خواص خودترمیم‌شوندگی پوشش‌های اپوکسی بدون و حاوی ۸ درصد وزنی از نانو کپسول‌های کربنی پر شده با اپوکسی با استفاده از آزمون SVET و در محلول ۰.۳٪ وزنی از NaCl مورد بررسی قرار گرفت. دستگاه مورد استفاده ساخت شرکت Applicable Electronics کشور آمریکا بود. پس از تهیه سطوح فولادی پوشش داده شده و قبل از غوطه‌وری در محلول نمکی، با استفاده از تیغ جراحی، خراشی به طول ۱ میلی‌متر و عرض ۵۰ میکرومتر بر روی پوشش ایجاد شد. سپس به جز سطحی به مساحت ۲ میلی‌متر مربع

که شامل ناحیه خراش می‌شد، بقیه سطح نمونه‌ها با استفاده از چسب به خوبی عایق‌بندی شد. الکتروود نوسانی از جنس پلاتین با نوک کرومی و از جنس اکسید پلاتین با قطر حدود ۲۰ میکرومتر بود. آزمون الکتروود نوسانی روبشی بر روی نمونه‌ها پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول نمکی انجام پذیرفت و جریان‌های کاتدی و آندی در ناحیه خراش هر ۴ ساعت و در فاصله ۱۰۰ میکرومتری بالای پوشش اندازه‌گیری شد. با استفاده از نرم‌افزار Quikgrid نقشه‌های جریان‌های کاتدی و آندی در ناحیه خراش رسم شد. تغییرات چگالی کل جریان‌های کاتدی و آندی در ناحیه خراش رسم شد. طریق انتگرال‌گیری توزیع چگالی جریان‌های کاتدی و آندی در سطح روبش شده با استفاده از رابطه‌های ۱ و ۲ با گذشت زمان محاسبه شدند [۲۲، ۲۳].

$$I_{cathodic} = \int_{x_{min}}^{x_{max}} \int_{y_{min}}^{y_{max}} [i_z(x,y) < 0] dx dy \quad (1)$$

$$I_{anodic} = \int_{x_{min}}^{x_{max}} \int_{y_{min}}^{y_{max}} [i_z(x,y) > 0] dx dy \quad (2)$$

لازم به ذکر می‌باشد که پس از اعمال خراش و قبل از غوطه‌وری در محلول نمکی، به منظور انجام کامل واکنش‌های پخت میان اپوکسی و پلی آمین رهایش یافته از کپسول‌ها، نمونه‌ها ۵ ساعت در دمای محیط قرار داده شدند.

۳- نتایج و بحث

۱-۳- آزمون FE-SEM

پس از ساخت الگوهای سیلیکایی و نانو کپسول‌های توخالی، با استفاده از آزمون FE-SEM قطر و شکل هندسی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۲، تصاویر FE-SEM مربوط به الگوهای سیلیکایی و نانو کپسول‌های توخالی نشان داده شده است.

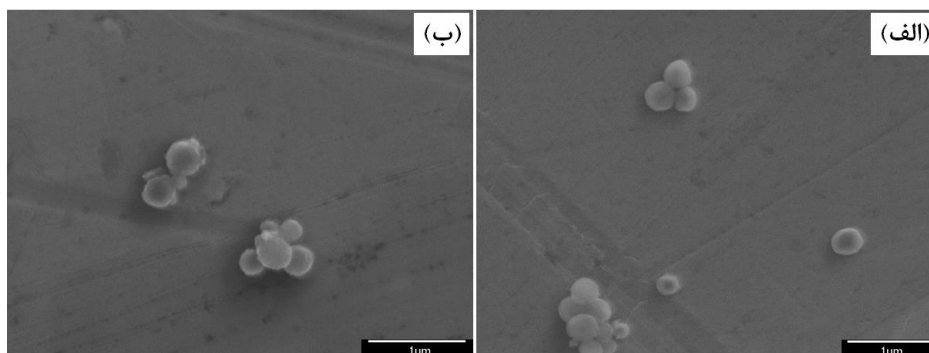
همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، الگوهای سیلیکایی ساخته شده و در نتیجه آن نانو کپسول‌های کربنی ساخته شده از شکل هندسی کروی و منظمی برخوردار می‌باشند. قطر متوسط نانو کپسول‌های کربنی ساخته شده در حدود ۲۹۰ نانومتر می‌باشد. همچنین مطابق شکل ۲، پس از اسیدشویی و خارج نمودن الگوی سیلیکایی، پایداری ابعادی پوسته کربنی به خوبی حفظ شده است. این موضوع به خوبی نشان‌دهنده استحکام کافی پوسته کربنی می‌باشد که یکی از مهم‌ترین عوامل در مبحث نانو کپسول‌ها می‌باشد. پایین بودن استحکام مکانیکی پوسته سبب شکسته شدن پوسته در خلال فرآیند اختلاط رزین و نانو کپسول‌ها و در نتیجه خروج ترک‌کیات کپسوله شده در مراحل آغازین ساخت پوشش‌های ترمیم‌شونده می‌شود.

این موضوع بیشتر در مورد کپسول‌هایی با پوسته پلیمری

۲-۳-۲-۳- FT-IR آزمون

صحت انجام اصلاح سطح شیمیایی نانو کپسول‌های کربنی با استفاده از عامل سیلانی آمینی با استفاده از آزمون FT-IR انجام شد. طیف‌های FT-IR مربوط به نانوکره‌های کربنی قبل و بعد از اصلاح سطح و همچنین پیک‌های شاخص مرتبط با آن‌ها در شکل ۳ و جدول ۲ نشان داده شده است.

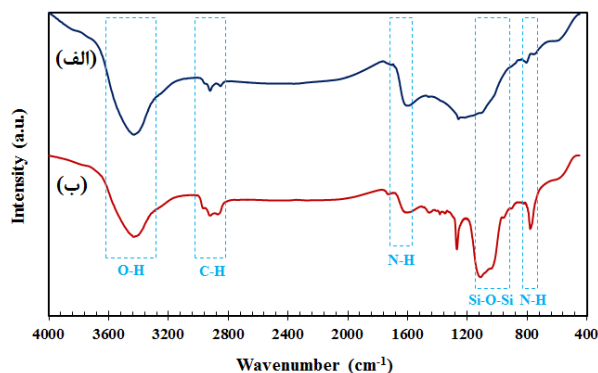
همچون پلی‌آنیلین، پلی‌اوره، اوره-فرمالدهید و نظایر آن مطرح می‌شود که پس از خارج نمودن هسته و خشک شدن کپسول‌ها پس از اتمام فرآیندهای پلیمریزاسیون، پوسته پلیمری پایداری ابعادی خود را از دست می‌دهد و در بسیاری از مواقع همراه با پارگی زودهنگام پوسته همراه می‌باشد. همچنین ابعاد این کپسول‌ها اغلب در مقیاس میکرو است و ساخت آن‌ها در مقیاس نانو با محدودیت‌های فرآیندی بسیاری همراه می‌باشد.



شکل ۲: تصاویر FE-SEM مربوط به (الف) الگوهای سیلیکایی و (ب) نانو کپسول‌های کربنی.

جدول ۲: پیک‌های مشخصه به دست آمده از آزمون FT-IR برای نانو کپسول‌های اصلاح نشده و اصلاح شده.

عدد موجی (cm^{-1})		نوع پیوند
نانو کره‌های اصلاح شده	نانو کپسول‌های اصلاح نشده	
۳۳۸۰	۳۳۸۰	کشیدگی گروه‌های O-H
۲۹۲۵ و ۲۸۳۰	۲۹۲۵ و ۲۸۳۰	کشیدگی پیوند C-H
۱۶۲۵ و ۷۸۸	-	خمش پیوند N-H
۱۱۳۶	-	کشیدگی نامتقارن پیوند Si-O-Si



شکل ۳: طیف‌های FT-IR مربوط به (الف) نانوکپسول‌های اصلاح نشده و (ب) اصلاح سطح شده.

$$A(\%) = \frac{(W_1 - W_2)}{W_1} \times 100 \% \quad (3)$$

در جدول ۳، نتایج حاصل از این توزین‌ها برای نانو کپسول‌های پر شده با عوامل ترمیم‌کننده اپوکسی و پلی‌آمینی آورده شده است. مطابق با نتایج نشان داده شده در جدول ۳، مقادیر اپوکسی و پلی‌آمینی کپسوله شده در نانو کپسول‌های کربنی به ترتیب ۹،۱ و ۱۰،۸٪ وزنی نسبت به وزن کپسول‌های کربنی می‌باشد. این نتایج به وضوح نشان‌دهنده پر شدن موفق عوامل ترمیم‌کننده اپوکسی و پلی‌آمینی در نانو کپسول‌های کربنی می‌باشد. علت بالا بودن درصد وزنی پلی‌آمینی کپسوله شده نسبت به اپوکسی، پایین بودن وزن مولکولی پلی‌آمینی مورد استفاده در مقایسه با اپوکسی می‌باشد که راحت‌تر از خلل و فرج موجود در پوسته کربنی عبور و به داخل کپسول‌ها نفوذ می‌کند.

۳-۴- آزمون SVET

از آزمون SVET جهت بررسی مراحل اولیه پیشرفت واکنش‌های خوردگی در ناحیه خراش و مطالعه خواص خودترمیم‌شوندگی رزین اپوکسی حاوی نانو کپسول‌های کربنی پر شده با اپوکسی و پلی‌آمینی استفاده شد. آزمون SVET از جمله روش‌های الکتروشیمیایی محلی در مطالعه خواص ضد خوردگی و خودترمیم‌شوندگی پوشش‌ها می‌باشد که توانایی اندازه‌گیری جریان‌های آندی و کاتدی در محل مورد نظر و همچنین ارائه نقشه‌های جریان‌های کاتدی و آندی را به صورت دوبعدی در نواحی مورد نظر دارد. با استفاده از این آزمون، می‌توان علاوه بر مقایسه رفتار خودترمیم‌شوندگی پوشش‌های مختلف در زمان‌های مختلف غوطه‌وری که از مقایسه مقادیر کل جریان‌های انتگرال‌گیری شده کاتدی و آندی حاصل می‌گردد و در آن پوشش‌هایی با جریان‌های کاتدی و آندی کمتر در ناحیه خراش از ترمیم‌شوندگی بالاتری برخوردار می‌باشند، مکانیسم‌های خودترمیم‌شوندگی را نیز می‌توان به راحتی و با دقت بالایی تخمین زد. در واقع پس از رهايش عوامل ترميم‌کننده در ناحیه خراش و انجام آزمون SVET در زمان‌های غوطه‌وری مختلف، اگر جریان‌های کاتدی و آندی کاهش یابند، نشان‌دهنده رهايش عوامل ترميم‌کننده با زمان می‌باشد.

همان‌طور که در شکل ۳ و جدول ۲ نشان داده شده است، پیک شاخص عریضی که در عدد موج 3380 cm^{-1} در طیف FT-IR مربوط به نانو کپسول‌های کربنی قبل و بعد از اصلاح سطح مشاهده می‌شود، مربوط به کشیدگی گروه‌های هیدروکسیل (O-H) رطوبت جذب شده به صورت فیزیکی در سطح آنها می‌باشد [۲۴، ۲۵]. همچنین، پیک‌های مشاهده شده در 2830 و 2925 cm^{-1} مربوط به کشیدگی پیوند C-H موجود در پوسته کربنی و همچنین قسمت زنجیره آلی (گروه‌های اتوکسی) عامل سیلانی می‌باشد [۲۵]. کشیدگی نامتقارن پیوند Si-O-Si موجود در طیف نانو کپسول‌های کربنی اصلاح سطح شده که مربوط به بخش سیلانی می‌باشد، در محدوده عدد موج $1020-1110 \text{ cm}^{-1}$ قابل مشاهده می‌باشد [۲۶، ۲۷]. مطابق با شکل ۳، پیک‌های مربوط به خمش گروه‌های آمینی (N-H) موجود در عامل سیلانی نیز در 788 و 1625 cm^{-1} قابل مشاهده می‌باشد [۲۸]. این نتایج حاکی از اصلاح سطح شدن نانو کپسول‌های کربنی با عامل سیلانی آمینی می‌باشد. اهمیت اصلاح سطح این کپسول‌ها از این نظر اهمیت دارد که در دماهای بالا (حدود ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد) تقریباً هیچ‌گونه گروه عاملی بر روی سطح آن‌ها وجود ندارد. در نتیجه جهت اختلاط مناسب با زمینه اپوکسی و همچنین توزیع مناسب آنها در زمینه، بایستی این نانو کپسول‌ها اصلاح سطح شوند تا توزیع، پراکنش و برهم‌کنش آنها با زمینه اپوکسی بهبود یابد.

۳-۳- محاسبه محتوای اپوکسی و پلی‌آمینی کپسوله شده

برای اندازه‌گیری مقادیر عوامل ترمیم‌کننده کپسوله شده از روش سوکسوله^۱ استفاده گردید. در ابتدا مقدار مشخصی از هر یک از کپسول‌های پر شده برداشته شد و پس از خروج کامل حلال و دیگر ترکیبات فرار با استفاده از آون خلا، درون کیسه‌ای از جنس کاغذ صافی قرار داده شد. سپس کیسه حاوی نانو کپسول‌ها درون سوکسوله قرار داده شدند و وزن آن (W_1) اندازه‌گیری گردید. در نهایت کیسه محتوی نانو کپسول‌ها به مدت ۹ ساعت در تماس با استن قرار گرفت و پس از آن در آونی با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به طور کامل خشک گردید و پس از سرد شدن، وزن آنها (W_2) دوباره توزین شد. در پایان با استفاده از رابطه ۳، مقادیر هسته نانو کره‌های ساخته شده (A) تعیین گردید [۲۹].

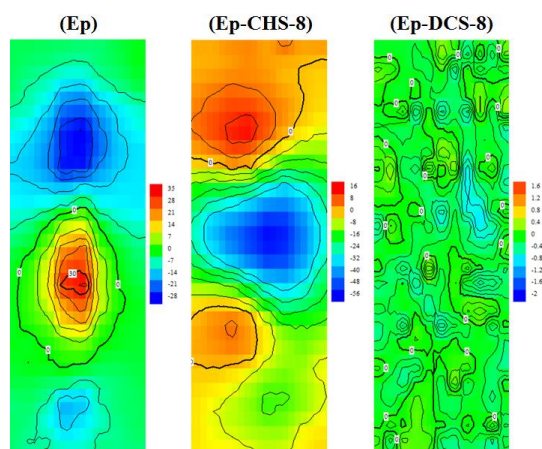
1- Soxhlet method

جدول ۳: نتایج حاصل از توزین نانو کپسول‌های پر شده با عوامل ترمیم‌کننده قبل و بعد از شست‌وشوی هسته.

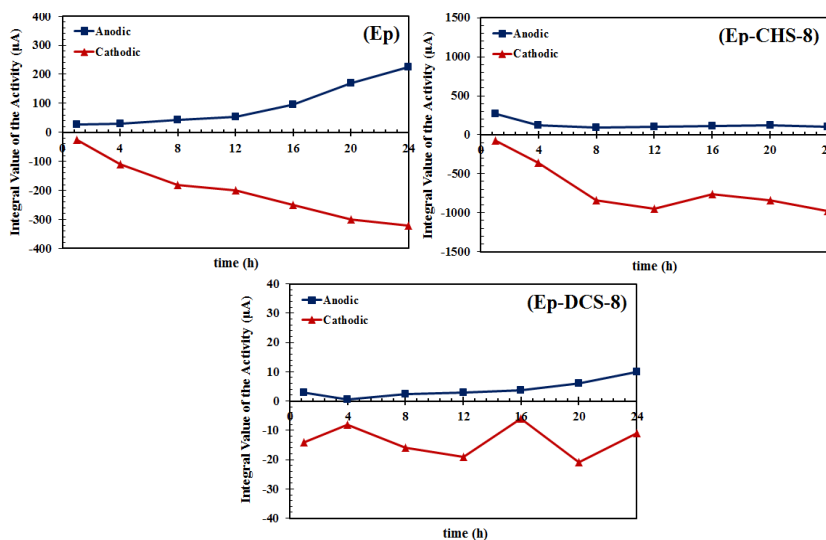
نوع کپسول	W_1 (g)	W_2 (g)	A (%)
کپسول‌های پر شده با اپوکسی	۰،۲۸۵	۰،۲۵۹	۹،۱
کپسول‌های پر شده با پلی‌آمینی	۰،۳۱۴	۰،۲۸۰	۱۰،۸

نمونه‌های مورد بررسی در این آزمون شامل نمونه اپوکسی خالص به عنوان نمونه شاهد (Ep)، نمونه اپوکسی حاوی ۸٪ وزنی از نانو کپسول‌های کربنی توخالی (Ep-CHS-8) و نمونه اپوکسی حاوی ۸٪ وزنی از نانو کپسول‌های کربنی پر شده با اپوکسی و پلی‌آمین (Ep-DCS-8) بودند. بعد از اعمال خراش و فرارگیری نمونه‌ها به مدت ۵ ساعت در دمای محیط به منظور انجام واکنش‌های پخت میان گروه‌های اپوکسی و پلی‌آمین رهایش یافته، آزمون فوق در محلول ۰.۳٪ وزنی از نمک NaCl انجام گرفت. نقشه‌های جریان‌های کاتدی و آندی و همچنین تغییرات چگالی کل جریان‌های کاتدی و آندی به دست آمده از طریق انتگرال‌گیری توزیع چگالی جریان در سطح رویش شده برای نمونه‌ها با گذشت زمان به ترتیب در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است.

نوع بازدارندگی این عوامل نیز از روی تاثیر بیشتر آنها بر جریان‌های آندی و یا کاتدی نیز قابل ارزیابی می‌باشد. اما جهت استخراج این اطلاعات با استفاده از آزمون‌های الکتروشیمیایی دیگر همچون آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، حتماً بایستی از آزمون‌های کمکی دیگر همچون آزمون‌های پلاریزاسیون و نویز الکتروشیمیایی استفاده نمود که علاوه بر زمان بر بودن، سبب افزایش هزینه‌ها نیز می‌گردد. همچنین این آزمون‌ها، توانایی ارزیابی خواص الکتروشیمیایی را به صورت محلی در یک ناحیه خاص ندارند و تنها می‌توانند خواص مورد نظر را تنها در یک سطح مشخص انجام دهند. بنابراین نمی‌توان تاثیر و نقش نواحی مختلف که در ارتباط با پوشش‌های خراش‌دار ناحیه خراش و ناحیه بدون خراش می‌باشد را تمایز داد.



شکل ۴: تصاویر نقشه‌های جریان‌های کاتدی و آندی در ناحیه اطراف خراش برای پوشش‌های مختلف بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول ۰.۳٪ وزنی از NaCl. واحد چگالی جریان $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ و مساحت سطح رویش شده $1 \times 2 \text{ mm}^2$.



شکل ۵: تغییرات چگالی کل جریان‌های کاتدی و آندی به دست آمده از طریق انتگرال‌گیری توزیع چگالی جریان در سطح رویش شده برای پوشش‌های مختلف با گذشت زمان.

مقایسه با دیگر پوشش‌ها برخوردار می‌باشد. دلیل این موضوع رهايش عوامل اپوکسی و پلی‌آمین در ناحیه خراش و در خلال اعمال خراش به واسطه تخریب نانو کپسول‌های کربنی پر شده می‌باشد. رهايش عوامل اپوکسی و پلی‌آمین و نفوذ آن‌ها به ناحیه خراش با استفاده از نیروهای مویبگی و همچنین واکنش‌های پخت آن‌ها در ناحیه خراش سبب ترمیم‌شوندگی ناحیه خراش شده است. در واقع رهايش این عوامل سبب پیدایش یک لایه محافظ در ناحیه خراش شده است و نفوذ عوامل خوردنده در ناحیه خراش را در مدت زمان غوطه‌وری تقریباً غیرممکن ساخته است. بنابراین ناحیه خراش و فصل مشترک پوشش با زیرآیند فلزی توسط لایه‌ای از جنس زمینه پوشش پوشانده می‌شود و سبب مسدود شدن نقاط فعال در ناحیه خراش که مستعد انجام واکنش‌های کاتدی و آندی می‌باشند، می‌شوند. بنابراین رهايش این عوامل ترمیم‌کننده به دلیل آن که از انجام واکنش‌های کاتدی و آندی به صورت هم‌زمان جلوگیری می‌نماید، می‌تواند به صورت یک بازدارنده ترکیبی از انجام واکنش‌های خوردگی جلوگیری نماید. بنابراین پوشش حاوی نانو کپسول‌های پر شده با عوامل اپوکسی و پلی‌آمین از خواص خود ترمیم‌شوندگی و سدکنندگی قابل توجهی در مقایسه با دیگر پوشش‌ها برخوردار می‌باشد که این موضوع به خوبی از نتایج آزمون SVET برای این پوشش‌ها قابل اثبات می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش خواص خود ترمیم‌شوندگی پوشش اپوکسی پر شده با نانو کپسول‌های کربنی بارگذاری شده با عوامل اپوکسی و پلی‌آمین مورد بررسی قرار گرفت. نانو کپسول‌های کربنی با استفاده از الگوهای کروی سیلیکایی و از طریق کربونیزاسیون لایه پلی‌ساکرایدی به وجود آمده بر روی آنها و سپس استخراج الگوها با استفاده از فرآیند اسیدشویی ساخته شدند. نتایج نشان داد که پس از ساخت این کپسول‌های کروی و استخراج الگوهای سیلیکایی، با استفاده از روش محافظه‌خلاق، عوامل اپوکسی و پلی‌آمین به صورت موفقیت‌آمیزی درون این کپسول‌ها نشانده شدند. همچنین بعد از اعمال پوشش اپوکسی حاوی این نانو کپسول‌ها بر روی زیرآیندهای فولادی و اعمال خراش، در طی رهايش عوامل نشانده شده از نانو کپسول‌های کربنی تخریب شده در ناحیه خراش، خراش به وجود آمده می‌تواند به طور مناسبی در نتیجه واکنش‌های پخت میان گروه‌های اپوکسی و پلی‌آمین رهايش یافته ترمیم شود.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از زحمات ارزنده اساتید دانشکده علم مواد و مهندسی دانشگاه دلفت هلند، گروه الکتروشیمی و فناوری خوردگی، دکتر پیمان طاهری، دکتر یایزا گونزالس گارسیا و پروفیسور آریان مول جهت فراهم نمودن بخشی از تجهیزات مورد استفاده در این پژوهش تشکر و قدردانی می‌گردد.

همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، برای پوشش Ep پس از اعمال خراش و غوطه‌وری در محلول خوردنده، با نفوذ یون‌های خوردنده کلرید و هیدروکسیل به ناحیه خراش، واکنش‌های کاتدی و آندی در ناحیه خراش به وجود آمده است. پیدایش ناحیه‌های کاتدی و آندی در ناحیه خراش حاکی از عدم توانایی رزین اپوکسی در ترمیم‌کنندگی ناحیه خراش می‌باشد. این موضوع همچنین می‌تواند با افزایش دانسیته کل جریان‌های کاتدی و آندی با گذشت زمان مطابق با شکل ۵ نشان داده شود. با افزایش زمان غوطه‌وری و نفوذ بیشتر عوامل خوردنده به ناحیه خراش، سرعت واکنش‌های کاتدی و آندی در آن ناحیه بیشتر می‌شود. همچنین یکی از دلایل پیدایش ناحیه‌های کاتدی در ابتدا و انتهای خراش، جدایش پوشش از زیرآیند فولادی در ابتدا و انتهای خراش می‌باشد. در هنگام اعمال خراش توسط تیغ جراحی، بیشترین مقدار تنش‌های مکانیکی در نواحی ابتدایی و انتهایی خراش به پوشش اعمال می‌گردد. این تنش‌ها سبب تخریب و جدایش پوشش از زیرآیند فلزی در نواحی ابتدا و انتهای ناحیه خراش می‌گردند. پس از غوطه‌ور نمودن پوشش در الکترولیت خوردنده، الکترولیت از ناحیه خراش شروع به نفوذ در فصل مشترک پوشش و زیرآیند فلزی می‌نماید و بهترین نقاط برای تجمع الکترولیت در زیر پوشش، نواحی جدایش یافته می‌باشد. انجام واکنش‌های کاتدی در آن محل‌ها سبب افزایش تدریجی pH و افزایش نرخ جدایش پوشش از زیرآیند فلزی در نتیجه آبکافت پیوندهای شکل گرفته بین پوشش و سطح زیرآیند فلزی می‌شود. در نتیجه، در ابتدا و انتهای خراش که محل تجمع الکترولیت می‌باشد، فعالیت‌های کاتدی قابل مشاهده می‌باشد.

برای پوشش Ep-CHS-8 مطابق با شکل ۴، نواحی کاتدی و آندی از وسعت بیشتری برخوردار می‌باشد. دلیل این موضوع نفوذ راحت‌تر عوامل خوردنده به داخل خراش و پوشش می‌باشد و این موضوع از وجود نانو کپسول‌های کربنی توخالی در پوشش اپوکسی سرچشمه می‌گیرد. در حقیقت توزیع نانو کپسول‌های کربنی در پوشش اپوکسی به دلیل وجود هوا در آنها، مجراهای مناسبی را جهت عبور و ذخیره الکترولیت و یون‌های خوردنده به داخل پوشش فراهم می‌کند. در پی عبور و جذب بیشتر الکترولیت در داخل پوشش، خلل و فرج‌های بیشتری در پوشش به وجود می‌آید که همراه با جدایش پوشش از زیرآیند فلزی می‌باشد. جدایش پوشش از زیرآیند فولادی و حبس شدن الکترولیت و یون‌های خوردنده در ناحیه بین پوشش و زیرآیند سبب به وجود آمدن نواحی کاتدی گسترده‌تری می‌شود که این موضوع با افزایش چشم‌گیر چگالی کل جریان کاتدی در مقایسه با جریان آندی مطابق با شکل ۵ همراه شده است. این در حالی می‌باشد که پوشش Ep-DCS-8 از کمترین چگالی جریان‌های کاتدی و آندی برخوردار می‌باشد. همان‌گونه که در شکل ۴ نشان داده شده است، هیچ‌گونه نواحی کاتدی و آندی چه در ناحیه خراش و چه در اطراف خراش دیده نمی‌شود. همچنین مطابق با شکل ۵، این پوشش از کمترین چگالی جریان‌های کاتدی و آندی در

۵- مراجع

1. P. Kardar, H. Yari, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh, Smart self-healing polymer coatings: mechanical damage repair and corrosion prevention. *Ind. Appl. Intell. Polym. Coat. Springer*, (2016), 511–535.
2. X. Wang, J. Feng, Y. Bai, Q. Zhang, Y. Yin, Synthesis, Properties, and applications of hollow micro-/nanostructures. *Chem. Rev.* 116(2016), 10983-11060
۳. پ. کارد، ح. یاری، پوشش‌های خود تمیزشونده جهت بازیابی آسیب‌های مکانیکی - مبانی، طراحی و کاربرد. نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ. ۵(۱۳۹۴)، ۸۵-۹۵.
4. S. Scharf, M. Noeske, W. L. Cavalcanti, Multi-functional, self-healing coatings for corrosion protection: materials, design and processing, *Handb. Smart Coatings Mater. Prot.* (2014), 75.
۵. س. آ. حدادیان، ا. رضائی سعادت‌آبادی، م. مهدویان احدی. مروری بر روش‌های ساخت نانو کره‌های توخالی کربنی جهت استفاده در پوشش‌های سطح. نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ. ۷(۱۳۹۶)، ۱-۱۶.
۶. ل. رسولی، ر. نادری محمودی، م. مهدویان احدی، ا. م. اعرابی. اثر ساختار ژئولیت به عنوان حامل بازدارنده معدنی بر خوردگی فولاد نرم در محلول سدیم کلراید. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. ۱۰(۱۳۹۵)، ۲۶۷-۲۷۷.
7. A. Golgoon, M. Aliofkhaezraei, M. Toorani, A. R. Rouhaghdam, Corrosion Protection performance of nanoclay-polyester nanocomposite coatings. *Prog. Color. Color. Coat.* 9 (2016) 223–232.
8. G. S. Sajadi, S. M. A. Hosseini, M. G. Bahrami, M. Shahidi, Electrochemical evaluation of polyvinyl butyral coating containing polypyrrole/zno nanocomposite for corrosion protection of al alloy. *Prog. Color. Color. Coat.* 10(2017), 205–216.
۹. د. رئیس‌سی، ر. شجاع رضوی، م. طاهران، ارزیابی خواص مکانیکی و ضد خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی. Pu-SiC. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. ۹(۱۳۹۴)، ۲۳۹-۲۵۰.
۱۰. ب. نیک‌روش، ع. ا. سربای، س. م. کشیرپها، بررسی اثر پیگمنت‌های اکسید آهن میکایی و آلومینیم ورقه‌ای بر افزایش مقاومت پوشش با روش EIS و آزمون مه نمکی. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. ۲(۱۳۸۷)، ۲۲۷-۲۳۶.
11. S. J. García, H. R. Fischer, P. A. White, J. Mardel, Y. González-García, J. M. C. Mol, A. E. Hughes, Self-healing anticorrosive organic coating based on an encapsulated water reactive silyl ester: Synthesis and proof of concept. *Prog. Org. Coat.* 70(2011), 142–149.
12. S. K. Ghosh, Self-healing materials: fundamentals, design strategies, and applications, John Wiley & Sons, 2009.
13. E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh, Corrosion Inhibitor release from Zn-Al-[PO43-]-[CO32-] layered double hydroxide nanoparticles. *Prog. Color. Color. Coat.* 9(2016), 233–248.
14. H. Yi, Y. Deng, C. Wang, Pickering emulsion-based fabrication of epoxy and amine microcapsules for dual core self-healing coating. *Compos. Sci. Technol.* 133(2016), 51–59.
15. H. Zhang, J. Wang, X. Liu, Z. Wang, S. Wang, High performance self-healing epoxy / polyamide protective coating containing epoxy microcapsules and polyaniline nano fi bers for mild carbon steel. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52(2013), 10172-10180.
16. X. Liu, H. Zhang, J. Wang, Z. Wang, S. Wang, Preparation of epoxy microcapsule based self-healing coatings and their behavior, *Surf. Coatings Technol.* 206 (2012), 4976–4980.
17. P. A. Pratama, M. Sharifi, A. M. Peterson, G. R. Palmese, Room temperature self-healing thermoset based on the diels-alder reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5(2013), 12425–12431.
18. M. Samadzadeh, S. H. Boura, M. Peikari, A. Ashrafi, M. Kasirha, Tung oil: An autonomous repairing agent for self-healing epoxy coatings. *Prog. Org. Coat.* 70(2011), 383–387.
19. Y. Bao, C. Shi, T. Wang, X. Li, J. Ma, Recent progress in hollow silica: Template synthesis, morphologies and applications. *Microporous Mesoporous Mater.* 227(2016), 121–136.
20. S. Ikeda, K. Tachi, Y. H. Ng, Y. Ikoma, T. Sakata, H. Mori, T. Harada, M. Matsumura, Selective adsorption of glucose-derived carbon precursor on amino-functionalized porous silica for fabrication of hollow carbon spheres with porous walls. *Chem. Mater.* 19(2007), 4335–4340.
21. E. Abdullayev, V. Abbasov, A. Tursunbayeva, V. Portnov, H. Ibrahimov, G. Mukhtarova, Y. Lvov, Self-healing coatings based on halloysite clay polymer composites for protection of copper alloys. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5(2013), 4464–4471.
22. N. Pirhady Tavandashti, M. Ghorbani, A. Shojaei, Y. Gonzalez-Garcia, H. Terry, J.M.C. Mol, PH responsive Ce(III) loaded polyaniline nanofibers for self-healing corrosion protection of AA2024-T3. *Prog. Org. Coat.* 99(2016), 197–209.
23. N. Pirhady Tavandashti, M. Ghorbani, A. Shojaei, J. M. C. Mol, H. Terry, K. Baert, Y. Gonzalez-Garcia, Inhibitor-loaded conducting polymer capsules for active corrosion protection of coating defects. *Corros. Sci.* 112(2016), 138–149.
24. A. Ghazizadeh, S. A. Haddadi, M. Mahdavian, The effect of sol-gel surface modified silver nanoparticles on the protective properties of the epoxy coating. *RSC Adv.* 6(2016), 18996–19006.
25. S. A. Haddadi, M. Mahdavian, E. Karimi, Evaluation of the corrosion protection properties of an epoxy coating containing sol-gel surface modified nano-zirconia on mild steel. *RSC Adv.* 5(2015), 28769–28777.
26. S. A. Haddadi, M. Mahdavian-Ahadi, F. Abbasi, Effect of nanosilica and boron carbide on adhesion strength of high temperature adhesive based on phenolic resin for graphite bonding. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53(2014), 11747–11754.
27. S. A. Haddadi, A. Ramazani SA, S. Talebi, S. Fattahpour, M. Hasany, Investigation of the effect of nanosilica on rheological, thermal, mechanical, structural, and piezoelectric properties of PVDF nanofibers fabricated using electrospinning technique. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56(2017), 12596–12607.
28. D. L. Pavia, Introduction to spectroscopy, Cengage Brain. Washington. 2009, 691-696.
29. T. Siva, S. Sathiyarayanan, Self healing coatings containing dual active agent loaded urea formaldehyde (UF) microcapsules. *Prog. Org. Coatings.* 82(2015), 57–67.