

مروری بر پیشرفت در فرآیندهای کپسوله‌سازی و مکانیسم‌های خودترمیم‌شوندگی برای محافظت در برابر خوردگی فعال

مجید میرزایی⁺*

گروه پژوهشی مواد غیرفلزی، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

طیبه محبی

گروه شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

مجید رضایی آبادچی

گروه پژوهشی مواد غیرفلزی، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

چکیده: استفاده از پوشش‌های آلی، رایج‌ترین و به صرفه‌ترین روش برای محافظت در برابر خوردگی و افزایش عمر مفید بسیاری از سازه‌های فلزی در محیط‌های خوردنده است. با این حال، پس از ایجاد آسیب در پوشش محافظ، فرآیندهای تخریب به سرعت گسترش می‌یابد. برای دستیابی به عملکرد طولانی مدت پوشش در محیط خوردنده، محافظت فعال به کارگرفته شده همراه با عیوب خودترمیم‌شونده ضروری است. در مقاله مروری حاضر ابتدا ویژگی مواد خودترمیم برای کاربردهای ضد خوردگی بیان شده، سپس به طبقه‌بندی فرآیند کپسوله‌سازی که شامل کپسوله‌سازی فیزیکی و شیمیایی بوده پرداخته شده و در نهایت خلاصه‌ای از کارهای اخیر در زمینه سیستم‌های حفاظتی چند سطحی جدید ارائه شده که بر اساس رهاسازی کنترل‌شده گونه‌های ضد خوردگی از میکرو و نانو حامل هوشمند، در یک زمینه پوشش پلیمری است. همچنین این مقاله یک رویکرد خودترمیمی که شامل چندین مکانیسم پیشگیری و ترمیم آسیب را بوده را مورد بررسی قرار می‌دهد، که شامل به دام افتادن یون‌های خوردنده، مهار خوردگی و جابجایی آب از نقص‌های فعال می‌باشد. در بخش دیگر مقاله مروری بر روش‌های ارزیابی عملکرد پوشش‌های خودترمیم‌شونده با استفاده از تکنیک‌های الکتروشیمیایی، سطحی و میکروسکوپی شده است و همچنین پیشنهادهایی برای تکنیک‌های الکتروشیمیایی جایگزین برای ارزیابی پوشش خودترمیم‌شونده بررسی می‌شوند. در انتها در بحث ملدینگ، به تحقیقات محاسباتی در مورد مواد خودترمیم‌شونده پرداخته می‌شود.

کلمات کلیدی: پوشش آلی، محافظت فعال، مواد ضد خوردگی، میکرو/نانوحامل، مکانیسم‌های خودترمیم‌شوندگی

KEYWORDS: Organic coating, Active protection, Anti-corrosion materials, Micro/nanocarrier, Self-healing mechanisms

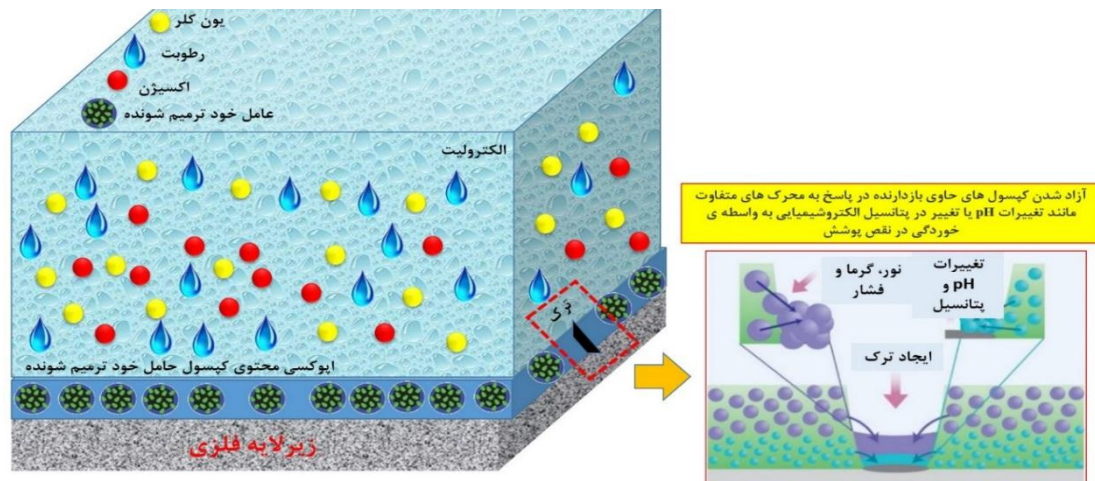
مقدمه

خوردگی یکی از مواردی است که اثر خود را نه تنها در مراحل طراحی، ساخت و تولید و بهره برداری نمایان می‌سازد، بلکه مبالغ عظیمی را نیز در مرحله حفاظت و نگهداری به خود اختصاص می‌دهد. سالانه ۴ درصد تولید ناخالص داخلی کشورهای صنعتی، صرف هزینه‌های مرتبط با خوردگی می‌شود [۱، ۲]. از آنجایی که آلیاژهای فلزی عملاً بخشی از هر سازه از جمله وسایل نقلیه، صنایع برق، نفت و پتروشیمی هستند، تأثیر منفی خوردگی را می‌توان در این صنایع احساس کرد. یکی از رایج‌ترین استراتژی‌های مورد استفاده مهندسين خوردگی برای محافظت از سازه‌های فلزی در برابر تخریب ناشی از خوردگی، استفاده از پوشش‌های آلی است [۳، ۴]. پوشش‌های پلیمری اثر سدی داشته و از تماس آب و گونه‌های مهاجم به بستر فلزی جلوگیری می‌کند [۵، ۶]. با این حال، تخریب پوشش ممکن است در نتیجه اثرات خارجی مانند اشعه UV، دما و عملکرد مکانیکی (خراش یا ترک) رخ دهد [۷، ۸] که منجر به باز شدن منافذ و ترک‌ها شده که از طریق آن عوامل خورنده می‌توانند پخش شوند و به فصل مشترک فلز و پوشش برسند و در نهایت منجر به شروع خوردگی شوند. بنابراین، حفاظت فعال علاوه بر حفاظت غیرفعال با هدف عمر طولانی سازه‌های فلزی مورد نیاز است. با این حال، روش‌های کلاسیک تعمیر نه تنها گران و زمان‌بر هستند، بلکه فقط برای آسیب‌های قابل مشاهده و قابل دسترس کارآمد هستند. بنابراین، این روش‌ها برای ترمیم آسیب‌های غیرقابل دسترس در داخل زمینه‌های مواد، مانند ریزترک‌ها، مناسب نیستند.

یکی از راه‌های دستیابی به اثر فعال، ترکیب گونه‌های فعالی است که می‌توانند مانع از فعالیت خوردگی شوند که مثال بارز آن‌ها ترکیبات فسفات و کرومات هستند [۹]. با وجود اینکه پوشش‌های کرومات عملکرد ضد خوردگی خوبی دارند، ولی سمیت بالا و اثرات سرطان‌زایی و زیست محیطی آن [۱۰]، باعث ایجاد مقررات سخت‌گیرانه بهداشتی و زیست محیطی در استفاده از ترکیبات مبتنی بر کروم (VI) در حفاظت در برابر خوردگی شده است و در حال حاضر استفاده از این فن‌آوری در بسیاری از کشورها ممنوع است. علاوه بر این، سایر بازدارنده‌های خوردگی که هنوز مورد استفاده قرار می‌گیرند، گونه‌های سمی برای اکوسیستم محسوب می‌شوند و باید به هر قیمتی از انتشار مداوم آنها به محیط زیست اجتناب شود. یکی دیگر از جنبه‌های مهمی که در توسعه و بهینه‌سازی پوشش باید در نظر گرفته شود، اثر افزودن مستقیم بازدارنده‌های خوردگی به پوشش‌ها است. زمینه پوشش و گونه‌های فعال می‌توانند برهم‌کنش داشته باشند و باعث تخریب پوشش و/یا غیرفعال شدن بازدارنده شوند. بنابراین، هنوز یک شکاف تکنولوژیکی بین

تقاضاهای ضد خوردگی و راه‌حل‌های فنی موجود وجود دارد. برای غلبه بر این مشکل، فعالیت‌های پژوهشی زیادی برای توسعه سیستم‌های پوشش جدید صورت گرفته است. به نظر می‌رسد، داشتن ماده‌ای که توانایی تشخیص آسیب‌ها را داشته و در عین حال برای بازیابی خواص اصلی خود به صورت مستقل ترمیم صورت دهد، راهکاری ایده‌آل برای این مسائل آسیب است. این توانایی خودترمیم‌شوندگی به طور کلی در برخی از سیستم‌های زنده مانند پوست، رگ‌های خونی یا استخوان‌ها مشاهده می‌شود [۱۱-۱۳] که همین مفهوم توجه زیادی را بین مهندسان مواد و خوردگی جلب کرده است. عمده تمرکز در مطالعات صورت گرفته محصور کردن بازدارنده‌های خوردگی در سیستم‌های میزبان میکرو/نانو ساختار است و تمرکز بر مواد نانو ساختار توزیع شده در زمینه‌های پلیمری است که به عنوان حامل‌های بازدارنده‌های خوردگی عمل می‌کنند [۱۴]. نتایج ارائه شده عمدتاً مبتنی بر مکانیسم نهایی شدن آزادسازی عامل فعال با برخی نکات در مورد خطوط توسعه پوشش‌های چندمنظوره است. به عنوان مثال، کامپوزیت‌های خود ترمیم شونده با پراکنده کردن یک شبکه فیبر توخالی با یک افزودنی (یعنی عامل خودترمیم‌شونده) ایجاد می‌شوند که در طول شکست یا آسیب در زمینه آزاد می‌شود [۱۵، ۱۶].

از نظر تئوری، مواد خود ترمیم‌شونده پلیمری دارای پتانسیل داخلی قابل توجهی برای بازیابی توانایی خود برای انتقال بار پس از آسیب هستند. این بهبودها ممکن است خود به خود و به طور مستقل اتفاق بیفتند یا می‌توانند توسط یک محرک مستقیم ایجاد شوند. فرآیندهای خودترمیم‌شوندگی معمولاً به دو دسته ذاتی و خارجی تقسیم می‌شوند. این دو دسته خود ترمیم‌شونده با مواد شیمیایی در پاسخ به آسیب مشخص می‌شوند. فرآیند خودترمیمی ذاتی توسط پیوند شیمیایی زمینه هدایت می‌شود که می‌تواند پس از آسیب چشمگیر در مواجهه با محرک‌های خارجی (به عنوان مثال، نور خورشید) بازسازی شود. طرف دیگر، فرآیند خود ترمیمی خارجی با جبران آسیب از طریق رهاسازی عامل خودترمیم کننده از حامل‌های گنجانده شده در زمینه انجام می‌شود [۱۷]. در بررسی حاضر، تمرکز عمدتاً بر روی روش خودترمیمی بیرونی مبتنی بر کپسول خواهد بود. از انواع مختلفی از سیستم‌های خودترمیم خارجی بر اساس فرآیندی که در ابتدا توسط *وایت و همکاران* معرفی شد، ساخته شد که بر اساس واکنش شیمیایی موجود در زمینه پلیمری برای ترمیم میکروترک است [۱۸]. بیشتر آنها بر اساس کپسوله کردن یک افزودنی ترمیم‌کننده در یک پوسته پلیمری بوده تا از آلودگی تصادفی در طول پردازش و ذخیره‌سازی جلوگیری شود. میکروکپسول‌های بارگذاری شده با عوامل پخت و کاتالیزورها در زمینه



شکل ۱- مکانیسم خودترمیم شونده‌گی در پوشش‌های پلیمری

قرار می‌گیرد. رویکردها و مسیرهای مختلفی که می‌توان برای توسعه و مطالعه سطوح مختلف مهارکننده در نظر گرفت، مورد بحث قرار می‌گیرد [۱۸]. در این مطالعه، تمرکز بر مواد نانوساختار پراکنده در زمینه‌های پلیمری است که به عنوان حامل بازدارنده‌های خوردگی عمل می‌کنند. نتایج ارائه شده عمدتاً بر اساس مکانیسم‌هایی شدن آزادسازی عامل فعال با برخی نکات در مورد توسعه پوشش‌های چندمنظوره است. همچنین در این مطالعه، ارائه یک بررسی کلی در مورد پوشش‌های خود ترمیم‌شونده برای محافظت در برابر خوردگی فعال که می‌توانند به عنوان "زمینه‌های حامل" برای بازدارنده‌های خوردگی در نظر گرفته شوند، مد نظر نیست که نمونه‌ی آن فیلم‌های فلزی [۱۹]، پلیمرهای زیستی [۲۰] یا پلیمرهای رسانا [۲۱] هستند.

مواد خود ترمیم‌شونده برای کاربردهای ضد خوردگی

به دلیل تنوع گروه‌های عاملی و وجود بسیاری از برهمکنش‌های غیر کووالانسی قوی، مواد مبتنی بر پلیمر، عمده مواد خودترمیم شونده را تشکیل می‌دهند. مواد خود ترمیم شونده خارجی با آزادسازی عوامل ترمیم‌کننده که در کپسول‌ها یا لوله‌ها محصور شده‌اند، خاصیت خودترمیمی خود را محقق می‌کنند [۲۲]. امروزه روش مبتنی بر کپسول بیشترین استفاده را برای تولید مواد خودترمیمی دارد. این رویکرد در انواع مختلفی از مواد مانند زمینه‌های ترموست، الاستومرها و مواد کامپوزیتی تقویت شده با الیاف نشان داده شده است [۲۳]. این مفهوم متکی بر آزاد شدن نانو/میکروکپسول‌های تعبیه شده در پوشش به دلیل یک یا چندین محرک مختلف است که به دنبال آن یک عامل ترمیم‌کننده ناشی از اثر موئینگی در محل آسیب‌دیده آزاد می‌شود. سپس پلیمریازسیون افزودنی خودترمیم‌کننده توسط تماس با محیط اطراف، انجام می‌شود (شکل ۲ الف).

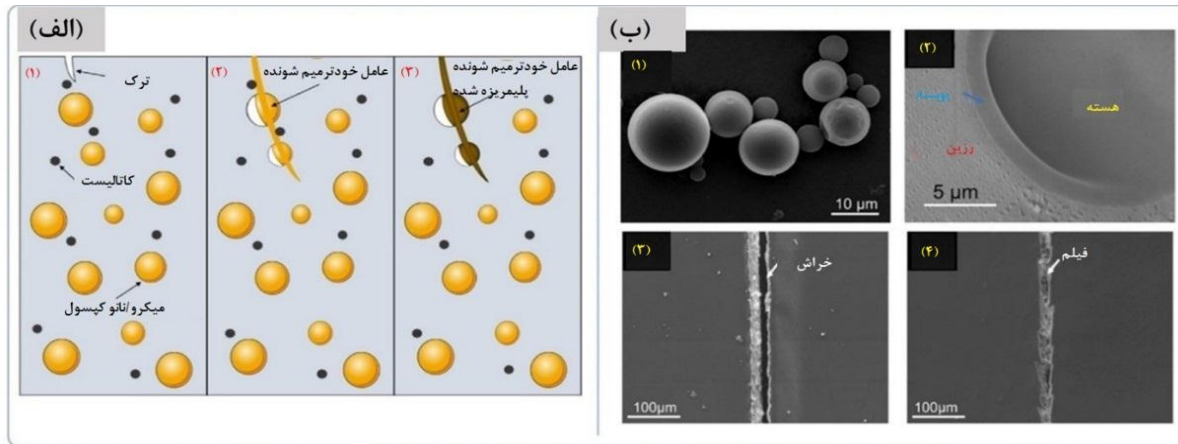
پلیمری گنجانده شده‌اند. آزاد شدن افزودنی خودترمیم‌کننده از کپسول‌ها از طریق عمل موئینگی پس از انتشار ترک ناشی از آسیب اتفاق می‌افتد. عامل پخت، کاتالیزور را حل می‌کند که واکنش پلیمریازسیون را در شکستگی فعال می‌کند و محصول پلیمری در حال توسعه، سطوح جانبی صفحات را کنار یکدیگر نگه می‌دارد تا یکپارچگی ساختاری زمینه را بازیابی کند. رویکردهای ترمیم‌کنندگی به واکنش‌های شیمیایی و روند بهبودی بستگی دارد [۱۸]. هر سیستم خود ترمیمی پیشنهادی مبتنی بر میکروکپسول‌ها باید معیارهای زیر را داشته باشد:

۱. معرف‌ها و هم محصول پلیمری حاصل باید با زمینه پلیمری سازگار باشند و بنابراین پس از واکنش باید چسبندگی بهتری داشته باشند.

۲. هم عامل خودترمیم شونده و هم مواد پوسته کپسول باید در برابر تخریب و واکنش‌های شیمیایی مختلف برای مدت طولانی مقاومت کنند.

در شکل ۱ مکانیسم خود ترمیم شونده‌گی و عوامل محرک آن نشان داده شده است.

هدف این مطالعه، ارائه یک نمای کلی از فرآیندهای کپسوله کردن مورد استفاده برای تهیه میکروکپسول‌های پر شده با عوامل خودترمیم‌شونده و کاربرد آن‌ها برای مواد ضد خوردگی خود ترمیم‌شونده است. در این بررسی، ابتدا مفهوم مواد خودترمیم‌شونده و استفاده بالقوه آنها برای محافظت از فلزات در برابر خوردگی برجسته شده است. سپس، فرآیندهای کپسوله‌سازی مختلف مورد استفاده برای تهیه میکرو/نانو کپسول‌ها طبقه‌بندی شده و با نمونه‌هایی از مطالعات پژوهشی در کاربردهای خودترمیمی ضد خوردگی، در معرض دید قرار می‌گیرند. در نهایت، چالش‌ها و روندهای آینده مورد بحث

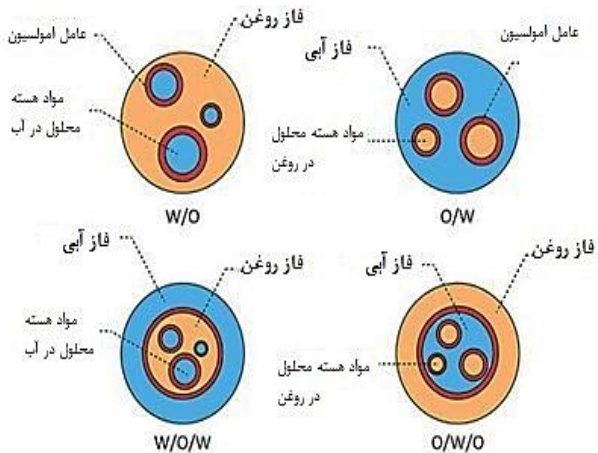


شکل ۲- (الف) طرحواره مفهوم ترمیم کنندگی مبتنی بر کپسول. (۱) ترک در مواد حاوی میکرو/نانوکپسول و کاتالیزورها، (۲) پارگی میکرو/نانوکپسول و آزاد شدن یک عامل خودترمیم کننده، (۳) پلیمریزاسیون عامل ترمیمی باعث توقف انتشار ترک می‌شود. (ب) (۱) تصویر SEM میکروکپسول‌های حاوی روغن تونگ، (۲) تصویر SEM از ضخامت پوسته میکروکپسول‌ها، (۳) تصویر SEM از پوشش کنترل خراشیده، (۴) تصویر SEM از پوشش خودترمیم‌شده خراشیده شده [۲۴].

در یک مطالعه اخیر، میکروکپسول‌های محتوی روغن تونگ (متوسط قطر ۸/۵ میکرومتر) با استفاده از پلیمر اوره فرمالدئید به عنوان پوسته کپسول تهیه شدند [۲۴]. بررسی ساختارشناسی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^۱) شکل کروی و سطح بیرونی صاف میکروکپسول‌ها را همان گونه که در شکل ۲ (ب) نشان داده شده است، نشان می‌دهد. ضخامت پوسته میکروکپسول حدود ۱ میکرومتر بود (شکل ۲ (ب)). میکروکپسول‌ها در یک رزین اپوکسی تعبیه شده‌اند تا فرمول پوشش ضد خوردگی خودترمیم‌شونده با بارگذاری کپسول‌های ۵ درصد وزنی تهیه شود. کارایی پوشش حاوی میکروکپسول‌ها و پوشش شاهد ساخته شده از مخلوط اپوکسی خالص و عامل پخت که با روش اسپری با مقدار ضخامت مشابه تهیه شده، مقایسه شد. هر دو بستر به مدت ۵ روز در دمای اتاق پخت شدند، سپس به صورت دستی خراش داده شدند و اجازه داده شد تا به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق عمل کنند. آسیب‌القاء شده و اثر خود ترمیمی از طریق آزمون‌های SEM و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد ارزیابی قرار گرفت. میکروگراف SEM ناحیه خراشیده شده در پوشش بارگذاری شده با میکروکپسول‌های تهیه شده از روغن تونگ (شکل ۲ (ب))، پر شدن ترک با عامل خودترمیم‌کننده و اثربخشی آن را تایید کرد؛ در حالی که خراش روی پوشش شاهد پر نشده باقی ماند (شکل ۲ (ب)). علاوه بر این، فیلم تشکیل شده روی پوشش خود ترمیم‌شونده خراشیده، مقدار مقاومتی بیش از $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ را نشان می‌دهد، در حالی که در مورد پوشش کنترل خراشیده شده مقدار مقاومت برابر

بود. علاوه بر این، کارایی ضد خوردگی پوشش خودترمیم‌شونده با آزمایش‌های اسپری مه نمکی تایید شد، یعنی بعد از مدت زمان مشخص و در تماس با محیط تهاجمی هیچ گونه آثاری از زنگ زدگی و تاول در پوشش دیده نشد. در ارتباط با آزمون اسپری مه نمکی، این آزمون بر اساس استاندارد ASTM B-117 راهی برای بررسی عملکرد پوشش در محیط‌های خورنده می‌باشد. آزمون رطوبت بر اساس استاندارد ASTM D 4585-07؛ درجه پوسته شدن (ASTM D-610)، درجه تاول زدگی (ASTM D-714) انجام می‌شود. برای این منظور نمونه‌های پوشش داده شده دارای آسیب مصنوعی در محفظه دستگاه (کابینت) تحت مه نمکی ایجاد شده از پاشش محلول نمکی خورنده با رطوبت بالا قرار می‌گیرند. آزمون پاشش نمک یک آزمون خوردگی تسریع کیفی شده است که در آن عملکرد حفاظتی پوشش مورد نظر (که حاوی یا عاری از یک عیب مصنوعی است) از روی ابعاد و توزیع نواحی تخریب شده بر روی سطح نمونه پوشش داده شده مشخص می‌شود. مدت زمان سپری شده در این آزمون تا این که نمونه اولین نشانه‌های ناپیوستگی ظاهر شود و یا اینکه دچار تخریب و جدایش پوشش شود، بعنوان معیاری از عملکرد حفاظتی نمونه پوشش‌دار در نظر گرفته می‌شود. علت جدایش پوشش از زیرلایه در این آزمون، به کاهش چسبندگی پوشش به بستر (زیرلایه) نسبت داده می‌شود که کاهش چسبندگی در طی زمان آزمون نیز در ارتباط مستقیم با حجم الکترولیت نمکی حاوی اجزای خورنده‌ای است که به فصل مشترک فولاد-پوشش نفوذ کرده و باعث خوردگی فولاد در فصل مشترک

(1) Scanning Electron Microscopy



شکل ۳- طرحواره سیستم‌های امولسیون W/O/W، O/W، W/O و O/W/O [۲۶].

به عنوان مثال، امولسیون‌های دوگانه آب در روغن در آب (W/O/W) و روغن در آب در روغن (O/W/O) (شکل ۳) [۲۵]. مفهوم امولسیون‌سازی را می‌توان با روش‌های دیگری مانند فرآیندهای توده‌ای و اکستروژن ترکیب کرد. به عنوان مثال، در فرآیندهای فیزیکی خشک کردن انجمادی و خشک کردن اسپری، مواد هسته و پوسته را می‌توان به صورت امولسیون تهیه کرد، سپس فرآیند خشک کردن برای تهیه میکروکپسول‌ها انجام می‌شود. بنابراین، امولسیون یک مرحله مهم از فرآیند ریزپوشانی است. پایداری امولسیون‌ها هنوز یکی از مسائلی است که در این فرآیند باید کنترل شود. به همین دلیل، امولسیفایرها معمولاً به سیستم امولسیونی اضافه می‌شوند و از طریق دستگاه‌های هموژنایزر مکانیکی همگن می‌شوند [۲۶]. استفاده از امولسیون‌ها برای میکروکپسوله مزایای واضحی را نسبت به تکنیک‌ها (به عنوان مثال، خشک کردن با انجماد، خشک کردن اسپری) نشان می‌دهد. علاوه بر این، فرآیند امولسیون یکی از ساده‌ترین و آسان‌ترین فرآیندها است. به دلیل استفاده همزمان از قطرات مایع به عنوان مواد هسته و حامل، مراحل آماده‌سازی حامل کاهش می‌یابد. علاوه بر این، این تکنیک مزایای بسیار دیگری مانند ارزان بودن و سهولت آماده‌سازی را ارائه می‌دهد. اما برخی از معایب را نیز در رابطه با رهایش کنترل شده و پایداری فیزیکی نشان می‌دهد به ویژه زمانی که امولسیون در معرض مقادیر دمایی بالا یا بسیار پایین، خشک شدن و شرایط شدید pH و غلظت مواد معدنی قرار می‌گیرد. امروزه، محصور کردن امولسیون‌ها به دلیل امکان تشکیل کپسول‌های هسته-پوسته کروی مستقیم حاوی یک هسته مایع بسیار مهم است. این امکان برای تهیه کپسول‌های میکرو و نانو برای مواد خود ترمیم‌شونده یا پوشش‌های خودترمیم‌شونده ضد خوردگی بسیار

می‌گردد. محصولات خوردگی تشکیل شده بر روی نمونه‌ها (در اطراف عیب‌های مصنوعی ایجاد شده) و همچنین حضور تاول‌های ایجاد شده که در نتیجه انباشت محصولات خوردگی در زیر پوشش هستند و نحوه توزیع تاول‌ها آن‌ها معیار مناسبی برای مقایسه عملکرد حفاظتی نمونه‌ها در این آزمون است.

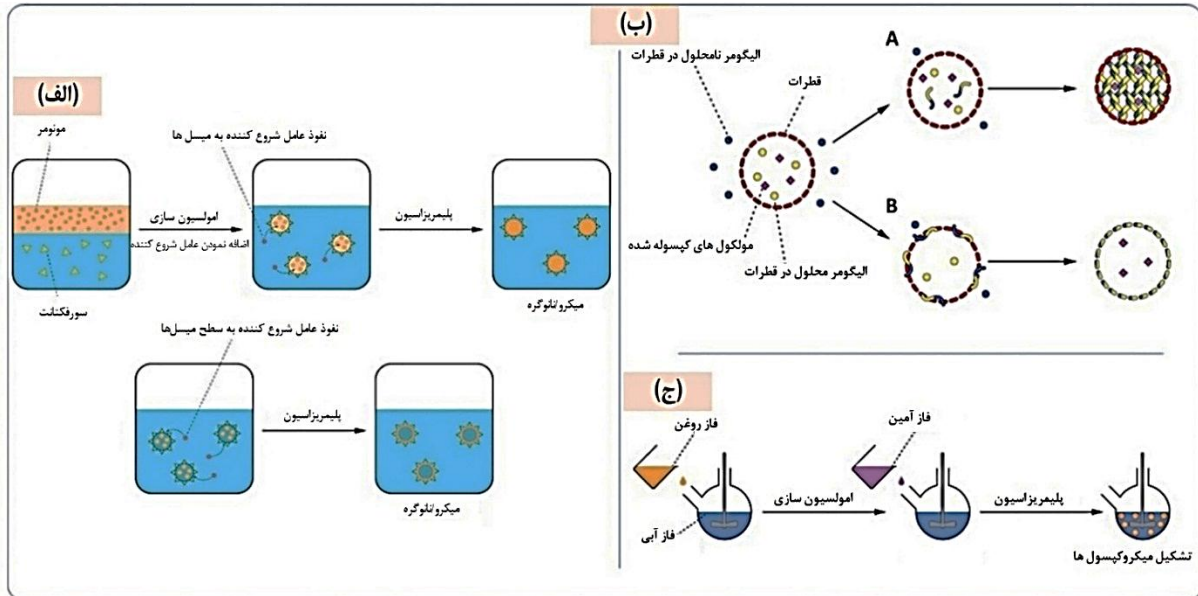
طبقه‌بندی فرآیندهای کپسوله‌سازی

کپسوله‌سازی را می‌توان به عنوان فناوری تعریف کرد که امکان تهیه میکروذرات جداگانه را فراهم می‌کند که از پوسته حاوی یک ماده هسته فعال تشکیل شده است. پوسته می‌تواند برای محافظت خوب از مواد محصور شده، کنترل انتشار آن، یا حتی تسهیل استفاده از محصول مایع استفاده شود. روش‌های میکروکپسوله‌سازی متعدد هستند و هر فن، مربوط به نرخ کپسوله کردن، ساختارشناسی کپسول و محدوده اندازه ذرات است. رویکردهای متفاوتی می‌تواند برای طبقه‌بندی روش‌های کپسوله‌سازی بر اساس معیارهای مختلف اتخاذ شود. برخی از این معیارها عبارتند از ماهیت محیط دیسپرس‌کننده (مایع، گاز یا یک سیال فوق‌بحرانی)، مواد مورد استفاده برای کپسوله کردن (پلیمرهای پیش‌ساخته، لیپیدها یا مونومرها)، استفاده یا عدم استفاده از حلال آلی، و فرآیند مورد استفاده میکروکپسولاسیون. طبق آخرین طبقه‌بندی، معمولاً سه دسته از فرآیندهای کپسوله‌سازی وجود دارد: (۱) فرآیندهای فیزیکی که از تکنیک‌های مکانیکی (مثلاً اسپری و اکستروژن) استفاده می‌کنند، (۲) فرآیندهای فیزیکوشیمیایی، بر اساس تنظیم و کنترل پارامترهایی مانند pH، دما، حلالیت و رسوب پلیمرها، و همچنین کنترل تغییرات حالت پلیمرها، و (۳) فرآیندهای شیمیایی، بر اساس تشکیل درجا مواد پوشش توسط پلیمریزاسیون افزایشی، پلیمریزاسیون رادیکال، یا پلیمریزاسیون آنیونی. در این قسمت انواع این روش‌ها تشریح می‌شود.

فرآیندهای شیمیایی

امولسیون‌سازی

امولسیون‌ها به یک روش پرکاربرد برای تهیه انواع مختلف محصولات (به عنوان مثال، مواد غذایی، لوازم آرایشی، بهداشتی، پوشش‌ها و غیره) تبدیل شدند. امولسیون به معنای پراکندگی دو مایع غیرقابل اختلاط است. سیستم‌های مختلفی به دلیل امولسیون شدن به دست می‌آیند. امولسیون روغن در آب (O/W) پس از پراکندگی قطرات روغن در یک فاز آبی به دست می‌آید، در حالی که امولسیون آب در روغن (W/O) پس از پراکندگی قطرات آب در فاز روغن تهیه می‌شود. سیستم‌های امولسیون دوگانه نیز وجود دارد.



شکل ۴- الف) طرحواره ریزپوشانی توسط پلیمریزاسیون امولسیون. ب) طرحواره ریزپوشانی با پلیمریزاسیون سطحی با دو روش با استفاده از: الف) الیگومر محلول در قطره، ب) الیگومر نامحلول در قطره. ج) طرحواره تهیه میکروکپسول‌های پلی اوره با استفاده از فرآیند پلیمریزاسیون سطحی [۳۱].

شده در چوب‌های مقاوم به نفوذ آب و پوشش‌های اپوکسی تعبیه شده‌اند. این تحقیقات تاثیر سرعت هم‌زدن و غلظت مواد را برای تهیه میکروکپسول‌های مورد نظر بررسی کردند. پیشگیری از ترک خوردگی پوشش و بهبود چقرمگی مورد بحث قرار گرفت. همچنین، ارزیابی عملکرد فرایندهای مختلف پوشش با استفاده از میکروکپسول‌ها انجام شد [۳۰]. جیلان^۳ و همکاران میکروکپسول‌هایی حاوی رزین اپوکسی به عنوان ماده هسته و اوره فرمالدئید به عنوان ماده پوسته تهیه کردند [۳۰]. میکروکپسول‌های تولید شده پس از بهینه‌سازی، دمای پایداری حرارتی حدود ۲۵۰ درجه سانتیگراد و اندازه ذرات متوسط ۵۵/۷ میکرومتر را نشان دادند. کسرهای جرمی مختلف از میکروکپسول‌ها (۱٪، ۲٪ و ۳٪) برای ارزیابی مقاومت به خوردگی در پوشش‌های رزین اپوکسی تعبیه شدند. تاکید شد که پوشش با میکروکپسول‌های ۲٪ بهترین مقاومت در برابر خوردگی را دارد، در حالی که عمر مفید آن حدود چهار برابر افزایش یافته است.

پلیمریزاسیون رادیکالی و سطحی

پلیمریزاسیون رادیکالی شامل چهار نوع فرآیند است: سوسپانسیون، امولسیون، رسوب و پلیمریزاسیون پراکندگی. تفاوت بین این فرایندها عمدتاً حلالیت مونومر و آغازگر در محیط پلیمریزاسیون است. این فرایندها به طور کلی در دو مرحله انجام می‌شود: جوانه‌زنی و رشد (شکل ۴ الف).

مورد نیاز و مناسب است [۲۷]. ماتسودا^۱ و همکاران [۲۸] از فناوری امولسیون آب در روغن (W/O) با موفقیت در ریزپوشانی نیتراک سریم با استفاده از رزین اوره فرمالدئید بوتیله و اوره فرمالدئید به عنوان مواد پوسته برای تهیه میکروکپسول‌های حساس به pH حاوی بازدارنده خوردگی برای استفاده نهایی استفاده کردند. در کاربرد پوشش ضد خوردگی خود ترمیم‌شونده تکنیک‌های امولسیون توسط شریتر^۲ و همکاران [۲۹] برای تهیه میکروکپسول‌ها با استفاده از رزین‌های گرماسخت ملامین-فرمالدئید و اوره-فرمالدئید که حاوی رزین‌ها یا بازدارنده‌هایی برای پوشش‌های محافظ خود ترمیم شونده هستند، استفاده شد.

پلیمریزاسیون درجا

پلیمریزاسیون درجا به متداول‌ترین فرآیند برای تهیه میکروکپسول تبدیل شده است. این تکنیک با وارد کردن یک واکنش دهنده در داخل یا خارج از ماده هسته به ایجاد یک دیواره پوسته کمک می‌کند. عدم وجود و عدم گنجاندن واکنش دهنده‌ها در ماده هسته می‌تواند به عنوان ویژگی متمایز فرآیند پلیمریزاسیون درجا برای کپسوله‌سازی در مقایسه با روش‌های پلیمریزاسیون دیگر در نظر گرفته شود. پلیمریزاسیون در فاز پیوسته و نه در هر دو طرف ماده فاز-هسته صورت می‌گیرد. مطالعات مختلف از فرآیند پلیمریزاسیون درجا برای کپسوله کردن رزین اپوکسی در پوسته اوره فرمالدئید استفاده کردند. میکروکپسول‌های آماده

(۱) Matsuda

(۳) Jialan

(۲) Schreiner

(۲) سنتز ریزذرات توسط پلیمریزاسیون تراکمی (مرحله‌ای) از طریق امولسیون مستقیم (O/W)، معکوس (W/O) یا حتی امولسیون روغن در روغن (O/O) انجام می‌شود که امکان کپسوله‌سازی مواد آبدوست یا آبگریز را فراهم می‌کند. واکنش شیمیایی در فصل مشترک بین دو مایع غیرقابل اختلاط انجام می‌شود که هر یک حاوی یک مونومر فعال است [۳۳].

ساختارشناسی ذرات به دست آمده به حلالیت الیگومرها در قطره بستگی دارد (شکل ۴ ب)، اگر الیگومرها در قطره محلول باشند، رشد می‌کنند و یک سیستم زمینه‌ی متورم شده توسط حلال ایجاد می‌کنند که منجر به تشکیل میکروکرکرات می‌شود. اگر الیگومرها در قطره محلول نباشند، پلیمر در فصل مشترک رسوب می‌کند و غشایی در اطراف قطره تشکیل می‌دهد، بنابراین تشکیل میکروکپسول‌ها را تقویت می‌کند. این فرآیند به شکل‌گیری درجا غشای یک ذره با هسته آلی یا آبی اجازه می‌دهد. پلیمریزاسیون سطحی در کاربردهای مختلفی مانند تهیه میکروکپسول استفاده می‌شود. *علیزادگان* و *همکاران* این تکنیک را در یک امولسیون روغن در آب برای محصور کردن دی‌ایزوسیانات ایزوفورون حجیم (IPDI) با استفاده از پلی‌اورتان به عنوان ماده پوسته به کار برد [۳۴]. میکروکپسول‌های آماده شده برای استفاده نهایی به عنوان یک پوشش ضد خوردگی خود ترمیم شونده در زمینه پلی‌اورتان تعبیه شدند. تجزیه و تحلیل مکانیکی، آزمایش اسپری نمک و تجزیه و تحلیل SEM بهبود راندمان بهبود را با افزایش محتوای کپسول تایید کرد. فرآیند پلیمریزاسیون سطحی نیز توسط *تاتیایا*^۲ و *همکاران* برای محصور کردن روغن تونگ در پوسته پلی‌اوره برای کاربردهای پوشش ضد خوردگی خود ترمیم شونده استفاده شد (شکل ۴ ج)). نتایج به دست آمده نشان‌دهنده راندمان کپسوله کردن رضایت‌بخش و عملکرد ضد خوردگی خوب پوشش، تحت آزمون خوردگی تسریع شده است.

امولسیون پیکرینگ

در امولسیون‌های پیکرینگ ذرات جامد در سطح مشترک آب و روغن جذب شده و قطرات امولسیون را پایدار می‌کند. در یک تعریف امولسیون‌های پیکرینگ^۳ پراکندگی مایعات غیر قابل اختلاط هستند که توسط ذرات جامد به جای مولکول‌های سورفکتانت کلاسیک تثبیت شده‌اند (مانند کلویید سیلیکا). پایداری این نوع امولسیون را می‌توان با دو پدیده تضمین کرد: تشکیل پوسته جامد در اطراف قطرات به دلیل جذب ذرات در فصل مشترک مایع/ مایع،

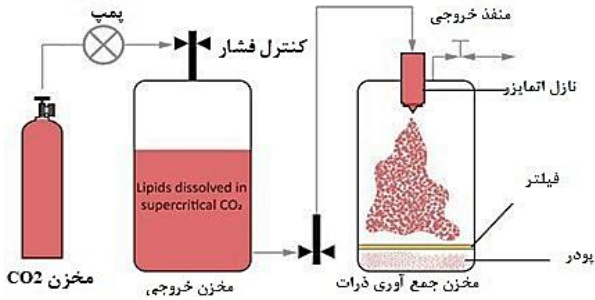
اندازه ذرات به طور کلی بین چند صد نانومتر تا چند میکرومتر بسته به سرعت اختلاط برای پلیمریزاسیون سوسپانسیون و امولسیون، غلظت مونومر/ آغازگر/ سورفکتانت و دما است. *چانگ کیو*^۱ و *همکاران* برای تولید نانو کپسول‌های مبتنی بر بازدارنده‌های خوردگی از تری اتانول آمین (TEA)، یک بازدارنده خوردگی مبتنی بر آمین، به عنوان یک ماده اصلی برای تهیه نانو کپسول‌ها از طریق پلیمریزاسیون رادیکال آزاد استفاده کردند [۳۲]. TEA در پوسته لاتکس محصور شد که این پوسته با استفاده از چهار مونومر سنتز شد: متیل متاکریلات، متاکریلیک اسید، بوتیل آکریلات و اتیلن گلیکول دی‌متیل آکریلات. نانو کپسول‌های آماده شده (اندازه ذرات متوسط حدود ۴۵۰ نانومتر) در رزین اپوکسی دیسپرس شده و عملکرد ضد خوردگی و خود ترمیمی طولانی مدت پوشش پس از اعمال آن بر روی بستر آلیاژ آلومینیوم ارزیابی شد. تجزیه و تحلیل‌های مختلفی شامل مطالعات میکروسکوپ نوری، میکروسکوپ SEM، طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس، NMR و آزمون‌های خوردگی برای ارزیابی عملکرد پوشش انجام شد. پوشش اپوکسی حاوی ۱۰ درصد وزنی نانو کپسول، به دلیل تشکیل یک لایه بازدارنده به دلیل جذب TEA بر روی سطح فلز، از ناحیه خراشیده به مدت ۶۰ روز محافظت می‌کند. تصاویر میکروسکوپ نوری و SEM نشان دادند که نمونه حاوی نانو کپسول‌های TEA پس از ۶۰ روز آزمایش در محلول NaCl ۵ درصد وزنی در مقایسه با پوشش شاهد بدون کپسول، تغییر رنگ کمتری داشت. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در طی ۶۰ روز آزمایش نشان داد که حفاظت مؤثر پوشش TEA برای جلوگیری از خوردگی بستر آلومینیوم مؤثر بوده و راندمان بازدارندگی بیشتر از ۸۵ درصد بود.

در روش دیگر، پلیمریزاسیون سطحی امکان تشکیل درجا پلیمر در سطح قطرات امولسیون را فراهم می‌کند. دو روش پلیمریزاسیون وجود دارد: (۱) برای تشکیل کپسول از طریق پلیمریزاسیون امولسیون سطحی آنیونی، دو روش وجود دارد: اول، مونومرها را می‌توان به فاز آلی یک امولسیون معکوس (W/O)، توسط قطرات حاوی عامل فعال محلول در آب وارد کرد. دوم، فاز آلی (محلول اتانولی مونومرها + روغن حاوی اجرای فعال) در فاز آبی حاوی سورفکتانت امولسیون می‌شود. در هر دو مورد، مونومرها به سمت سطوح مشترک پخش می‌شوند و با پلیمریزاسیون آنیونی در تماس با فاز آبی پلیمریزه می‌شوند تا غشای پلی‌آکیل-سیانواکریلات را تشکیل دهند. کپسول‌های تشکیل شده کاربرد خود را در زمینه پزشکی برای درمان سرطان‌ها پیدا می‌کنند [۳۳].

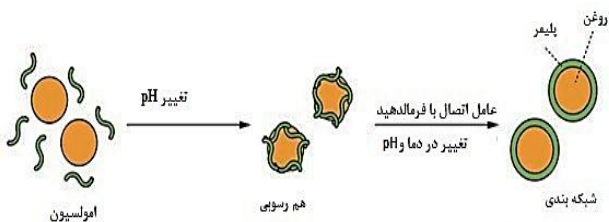
(۱) Changkyu

(۳) Pickering emulsion

(۲) Tatiya



شکل ۵- طرحواره فناوری سیال فوق بحرانی [۳۶].



شکل ۶- طرحواره کپسوله سازی توسط فرآیند توده ی پیچیده [۳۷].

انحلال پلیمر به دلیل تغییر دما یا افزودن یک جز غیرحلال، یا افزودن یک پلیمر ناسازگار دوم است که منجر به افزایش فعل و انفعالات پلیمر-پلیمر شده و در نتیجه باعث حل شدن پلیمر می‌شود که انحلال می‌تواند در یک محیط آبی یا آلی انجام شود. عامل فعال به فاز پراکنده وارد می‌شود. بنابراین، محصور کردن محصولات محلول در آب و نامحلول در آب را ممکن می‌سازد. هم‌رسوبی پیچیده بر اساس حل شدن دو پلی الکترولیت محلول در آب است که بارهای مخالف دارند. این توسط تغییر در pH القا می‌شود تا بارهای دو پلیمر را متعادل کند که سپس به سطح قطره‌های حاوی عامل فعال جذب می‌شود (شکل ۶).

به طور کلی، پلی الکترولیت‌های مورد استفاده عبارتند از ژلاتین (با بار مثبت) و صمغ عربی، آلژینات یا کاراگینان (با بار منفی) [۳۸]. این تکنیک امکان کپسوله کردن بالا و استفاده از حلال آلی کم یا بدون استفاده از آن را فراهم می‌کند. با این حال، انتخاب ماده محدود به جفت پلی الکترولیت‌ها با بارهای مخالف است و فقط مواد فعال محلول در لیپوسیت می‌توانند کپسوله شوند [۳۷]. سونگ^۲ و همکاران میکروکپسول‌های حاوی $Ce(NO_3)_3$ یا $La(NO_3)_3$ را با روش هم‌رسوبی پیچیده تهیه کردند [۳۹]. این بازدارنده‌های خوردگی در یک ماده پوسته کیتوزان ژلاتین محصور شدند. اندازه متوسط کپسول‌ها بین ۳۰ تا ۵۰ میکرومتر بود. هر دو نوع میکروکپسول در پوشش تبدیلی مبتنی بر سریم تعبیه شدند تا کارایی خود ترمیمی پوشش رسوب‌شده روی آلیاژهای منیزیم را ارزیابی کنند.

که از ادغام قطرات جلوگیری می‌کند و تشکیل شبکه سه بعدی در فاز پیوسته که قطرات را به دام می‌اندازد و رسوب یا به هم پیوستن آن‌ها را محدود می‌کند. بنابراین، استفاده از ذرات جامد برای فرمولاسیون امولسیون امکان تولید فصل مشترک‌های بسیار پایدار را فراهم می‌کند. بنابراین، امولسیون‌های پیکرینگ برای کاربردهای دارویی و آرایشی، به ویژه برای کپسوله‌سازی و رهاسازی کنترل شده مواد فعال از اهمیت بالایی برخوردار هستند. امولسیون‌های پیکرینگ به دلیل مزایایی مانند کاهش سمیت، مقرون به صرفه بودن و خواص بازیابی آسان در مقایسه با سورفکتانت‌های استاندارد، اخیراً به اولویت بسیاری از محققان تبدیل شده است. در این زمینه، لی و همکاران، اکسید گرافن (GO) را به عنوان ماده پوسته به دلیل توانایی آن در خودآرایی در فصل مشترک‌های روغن/آب در امولسیون‌های پیکرینگ پیشنهاد کرد [۳۵]. این ماده کیفیت خود را برای استفاده به عنوان مواد پوسته انکپسوله ثابت کرده است. پس از آن، آنها روغن بذر کتان را به عنوان عامل ترمیم‌کننده در کپسوله کردند. میکروکپسول‌های آماده شده در یک پوشش کامپوزیت پلی‌یورتان تعبیه شدند تا خواص خود ترمیم‌شوندگی به عنوان تابعی از محتویات میکروکپسول‌ها بررسی شود. تجزیه و تحلیل ریخت شناسی و الکتروشیمیایی پوشش‌ها نشان داد که پوشش‌های حاوی میکروکپسول‌های ۱۰ درصد وزنی اثرات خود ترمیمی بهتری از خود نشان می‌دهند.

فرآیندهای فیزیکوشیمیایی

فرآیندهای مبتنی بر فناوری سیال فوق بحرانی

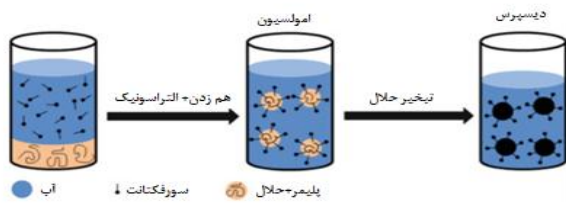
سه فرآیند با استفاده از فناوری سیال فوق بحرانی وجود دارند: گسترش سریع محلول‌های فوق بحرانی (RESS)، سیستم استخراج حلال اتروسل (ASES) و فرآیند جداسازی فاز. این فرآیندها از CO_2 فوق بحرانی استفاده می‌کنند که به دلیل نقطه بحرانی پایین، سمی نبودن و غیر قابل اشتعال بودن آن سودمند هستند (شکل ۵). بنابراین فرآیندی تمیز و سازگار با محیط زیست را امکان پذیر می‌کند. با این حال، به دلیل حلالیت کم اکثر پلیمرها و مواد فعال در CO_2 فوق بحرانی، کاربرد محدود باقی می‌ماند [۳۶].

جداسازی فاز: هم رسوبی ساده یا پیچیده

هم‌رسوبی به فرآیندی اطلاق می‌شود که در آن ماکرومولکول‌ها حل شده و منجر به جداسازی فاز در یک محلول می‌شود. بنابراین، کواسروات (فاز غنی از پلیمر و فقیر در حلال) و مایع رویی (فاز غنی از حلال و فقیر در پلیمر) به دست می‌آید. هم‌رسوبی ساده براساس

(۱) Coacervation

(۲) Song

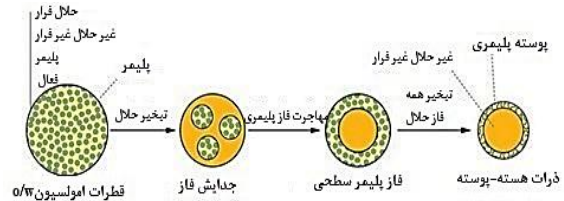


شکل ۸- طرحواره‌ی روش تبخیر امولسیون / حلال [۴۲].

پلیمری و یونی) ارزیابی شد. نتایج SEM نشان داد که ریخت شناسی سطح کپسول‌ها به مواد هسته محصور شده، وزن مولکولی مواد پوسته و غلظت امولسیون کننده بستگی دارد.

تبخیر امولسیون/حلال

این فرآیند شامل تبخیر حلال آلی از فاز محلول/ فاز پراکنده یک امولسیون از طریق هم‌زدن است. هم‌پلیمر و هم‌ماده فعالی که قرار است محصور شود، در یک حلال آلی فرار در همان فاز (فاز پراکنده) حل/پراکنده می‌شوند. سپس فاز پراکنده در یک فاز خارجی (غیر حلال برای پلیمر، عموماً آب) حاوی یک سورفکتانت برای به دست آوردن امولسیون، به شکل ذرات ریز پایدار می‌شود. هنگامی که امولسیون تثبیت می‌شود، حلال آلی به فاز پیوسته منتشر می‌شود تا تبخیر شود که باعث تشکیل رسوب پلیمری و میکروذرات می‌شود (شکل ۸). اشکال این روش این است که نیاز به استفاده از حلال‌های آلی دارد که آثار قابل توجهی در میکروکره‌های سنتز شده باقی می‌گذارند. در مطالعات عباسپور و همکاران، روغن بذر کتان (LO) ماده اصلی و اتیل سلولز ماده پوسته نانو و میکروکپسول‌ها است [۴۲]. این کپسول‌های تهیه شده با روش تبخیر حلال امولسیونی روی با توزیع اندازه از ۷۸ نانومتر تا ۳۰۰ میکرومتر بودند. عملکرد خودترمیمی و مقاومت به خوردگی پوشش‌های حاوی کپسول مورد مطالعه قرار گرفت. نشان داده شد که مقاومت به خوردگی پوشش‌ها بهبود یافته و خراش‌های پوشش تحریک شده با موفقیت بهبود یافته است. همچنین بیان شد که کاهش اندازه نانو کپسول‌ها باعث افزایش عملکرد خودترمیمی می‌شود. در مطالعه‌ای که توسط کاتینگ^۱ و همکاران گزارش شده است، بازدارنده‌های خوردگی (یون‌های اکتیل سیلانول و سریم) از طریق تکنیک تبخیر حلال در مواد پوسته پلی استایرن کپسوله شده‌اند [۴۳]. میکروکپسول‌های آماده شده در یک پوشش شفاف اپوکسی گنجانده شدند تا اثر ضد خوردگی خودترمیم‌شونده پوشش روی یک زیرلایه فولاد کربنی ارزیابی شود. نتایج به‌دست‌آمده نشان‌دهنده عملکرد بهتر پوشش‌های حاوی میکروکپسول در مقایسه با پوشش کنترل بود.



شکل ۷- طرحواره انکپسوله کردن با جداسازی فاز داخلی [۳۹].

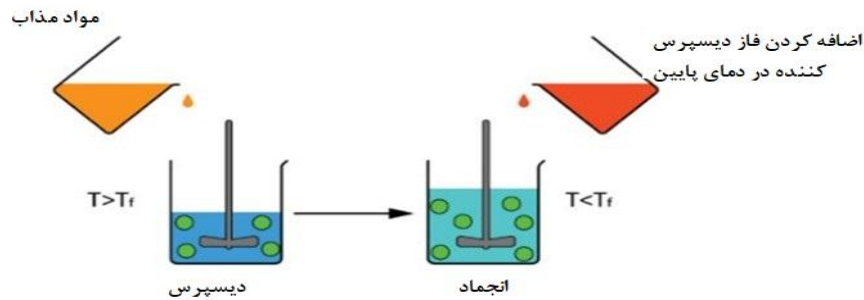
پوشش تبدیل سریم حاوی میکروکپسول‌ها مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به پوشش بدون میکروکپسول نشان داد و همچنین عملکرد خودترمیمی خوبی را نشان داد.

جداسازی فاز داخلی

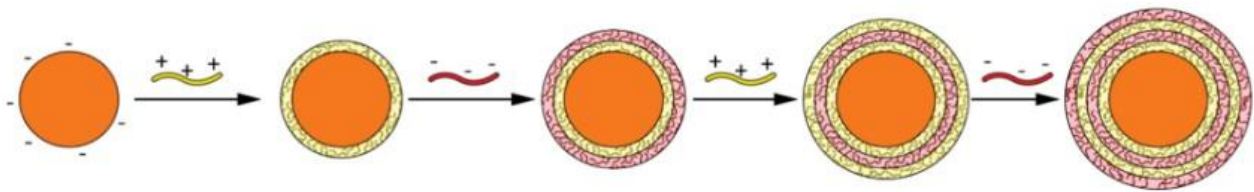
جداسازی فاز داخلی یک فرآیند کارآمد برای توسعه حامل‌هایی با هسته مایع و پوسته‌های پلیمری است. با این حال، این تکنیک محدود به استفاده از هسته‌هایی با مواد آبریز است [۳۹]. جداسازی فاز داخلی مرتبط با به کارگیری بیشتر پلیمرها است و می‌تواند برای آماده‌سازی ذرات در مقیاس بزرگ استفاده شود. این فرآیند بر اساس انحلال پلیمر در یک مخلوط حلال متشکل از یک حلال فرار و یک حلال غیرفرار است (شکل ۷).

مقدار مناسبی از حلال خوب برای تضمین انحلال پلیمر ضروری است. سپس این محلول در مخلوطی از آب و امولسیفایرها پخش می‌شود تا امولسیون روغن در آب تهیه شود. تغییر در ترکیب قطره توسط تبخیر حلال فرار ایجاد می‌شود. سپس، جداسازی فاز غنی از پلیمر به قطرات کوچک در قطرات امولسیون رخ می‌دهد. قطرات غنی از پلیمر به سطح مشترک بین روغن و آب حرکت می‌کنند، سپس با هم ترکیب می‌شوند تا ذرات پلیمری ایجاد کنند. نشان داده شده است که ریخت شناسی میکروذرات توسط ترمودینامیک تعیین می‌شود، به طوری که حداقل انرژی آزاد سطحی را تضمین می‌کند. بنابراین، جداسازی فاز داخلی توسط واکنش در فاز پراکنده ایجاد می‌شود و/یا تبخیر یک حلال از فاز پراکنده نیز می‌تواند به توسعه کپسول‌های میکرو/نانو کمک کند [۴۰]. آهنگران و همکاران [۴۱] از روش جداسازی فاز داخلی برای ترکیب پیش پلیمر اپوکسی با ۳-آمینو متیل-۵،۵،۳-تری متیل سیکلوهگزیل آمین و پنتا‌تری‌تول تتراکسیس (۳- مرکاپتوپروپونات) به عنوان عوامل ترمیم‌کننده در میکروکپسول‌های مبتنی بر پلی متیل متاکریلات (PMMA) استفاده کردند. میکروکپسول‌های تهیه شده برای اهداف خودترمیمی مورد استفاده قرار گرفتند. آماده‌سازی میکروکپسول‌ها از طریق دو وزن مولکولی مختلف PMMA و دو نوع امولسیفایر

(۱) Cotting



شکل ۹- طرحواره انکپسوله شدن توسط فرآیند ژل شدن حرارتی. مخلوطی از پوسته ذوب شده و ماده فعال در مایعی با قطبیت مخالف پراکنده شده است. سپس، یک فاز پراکنده در دمای پایین به امولسیون اضافه می شود تا اجازه انجماد و تشکیل کپسول را بدهد [۴۴].



شکل ۱۰- طرحواره میکروکپسوله شدن از طریق فرآیند لایه به لایه [۴۵].

برای محصور کردن یک محصول، می توان آن را با مواد هسته مخلوط کرد یا می توان آن را قبل از رسوب های متوالی پلی الکترولیت هایی با بار مخالف در هسته جذب کرد. رسوب یک لایه پلی الکترولیت ممکن است به یک لایه از هر پلیمر باردار محدود نشود و رسوب متوالی چندین لایه امکان پذیر است که البته باعث افزایش اندازه نهایی میکروکپسول می شود (شکل ۱۰).

برای تولید میکروکپسول های پیچیده، تکنیک های کپسوله سازی مختلفی توسعه داده شده است. در میان آنها، تکنیک لایه به لایه (LBL) هنوز یک روش کپسوله سازی خاص و چند منظوره است. بنابراین، توجه زیادی برای کاربردهای خود ترمیم شونده ضد خوردگی به دست آورده است. بیشتر مطالعات بر روی مواد خود ترمیم شونده ضد خوردگی از طریق فرآیند LBL بر روی تأثیر تغییرات pH نسبت داده شده به واکنش های ردوکس بین مواد خورنده و بسترهای فلزی متمرکز شده اند. در مطالعه ای توسط ژلودکویچ^۲ و همکاران، نانوکپسول های چندلایه با استفاده از نانوذرات سیلیس تهیه شدند. بازدارنده خوردگی بنزوتری آزول در پلی الکترولیت چند لایه حساس به pH عمل کرده که این پلی الکترولیت از نوع پلی اتیلن ایمین (PEI) و پلی استایرن سولفونات (PSS) بوده و به عنوان پوسته ای که نفوذپذیری آن را در عملکرد مقدار pH محیط اطراف تغییر می کند، کاربرد دارد [۴۵]. این تغییر اجازه می دهد تا بازدارنده خوردگی تحت کنترل آزاد شده، و فرآیند

ژل شدن حرارتی (ذوب داغ)

این فرآیند شامل تشکیل امولسیون از مخلوط مواد پوشش در حالت مذاب و ماده فعال در مایعی با قطبیت مخالف است. انجماد ذرات با سرد شدن ناگهانی امولسیون به دست می آید (شکل ۹). موادی که قرار است محصور شوند، به طور کلی پروتئین ها یا آنزیم ها، در یک ماده پوششی در حالت مذاب مانند موم کارنوبا یا الکل ستیل پراکنده می شوند. این تکنیک را می توان برای کپسوله کردن مواد شکننده مانند سلول های زنده انتخاب کرد زیرا این فرآیند در دمای اتاق انجام می شود. با این حال، زمانی که این فرآیند با لیپیدها انجام شود، این مزیت می تواند به یک نقطه ضعف تبدیل شود. در واقع، در طی سرد شدن، اشکال کریستالی ایجاد می شود و ویژگی های فیزیکی میکروکره های به دست آمده (نقطه ذوب، سینتیک رهاسازی و غیره) را تغییر می دهند [۴۴].

لایه به لایه (LBL)

این یک تکنیک خودآرایی پلیمرهایی با بارهای مخالف برای تشکیل غشا است. این شامل جذب پلی الکترولیت های با بار مثبت و منفی متناوب بر روی ذرات آلی یا معدنی است که هسته ذره را تشکیل می دهند. هسته می تواند کلسیت، لاتکس، سیلیس و غیره باشد. بسته به ماهیت آن، اندازه هسته می تواند از چند ده نانومتر تا چند ده میکرومتر متغیر باشد. پس از تخریب مواد هسته در یک محیط مناسب، می توان کپسول های توخالی نانو/میکرو تولید کرد.

(۱) carnauba wax

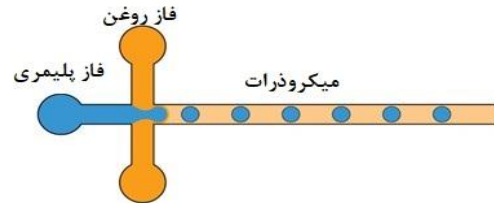
(۲) Zheludkevich

رویکرد میکروسیالی محصور شود. کپسوله‌سازی و واکنش آمین‌ها از طریق آنالیزهای مختلف مانند طیف‌سنجی FTIR، TGA، SEM، NMR و آزمون‌های مکانیکی بررسی و تایید شده‌اند. میکروکپسول‌های آماده شده برای تولید مواد خود ترمیم‌شونده پایه اپوکسی ساخته شده بودند.

فرآیندهای فیزیکی

خشک کردن و پوشش دهی با اسپری

روش خشک کردن و اسپری، تهیه ذرات خشک را از فرمول مایعی که حاوی جزء فعال و عامل پوشش است، تضمین می‌کند (شکل ۱۲ الف)). برای به دست آوردن میکروذرات مورد نظر مراحل متعددی باید طی شود. در مرحله اول، یک محلول مایع متشکل از یک حلال، یک پوشش و یک عامل فعال باید با استفاده از یک اتمایزر چرخشی یا یک نازل اتمیزه شود. ثانیاً، حلال با استفاده از گاز گرم شده در تماس با خوراک اتمیزه شده از طریق اسپارگر گاز تبخیر شود. در حالی که مایع به سرعت تبخیر می‌شود، ریزذرات تشکیل می‌شوند و به پایین محفظه می‌افتند. در نهایت، یک سیکلون یا یک فیلتر کیسه‌ای پودر حاصل از گازهای خروجی را جمع‌آوری می‌کند (ذرات در محدوده ۱ تا ۱۰۰ میکرومتر قرار می‌گیرند). این فرآیند به ویژه در صنایع غذایی و دارویی جایگاه ویژه‌ای دارد [۴۸]. فرآیند خشک کردن اسپری هنوز برای آماده‌سازی میکروکپسول‌ها برای استفاده نهایی در کاربردهای خود ترمیم ضدخوردگی استفاده نشده است. با این حال، این روش برای کاربردهای مختلف، برای نمونه در کاربردهای آرایشی و بهداشتی و دارویی مورد استفاده قرار گرفت. روش خشک کردن اسپری برای دستیابی به ذرات در مقیاس نانو بهینه شده است. بنابراین، در حال حاضر، نانو اسپری خشک کردن به عنوان یک فناوری کپسوله‌سازی مرتبط در نظر گرفته می‌شود. شیروکاوا^۲ و همکاران میکروکپسول‌های پاسخگو به دما و آب را از طریق روش خشک کردن اسپری تهیه کردند [۴۹]. اتیل سلولز، متیل سلولز و P-N-ایزوپروپیل آکریل امید به عنوان مواد پوسته پلیمری استفاده شد و ماده هسته محصور شده هیدروکوتینون بود. این ماده توسط شترین^۳ و همکاران برای توسعه یک سیستم بازدارنده خوردگی متشکل از هیدروکوتینون و یون‌های روی استفاده شده است و زمانی که غلظت ۱۵۰ ppm هیدروکوتینون و ۱۰۰ ppm یون روی استفاده شد، این سیستم نتایج بسیار جالبی را در مورد مهار خوردگی و محافظت از فولاد کربنی ارائه داده و راندمان بازدارندگی ۹۷٪ بود. بهره‌برداری از این سیستم برای تهیه کپسول‌های میکرو/نانو از طریق فرآیند خشک کردن اسپری می‌تواند



شکل ۱۱ - طرحواره ریزپوشانی توسط فرآیند کپسوله کردن میکروسیالی. محل اتصال اجازه می‌دهد تا فاز آبی را با فاز روغنی که قطرات تولید می‌کند به اشتراک بگذارد [۴۶]

خوردگی متوقف شود. نانو کپسول‌های تهیه شده دارای اندازه متوسط ۱۰۰ نانومتر بودند که نانو کپسول‌ها در یک زمینه پلیمری سل-ژل پوشش داده شده بر روی یک بستر آلومینیومی تعبیه شدند. آزمایش‌های خوردگی برای ارزیابی پوشش حاوی نانو کپسول‌ها انجام شد و نتایج نشان داد که محافظت طولانی‌مدت در برابر خوردگی فیلم‌های هیبریدی حاوی نانو کپسول‌ها در مقایسه با فیلم هیبریدی بدون دوپینگ افزایش یافته است.

کپسوله سازی میکروسیالی

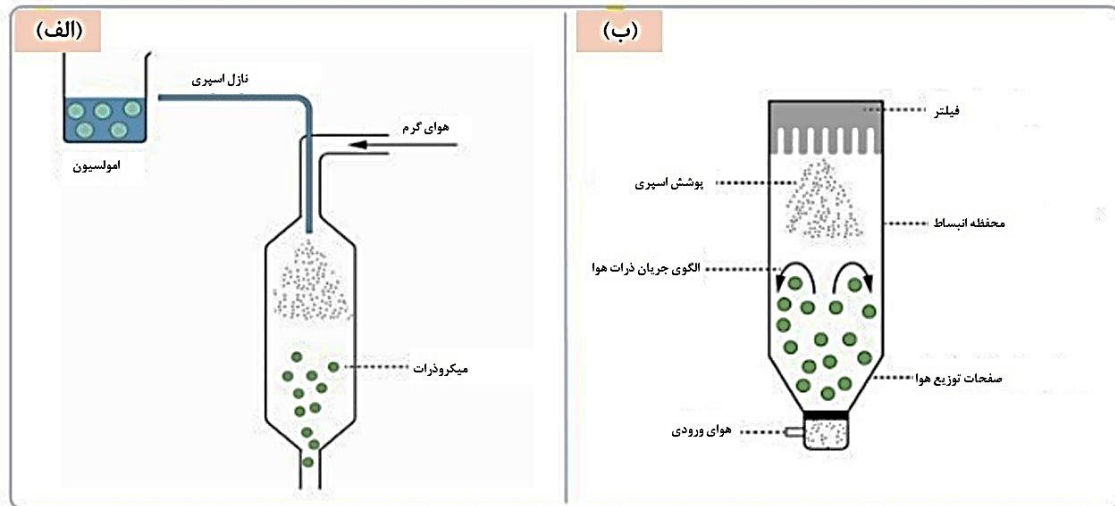
فرآیند میکروسیالی به جریان سیال در کانال‌هایی با اندازه میکرومتریک اشاره دارد. یک مولد قطرات میکروسیال و یک اتصال، عناصر اساسی سیستم هستند (شکل ۱۱).

سیستم‌های میکروسیال را می‌توان به دو نوع تقسیم کرد: تک فازی که فقط با یک سیال کار می‌کنند یا چند فازی که با حداقل دو سیال کار می‌کنند که از طریق اتصالات در تماس هستند. در این اتصالات، تماس سیالات غیر قابل اختلاط می‌تواند باعث تقسیم‌بندی جریان یکی از سیالات شود که منجر به تولید ریز قطرات می‌شود. این فرآیند امکان کنترل خوب اندازه و شکل قطرات و همچنین تولید فرکانس بالا را فراهم می‌کند. این تکنیک مشابه امولسیون سازی است، و مزیت این روش این است که استفاده از سورفکتانت‌ها اجتناب می‌شود. تا آنجا که بررسی شده است، فرآیندهای کپسوله کردن میکروسیالی هنوز برای تهیه کپسول‌های حاوی بازدارنده‌های خوردگی برای استفاده نهایی در پوشش‌های خود ترمیم شونده ضد خوردگی استفاده نشده است. علاوه بر این، فیلیپ دلیو چن^۱ و همکاران چشم انداز جدیدی نسبت به محصور کردن آمین‌ها داشته و علت آن هم اجتناب از چالش‌های فرآیند کپسوله‌سازی به دلیل امتزاج پذیری و واکنش آمین‌ها بود [۴۷]. هدف این بود که دو آمین مانند تری اتیلن تترامین (TETA) و دی اتیلن تترامین (DETA) را در مواد پوسته آکریلات با استفاده از

(۱) Philipp W. Chen

(۳) Sherine

(۲) Shirokawa



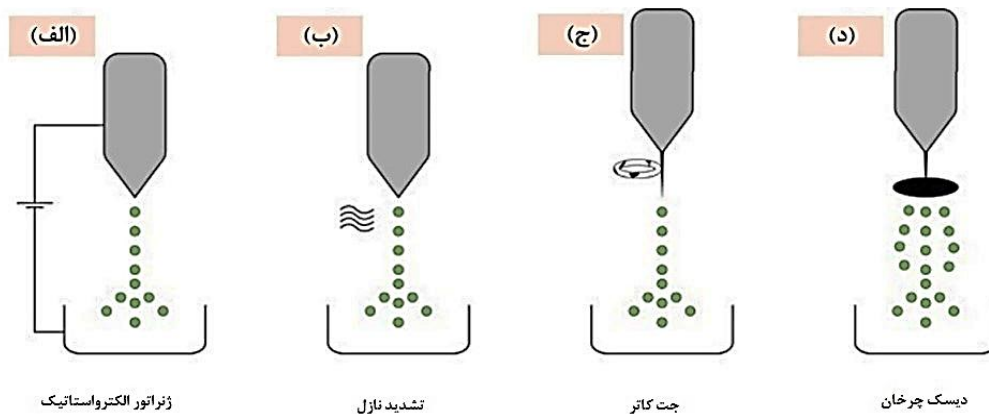
شکل ۱۲- الف) طرحواره میکروکپسوله شدن با فرآیند خشک کردن اسپری. امولسیون از طریق نازل اسپری می‌شود تا قطرات کوچکی تولید کند که با تبخیر حلال آلی ناشی از جریان هوای خشک گرم شده به ذرات خشک تبدیل می‌شوند. پس از آن، ذرات به صورت پودر خشک جمع‌آوری می‌شوند. ب) طرحواره میکروکپسوله شدن با فرآیند پوشش اسپری. ذرات سیال می‌شوند، با اسپری پوشش داده شده، سپس فیلم پوشش خشک و ذرات نهایی جمع‌آوری می‌شوند [۴۸].

و نرخ کپسوله‌سازی کم است (بین ۱۰ تا ۳۰ درصد وزنی). با این حال، آنها اجازه توزیع اندازه ذرات بسیار باریک را می‌دهند [۵۰]. به طور خلاصه در این قسمت با در نظر گرفتن تکنیک‌های کپسول‌سازی و پوشش‌های خود ترمیم‌شونده با میکرو/نانوحامل‌هایی که حاوی عوامل قابل پلیمریزاسیون، بازدارنده‌های خوردگی، یا مخلوطی از عوامل چندگانه هستند، مروری کوتاه و به‌روز از پوشش‌های محافظ خوردگی خود ترمیم‌شونده مبتنی بر میکرو/نانو حامل ارائه شد. اگرچه عملکرد امیدوارکننده در نمونه‌های موجود نشان داده شده است، چندین موضوع برجسته هنوز به اندازه کافی مورد توجه قرار نگرفته‌اند [۵۱]. با این حال، برای توسعه آینده پوشش‌های محافظ در برابر خوردگی با اقدامات خود ترمیمی پیشرفته و بادوام مهم تلقی می‌شوند. به عنوان مثال، ادامه جستجو برای بازدارنده‌های خوردگی سازگار با محیط زیست، اقتصادی و پایدار و عوامل پلیمریزه‌پذیر برای کاربرد در مقیاس صنعتی پوشش‌های خود ترمیم‌شونده ضروری است. بازدارنده‌های خوردگی باید بر اساس درک جامع از محیط خوردگی موضعی در ناحیه آسیب پوشش و همچنین برهمکنش خاص بین یک بازدارنده و یک فلز خاص به طور مناسب انتخاب شوند. بهینه‌سازی پراکندگی میکرو/نانوحامل‌ها در ماتریس پوشش یک چالش بزرگ است که به تعادل دقیق شیمی سطح، سازگاری و چگالی حامل‌ها نیاز دارد. حامل‌های مورد استفاده در بیشتر پوشش‌های خود ترمیم‌شونده، عوامل خود ترمیم را به صورت غیرفعال یا در پاسخ به یک محرک آزاد می‌کنند [۵۱]. در نتیجه، طراحی حامل‌هایی که به محرک‌های متعدد پاسخ می‌دهند،

کاربرد بسیار امیدوارکننده‌ای در پوشش‌های خود ترمیم‌شونده ضد خوردگی داشته باشد. روش پوشش اسپری به عنوان قدیمی‌ترین تکنیک کپسوله‌سازی در نظر گرفته می‌شود. این روش اجازه می‌دهد تا مواد فعال متشکل از ذرات جامد (گرانول‌ها، کریستال‌ها) را پوشش دهند. پودر ابتدا سیال می‌شود، سپس مواد پوششی روی ذرات اسپری می‌شوند و فیلم پوششی به دست آمده خشک می‌شود (شکل ۱۲ ب). با این حال، این فرآیند به ذرات جامد با توزیع اندازه ذرات یکنواخت برای به دست آوردن پوشش همگن با ضخامت کنترل شده نیاز دارد. علاوه بر این، به دلیل پدیده تجمع در طول فرآیند، پوشش‌دهی با ذرات کمتر از ۱۰۰ میکرومتر مناسب ایت فرآیند نیست و ضخامت پوشش در گستره ۲۰ تا ۲۰۰ میکرومتر است.

دانه‌بندی (ژله یا انجماد)

ژل شدن قطره‌ها از محلول، یا امولسیون مواد فعال در محلول آبی پلیمرها انجام می‌شود. این پلیمرها باید با تغییر یک پارامتر فیزیکی (دما) یا شرایط شیمیایی (غلظت یونی، pH) وجود ترکیبات القا کننده بارش (غیره) قابلیت تشکیل ژل را داشته باشند. انجماد قطره‌ها شامل حل شدن یا پراکندگی ماده فعال در یک ماده پوششی در حالت مذاب است. برای این دو روش، قطرات از طریق یک نازل ارتعاشی تشکیل می‌شوند و در محیطی جمع‌آوری می‌شوند که اجازه می‌دهد ژل تشکیل شده یا انجماد مواد پوشش ایجاد شود (شکل ۱۳). پلیمرهای مورد استفاده عموماً آلژینات، کیتوزان یا آگارز برای ژل شدن و موم‌های نفتی، حیوانی یا گیاهی برای انجماد هستند. توزیع اندازه بین ۲۰۰ و ۸۰۰ میکرومتر است



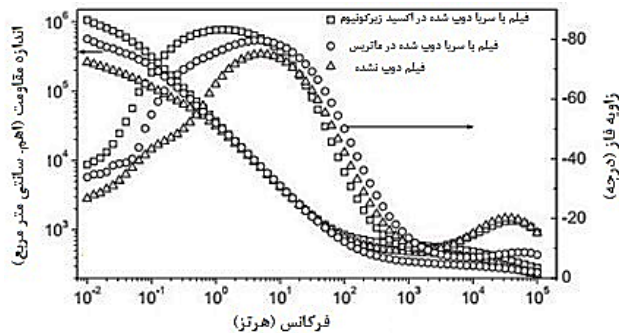
شکل ۱۳- طرحواره از پیکربندی‌های مختلف فرآیند میکروکپسوله کردن. (الف) زئراتور الکترواستاتیک: بارها با اعمال پتانسیل الکترواستاتیکی روی سطح قطرات تجمع می‌یابند و در اثر اعمال کشش سطحی امکان تشکیل کپسول‌ها را فراهم می‌کنند. (ب) تشدید نازل: تشکیل یکنواخت قطرات با اعمال ارتعاش به جت مایع جاری شده از نازل و تشکیل کپسول‌ها در یک مایع. (ج) جت کاتر: یک میز گردان توخالی جت مایع را با سرعت بالا برش می‌دهد و سپس کپسول تشکیل می‌دهد. (د) دیسک‌های در حال چرخش: جریان مایع روی دیسک در حال چرخش، سپس یک جت قطرات و کپسول تشکیل می‌شود [۵۰].

جدول ۱- خلاصه‌ای از روش کپسوله‌سازی، عامل خودترمیم شونده، قطر کپسول، زمینه و توضیحات مرتبط برای کاربرد ضد خوردگی

مرجع	توضیحات	زمینه	قطر کپسول	پوسته	عامل خود ترمیم شونده	روش کپسوله سازی
[۵۲]	مطالعه بازدارندگی شعله	پلی اتیلن تترافتالات	-	پلی اتیلن تترافتالات	میکروکره کربنی	پلیمریزاسیون درجا
[۵۳]	غشای کامپوزیتی خود ترمیم شونده برای کاربردهای سلول سوختی غشای الکترولیت پروتون	غشای خودترمیم شونده	۱-۵ میکرومتر	اوره+ فرمالدهید	نافیون+ تری بوتیل فسفات	پلیمریزاسیون درجا
[۵۴]	پوشش ضد خوردگی خود ترمیم شونده	پلی یورتان	۱۷-۱۲۵ میکرومتر	پلی یورتان	پلی پول پایه دیمر اسید	پلیمریزاسیون فصل مشترک
[۵۵]	پوشش ضد خوردگی خود ترمیم شونده	پوشش پلی اوره	۵۸-۲۶۰ میکرومتر	پلی اوره	روغن تانگ	پلیمریزاسیون فصل مشترک
[۵۶]	پوشش محافظ خوردگی	پوشش اپوکسی	۱۴۰-۱۵۰ میکرومتر	اتیلن سلولز	روغن بادام	تبخیر حلال
[۳۹]	پوشش تبدیلی خودترمیم شونده روی بستر منیزیم	پوشش تبدیلی	۳۰ میکرومتر	کیتوسان و ژلاتین	نیترات لانتانوم	هم رسوبی پیچیده
[۲۸]	پوشش‌های خودترمیم شونده حساس به pH	پوشش اپوکسی	۷-۱۸ میکرومتر	اوره+ فرمالدهید	سریم نیترات	پلیمریزاسیون امولسیون روغن در آب
[۳۵]	پوشش خودترمیم‌شونده ضد خوردگی	پوشش پلی یورتان	۸ میکرومتر	اکسید گرافن	روغن تخم کتان	امولسیون پیکرینگ
[۳۲]	پوشش خودترمیم‌شونده ضد خوردگی	پوشش اپوکسی	۴۵۰ نانومتر	لاتکس	تری اتانول آمین	پلیمریزاسیون رادیکالی
[۴۵]	پوشش‌های خودترمیم شونده حساس به pH	ماتریس پلیمری سل ژل	۱۰۰ نانومتر	پلی اتیلن ایمین	بنزوتریازول	روش لایه به لایه

دهند. در حال حاضر، بیشتر مطالعات تنها ارزیابی کوتاه مدت کارایی خود ترمیمی را با استفاده از آزمایش غوطه‌وری و اسپری نمک ارائه می‌دهند [۵۱]. از این رو، ارزیابی این پوشش‌ها با استفاده از آزمایش‌های تخریب طولانی‌مدت، به‌ویژه در محیط‌های واقعی، برای درک فرآیند بهبود و بدتر شدن اثر بهبودی حیاتی است [۵۱]. خلاصه‌ای از عامل‌های خود ترمیم شونده در کاربردهای ضد خوردگی و کاربردهای آن در جدول (۱) آمده است.

برای دستیابی به انتشارهای کارآمدتر و هوشمندانه‌تر مفید خواهد بود. اثرات خودترمیم شونده در پوشش در درجه اول به خواص حامل‌ها و عوامل خودترمیم بستگی دارد، اما می‌توان با انتخاب یک رزین مناسب، کارایی آن را به میزان قابل توجهی افزایش داد. به عنوان مثال، انتظار می‌رود پوشش‌های پلیمری حافظه‌دار که می‌توانند اندازه آسیب را کاهش دهند، مقدار عامل خودترمیم مورد نیاز برای دستیابی به خواص مورد نیاز را کاهش

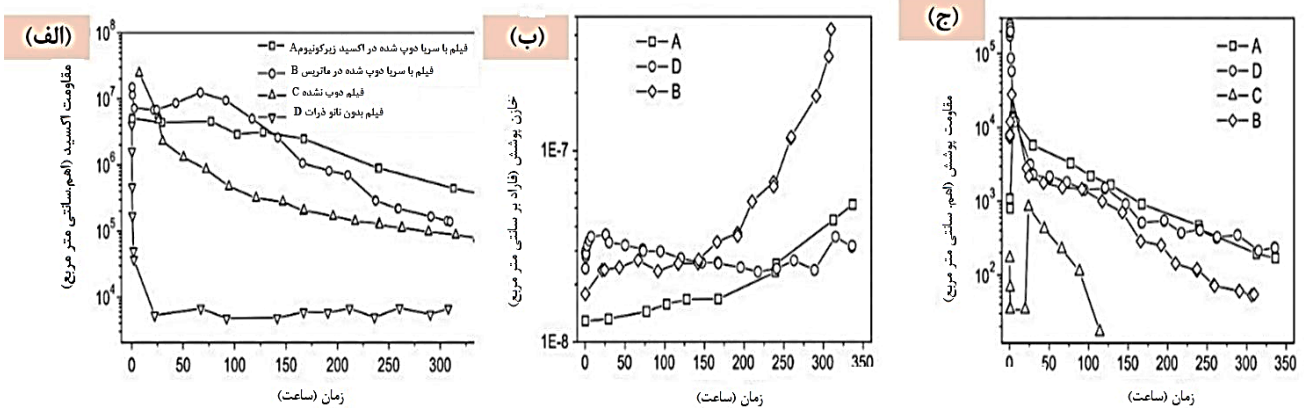


شکل ۱۴- طیف امپدانس AA2024 پوشش داده شده با فیلم‌های هیبریدی مختلف پس از ۲۵۰ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl [۶۰].

کمترین تغییرات برای فیلم‌های حاوی ZrO_2 دوپ شده با Ce مشاهده شد، پس از آن فیلم‌های زمینه دوپ شده با Ce و در نهایت فیلم‌های بدون دوپ مشاهده شد. در مورد اول، تنها دو ثابت زمانی را می‌توان تشخیص داد و به فیلم سل-ژل (فرکانس‌های بالا) و اکسید آلومینیوم (فرکانس‌های متوسط) نسبت داد، در حالی که در مورد پوشش‌های بدون Ce و زمینه دوپ شده با سریم، ثابت زمانی سوم هم مشاهده می‌شود. این ثابت مربوط به فعالیت خوردگی در فرکانس‌های پایین مشاهده شد که نشان دهنده تخریب پوشش بالاتر است. مطالعات بیشتر درباره‌ی طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، و تحلیل مدارات معادل الکتریکی، آنالیز مقاومت و خازن پوشش در منابع متعدد آمده است [۶۱-۶۳]. به طور خلاصه روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به عنوان یکی از روش‌های مهم و کلیدی در آزمایشگاه‌های خوردگی و الکتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از مهمترین کاربردهای این تکنیک می‌توان محاسبه سرعت خوردگی (مقادیر بسیار پایین)، اندازه‌گیری و برآورد سرعت خوردگی در نمونه‌های با هدایت الکتریکی پایین، ارزیابی سریع پوشش‌ها و عایق‌ها و همچنین ارزیابی بازدارنده‌های خوردگی در محیط‌های آبی و غیر آبی را نام برد. این روش نسبت به روش‌های دیگر الکتروشیمیایی چندین مزیت مهم دارد که عبارتند از: مقدار تحریک کوچک در سیستم و در نتیجه ایجاد آشفته‌گی پایین در آن، امکان مطالعه مکانیسمی سیستم و گرفتن اطلاعاتی در مورد سینتیک انتقال بار، قابلیت مدل‌سازی شدن فرایند مورد مطالعه بویژه در مساله خوردگی و بازدارنده‌ها و همچنین صحت بالای داده‌های بدست آمده. در این تکنیک یک پتانسیل متناوب ac با دامنه کوچک (۵-۱۰ میلی‌ولت) روی پتانسیل مستقیم یک سیستم اعمال و پاسخ سیستم به صورت جریان در فرکانس‌های مختلف تجزیه و تحلیل می‌شود. در اینجا بخاطر وجود فرکانس، شدت جریان و پتانسیل یک اختلاف فازی با هم دارند که زاویه فازی نامیده می‌شود. بنابراین پاسخ‌های سیستم الکتروشیمیایی شامل مقاومت و زاویه فازی

مکانیسم‌های خود ترمیم شوندگی انتشار کنترل شده با دفع

اولین نمونه از پوشش دوپ شده با بازدارنده‌های بی‌حرکت که در اینجا ارائه شده است، فیلم سل-ژل هیبریدی است. فیلم‌های سل-ژل هیبریدی به طور گسترده در دهه گذشته به عنوان یک لایه اولیه پیش‌عملیات یا آغازگر احتمالی روی فلزات و آلیاژهای مختلف مورد مطالعه قرار گرفته‌اند و به عنوان یک زمینه مدل برای بازدارنده‌های کپسوله شده مختلف استفاده شده‌اند [۵۷]. فیلم‌های سل-ژل پایه سیلیس می‌توانند یک لایه تبدیل Si-O-Al تشکیل دهند که باعث ایجاد یک فصل مشترک پایدار فیلم اکسید آلومینیوم/سل-ژل و در نتیجه منجر به کاهش خوردگی آلیاژهای آلومینیوم شوند. این فیلم‌ها سیستم‌های امیدوارکننده‌ای هستند، زیرا انعطاف‌پذیری و سازگاری را با سیستم‌های رنگ (جزء آلی)، با خواص مکانیکی و چسبندگی خوب (جزء معدنی) ترکیب می‌کنند. از منظر خوردگی، نقش آنها منفعل هستند و فقط به عنوان یک مانع مکانیکی کار می‌کنند. با این وجود، آنها معمولاً به عنوان لایه‌های نازک اعمال می‌شوند و مانع کاملی ایجاد نمی‌کنند. همچنین، اثر سدی پوشش با ظهور ترک‌ها یا انواع دیگر عیوب می‌تواند با شروع فرآیندهای خوردگی دچار اختلال شود. به منظور جلوگیری از فعالیت خوردگی، رویکردهای تکمیلی برای افزایش خواص حفاظتی سل-ژل با افزودن نانوذرات ZrO_2 به زمینه سل-ژل [۵۸] و ترکیب بازدارنده‌های خوردگی [۵۹] ایجاد شده است. یک استراتژی ساده برای تثبیت بازدارنده مبتنی بر ترکیب کاتیون‌های بازدارنده مانند Ce^{3+} در نانوذرات اکسید آمورف است. افزودن بازدارنده‌های خوردگی به فرمول‌های پوششی، ساده نیست زیرا گنجانیدن گونه‌های فعال می‌تواند تأثیر منفی بر ویژگی‌های مانع پوشش داشته باشد. در این مورد، این محدودیت با استفاده از نانوذرات ZrO_2 هم به عنوان تقویت‌کننده زمینه پوشش و هم به عنوان حامل $Ce(NO_3)_3$ برطرف شد. مشاهدات میکروسکوپی پس از آزمایش‌های غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl نشان داد که لایه‌های سل-ژل ZrO_2 دوپ شده با Ce بدون ترک هستند، در حالی که پوشش‌های بدون سریم ترک‌های بزرگی را در مکان‌های ذرات بین‌فلزی (محل‌های کاندی در خوردگی حفره‌ای) در آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ ایجاد کردند. خصوصیات الکتروشیمیایی این پوشش‌های نازک توسط طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) به وضوح تمایز مشخصی را بین فیلم‌های بدون کاتیون‌های سریم و فیلم‌هایی با $Ce(NO_3)_3$ که مستقیماً به زمینه سیلوکسان اضافه شده‌اند و لایه‌هایی با نانوذرات زیرکونیایی دوپ شده با Ce نشان داد. برای زمان‌های غوطه‌وری کوتاه، همه پوشش‌ها پاسخ‌های مشابهی را نشان دادند. با افزایش زمان غوطه‌وری، مقادیر امپدانس به طور متفاوتی کاهش یافت [۶۰] (شکل ۱۴).



شکل ۱۵- مقاومت اکسید با زمان غوطه‌وری در (الف) 0.5 M NaCl ، (ب) ظرفیت خازنی و (ج) مقاومت منافذ برای پوشش‌های مختلف سل-ژل: (A) سل-ژل با نانوذرات ZrO_2 دوپ شده با Ce (۵ درصد وزنی)، (B) سل-ژل با نانوذرات ZrO_2 و Ce (۵ درصد وزنی) پراکنده در زمینه سل-ژل، (C) سل-ژل با نانوذرات ZrO_2 دوپ شده Ce (۱۰ درصد وزنی)، (D) فیلم سل-ژل با نانوذرات ZrO_2 و Ce^{3+} بدون Ce (۱۰ درصد وزنی)، (E) فیلم سل-ژل بدون Ce^{3+} و نانوذرات ZrO_2 [۶۴].

الکتروود شاهد یا مرجع: نقش الکتروود شاهد فراهم ساختن پتانسیل ثابتی است که در طول آزمایش تغییر نکند و باید حداکثر امکان طوری طراحی شود که همانند سیستم مورد بررسی باشد. در عمل لازم است که الکتروود شاهد دارای پتانسیل ثابتی باشد و اساساً در جریان آزمایش قطبی شود در نتیجه، استفاده از الکتروود کالومل آبی یا الکتروود نقره/نقره کلرید در بسیاری از آزمایش‌ها بسیار مناسب است. شکل ۱۵ (الف) تغییر مقاومت فیلم اکسید میانی با زمان غوطه‌وری را نشان می‌دهد.

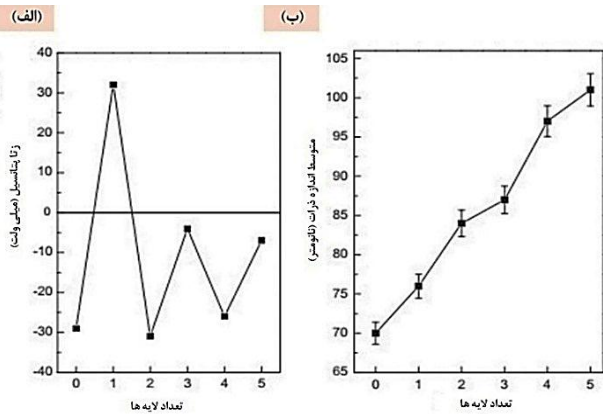
نتایج نشان‌دهنده کاهش کلی مقاومت فیلم اکسید در طول آزمایش است. در مورد زمینه هیبریدی بدون ZrO_2 ، مقاومت اکسید پس از ۱ روز غوطه‌وری بیش از سه برابر کاهش می‌یابد. گنجاندن نانوذرات زیرکونیا بواسطه مانع اضافی ناشی از حضور چنین نانو ساختارهایی باعث کاهش کمتر مقاومت می‌شود. پایداری فیلم اکسید میانی برای مواردی که ذرات ZrO_2 دوپ شده با Ce در فیلم‌های سل-ژل و زمینه سل-ژل دوپ شده با Ce استفاده می‌شوند، بالاترین میزان است. برای زمان غوطه‌وری تا ۱۰۰ ساعت، فیلم با زمینه دوپ شده با Ce مقادیر مقاومت اکسید بالاتری را نشان می‌دهد که پس از آن کاهش شدیدی به دنبال دارد. در مورد نانو حامل ZrO_2 دوپ شده با Ce ، میزان کاهش مقاومت اکسید کمتر مشخص است. این نتایج را می‌توان از نظر مقیاس زمانی و میزان انتشار بازدارنده تفسیر کرد. برای کاتیون‌های سریم آزاد در زمینه سل-ژل، آزادسازی مهارکننده‌ها خود به خود و سریع است و ذخیره بازدارنده‌ها در سل-ژل پس از یک زمان نسبتاً کوتاه (۱۰۰ ساعت) به پایان می‌رسد، در حالی که در مورد دوپ شده با Ce انتشار ZrO_2 کندتر است و توسط برهمکنش بین کاتیون‌های سریم و نانوذرات ZrO_2 تعیین می‌شود. تجزیه و تحلیل XPS نشان داد که حضور کاتیون‌های

در فرکانس‌های مختلف خواهد بود. معمولاً نمودارهای امپدانس در مطالعات خوردگی به صورت نمودارهای بُد-فاز و نمودار نایکوئیست نمایش داده می‌شود. در منحنی بُد مقدار امپدانس کل (Z) و زاویه فازی (θ) بر حسب فرکانس رسم می‌شود. از روی این نمودار می‌توان مقدار مقاومت اهمی محلول و مقاومت پلاریزاسیون را بدست آورد. در فرکانس‌های میانی نقطه شکست خطی با شیب ۱- است، با برونمایی این خط تا محور لگاریتمی Z می‌توان مقدار ظرفیت خازنی لایه دوگانه را بدست آورد. از رسم θ بر حسب فرکانس هم می‌توان تعداد ثابت‌های زمانی RC در مدار معادل را بدست آورد.

در نمودار نایکوئیست داده‌ها در مختصات امپدانس حقیقی بر حسب امپدانس موهومی رسم می‌شوند و از روی منحنی می‌توان مقادیر عناصر مقاومت اهمی، مقاومت پلاریزاسیون و ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی را بدست آورد. سیستم مطالعه خوردگی با استفاده از روش الکتروشیمیایی شامل الکتروودها و الکتروولیت به همراه یک دستگاه اندازه‌گیری جریان و پتانسیل می‌باشد. در حالت کلی سه الکتروود بکار گرفته می‌رود، الکتروود کار که سطح قسمت بررسی را بوجود می‌آورد، الکتروود مرجع که دارای پتانسیل ثابتی بوده و الکتروود کمکی که به عبور جریان کمک می‌کند.

الکتروود کار: الکتروود کار الکتروودی است که در آن واکنش مورد نظر اتفاق می‌افتد، بسته به واکنشی که روی این الکتروود انجام می‌شود (اکسایش یا کاهش)، می‌تواند کاتدی یا آندی باشد.

الکتروودهای کمکی: هدف استفاده از الکتروود کمکی، اندازه‌گیری جریان الکتروود کار است بدون آنکه پاسخ اندازه‌گیری شده سیستم دچار محدودیت شود. الکتروود مقابل نباید هیچ گونه تأثیری را روی داده‌های اندازه‌گیری شده اعمال کند و در نتیجه باید مساحت بزرگی در مقایسه با الکتروود کار داشته باشد.



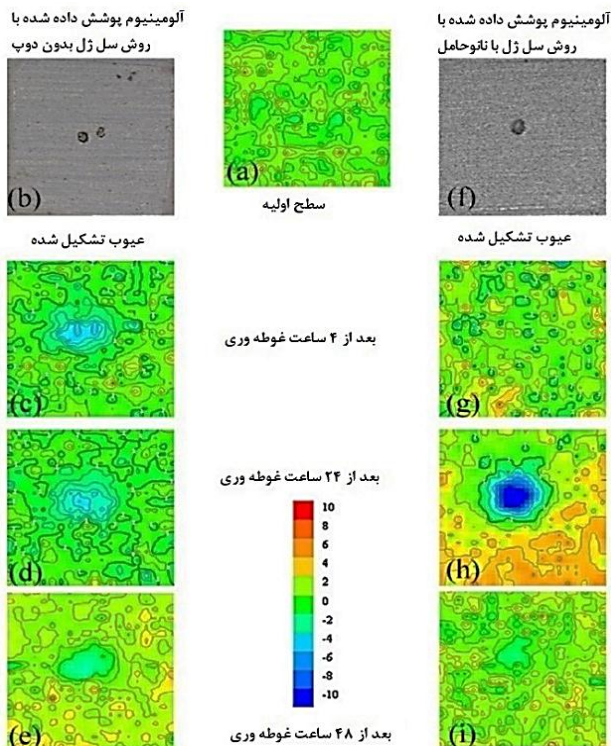
شکل ۱۶. (الف) اندازه‌گیری‌های تحرک الکتروفور تیک نانوحامل در آب در طول موتناژ LBL تعداد لایه ۰: SiO_2 اولیه. ۱: SiO_2/PEI ، ۲: $\text{SiO}_2/\text{PEI}/\text{PSS}$ ، ۳: $\text{SiO}_2/\text{PEI}/\text{PSS}$ / بنزوتریازول. ۴: $\text{SiO}_2/\text{PEI}/\text{PSS}$ / بنزوتریازول و ۵: $\text{SiO}_2/\text{PEI}/\text{PSS}$ / بنزوتریازول / بنزوتریازول. (ب) رشد اندازه ذرات در طول موتناژ نانوحامل [۶۵].

تغییر موضعی pH در طول فرآیندهای خوردگی به عنوان محرک مورد استفاده قرار گرفت. در زمینه فرآیندهای خوردگی، شاید مرتبط‌ترین محرک pH باشد، زیرا شروع فعالیت خوردگی با تغییرات محلی در pH در سایت‌های آندی و کاتدی همراه است. برای افزایش کنترل بر انتشار بازدارنده‌ها، نانوحامل‌های معدنی مبتنی بر SiO_2 با پوسته‌های پلی‌الکترولیت با استفاده از تکنیک موتناژ لایه به لایه (LBL) پوشانده شدند [۴۵]. بنزوتریازول بازدارنده خوردگی بین لایه‌های پلی‌الکترولیت باردار مخالف گنجانیده شد. هدف استفاده از وابستگی نفوذپذیری پوسته‌های پلی‌الکترولیت به pH برای آزادسازی بازدارنده‌های خوردگی بود، تنها زمانی که فرآیندهای خوردگی در شرف شروع یا شروع شده بودند. نانوذرات SiO_2 به دلیل سازگاری آنها با زمینه هیبریدی سل-ژل به عنوان هسته‌های معدنی این نانو حامل "هوشمند" انتخاب شدند. این ذرات با بار منفی ابتدا با لایه‌ای از پلی (اتیلن ایمین) با بار مثبت (PEI) پوشانده شدند، سپس پلی (استایرن سولفونات) با بار منفی (PSS) و سپس بنزوتریازول با بار مثبت (از محیط اسیدی) به عنوان یک بازدارنده خوردگی جذب شدند. جذب PSS/benzotriazole برای افزایش بارگیری بازدارنده در نانومواد تکرار شد. شکل ۱۶ (الف) پتانسیل زتا را با جذب لایه‌های مختلف نشان می‌دهد. تناوب بین مقادیر مثبت و منفی به ترتیب مربوط به رسوب لایه‌های باردار مثبت و منفی است. علاوه بر این، کاهش مقدار پتانسیل زتا به دنبال افزودن بنزوتریازول می‌تواند به دلیل شارژ ناقص سطح ناشی از وزن مولکولی پایین این گونه در مقایسه با زنجیره‌های بلند پلی‌الکترولیت باشد.

سریم منجر به کاهش انرژی اتصال الکترون Zr در ZrO_2 می‌شود، که نشان می‌دهد سریم مستقیماً با این ذرات نانوساختار برهم‌کنش می‌کند و پس از غوطه‌ور شدن لایه سل-ژل در محلول NaCl آزاد می‌شود [۵۹]. علاوه بر این، تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی پرتو ایکس پراکنده انرژی (EDS) نشان داد که مکانیسم‌های مختلفی ممکن است با آزادسازی Ce^{3+} مرتبط باشد، زیرا تعداد کاتیون‌های لانتانید آزاد شده در محلول NaCl برای فیلم ماتریکس حاوی Ce دوپ شده نسبت به سل دوپ شده ZrO_2 با Ce پس از ۲ هفته غوطه‌وری بیشتر بود. مطالعات الکتروشیمیایی دقیق‌تر در مرجع [۵۹] ارائه شد. شکل ۱۵ (ب) ظرفیت خازنی لایه‌های سل-ژل مختلف را نشان می‌دهد: پوشش با لایه‌های سل-ژل ZrO_2 دوپ شده با Ce (سریم ۰/۵٪ وزنی) A، پوشش با زمینه سریم دوپ شده در زمینه (۰/۵٪ وزنی) و نانوذرات ZrO_2 B و پوشش با نانوذرات ZrO_2 ، D افزایش ظرفیت خازنی پوشش نشانه‌ای از تخریب پوشش (جذب آب) است [۶۴]. علیرغم وجود Ce^{3+} در زمینه سل-ژل که به افزایش مقاومت فیلم اکسیدی نسبت به فیلم‌های بدون دوپینگ کمک می‌کند، مشخصات خازنی به وضوح نشان می‌دهد که وجود این بازدارنده خوردگی در زمینه باعث کاهش خواص مانع فیلم سل-ژل می‌شود، در حالی که وقتی در ذرات زیرکونیا گنجانده شود این اثر مضر به حداقل می‌رسد. شکل ۱۵ (ج) مقاومت (منافذ) را برای فیلم‌های سل-ژل ZrO_2 دوپ شده با Ce^{3+} (۰/۵ درصد وزنی) (A)، فیلم‌های سل-ژل ZrO_2 دوپ شده با Ce^{3+} (۱/۰ درصد وزنی) (C)، پوشش با زمینه سریم دوپ شده (۰/۵ درصد وزنی) و نانوذرات ZrO_2 (B)، و پوشش با نانوذرات ZrO_2 (D) نشان می‌دهد. روند مشاهده شده با ظرفیت خازنی پوشش و علل مرتبط با تخریب مطابقت دارد. مقاومت منافذ با زمان غوطه‌وری کاهش می‌یابد، و پوشش با غلظت Ce دوپ شده (۱ درصد وزنی ZrO_2) بدترین است. این نتایج نشان می‌دهد که نه تنها افزودن مستقیم بازدارنده خوردگی به زمینه باعث کاهش خواص مانع پوشش می‌شود، بلکه بازدارنده اضافی در ZrO_2 به از بین رفتن خواص مانع پوشش کمک می‌کند. بنابراین، برای دستیابی به حفاظت برتر کلی، باید بین غلظت بازدارنده مسئول حفاظت در برابر خوردگی فعال و خواص مانع پوشش که مستقیماً با حفاظت غیرفعال مرتبط است، تعادل حاصل شود. در نتیجه، نشان داده شد که استفاده از نانوذرات اکسیدی به عنوان نانو حامل برای Ce^{3+} باعث آزادسازی طولانی مدت بازدارنده می‌شود و تخریب پوشش سل-ژل را به حداقل می‌رساند.

انتشار با pH کنترل شده

یک استراتژی متفاوت برای ارائه پوشش‌هایی با قابلیت خود ترمیمی، بر اساس آزادسازی بازدارنده در صورت تقاضا، با استفاده از



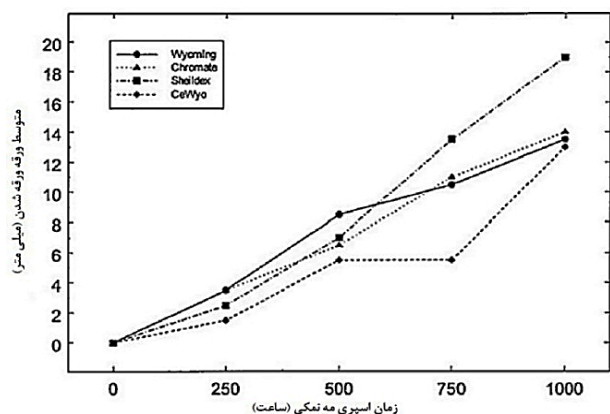
شکل ۱۷. نقشه‌های SVET از جریان‌های یونی اندازه‌گیری شده در بالای سطح AA2024 پوششی داده شده با سل-ژل دوپ نشده (a, c, d, e) و نانو حامل (g, h, i). واحدهای مقیاس: $\mu\text{A cm}^{-2}$. منطقه اسکن شده: ۲ میلی متر \times ۲ میلی متر [۴۵]

۴ ساعت پس از ایجاد نقص تشخیص داد (شکل g). فعالیت کاتدی در ناحیه نقص القا شده تنها پس از حدوداً ۲۴ ساعت (پانل h) ظاهر می‌شود. جالب توجه است که نقص مصنوعی دو ساعت بعد دوباره غیرفعال می‌شود و حتی پس از ۴۸ ساعت ترمیم شده باقی می‌ماند (شکل i). این نتایج نشان می‌دهد که شرایط مرتبط با فعالیت خوردگی موضعی باعث آزاد شدن بنزوتریازول از نانو حامل می‌شود و مانع از فرآیند خوردگی در ناحیه معیوب می‌شود.

بهبود عیوب را می‌توان به این صورت تفسیر کرد: در مکان‌های کاتدی AA2024 (محل‌های بین فلزی Al-Cu-Mg) با pH با احیای اکسیژن یا آب افزایش می‌یابد. تشکیل آنیون‌های هیدروکسید باعث افزایش نفوذپذیری پوسته پلی‌الکترولیت و در نتیجه انتشار مهارکننده‌های بنزوتریازول به صورت موضعی در مناطق معیوب دچار افزایش می‌شود. اثر غلظت بارگذاری $\text{SiO}_2/\text{PEI}/\text{PSS}$ /بنزوتریازول بر روی فیلم‌های سل-ژل نیز مورد مطالعه قرار گرفت [۴۵]. افزایش غلظت این نانو حامل هوشمند منجر به افزایش مقاومت مرتبط با لایه میانی اکسید آلومینیوم، بدون از دست دادن قابل توجه خواص سد سل-ژل، به دلیل اثر محافظت در برابر خوردگی فعال می‌شود.

اندازه‌گیری اندازه ذرات (شکل ۱۶ ب)) توضیح گفته شده را تایید می‌کند. افزایش اندازه ذرات برای individualPEI و PSS برابر ۸ نانومتر است، در حالی که برای لایه بازدارنده تنها ۴ نانومتر است. تعداد بهینه لایه‌های PSS/benzotriazole برابر ۲ بود. در پایان فرآیند رسوب LBL، اندازه ذرات SiO_2 ، ۱۰۰ نانومتر بود که توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشان داده شد. سوسپانسیون $\text{SiO}_2/\text{PEI}/\text{PSS}$ /بنزوتریازول سپس همانطور که قبلاً [۶۶] توضیح داده شد به سل‌های ZrO_2 و ارگانوسیلوکسان اضافه شد و فیلم‌ها بر روی بستری فلزی AA2024 اعمال شدند. فیلم‌های به دست آمده هیچ گونه آگومراسیون ذرات را نشان ندادند (میکروسکوپ نیروی اتمی، AFM) و ضخامت تخمین زده شده حدوداً ۲ میکرومتر بود. خواص حفاظتی توسط EIS و با تکنیک‌های الکتروارداشنی روبشی (SVET) مورد بررسی قرار گرفت. اندازه‌گیری‌های EIS انجام شده در محلول ۰/۰۰۵ مولار NaCl، در محدوده فرکانس 10^{-5} - 10^{-2} هرتز نشان داد که بالاترین مقادیر امپدانس برای فیلم‌های سل-ژل دوپ شده با $\text{SiO}_2/\text{PEI}/\text{PSS}/\text{benzotriazole}$ و به دنبال آن فیلم‌های سل-ژل بدون مواد افزودنی و فیلم‌های سل-ژلی که با بنزوتریازول به طور مستقیم به زمینه اضافه شده است، پیدا شد. اگرچه بنزوتریازول به عنوان یک مهارکننده خوردگی موثر برای AA2024 در محلول شناخته می‌شود، اما به طور مضر با زمینه هیبریدی برهمکنش می‌کند و باعث تخریب پوشش می‌شود [۴۵]. در مورد فیلم‌های سل-ژل هیبریدی دوپ شده با $\text{SiO}_2/\text{PEI}/\text{PSS}$ /بنزوتریازول، خواص مانعی زمینه سل-ژل حفظ شد و پایداری فیلم اکسید میانی ذاتی، موجود در آلیاژ آلومینیوم، بالاترین در میان سیستم‌های مورد مطالعه بود. خود ترمیم عیوب مصنوعی هر دو با اندازه‌گیری EIS و SVET برای این پوشش مشاهده شد.

شکل ۱۷ نقشه‌های جریان موضعی را روی سطح آلیاژ AA2024 نشان می‌دهد که هم با فیلم هیبریدی $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_x$ بارگذاری نشده و هم فیلم آغشته به مقادیر بالای نانو حامل پوشیده شده است. مناطق خوردگی موضعی را می‌توان بر روی سطح فلزی پوشش داده شده مشاهده کرد که چگالی جریان یونی موضعی را مانیتور می‌کند [۴۵]. عیوب مصنوعی (قطر ۲۰۰ میکرومتر) بر روی سطح هر دو پوشش پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در ۰/۰۰۵ مولار NaCl همانطور که در شکل‌های b و f نشان داده شده است، ایجاد شد. فعالیت کاتدی در محل نقص القا شده روی آلیاژ پوشش داده شده با فیلم هیبریدی بدون دوپینگ (شکل c) ظاهر می‌شود. این فعالیت با زمان غوطه‌وری بیشتر می‌شود (شکل‌های d, e). رفتار متفاوتی پس از تشکیل نقص روی آلیاژ پوشش داده شده با یک فیلم هیبریدی حاوی نانو حامل آشکار شد. در مورد دوم، فعالیت خوردگی را نمی‌توان



شکل ۱۸: میزان لایه برداری از لبه برش در طی یک دوره ۱۰۰۰ ساعته در آزمایش اسبیری نمک برای طیف وسیعی از آغازگرهای زیرین حاوی سیستم‌های رنگدانه مبادله کاتیونی. رنگدانه‌ها در غلظت حجمی رنگدانه ۳۸ درصد ترکیب شدند [۶۸].

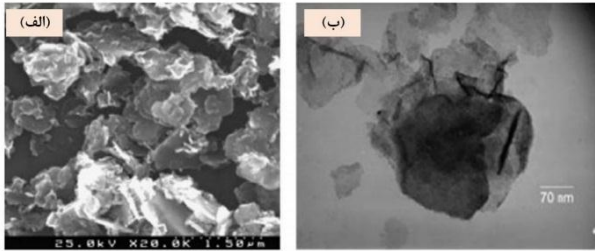
با pH تنها به اصلاح حامل نانو و میکرو محدود نشده است و طرح‌های مختلفی نیز پیشنهاد شد.

کنترل رهاسازی تبادل یونی

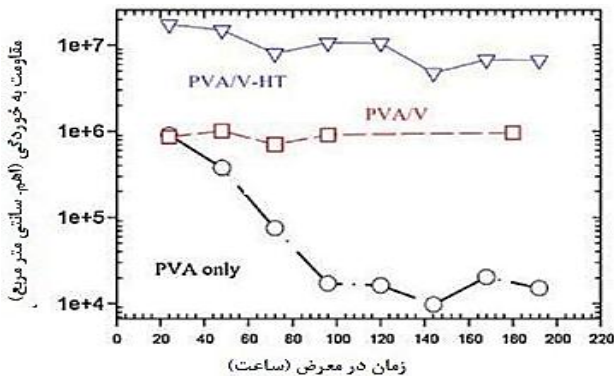
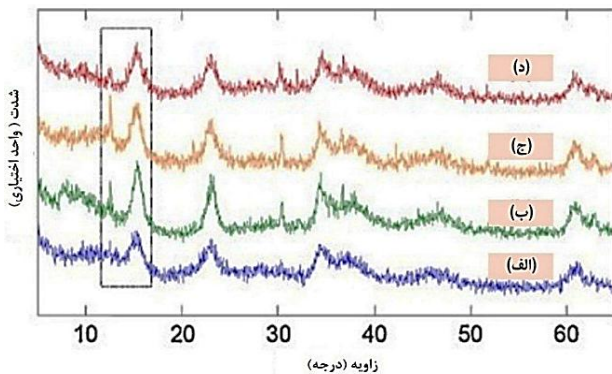
با ادامه افزایش پیچیدگی از نظر آزادسازی بازدارنده از دفع ساده تا آزادسازی بازدارنده با pH، نوع دیگری از نانو مخزن "هوشمند" برای بازدارنده‌های خوردگی بر اساس آزادسازی توسط تبادل یونی پیشنهاد شد. بنتونیت یک مبادله‌گر کاتیونی است که از صفحاتی از ورقه‌های آلوموسیلیکات با بار منفی تشکیل شده است که کاتیون‌های بازدارنده را می‌توان بین آنها قرار داد [۶۸]. بنتونیت‌های حاوی Ca^{2+} و Ce^{3+} که در لایه‌های رزین پلی‌استر پراکنده شده و روی لایه‌های فولادی گالوانیزه اعمال می‌شوند، محافظت فعالی را نشان می‌دهند، و از لایه برداری پوشش از لبه برش نمونه‌ها جلوگیری می‌کنند [۶۹]. عملکرد رنگدانه‌های مختلف با اندازه‌گیری میزان لایه برداری پوشش از لبه برش نمونه‌هایی که در معرض آزمایش پاشش نمک در طول ۱۰۰۰ ساعت قرار گرفتند، ارزیابی شد. نتایج نشان می‌دهد که سریم-بنتونیت‌ها در همه زمان‌ها از رنگدانه‌های کرومات استرانسیم بهتر عمل می‌کنند (شکل ۱۸). در کار دیگری، بنتونیت‌های بارگذاری شده با Ce^{3+} همراه با Shieldex تبادل شده با Ce^{3+} و پراکنده شده در پوشش‌های پلی‌وینیل بوتیرال اعمال شده بر روی فولاد گالوانیزه داغ نیز مشخص شد که با مهار لایه برداری پوشش، محافظت در برابر خوردگی را فراهم می‌کند [۶۸]. با این حال، انتشار بازدارنده توسط کاتیون‌های فلزی موجود در محیط ایجاد می‌شود. حضور کاتیون‌ها ممکن است مستقیماً با فرآیندهای خوردگی مرتبط نباشد، که می‌تواند منجر به هدر رفتن بازدارنده شود.

تحقیقات مشابهی با استفاده از نانولوله‌های هالوژیت طبیعی توخالی به‌عنوان میزبان‌های معدنی برای بازدارنده‌های خوردگی، پوشش داده‌شده با پوسته‌های پلی‌الکترولیت توسط LBL انجام شد [۶۷]. چنین نانولوله‌هایی ظرفیت بارگذاری بسیار بالاتری را در مقایسه با نانوذرات سیلیکا ارائه می‌کنند. سطح بیرونی هالوژیت‌ها دارای بار منفی است، در حالی که سطح داخلی دارای بار مثبت است، در نتیجه بارگذاری گونه‌های دارای بار منفی در نانولوله‌ها را افزایش می‌دهد. بازدارنده خوردگی مورد استفاده در این مطالعه ۲- مرکاپتوبنتیازول بود، در حالی که پلی (آلی آمین هیدروکلراید) (PAH) و پلی الکترولیت PSS برای پوشش نانولوله‌های هالوژیت استفاده شد. حداکثر بارگذاری ۲- mercaptobenzothiazole به دست آمده مربوط به حدود ۵ wt% است. نانولوله‌های هالوژیت که با بازدارنده‌های خوردگی بارگذاری شده‌اند، کنترلی بر رهاسازی گونه‌های بارگذاری شده ندارند. تقریباً ۱۰ درصد از بازدارنده پس از ۶ روز در آب با pH خنثی از نانولوله‌ها آزاد می‌شود. با این وجود، هنگامی که نانولوله‌ها با پوسته‌های پلی‌الکترولیت پوشانده می‌شوند، انتشار بازدارنده‌ها قابل تشخیص نیست. افزایش pH تا ۱۰ (pH که معمولاً در طی فرآیندهای خوردگی موضعی مشاهده می‌شود) باعث آزاد شدن بازدارنده شد که این به دلیل نفوذپذیری پوسته پلی‌الکترولیت وابسته به pH است.

فیلم‌های سل-ژل هیبریدی دوپ شده با mercaptobenzothiazole/halloysite/PAH/PSS-۲ نیز مورد بررسی قرار گرفت [۶۷]. فیلم‌های به دست آمده سطوح بدون ترک و عیب (میکروسکوپ الکترونی روبشی-SEM، AFM) با نانولوله‌های موجود در زمینه سل-ژل، بدون هیچ گونه آگلومراسیون در مناطق خاص نشان دادند. بستر AA2024 پوشش داده شده با فیلم سل-ژل حاوی هالوژیت، مقادیر مقاومت بالاتری را با فعالیت خوردگی کمتر و خواص مانع بهبود یافته در مقایسه با سل-ژل خالی (EIS) نشان داد. استفاده از ساختارهای میزبان غیرآلی حاوی بازدارنده و پوشش داده شده با پوسته‌های پلی‌الکترولیت، یک روش ساده و موثر برای کنترل آزادسازی بازدارنده‌ها، که توسط شرایط pH ایجاد می‌شود، بدون تأثیر بر خواص بازدارنده پوشش‌های سل-ژل، ارائه می‌دهد. هنگامی که با جذب بازدارنده‌های خوردگی در سطح نانوذرات اکسید مقایسه می‌شود، مکانیسم رهاسازی برای کاربردهای حفاظتی مؤثرتر است: رهاسازی گونه‌هایی که وابسته به pH هستند، کنترل را نه تنها در زمان، بلکه از لحاظ مکانی نیز فراهم می‌کند، زیرا تنها نانو حامل نزدیک به عیوب که در آن فعالیت خوردگی شروع می‌شود، تغییرات pH موضعی را حس می‌کند که باعث آزاد شدن بازدارنده می‌شود. استفاده از پلی‌الکترولیت به‌عنوان لایه‌های نفوذپذیر



شکل ۱۹- (الف) SEM و (ب) تصاویر TEM از LDH-Vox [۷۳].

شکل ۲۰- مقاومت پوشش برای بسترهای T3-۲۰۲۴ با پوشش PVA به عنوان تابعی از زمان قرار گرفتن در معرض محلول 0.5 NaCl مولار هوادهی شده. (PVA/V-HT) رزین PVA حاوی ۳ درصد وزنی افزودنی ذرات Al-Zn-decavanadate، رزین PVA (PVA/V) با ۳ درصد وزنی NaVO₃ اضافه شده، (فقط PVA) رزین PVA بدون افزودنی [۷۳].

شکل ۲۱- الگوهای پراش اشعه ایکس از نمونه‌های بودر هیدروتالسیت Al-Zn-decavanadate (الف) بدون عملیات (ب) به مدت ۲۲ روز در آب دیونیزه قرار گرفته باشد. (ج) به مدت ۲۲ روز در معرض محلول ۰/۵ مولار NaCl قرار گرفت. (د) به مدت ۲۲ روز در معرض محلول اشباع NaCl قرار گیرد. ناحیه جعبه ای شامل بازتاب HT-V 006 در حدود ۱۶ درجه و بازتاب HT-۰۰۳ کلرید در حدود ۱۲ درجه است [۷۳].

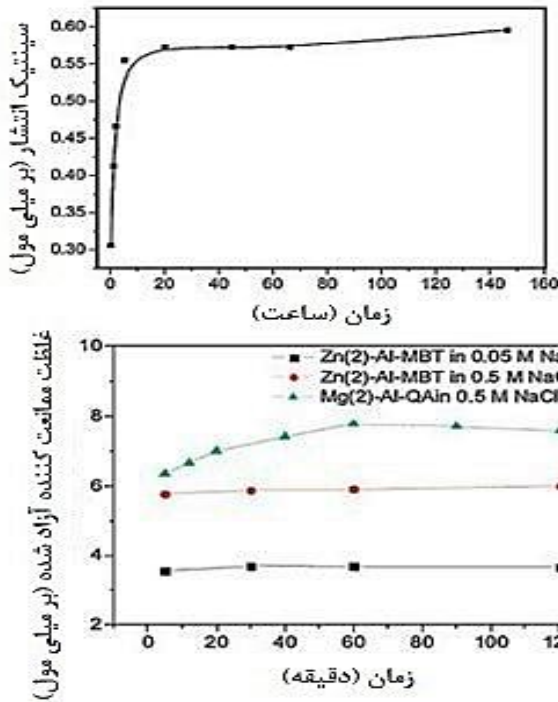
غوطه‌ور می‌شود (شکل ۲۱) و در نتیجه امکان سنجش خوردگی را به این روش نشان می‌دهد.

نوع دیگری از مبدل‌های یونی، هیدروکسیدهای لایه دوگانه (LDHs) هستند. از نظر ساختاری، LDHها شامل صفحاتی از هیدروکسیدهای فلزی مخلوط با بار مثبت هستند که توسط آنیون‌ها و مولکول‌های حلال واقع بین لایه‌های مثبت تثبیت می‌شوند. مکانیسم آزادسازی گونه‌ها از LDHها براساس تبادل آنیون است. بنابراین، در زمینه حفاظت در برابر خوردگی، LDHها را می‌توان با یک نقش دوگانه استفاده کرد: (۱) انتشار بازدارنده‌های خوردگی آنیونی و (۲) به دام افتادن گونه‌های آنیونی تهاجمی مانند کلریدها. علاوه بر این، انتشار بازدارنده‌ها نیز می‌تواند به‌طور غیرمستقیم توسط تغییرات pH تحریک شود: در pH بسیار بالا، بازدارنده‌ها را می‌توان با آنیون‌های هیدروکسیل مبادله کرد، در حالی که در pH بسیار پایین، LDHها حل می‌شوند و بازدارنده‌های به دام افتاده را آزاد می‌کنند. LDHها را می‌توان با روش‌های مختلف از جمله روش‌های رسوب همزمان و تبادل یونی، و همچنین کلسینه کردن- هیدراسیون مجدد تهیه کرد، که ساختاری تطبیق‌پذیر را برای تخصیص آنیون‌های معدنی مختلف [۷۰] و همچنین آنیون‌های آلی [۷۱] تشکیل می‌دهد. نتایج پراش اشعه ایکس (XRD) نشان می‌دهد که این مواد کریستالی هستند، و موقعیت‌های پیک در زاویه پایین، امکان ارتباط بین ارتفاع، اندازه و جهت‌گیری آنیون‌های مختلف در فضای بین صفحات را فراهم می‌کند. شکل ۱۹ تصاویر SEM و TEM از LDHها ذرات درهم آمیخته با واناداتها (LDH-VOx) را نشان می‌دهد. LDHها ذرات پلی‌کریستالی با ریخت شناسی صفحه مانند، و ابعادی در محدوده ۲۰۰-۴۰۰ نانومتر قطر و اندازه جانبی ۲۰-۴۰ نانومتر هستند [۷۲]. علاوه بر این، هر دو ابعاد و ریخت شناسی پس از تبادل آنیون حفظ می‌شوند.

باجیت^۱ و همکاران از جمله پیشگامان استفاده از LDHهای ترکیب شده با بازدارنده‌های خوردگی هستند [۷۰]. Zn-Al LDHs حاوی وانادات در فرم دکوانات در رزین اپوکسی بیسفنول پخت شده با آمید پراکنده شدند، که منجر به محافظت در برابر خوردگی فعال آلیاژ آلومینیوم پوشش داده شده می‌شود. طیف EIS با استفاده از یک مدار Randles ساده شده برآزش شد و مقدار عددی مقاومت سری به دست آمده به عنوان یک شکل برای مقایسه پوشش‌های مختلف استفاده شد (شکل ۲۰).

بدترین نتایج برای نمونه بدون پوشش به دست آمد. در مقابل، بالاترین مقادیر مقاومت پوشش برای پوشش‌های LDH-وانادات (HT-V) مشاهده شد، که توسط نویسندگان به حضور وانادات همراه با انتشار Zn²⁺ از LDHs نسبت داده شد. علاوه بر این، تبادل آنیون بین آنیون‌های دکوانادات و کلرید را می‌توان با اندازه‌گیری XRD دنبال کرد. آنیون کلرید کوچکتر از دکوانادات است که منجر به ظهور یک پیک پراش مشخص می‌شود زیرا HT-V در محلول NaCl

(۱) Buchheit

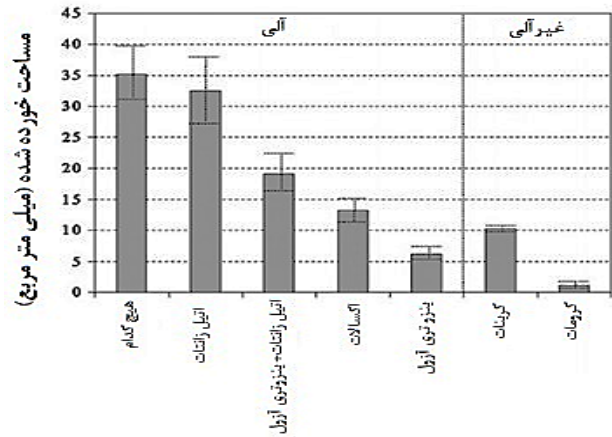


شکل ۲۳- (الف) سینتیک انتشار وانادات از LDH-VOx، تهیه شده با جایگزینی، به محلول آبی ۰٫۵ مولار نمک طعام (PH 7)، (ب) نمودارهای غلظت در مقابل زمان برای Zn(2)-Al-MBT LDHs و Mg(2)-Al-QA در محلول های NaCl ۰٫۰۵ و ۰٫۵ مولار [۷۱].

همانطور که مشاهده می‌شود، انتشار (مبادله) وانادات به سرعت انجام می‌شود و پس از آن یک تعادل شیمیایی حاصل می‌شود. علاوه بر این، هنگامی که همان بخش LDHs در محلول NaCl تازه قرار می‌گیرد، همان غلظت وانادات آزاد شده مشاهده شد. برای شستشوی زیر با محلول‌های تازه کلرید نمک، غلظت وانادات آزاد شده کاهش یافت. در مورد MBT و کوینالدات (QA)، مطالعات رهاسازی به همان جهت اشاره کردند (شکل ۲۳(ب)). آنیون‌های موجود در یک ساعت اول در تماس با محلول‌های NaCl مبادله شدند و میزان آزادسازی به غلظت کلریدها در محلول بستگی داشت. مطالعات XRD همچنین تغییر در محتویات فاز را در هنگام تبادل آنیون تایید کرد. به طور کلی، این مطالعات نشان می‌دهد که مکانیسم آزادسازی بازدارنده، تبادل آنیون است، که از نظر جنبشی سریع است و توسط تعادل شیمیایی دینامیکی هدایت می‌شود.

رها شدن تحت گسیختگی مکانیکی

در بخش‌های قبلی، چندین رویکرد برای دستیابی به آزادسازی کنترل شده بازدارنده‌های خوردگی از میزبان‌های نانوساختار برجسته شده



پیگمنت HT

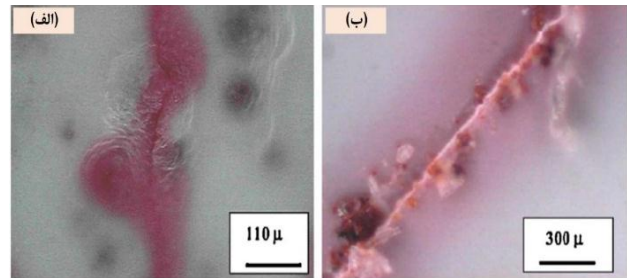
شکل ۲۴- ناحیه لایه لایه شده با تجزیه و تحلیل تصویر نوری پلی وینیل بوتیرال پوشش داده شده AA2024-T3 ۷ روز پس از شروع خوردگی رشته‌ای [۷۴].

در مورد LDHهای بارگذاری شده آلی، ویلیامز و همکاران [۷۴] LDHها را با گونه‌های آلی مختلف (بنزوتریازول، اتیل زانتات و اگزالات) با آبرسانی مجدد هیدروتالسیت تجاری موجود [Mg₆Al₂(OH)₁₆(CO₃)·4H₂O] تهیه کردند. LDHهای حاصل در یک پوشش پلی وینیل بوتیرال، که توسط نوار ریخته گری روی AA2024-T3 تهیه شده است، پراکنده شدند. مطالعات خوردگی رشته‌ای انجام شد و نشان داد که بنزوتریازول کارآمدترین آنیون است، اما نه به اندازه CrO₄²⁻ (شکل ۲۲).

در کار دیگری توسط کندیک^۱ و همکاران [۷۵]، LDHها با ۲،۵-4-thiadiazolate،3،dimercapto-1 به روشی مشابه ترکیب شدند و خواص بازدارندگی با توجه به واکنش احیای اکسیژن در مس مورد مطالعه قرار گرفت. گروه‌های دیگر نیز بر روی کاربرد LDHها برای محافظت در برابر خوردگی تمرکز کرده‌اند. اثری از ژلودکویچ و همکاران محافظت در برابر خوردگی فعال توسط پوشش‌هایی که برای آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ استفاده می‌شوند، زمانی که با Zn-Al LDHهای ترکیب شده با وانادات اصلاح می‌شوند، ارائه داد [۷۳]. همان گروه همچنین گزارش داد که LDHهای بارگیری شده با ۲-مرکاپتو بنزوتیازول (MBT) و اسید کوینالدیک (QA) تهیه شده توسط تبادل یونی نیز می‌توانند برای محافظت از AA2024 در برابر خوردگی استفاده شوند [۷۱]. تبادل آنیون بازدارنده‌های خوردگی توسط آنیون‌های کلرید با استفاده از جذب اتمی [۷۳] و طیف‌سنجی مرئی UV مورد بررسی قرار گرفت. انتشار وانادات‌ها در محلول آبی ۰٫۵ مولار در شکل ۲۳ (الف) ارائه شده است.

(۱) Kendig

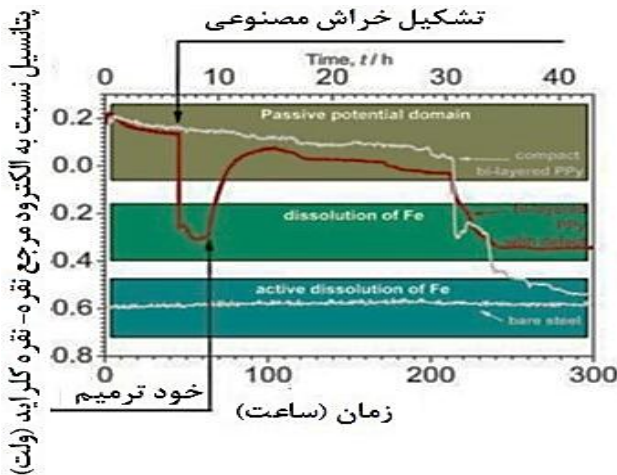
۲- مرکاپتو بنزوتیازول به دست آمد. آنالیز (TGA/DSC) میکروکپسول‌ها نشان داد که بازدارنده گیلودینگ حدود ۱۵ درصد وزنی است. کپسول‌ها به یک پرایمر اپوکسی اضافه شدند که روی زیرلایه‌های AA2024 آندایز کننده یا سل-ژل اعمال شد. پس از آن، پرایمر با یک لایه رویی اپوکسی مبتنی بر آب پوشانده شد. تجزیه و تحلیل SEM پوشش‌ها نشان داد که میکروکپسول‌ها به خوبی پراکنده شده‌اند و به زمینه آغازگر چسبیده‌اند. متأسفانه، آزمایش‌های چسبندگی نشان داد که بارگذاری میکروکپسول‌ها نزدیک به حجم رنگدانه بحرانی ممکن است منجر به کاهش چقرمگی پرایمر، علی‌رغم چسبندگی خوب رنگ روی کپسول‌ها شود. همچنین اندازه‌گیری EIS برای پوشش‌های مختلف انجام شد. رنگ‌های دارای میکروکپسول‌های بارگذاری شده با MBT، خواص بازدارندگی بهتری نسبت به پرایمرهای میکروکپسول با کرومات یا HQ-۸ نشان دادند. علاوه بر این، وجود میکروکپسول‌های بارگذاری شده با MBT در پرایمر به روشی مؤثرتر از یک پرایمر بارگذاری شده با کرومات، مانع خوردگی رشته‌ای شد که اهمیت بازدارنده‌های محصورشده در پرایمر را برای پایداری ویژگی‌های مانع پوشش و ذاتی فیلم آلومینیوم اکسید نشان می‌دهد. علاوه بر این، اندازه‌گیری‌های SVET نشان داد که خود ترمیمی نقص‌های ناشی از خراش مصنوعی در مورد کپسول‌های بارگذاری شده با MBT نسبت به پرایمرهای بارگذاری شده با کرومات برجسته‌تر است. عملکرد حفاظتی پوشش با میکروکپسول‌های MBT از آزاد شدن سریع MBT درست پس از پارگی پوسته‌های پلیمری در ناحیه خراشیده حاصل می‌شود. با این حال، برخی از مشکلات فنی وجود دارد که باید بر آنها غلبه کرد، عمدتاً تاول زدن پوشش که هنگام استفاده از مقادیر زیادی MBT مشاهده می‌شود. حفاظت در برابر خوردگی فعال اضافی در مورد پوشش‌های حاوی میکروکپسول نیز می‌تواند با آب‌گریزی سطح فلز در نواحی معیوب همراه باشد و این به دلیل دفع آب آزاد شده‌ای بوده که به عنوان هسته مایع در این نوع حامل میکرو استفاده می‌شود. به طور خلاصه در این قسمت، مروری جامع از مکانیسم‌های خود ترمیمی مستقل که برای افزایش طول عمر پوشش‌های آلی برای حفاظت در برابر خوردگی مهیا شده‌اند، ارائه شد [۷۷]. پوشش‌های خودترمیم‌شونده می‌توانند به سرعت به حملات محیطی یا مکانیکی مرتبط با خوردگی یا سایر فرآیندهای آسیب رسان پاسخ دهند و بازدارنده‌های خوردگی یا عوامل ترمیم کننده قابل پلیمریزاسیون را آزاد کنند. کپسوله کردن مناسب این عوامل خودترمیم بسیار مهم است، زیرا عمر مفید را طولانی‌تر می‌کند و پاسخگویی پوشش‌های خود ترمیم شونده را افزایش می‌دهد.



شکل ۲۴- (الف) آزاد شدن رنگ قرمز از پارگی میکروکپسول‌های UF ناشی از ترک القایی در پوشش. (ب) آزاد شدن رنگ قرمز به دلیل شکستن میکروکپسول‌های UF با خراش لایه پوشش داده شده [۷۶].

از دفع ساده، به نفوذپذیری وابسته به pH و مکانیسم‌های تبادل یونی. در این بخش، مکانیسم‌هایی که مرتبط با خوردگی نیستند، اما می‌توانند باعث تخریب پوشش شوند و در نهایت بستر فلزی را آشکار کنند و آن را برای حمله خوردگی در دسترس قرار دهند، در نظر گرفته می‌شوند. در این میان، یکی ممکن است شامل نقص‌های القا شده ماکروسکوپی مانند خراش باشد. کومار^۱ و همکاران امکان توسعه پلیمرهای خود ترمیم شونده را با استفاده از فرمولاسیون‌های تجاری موجود و تعبیه میکروکپسول‌های مملو از بازدارنده‌های خوردگی (نمک کافور و آلکیل‌امونیوم و ۲-بنزوتیازولیل تیو، سوکسینیک اسید در زایلین) و سایر عوامل ترمیم‌کننده (روغن وارتونش) گزارش کردند [۷۶]. این پوشش‌ها برای استفاده در سازه‌های فولادی در فضای باز در نظر گرفته شده بودند. میکروکپسول‌های فرمالدئید (۵۰-۱۵۰ میکرومتر) به عنوان حامل برای انواع مختلف ترکیبات تشکیل دهنده فیلم و بازدارنده‌های خوردگی استفاده شد. نتایج نشان داد که هنگام انجام آزمایش‌های سایش، پوشش آسیب دیده است، با میکروکپسول‌ها گونه‌های محصور شده را آزاد می‌کنند (شکل ۲۴). علاوه بر این، انتشار خوردگی در زیرلایه‌های فولادی پوشش داده‌شده به دلیل وجود میکروکپسول‌های بارگذاری شده با مواد ترمیم‌کننده، نسبت به نمونه‌های شاهد محدود بود. در کار اخیر، سنتز میکروکپسول‌های پلیمری تهیه‌شده با پلیمریزاسیون میکروامولسیون روغن در آب برای محصور کردن بازدارنده‌های خوردگی محلول در روغن (۲-MBT- mercaptobenzimidazole - mercaptobenzothiazole) پیشنهاد شد. دی‌ایزوپروپیل نفتالن به عنوان یک هسته آلی و عامل جابجایی آب مورد استفاده قرار گرفت و مشخص شد که باعث ایجاد کپسول‌های یکنواخت، متراکم و بسیار پایدار می‌شود. ۲- mercaptobenzimidazole احتمالاً به دلیل تعامل ایمیدازول با گروه‌های ایزوسیانات برای کپسوله‌سازی در این کپسول‌ها مناسب نیست. بهترین کپسول‌ها با

(۱) Kumar



شکل ۲۵- پتانسیل مدار باز برای فولاد کربنی پوشش داده شده با PPy دو لایه. یک نقص مصنوعی در پوشش پس از ۶ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl (مقیاس بالایی) تشکیل شد. برای مقایسه OCP برای فیلم فشرده PPy و فولاد بدون پوشش رسم شده است (مقیاس پایین تر). [۸۱]

در طول زمان می‌تواند اطلاعاتی را در مورد زمانی که سیستم به حالت پایدار رسیده و زمانی که انتقال بین حالت‌های مختلف مانند رفتار غیرفعال و فعال رخ می‌دهد، ارائه دهد. کوالسکی^۱ [۸۱] و همکاران برای ترمیم عیوب در پوشش و بازگرداندن حالت پسیو فولاد، از OCP برای ارزیابی توانایی خودترمیمی یک پوشش پلیمری رسانای ذاتی، پلی پیرول (PPy) دوپ شده با مولیبدات، روی یک بستر فولاد کربنی استفاده کردند. قابلیت خود ترمیمی پوشش با ایجاد نقص در پوشش در حین اندازه‌گیری OCP در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl مورد بررسی قرار گرفت. OCP در طول زمان در شکل ۲۵ نشان داده شده است. کاهش ناگهانی پتانسیل زمانی رخ می‌دهد که نقص شکل می‌گیرد و پتانسیل به تدریج به سطح پسیو شدن باز می‌گردد که نشان دهنده وقوع خودترمیمی است. بهبود به دلیل اثر هم افزایی نفوذپذیری منحصر به فرد فیلم دو لایه PPy و عمل کاتالیزوری آنیون‌های پلی مولیبدات است.

پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی یک تکنیک الکتروشیمیایی است که در آن پتانسیل الکتروود به طور مداوم اسکن می‌شود و چگالی جریان مربوطه ثبت می‌شود. نرخ خوردگی از طریق روش برون یابی تافل ارزیابی می‌شود. اندازه‌گیری‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای ارزیابی خواص خودترمیمی نمونه‌های پوشش‌دار خراشیده غوطه‌ور در ۳/۵ درصد وزنی NaCl استفاده شده است [۸۲، ۸۳].

حامل‌ها باید با رزین‌های پوشش‌دهنده معمولی سازگار باشند و ساخت آنها باید برای کاربرد در پوشش‌های ضد خوردگی اقتصادی باشد. برای خودترمیمی مبتنی بر بازدارنده، انتخاب یک بازدارنده یا مخلوط بازدارنده باید بر اساس درک پیچیده‌ای از فعل و انفعالات بازدارنده و بستر باشد [۷۷]. با توجه به پیشرفت چشمگیر در توسعه بازدارنده‌های خوردگی سبز امکان بسیار بیشتری در این نوع پوشش خود ترمیم شونده به دست می‌آید [۷۸]. برای مکانیسم‌های غیرخودکار، ویژگی‌های بازدارنده پوشش را می‌توان با قرار گرفتن در معرض حرارت یا محرک‌های نور خارجی، که آسیب را می‌بندد و پیوند متقاطع شیمیایی یا فیزیکی درونی را در ماتریس پوشش اصلاح می‌کند، ترمیم کرد. در حالت ایده‌آل، فرمولاسیون این پوشش‌ها باید شرایط محرک ملایم، مانند دمای پایین گرمایش یا خود ترمیمی ناشی از نور خورشید را فراهم کند. هنگامی که گرما یا نور باید به طور مصنوعی اعمال شود، پوشش‌های خودترمیم‌شونده که دارای توانایی خاصی برای نشان دادن آسیب یا نقاط خوردگی هستند، مطلوب هستند [۷۷]. اگرچه بیشتر پوشش‌های خود ترمیم‌شونده تاکنون بر اساس یک مکانیسم واحد هستند، پوشش‌هایی که چندین عمل خودترمیمی را ترکیب می‌کنند ممکن است فرصت‌های جدیدی را برای عملکرد مؤثرتر و طولانی‌مدت‌تر ارائه دهند [۷۷]. از نظر فناوری، پوشش‌های خودترمیمی مبتنی بر بازدارنده برای تجاری‌سازی آماده‌تر هستند. در واقع، تعدادی از فرمول‌ها قبلاً به بازار عرضه شده‌اند. با این وجود، تحقق پتانسیل کامل پوشش‌های خودترمیم‌شونده در حفاظت در برابر خوردگی مستلزم درک عمیق‌تری از چندین جنبه مهم است. به عنوان مثال، درک رابطه بین بعد آسیب و هندسه و کارایی درمان با مکانیسم‌های زیربنایی مختلف از اهمیت عملی برخوردار است. توانایی‌های خودترمیمی که تاکنون گزارش شده است محدود به مهار خوردگی یا خواص مانع پوشش‌ها است و بیشتر با یک حالت آسیب ساده مانند خراش موضعی یا سوراخ سوزنی نشان داده شده است. پوشش‌های خودترمیم‌شونده نسل بعدی هوشمندتر خواهند بود و قادر به ترمیم آسیب‌های ماکروسکوپی و پیچیده‌تر، مکانیکی و عملکردی پوشش‌ها خواهند بود [۷۷].

تکنیک‌های ارزیابی پوشش‌های ضد خوردگی خودترمیم شونده پتانسیل مدار باز (OCP)

پتانسیل مدار باز (OCP) که به آن پتانسیل خوردگی آزاد نیز گفته می‌شود، اختلاف پتانسیل الکتریکی بین دو هادی در یک الکترولیت خاص با جریان صفر بین آنها است [۷۹، ۸۰]. نظارت بر OCP

(۱) Kowalski

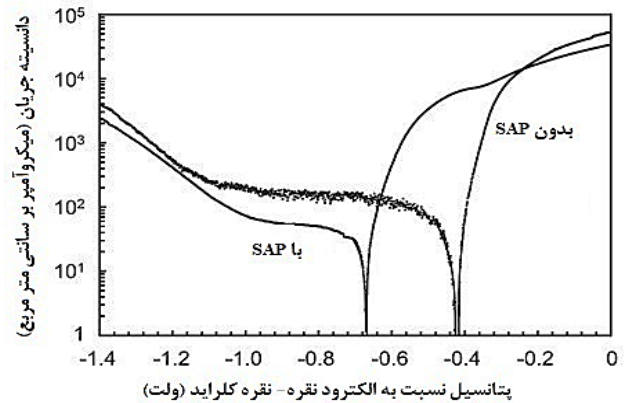
امپدانس آلومینیوم پوشش داده شده با سیل استر بیشتر از امپدانس آلومینیوم بدون پوشش بود. علاوه بر این، امپدانس پوشش حاوی میکروکپسول‌ها بیشتر از پوشش شفاف بود که نشان می‌دهد میکروکپسول‌ها خراش را بهبود می‌بخشند و آلومینیوم را از خوردگی محافظت می‌کنند. نیما^[۸۶] و همکاران توانایی خود ترمیمی میکروکپسول‌های حاوی رزین اپوکسی را که در یک شبکه پلیمری (پلیمر سیلیکون، مونومرهای اکریلیک و مواد افزودنی) تعبیه شده بود با استفاده از EIS مورد بررسی قرار داد. مقاومت فولاد پوشش داده شده خراشیده پس از یک ساعت غوطه‌وری بود، مقاومت همان نمونه پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در ۰/۰۵ مولار NaCl نسبت به یک ساعت، افزایش یافت. این افزایش مقاومت و در نتیجه کاهش نرخ خوردگی مرتبط به عملکرد خود ترمیمی نسبت داده شد.

میکروسکوپ نوری (OM)

جدو^[۸۷] و همکاران از یک میکروسکوپ نوری برای بررسی عملکرد خود ترمیمی فولاد پوشش داده شده با اپوکسی حاوی روغن بذر در میکروکپسول‌های فنل فرمالدئید استفاده کردند. خوردگی در محلول آبی NaCl درصد به دلیل ایجاد خراش در اپوکسی با و بدون میکروکپسول ارزیابی شد. خوردگی ناحیه آسیب دیده نیز با بازرسی بصری با استفاده از دوربین دیجیتال کنترل شد. از این روش نتیجه گیری شد که روغن بذر کتان یک عامل خودترمیم موثر است. در حالی که تصاویر دیجیتال می‌توانند ارزیابی سریعی از قابلیت یک سیستم خود ترمیم شونده خاص ارائه دهند. در این روش تعیین مقدار خوردگی می‌تواند دشوار باشد، به خصوص اگر مواد شیمیایی خود ترمیم شونده منتشر شده ظاهر پوشش را تغییر دهند [۸۸].

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) / طیف سنجی پراکندگی انرژی اشعه ایکس (EDX)

SEM ابزار بسیار مفیدی برای ارزیابی وجود یک فیلم خود ترمیم شونده در ناحیه خراشیده شده یک نمونه است. اطلاعات در مورد پیشرفت حفاظت در برابر خوردگی، مکانیسم‌های نحوه تشکیل فیلم، یا آزمایش‌های اضافی با یک نمونه خاص پس از اعمال پوشش رسانا مورد نیاز برای تصویربرداری با SEM غیرممکن است [۸۹]. روش SEM امکان تجزیه و تحلیل نمونه از پیش ترمیم شده (ریخت شناسی نقص قبل از ترمیم، مقاومت پوشش در برابر خوردگی بلافاصله پس از آسیب و غیره) را نمی‌دهد و فقط داده‌ها را در پایان آزمایش ارائه می‌دهد.



شکل ۲۶- منحنی پلاریزاسیون بستر در محلول خورنده با ۱ درصد وزنی SAP و بدون SAP [۸۲]

چهار نوع پوشش استفاده شد: (۱) یک پوشش پلیمری سوپرچادب (SAP) با ضخامت ۵۰ میکرومتر، (۲) یک پوشش دولایه SAP و یک پوشش پلیمری ساده وینیل استر با ضخامت پوشش کلی ۳۰ میکرومتر، (۳) یک وینیل استر، پوشش پلیمری مخلوط SAP با ضخامت ۲۵ میکرومتر و (۴) یک پوشش ساده وینیل استر با ضخامت ۷۰ میکرومتر. SAP، متشکل از ذرات کروی، در محلول‌های خورنده متورم می‌شود که منجر به برخی رفتارهای خودترمیمی می‌شود. این پوشش از انتشار اکسیژن به سطح خراشیده زیرلایه جلوگیری می‌کند و از خوردگی زیرلایه جلوگیری می‌کند. شکل ۲۶ منحنی‌های پلاریزاسیون زیرلایه را در محیط خورنده نشان می‌دهد.

امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

به طور کلی، EIS یک تکنیک گذرا است که در آن یک تحریک به سیستم اعمال می‌شود و پاسخ (به عنوان تابعی از فرکانس) مشاهده می‌شود. EIS یک تکنیک غیر مخرب است که خواص توده‌ای و سطحی انواع مواد (رساناها، عایق‌ها و نیمه‌هادی‌ها) را مشخص می‌کند [۸۴]. بسیاری از پارامترهای الکتریکی سیستم را می‌توان در یک آزمایش EIS منفرد با یک مزیت اضافی تعیین کرد که سیگنال را می‌توان در دوره‌های طولانی برای دستیابی به دقت بالاتر میانگین گرفت. EIS همچنین برای نشان دادن قابلیت خود ترمیمی پوشش حاوی میکروکپسول اوره فرمالدئید سیلیل استر [octyldimethylsilyloleate] توسط گارسیا^[۸۵] و همکاران استفاده شده است. آنها امپدانس چهار نمونه را مقایسه کردند: آلومینیوم، آلومینیوم پوشش داده شده با سیلیل استر، آلومینیوم با پوشش شفاف خراشیده، و آلومینیوم با پوشش خراشیده حاوی میکروکپسول.

(۱) Garcia

(۳) Jadhav

(۲) Neema

سایر تکنیک‌ها

سایر تکنیک‌های موجود برای ارزیابی خودترمیم پوشش‌ها، عمدتاً روش‌های نوین بوده که به شرح ذیل هستند که بررسی آن‌ها در این مقاله مروری نمی‌گنجد.

- تکنیک الکترو ارتعاشی اسکن (SVET) [۹۴]
- روش اسکن الکترو انتخابی یونی (SIET) [۹۵]
- طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی موضعی (LEIS) [۹۶]
- میکروسکوپ الکتروشیمیایی روبشی (SECM) [۹۷]
- میکروسکوپ اسکن لیزری کانفو کال (CLSM) [۹۸]
- میکروآنالیز پروب الکترونی (EPMA) [۹۹]
- تست پالس پتانسیواستاتیک (PPT) [۱۰۰]
- کاوشگر کلون اسکن (SKP) [۱۰۱]

مدلینگ مکانیزم خودترمیمی در پوشش‌ها

یک مکانیسم خودترمیم شونده برای موفقیت نیاز به فعال‌سازی، و واکنش به موقع عوامل خودترمیم دارد. در طی این مراحل، هم تنش مکانیکی و هم محیط خارجی ممکن است نقش فعالی داشته باشند. این قسمت چارچوب مدل‌سازی را بررسی می‌کند که مکانیسم‌های بهبود را از دیدگاه‌های مختلف مورد بررسی قرار می‌دهد. سازگاری دینامیکی شبکه پلیمری، تخریب و بازیابی خواص مکانیکی پوشش، و انتقال و واکنش گونه‌ها درون ماتریس. شبکه‌های پلیمری پویا مبتنی بر شیمی‌های برگشت‌پذیر منجر به سیستم‌های پوششی می‌شوند که به طور فعال به محرک‌های اعمال شده خارجی مانند تغییرات دما [۱۰۲] و قرار گرفتن در معرض نور UV [۱۰۳] واکنش نشان می‌دهند. حضور پیوندهای برگشت‌پذیر جریان پلیمر را افزایش می‌دهد، علاوه بر این، محرک خارجی که پاسخ خودترمیمی را تحریک می‌کند به شیمی پیوند خاص بستگی دارد. بنابراین، رویکردهایی که از واکنش‌های دیلز-آلدر^۵ استفاده می‌کنند، به دمای فعال‌سازی بالاتری نسبت به سیستم‌های مبتنی بر پیوندهای دی‌سولفیدی نیاز دارند [۱۰۴]. مدل بل^۶ تعمیم داده شده است تا مشارکت دما و تنش را در فرآیند تشکیل و گسیختگی پیوند در برگیرد، که امکان ارزیابی سینتیک پیوند خاص را برای ارائه دانش دقیق از پارامترهای درگیر فراهم می‌کند. مدل‌های مبتنی بر مکانیک‌های ترمیم آسیب پیوسته^۷، امکان کوپل کردن مکانیسم‌های ترمیم در مقیاس مولکولی را با توصیف ماکروسکوپی (همگن) مواد ارائه می‌دهند. پیچیدگی این رویکرد از نیاز به فرمول‌بندی دقیق قوانین برای آسیب‌ها و بهبود متغیرهای داخلی ناشی می‌شود [۱۰۵].

هوانگ^۱ [۹۰] و همکاران پوشش‌های اپوکسی خود ترمیم شونده حاوی میکروکپسول‌های پلی یورتان (PU) هگزامتیلن دی ایزوسیانات (HDI) را بر روی یک بستر فولادی با استفاده از SEM ارزیابی کردند. تصاویر SEM از نواحی خراشیده شده نمونه‌های کنترل و نمونه‌های خود ترمیم‌شونده قبل و بعد از غوطه‌وری در آب نمک به مدت ۴۸ ساعت شواهدی از محافظت در برابر خوردگی و خود ترمیم موثر را نشان داد. ژائو^۲ [۹۷] و همکاران اثر بخشی رزین اپوکسی را به عنوان یک عامل خودترمیم‌شونده با استفاده از میکروسکوپ نوری و الکترونی نشان داد. پوشش خودترمیم‌شونده با ترکیب ۱۰ درصد وزنی میکرو کپسول و ۲ درصد وزنی محلول کاتالیزور در رزین اپوکسی تهیه شد. مشخص شد که نمونه‌های خودترمیم‌شونده هیچ شواهد بصری از خوردگی نشان ندادند. یابوکی^۳ و همکاران [۹۱] از یک SEM برای ارزیابی قابلیت خود ترمیمی آلیاژ آلومینیوم پوشش داده شده با و بدون TiO₂ استفاده کردند. EDX برای تعیین ترکیب شیمیایی نزدیک به خراش در پوشش استفاده شد. نتایج EDX نشان داد که یک لایه کربن حاوی ضخامت ۲ میکرومتر بر روی بستر آلومینیومی پوشش داده شده در محل خراش تشکیل شده است. این به انحلال بیسفنول A (BPA) نسبت داده می‌شود، که یک پیش ساز شیمیایی پوشش پلیمری است که منجر به تشکیل یک فیلم در ناحیه نقص می‌شود.

طیف سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS)

ویژگی کلیدی تکنیک XPS این است که می‌تواند گونه‌های شیمیایی تشکیل شده قبل و بعد از فرآیند خودترمیمی را تشخیص دهد که می‌تواند اطلاعاتی در مورد زنجیره واکنش‌ها و مکانیسم‌های خودترمیمی ارائه دهد [۹۲]. آراماکي^۴ [۹۳] از XPS و میکروآنالیز پروب الکترونی برای بررسی مکانیسم خود ترمیمی پوشش خراشیده ۲،۱-بی (تری اتوکسی سیلیل) اتان حاوی سیلیکات سدیم و نیترات سریم بر روی الکترودهای روی تیمار شده استفاده کرد. هیچ خوردگی حفره‌ای در خراش‌ها پس از غوطه‌وری در محلول ۰/۰۰۱ مولار نیترات سریم رخ نداد. XPS نشان داد که یک فیلم غیرفعال متشکل از Zn(OH)₂، ZnSi₂O₅ و کمپلکس Ce³⁺Si₂O₅²⁻ روی سطح خراشیده تشکیل شده است و رسوب ترکیبات Si₂O₅²⁻ در محل خراش که محل تجمع Cl⁻ است رخ داده و منجر به سرکوب خوردگی حفره‌ای می‌شود.

(۱) Huang

(۳) Yabuki

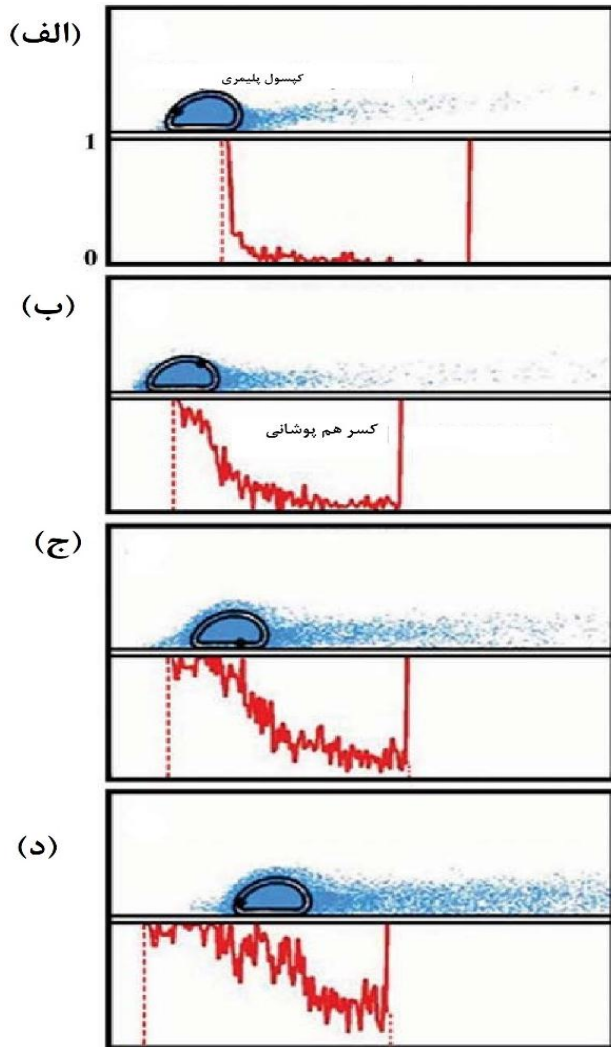
(۵) Diels-Alder

(۷) Continuum damage healing mechanics

(۲) Zhao

(۴) Aramaki

(۶) Bell Model



شکل ۲۷ عکس‌های شبیه‌سازی‌های دوبعدی یک میکروکپسول سیال که در امتداد یک بستر ناهمگن حرکت می‌کند. زمان از (الف) به (د) افزایش می‌یابد. دو خط سیاه پوسته کپسول را مشخص می‌کنند. منحنی قرمز، کسر اشغال شده Θ را در امتداد بستر نشان می‌دهد که، $\Theta = 0$ در ناحیه آسیب دیده با خطوط قرمز خط چین مشخص شده است. همانطور که ذرات آزاد شده (که با رنگ آبی مشخص شده اند) جذب این ناحیه می‌شوند، پوشش سطح ذرات افزایش می‌یابد، این ناحیه ترمیم می‌شود و به کپسول اجازه می‌دهد در امتداد بستر حرکت کند [۱۰۶].

پلیمرها و مواد شکننده (مانند شیشه)، ضرایب انبساط حرارتی متفاوتی دارند. بنابراین هنگامی که سیستم در معرض گرما قرار می‌گیرد، لایه‌های شکننده ترک‌هایی را تشکیل می‌دهند که از عرض لایه شکننده امتداد می‌یابند [۱۰۹]. فرض بر این است که در صورت وارد شدن نانوذررات به لایه پلیمری، یعنی در ساخت اولیه مواد، این سیستم تحت ترمیم مستقل خواهد بود. با استفاده از انواع

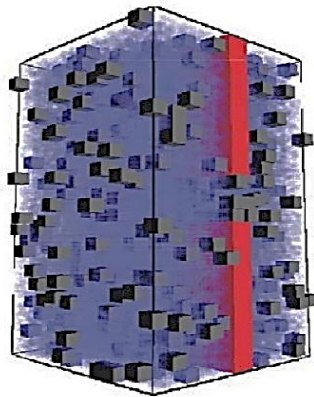
میکروکپسول‌ها در یکی از اولین نمونه‌های مواد خود ترمیم شونده استفاده شدند. به طور خاص، میکروکپسول‌های پلیمری، که سیال مونومری را محصور می‌کردند، و کاتالیزورها در سراسر یک ماده ماتریس پراکنده شدند. هنگامی که یک ترک در حال انتشار با یکی از کپسول‌های پراکنده مواجه می‌شود، کپسول گسیخته شده و مایع محصور شده به ناحیه ترک جریان می‌یابد. یک کاتالیزور در مجاورت یک واکنش پلیمریزاسیون را آغاز می‌کند و بنابراین ترک را لکه می‌کند. برای بهینه‌سازی طراحی چنین سیستم‌هایی، وریبرگ^۱ و همکاران از مدل‌سازی محاسباتی برای بررسی حرکت میکروکپسول‌هایی که توسط جریان تحمیلی برای حرکت بر روی یک بستر با پوشش چسبنده هدایت می‌شوند، استفاده کرده‌اند [۱۰۶] (شکل ۲۷).

به طور خاص، آنها از یک رویکرد ترکیبی جدید، "LBM/LSM" استفاده کردند که مدل شبکه بولترمن (LBM) را برای دینامیک سیالات و مدل شبکه فذر (LSM) را برای میکرومکانیک جامدات الاستیک ادغام می‌کند [۱۰۷]. به این ترتیب، آنها می‌توانند برهمکنش‌های پیچیده ساختار مایع بین مایعات و میکروکپسول‌ها را به تصویر بکشند. میکروکپسول‌ها از یک پوسته الاستیک تشکیل شده و محلولی از نانوذررات را در بر می‌گیرند. این نانوذررات می‌توانند از داخل کپسول به مایع میزبان پخش شوند. (چنین میکروکپسول‌های پلیمری را می‌توان به عنوان مثال با رسوب لایه به لایه پلی الکترولیت‌ها سنتز کرد و نفوذپذیری پوسته را می‌توان در سنتز اولیه یا با تغییر pH یا دما در محلول میزبان تنظیم کرد.) محققان شرایط را ایزوله کرده که در آن میکروکپسول‌ها در یک محل آسیب دیده روی سطح قرار می‌گیرند و بنابراین ترجیحاً بخش قابل توجهی از نانوذررات را روی این ناحیه قرار می‌دهند. به این ترتیب، ذرات را می‌توان مهار کرد تا ترک‌های نانو تا ریزمقیاس را پر کند یا سطح را با پوششی که فرسایش یافته یا فرسوده شده است، دوباره هموار کرد. هنگامی که نانوذررات به طور موثر آسیب را ترمیم کردند، میکروکپسول‌ها منطقه را طی می‌کنند و بیشتر در امتداد سطح حرکت می‌کنند، جایی که به طور بالقوه می‌توانند آسیب‌های دیگر را حس کرده و ترمیم کنند. در سناریوی بالا، نانوذررات توسط کپسول‌های پلیمری به سطوح آسیب دیده منتقل می‌شوند. حضور زنجیره‌های پلیمری در لایه‌های نازک نیز ثابت شده که در رهاسازی نانوذررات در سطوح ترک‌خورده مؤثر هستند. به طور خاص، محققان یک فیلم پلیمری را بین دو بستر جامد در نظر گرفته‌اند (شکل ۲۸) [۱۰۷، ۱۰۸].

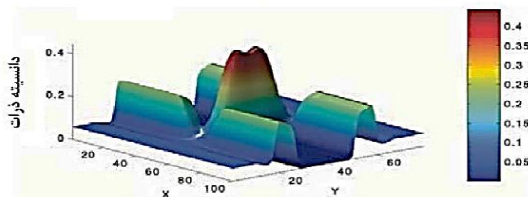
این سیستم جامدات چندلایه مدلی ایجاد می‌کند که لایه‌های متناوب پلیمرهای انعطاف‌پذیر و مواد شکننده ترکیب شده تا یک کامپوزیت با خواص مکانیکی سودمند به دست آید. با این حال،

(۱) Verberg

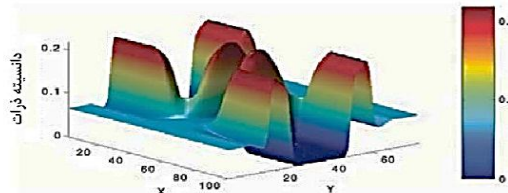
(الف)



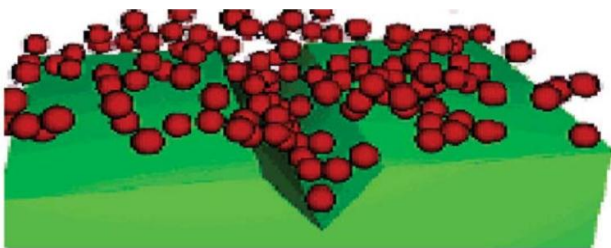
(ب)



(ج)



شکل ۲۸ - (الف) شبیه سازی سه بعدی مونت کارلو (MC) یک کامپوزیت چند لایه خود ترمیم شونده. لایه قرمز و جامد حاوی یک ترک است و نمایانگر یک ماده شکننده شکسته است. ناحیه آبی، زنجیره های پلیمری را که در بالا و زیر این لایه شکننده قرار دارند، نشان می دهد. مکعب های سیاه نانوذرات هستند. (ب) توزیع ذرات (نوار رنگ را ببینید) در نزدیکی دیوارها و در شکاف لایه جامد برای مواردی که قطر ذرات از نظر اندازه با عرض ترک قابل مقایسه است. (ج) توزیع ذرات در جایی که عرض ترک تقریباً سه برابر بیشتر از قطر ذره است. نمودارها نشان می دهد که توزیع ذرات قابل توجهی در منطقه آسیب دیده وجود دارد [۱۰۸].



شکل ۲۹ - تصویر از شبیه سازی MD که یک بریدگی در یک بستر را نشان می دهد. کره های قرمز رنگ نانوذرات موجود در سیستم را مشخص می کنند. توجه داشته باشید که بخش قابل توجهی از ذرات در شکاف قرار دارند و توسط نیروی آنتروپیک از زنجیره های پلیمری (که برای شفافیت کشیده نشده اند) در پوشش هدایت می شوند [۱۱۱].

تکنیک های شبیه سازی کامپیوتری، محققان دریافته اند که برای نانوذرات به اندازه کافی بزرگ که با ماتریس میزبان سازگار هستند، زنجیره های متحرک نانوذرات را از لایه پلیمری و داخل شکاف ها خارج می کنند (شکل ۲۸). آنتروپی نیروی محرکه این رفتار را فراهم می کند: زنجیره ها با راندن ذرات به سطح و درون ترک ها درجات آزادی ساختاری بیشتری به دست می آورند. علاوه بر این، اگر ترک های جدیدی در سطوح محدود ظاهر شوند، نیروی محرکه آنتروپیک دوباره نانوذرات درون لایه پلیمری را از این شکاف ها بیرون می کند. اخیراً، گوپتا^۱ و همکاران^۲ به طور تجربی این پیش بینی های نظری را با نشان دادن اینکه نانوذرات پراکنده شده در یک ماتریس سازگار پلیمری، به ترک ایجاد شده در فصل مشترک بین پلیمر و لایه SiO₂ مهاجرت می کنند، تأیید کردند. این یافته ها همچنین اهمیت برهم کنش های آنتروپیک آزاد شدن نانوذرات در ترک را تأیید می کنند. تیاهی^۲ [۱۱۰] و اسمیت^۳ [۱۱۱] نیز بستری را در نظر گرفته اند که حاوی یک شیار در مقیاس نانو است (شکل ۲۹).

در حین ساخت قطعات مختلف، نواقص و خراش هایی در مقیاس نانو ممکن است بر روی سطح ماده ظاهر شود که در نتیجه آن تمرکز تنش قابل توجهی در نوک شکاف رخ می دهد که می تواند منجر به انتشار ترک ها در سیستم و تخریب رفتار مکانیکی شود. یک راه ممکن برای ترمیم این عیوب در مقیاس نانو، پوشاندن سطح قطعه تولید شده با مذاب پلیمری حاوی نانوذرات است. ذرات به طور بالقوه می توانند به خراش ها و شیارهای در مقیاس نانو مهاجرت کرده و آن ها را پر کنند. سپس سیستم را می توان خنک کرد تا پوشش یک لایه نانو کامپوزیت جامد را تشکیل دهد که به طور موثر عیوب سطح را ترمیم کند. برای آزمایش این مفهوم، محققان از شبیه سازی های دینامیک مولکولی (MD) برای مدل سازی مخلوطی از زنجیره های پلیمری و ذرات در تماس با سطح آسیب دیده استفاده کردند که حاوی یک شیار کاملاً مشخص است که به ماده جامد زیرین نفوذ می کند. همانطور که در مطالعاتی که در بالا توضیح داده شد، آنها دریافته اند که پلیمرها یک جاذبه تخلیه آنتروپیک بین ذرات و زیر لایه ایجاد می کنند. به ویژه، پلیمرهای موجود در پوشش، کسری از ذرات را به دیواره ها دفع می کنند. به این ترتیب، زنجیره ها آنتروپی ساختاری به دست می آورند، زیرا مجبور نیستند در اطراف ذرات درون لایه کشیده شوند. سپس خروجی شبیه سازی های MD، به عنوان ورودی به مدل فنر شبکه (LSM) استفاده شد که تنش ها و کرنش های موضعی در ماده را ایجاد می کند [۱۱۲]. همانطور که از شکل ۳۰ مشاهده می شود، وجود نانوذرات به طور قابل توجهی غلظت تنش را در نوک ترک کاهش می دهد. بنابراین، پوشش پلیمری حاوی

(۱) Gupta

(۳) Smith

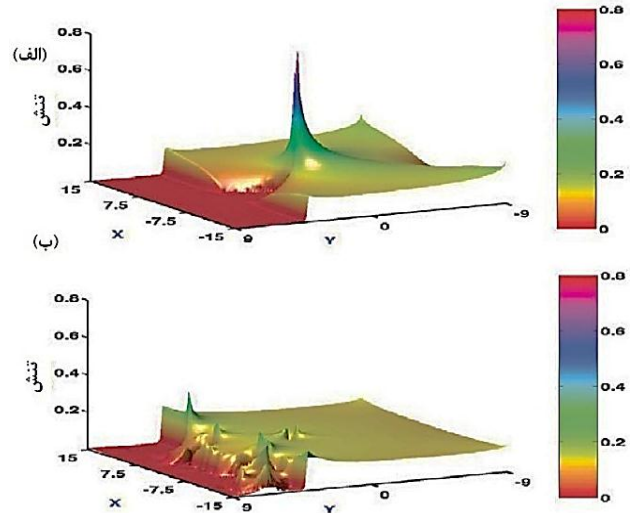
(۲) Tyagi

نظر بستگی دارد. به دلایل زیست محیطی، باید به کارگیری حلال‌های آلی در فرآیندهای کپسوله‌سازی اعمال شده برای تهیه پوشش‌های خود ترمیم‌شونده حذف شود. در نتیجه این فرآیندها باید به سمت استفاده از مواد تشکیل‌دهنده ایمن مورد قبول سازمان‌های محیط زیست تکامل یابند تا فرآیند از مقیاس آزمایشگاهی به مقیاس صنعتی تکامل یابد. شایان ذکر است که فرآیند کپسوله‌سازی فیزیکی به دلیل محدودیت‌های ذکر شده هنوز برای تهیه کپسول‌های میکرو/نانو برای پوشش خود ترمیم‌شونده ضد خوردگی استفاده نمی‌شود. از مجموع مطالعات ارائه شده در مورد به کارگیری لایه‌های پلیمری برای ذخیره‌سازی بازدارنده‌های خوردگی (برای نمونه فیلم‌های پلی‌الکترولیت)، لازم است چسبندگی بین بسترهای پلیمری و فلزی به حداکثر برسد. چنین محدودیتی برای ذخیره‌سازی بازدارنده خوردگی برای لایه‌های محافظی که مستقیماً در بالای لایه‌های فلزی مانند فیلم‌های LDH رشد می‌کنند، مشاهده نمی‌شود. از این نظر، وجود یک فیلم تبدیلی که ساختار آن در صورت تقاضا باعث آزاد شدن بازدارنده خوردگی می‌شود، می‌تواند به جنبه مهم نسل بعدی پوشش‌های با کارایی بالا تبدیل شود. در مورد نانو حامل پراکنده در زمینه‌های آلی، سطح کاربرد حفاظت در برابر خوردگی را می‌توان به طور کلی در مرحله ابتدایی آن در نظر گرفت. نانو حامل پوشش داده شده با پوسته‌های پلی‌الکترولیت با تکنیک LBL به دلیل مکانیسم تحریک pH برای آزادسازی بازدارنده‌ها، سیستم‌های جالبی هستند. در مقابل، برای LDHها، افزایش مقیاس سنتز امکان‌پذیر و مقرون به صرفه به نظر می‌رسد، که در حال حاضر در مقیاس بزرگ در حال ارزیابی است.

پیشنهادات

با توجه به اینکه در این مقاله به صورت مختصری به مباحث مدلینگ و ارزیابی‌های نوین الکتروشیمیایی پوشش‌های خود ترمیم‌شونده پرداخته شد، با توجه به ارزشمند بودن این اطلاعات پیشنهاد می‌شود در مقاله‌ای به مرور جامع این مباحث پرداخته شود.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۲/۰۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۶/۲۰



شکل ۳۰- توزیع تنش با استفاده از LSM برای (الف) پوشش پلیمری روی بستر حاوی نانوذرات نیست و تنش در نوک شکاف به حداکثر می‌رسد. (ب) پوشش پلیمری حاوی نانوذرات است و تنش در نوک شکاف به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. نوار رنگ میزان تنش را نشان می‌دهد [۱۱۳].

نانوذرات نه تنها به عنوان اتصال ترک‌ها عمل می‌کند، بلکه می‌تواند با کاهش تنش در سیستم از انتشار بیشتر ترک جلوگیری کند.

نتیجه‌گیری

میکروکپسوله‌سازی یکی از بهترین راه‌حل‌های فناوری صنعتی است که به منظور محافظت از ماده فعال، بهبود کارایی و یا کنترل انتشار آن استفاده می‌شود. کپسوله کردن بر اساس طیف گسترده‌ای از فرآیندها است که بر اساس معیارهای مختلف طبقه‌بندی می‌شوند. در این کار، فرآیندهای کپسوله کردن مورد استفاده برای تهیه میکروکپسول‌های مورد نیاز برای توسعه پوشش‌های خود ترمیم‌شونده ضد خوردگی بررسی شد. این مواد خود ترمیم‌شونده بیرونی مسیری را برای تهیه پوشش‌های پلیمری هوشمند با هزینه کمتر و قابلیت اطمینان و طول عمر بالاتر ارائه می‌دهند. بررسی منابع نشان می‌دهد که کپسوله‌سازی عوامل ترمیم‌کننده ضد خوردگی، خواص مقاومت به خوردگی پوشش‌های خود ترمیم‌شونده را بسیار بهبود بخشیده است. همه موارد توصیف شده در این بررسی به وضوح نشان داده شد که پوشش‌های حاوی عوامل ضد خوردگی محصور شده عملکرد بهتری در مقایسه با پوشش‌های بدون کپسول از خود نشان دادند. بیشترین مورد استفاده در توسعه پوشش‌های خود ترمیم‌شونده ضد خوردگی بر اساس پلیمریزاسیون درجا است. انتخاب روش کپسوله‌سازی به عوامل مختلفی مانند مواد مورد استفاده برای کپسوله کردن و اندازه و ریخت شناسی کپسول مورد

فهرست نمادهای اختصاری

نماد	تعریف انگلیسی	تعریف فارسی
SEM	Scanning Electron Microscopy	میکروسکوپ الکترونی روبشی
O/W	Oil/Water	روغن در آب
TEA	Triethanolamine	تری اتانول آمین
ASES	Aerosol Solutions Extraction System	سیستم استخراج حلال آئروسول
GO	Graphene Oxide	اکسید گرافن
PMMA	Polymethyl methacrylate	پلی متیل متا اکریلات
LDH	Layer Double Hydroxide	لایه هیدروکسید مضاعف
MD	Molecular dynamics	دینامیک مولکولی
LBM	Lattice Boltzmann Model	مدل شبکه بولتزمن
LSM	Lattice Spring Model	مدل شبکه فنر
OCP	Open Circuit Potential	پتانسیل مدار باز
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	طیف سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس
SVET	Scanning Vibrational Electron Spectroscopy	تکنیک الکتروارعاشی اسکن
SIET	Scanning Ionizing Electron Spectroscopy	روش اسکن الکتروارعاشی یونی
LEIS	Local Electrochemical Impedance Spectroscopy	طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی موضعی
SECM	Scanning Electrochemical Microscopy	میکروسکوپ الکتروشیمیایی روبشی
CLSM	Confocal Laser Scanning Microscopy	میکروسکوپ اسکن لیزری کانفوکال
EPMA	Electron Probe Micro Analyzer	میکروآنالیز پروب الکترونی
PPT	Potentiostatic Pulse Test	تست پالس پتانسیواستاتیک
SKP	Scanning Kelvin Probe	کاوشگر کلون اسکن
PEI	Poly Ethylene Imine	پلی اتیلن ایمین
PSS	Polystyrene Sulfonate	پلی استایرن سولفونات
TETA	Triethylenetetramine	تری اتیلن تترامین
DETA	Diethylenetetramine	دی اتیلن تترامین
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy	تبدیل فوریه مادون قرمز
NMR	Nuclear magnetic resonances	طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته
XRD	X-ray Diffraction	طیف سنجی پراش پرتو ایکس
TGA	Thermal Gravimetric Analysis	آنالیز توزین حرارتی
MBT	Mercaptobenzothiazole	مرکاپتوبنزوتازول
DSC	Differential Scanning Calorimetry	آنالیز گرماسنجی تفاضلی

مراجع

- [1] Nguyen T.N., Hubbard J.B., MCFADDEN G.B., [A Mathematical Model for the Cathodic Blistering of Organic Coatings on Steel Immersed in Electrolytes](#). *J. Coat. Technol.* **63(794)**: 43-52 (1991).
- [2] Mirzaee M., Rashidi A., Zolriasatein A., Rezaei Abadchi M., [Corrosion Properties of Organic Polymer Coating Reinforced Two-Dimensional Nitride Nanostructures: A Comprehensive Review](#)," *J. Polym. Res.* **28**: 1-40 (2021).
- [3] Hosseinpour A., Abadchi M.R., Mirzaee M., Tabar F.A., Ramezanzadeh B., ["Recent Advances and Future Perspectives for Carbon Nanostructures Reinforced Organic Coating for Anti-CORROSION APPLICATION"](#) *Surf. Interfaces* **23**: 100994 (2021).

- [۴] وجیهه خانی، لیلا شریفی، آرش پیامی، حسین کوهانی، سیدحسین میرحسینی، تهیه نانوپودر روی اکسید به روش سوختن ژل و استفاده از آن در ساخت پوشش‌های مقاوم به خوردگی کامپوزیتی پلیمر/ روی اکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۴(۲): ۱ تا ۱۱ (۱۳۹۴).
- [5] Zhou Z., Seif A., Pourhashem S., Silvestrelli P.L., Ambrosetti A., Mirzaee M., Duan J., Rashidi A., Hou B., Experimental and Theoretical Studies toward Superior Anti-corrosive Nanocomposite Coatings of Aminosilane Wrapped Layer-by-Layer Graphene Oxide@MXene/Waterborne Epoxy. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **14(45)**: 51275-51290 (2022).
- [6] Mirzaee M., Rashidi A., Seif A., Silvestrelli P.L., Pourhashem S., Gohari M.S., Duan J., Amino-Silane Co-Functionalized H-BN Nanofibers with Anti-Corrosive Function for Epoxy Coating. *React. Funct. Polym.* **174**: 105244 (2022).
- [7] Rezaei Abadchi M., Mirzaee M., Dorkhani E., Zolriasatein A., Noori N.R., Surface Modification of Acrylic Coating with Anti - Corrosion and Anti-UV Materials. *J Chin Chem Soc.* **69(6)**: 912-924 (2022).
- [8] Mirzaee M., Rezaei Abadchi M., Mehdikhani A., Riahi Noori N., Zolriasatein A., Corrosion and UV Resistant Coatings Using Fluoroethylene Vinyl Ether Polymer. *Prog. Color Color. Coat.* **16**: 47-57 (2022).
- [9] Mirzaee M., Rezaei Abadchi M., Fateh A., Zolriasatein A., Investigation of Corrosion Properties of Modified Epoxy and Polyurethane Organic Coating on Steel Substrate. *Prog. Color Color. Coat.* **15(1)**: 25-36 (2022).
- [10] Shi X., Dalal N., Generation of Hydroxyl Radical by Chromate in Biologically Relevant Systems: Role of Cr (V) Complexes Versus Tetraperoxochromate (V). *Environ. Health Perspect.* **102(3)**: 231-236 (1994).
- [11] Hia I.L., Vahedi V., Pasbakhsh P., Self-Healing Polymer Composites: Prospects, Challenges, and Applications. *Polym. Rev.* **56 (2)**: 225-261 (2016).
- [12] Mauldin T.C., Kessler M., Self-Healing Polymers and Composites. *Int. Mater. Rev.* **55(6)**: 317-346 (2010).
- [13] Bleay S., Loader C., Hawyes V., Humberstone L., Curtis P., A Smart Repair System for Polymer Matrix Composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **32(12)**: 1767-1776 (2001).
- [۱۴] مهدی محمودیان، احسان نوزاد، تهیه و بررسی عملکرد پوشش‌های خودترمیم شونده هیبریدی متشکل از کپسول‌های زیرمیکرونی و بازدارنده بر روی استیل، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۹(۳): ۳۵ الی ۴۶ (۱۳۹۹).
- [15] Aïssa B., Therriault D., Haddad E., Jamroz W., Self-Healing Materials Systems: Overview of Major Approaches and Recent Developed Technologies. *adv. Mater. Sci. Eng.* 2012 (2012).
- [16] Jud K., Kausch H., Williams J., Fracture Mechanics Studies of Crack Healing and Welding of Polymers. *J. Mater. Sci.* **16(1)**: 204-210 (1981).
- [17] Döhler D., Michael P., Binder W., Principles of self-Healing Polymers. W.H. Binder (Ed.) (2013)

- [18] White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Kessler M.R., Sriram S., Brown E.N., Viswanathan S., [Autonomic Healing of Polymer Composites](#). *Nature*. **409(6822)**: 794-797 (2001).
- [19] Lisenkov A., Zheludkevich M., Ferreira M., [Active Protective Al-Ce Alloy Coating Electrodeposited from Ionic Liquid](#). *Electrochem commun.* **12(6)**: 729-732 (2010).
- [20] Zheludkevich M., Tedim J., Freire C., Fernandes S.C., Kallip S., Lisenkov A., Gandini A., Ferreira., [Self-healing Protective Coatings with Green Chitosan Based Pre-Layer Reservoir of Corrosion Inhibitor](#). *J. Mater. Chem. A*. **21(13)**: 4805-4812 (2011).
- [21] Tallman D.E., Spinks G., Dominis A., Wallace G.G., [Electroactive Conducting Polymers for Corrosion Control](#). *J. Solid State Electrochem.* **6(2)**: 73-84 (2002).
- [22] Shankar Rai R., Sepehrianazar A., Bjpai V., [Developments and Prospects of Self-Healing Design for Hierarchical Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites](#). *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* **42(3)**: 890-915 (2023.)
- [23] Blaiszik B.J., Baginska M., White S.R., Sottos N.R., [Autonomic Recovery of Fiber/Matrix Interfacial Bond Strength in a Model Composite](#). *Adv. Funct. Mater.* **20(20)**: 3547-3554 (2010).
- [24] Li J., Shi H., Liu F., Han E.H., [Self-healing Epoxy Coating Based on Tung Oil-Containing Microcapsules for Corrosion Protection](#). *Prog. Org. Coat.* **156**: 106236 (2021).
- [25] Low L.E., Siva S.P., Ho Y.K., Chan E.S., Tey B.T., [Recent Advances of Characterization Techniques for the Formation ,Physical Properties and Stability of Pickering Emulsion](#). *Adv. Colloid Interface Sci.* **277**: 102117 (2020).
- [26] Bakry A.M., Abbas S., Ali B., Majeed H., Abouelwafa M.Y., Mousa A., Liang L., [Microencapsulation of oils: A Comprehensive Review of Benefits, Techniques, and Applications](#). *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **15(1)**: 143-182 (2016).
- [27] Grigoriev D.O., Haase M.F., Fandrich N., Latnikova A., Shchukin D.G., [Emulsion Route in Fabrication of Micro and Nanocontainers for Biomimetic Self-Healing and Self-Protecting Functional Coatings](#). *Bioinspired, Biomim.* **1(2)**: 101-116 (2012).
- [28] Matsuda T., Jadhav N., Kashi K.B., Jensen M., Suryawanshi A., Gelling V.J., [Self-Healing Ability and Particle Size Effect of Encapsulated Cerium Nitrate into pH Sensitive Microcapsules](#). *Prog. Org. Coat.* **90**: 425-430 (2016).
- [29] Schreiner C., Scharf S., Stenzel V., Rössler A., [Self-healing Through Microencapsulated Agents for Protective Coatings](#). *J. Coat. Technol. Res.* **14**: 809-816 (2017).
- [30] Jialan Y., Chenpeng Y., Chengfei Z., Baoqing H., [Preparation Process of Epoxy Resin Microcapsules for Self-Healing Coatings](#). *Prog. Org. Coat.* **132**: 440-444 (2019).
- [31] Kakran M., Antipina M.N., [Emulsion-Based Techniques for Encapsulation in Biomedicine, Food and Personal Care](#). *Curr Opin Pharmacol.* **18**: 47-55 (2014).
- [32] Kim C., Karayan A.I., Milla J., Hassan M., Castaneda H., [Smart Coating Embedded with pH-Responsive Nanocapsules Containing A Corrosion Inhibiting Agent](#). *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **12(5)**: 6451-6459 (2020).

- [33] Vauthier C., Dubernet C., Chauvierre C., Brigger I., Couvreur P., [Drug Delivery to Resistant Tumors: the Potential of Poly \(Alkyl Cyanoacrylate\) Nanoparticles](#). *J Control Release*. **93(2)**: 151-160, (2003).
- [34] Alizadegan F., Mirabedini S.M., Pazokifard S., Moghadam S.G., Farnood R., [Improving Self-Healing Performance of Polyurethane Coatings Using PU Microcapsules Containing Bulky-IPDI-BA and Nano-Clay](#). *Prog. Org. Coat.* **123**: 350-361 (2018).
- [35] Li J., Feng Q., Cui J., Yuan Q., Qiu H., Gao S., Yang J., [Self-Assembled Graphene Oxide Microcapsules in Pickering Emulsions for Self-Healing Waterborne Polyurethane Coatings.](#), *Compos Sci Technol.* **151**: 282-290 (2017).
- [36] Zacchi P., Pietsch A., Voges S., Ambrogi A., Eggers R., Jaeger P., [Concepts of Phase Separation in Supercritical Processing](#). *Chem Eng Process.* **5(9)**: 728-733 (2006).
- [37] Ouarga A., Lebaz N., Tarhini M., Noukrati H., Barroug A., Elaissari A., [Towards Smart Self-Healing Coatings: Advances in Micro/Nano-Encapsulation Processes as Carriers for Anti-Corrosion Coatings Development](#). *J. Mol. Liq.* 118862 (2022).
- [38] Haug I., Williams M.A., Lundin L., Smidsrød O., Draget K.I., [Molecular Interactions in, and Rheological Properties of, a Mixed Biopolymer System Undergoing Order/Disorder Transitions](#). *Food Hydrocoll.* **17(4)**: 439-444 (2003).
- [39] Song J., Cui X., Liu Z., Jin G., Liu E., Zhang D., Gao Z., [Advanced Microcapsules for Self-Healing Conversion Coating on Magnesium Alloy in Ce \(NO₃\)₃ Solution with Microcapsules Containing La \(NO₃\)₃](#). *Surf. Coat. Technol.* **307**: 500-505 (2016).
- [40] Arpagaus C., Collenberg A., Rütt D., Assadpour E., Jafari S.M., [Nano Spray Drying for Encapsulation of Pharmaceuticals](#). *Int. J. Pharm.* **546(1-2)**: 194-214 (2018).
- [41] Ahangaran F., Hayaty M., Navarchian A.H., [Morphological Study of Polymethyl Methacrylate Microcapsules Filled With Self-Healing Agents](#). *Appl. Surf. Sci.* **399**: 721-731(2017).
- [42] Abbaspoor S., Ashrafi A., Abolfarsi R., [Development of Self-Healing Coatings Based on Ethyl Cellulose Micro/Nano-Capsules](#). *Surf. Eng.* **35(3)**: 273-280 (2019).
- [43] Cotting F., Aoki I.V., [Smart Protection Provided by Epoxy Clear Coating Doped with Polystyrene Microcapsules Containing Silanol and Ce \(III\) Ions as Corrosion Inhibitors](#). *Surf. Coat. Technol.* **303**: 310-318 (2016).
- [44] Richard J., Benoit J., [Microencapsulation](#). *Tech. L'ingénieur . J2*, **210**: 1-20 (2000).
- [45] Zheludkevich M.L., Shchukin D.G., Yasakau K.A., Möhwald H., Ferreira M.G., [Anticorrosion Coatings with Self-Healing Effect Based on Nanocontainers Impregnated with Corrosion Inhibitor](#). *Chem. Mater.* **19(3)**: 402-411 (2007).
- [46] Neuser S., Chen P.W., Studart A.R., Michaud V., [Fracture Toughness Healing in Epoxy Containing Both Epoxy and Amine Loaded Capsules](#). *Adv Eng Mater.* **16(5)**: 581-587 (2014).
- [47] Chen P.W., Cadisch G., Studart A.R., [Encapsulation of Aliphatic Amines using Microfluidics](#). *Langmuir.* **30(9)**: 2346-2350 (2014).

- [48] Soottitantawat A., Takayama K., Okamura K., Muranaka D., Yoshii H., Furuta T., Ohkawara M., Linko P., [Microencapsulation of l-Menthol by Spray Drying and its Release Characteristics](#), *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **6(2)**: 163-170 (2005).
- [49] Shirokawa K., Taguchi Y., Yokoyama H., Ono F., Tanaka M., [Preparation of Temperature and Water Responsive Microcapsules Containing Hydroquinone with Spray Drying Method](#). *J. cosmet. dermatol. sci. appl.* **3(3)**: 49 (2013).
- [50] Poncelet D., [Microencapsulation: Fundamentals, Methods and Applications](#), in *Surface Chemistry in Biomedical and Environmental Science*: Springer: 23-34 (2006).
- [51] Liu T., Ma L., Wang X., Wang J., Qian H., Zhang D., Li X., [Self-Healing Corrosion Protective Coatings Based on Micro/Nanocarriers: A Review](#). *Corros. Commun.* **1**: 18-25 (2021).
- [52] Niu M., Wang X., Yang Y., Hou W., Dai J., Liu X., Xu B., [The Structure of Microencapsulated Carbon Microspheres and its Flame Retardancy in Poly \(Ethylene Terephthalate\)](#). *Prog. Org. Coat.* **95**: 79-84 (2016).
- [53] Wang L., Advani S.G., Prasad A.K., [Self-Healing Composite Membrane for Proton Electrolyte membrane fuel cell applications](#). *J. Electrochem. Soc.* **163(10)**: 1267(2016).
- [54] Koh E., Park S., [Self-Anticorrosion Performance Efficiency of Renewable Dimer-Acid-Based Polyol Microcapsules Containing Corrosion Inhibitors with Two Triazole Groups](#). *Prog. Org. Coat.* **109**: 61-69 (2017).
- [55] Tatiya P.D., Mahulikar P.P., Gite V.V., [Designing of Polyamidoamine-Based Polyurea Microcapsules Containing Tung Oil for Anticorrosive Coating Applications](#). *J. Coat. Technol. Res.* **13**: 715-726 (2016).
- [56] Ouarga A., Noukrati H., Iraola-Arregui I., Elaissari A., Barroug A., [Development of Anti-Corrosion Coating Based on Phosphorylated Ethyl Cellulose Microcapsules](#). *Prog. Org. Coat.* **148**: 105885 (2020).
- [57] Eftekhari A., [Nanostructured conductive polymers](#). John Wiley & Sons (2011)
- [58] Lamaka S., Montemor M., Galio A., Zheludkevich M., Trindade C., Dick L., Ferreira M., [Novel Hybrid Sol-Gel Coatings for Corrosion Protection of AZ31B Magnesium Alloy](#). *Electrochim. Acta.* **53(14)**: 4773-4783 (2008).
- [59] Zheludkevich M., Serra R., Montemor M., Yasakau K., Salvado I.M., Ferreira M., [Nanostructured Sol-Gel Coatings Doped with Cerium Nitrate as Pre-Treatments for AA2024-T3: Corrosion protection performance](#). *Electrochim. Acta.* **51(2)**: 208-217 (2005).
- [60] Zheludkevich M.L., Serra R., Montemor M.F., Ferreira M.G., [Oxide Nanoparticle Reservoirs for Storage and Prolonged Release of the Corrosion Inhibitors](#). *Electrochem commun.* **7(8)**: 836-840 (2005).
- [61] Peñas-Caballero M., Martín-Cordón J., Barranco V., Galván J.C., Santana M.H., Lopez-Manchado M.A., Verdejo R., [Corrosion Control by Autonomous Self-Healing Epoxy Coatings Based on Superabsorbent Healing Agents](#). *Prog. Org. Coat.* **182**: 107600 (2023).

- [62] Budiarto W., Riastuti R., Darsono N., Thaha Y.N., [EIS Analysis of Corrosion Behavior of Aluminum dross Concrete in Chloride Environment](#). *AIP Conf. Proc.* **2538(1)**: (2023).
- [63] Wang Q., Wang R., Zhang Q., Zhao C., Zhou X., Zheng H., Zhang R., Sun Y., Yan Z., [Application of Biomass Corrosion Inhibitors in Metal Corrosion Control: A Review](#). *Molecules*. **28(6)**: 2832 (2023).
- [64] Castela A., Simoes A., [An Impedance Model for the Estimation of Water Absorption in Organic Coatings. Part I: A Linear Dielectric Mixture Equation](#). *Corros Sci.* **45(8)**: 1631-1646 (2003).
- [65] Zheludkevich M., Serra R., Montemor M., Salvado I.M., Ferreira M., [Corrosion Protective Properties of Nanostructured Sol-Gel Hybrid Coatings to AA2024-T3](#). *Surf. Coat. Technol.* **200(9)**: 3084-3094 (2006).
- [66] Shchukin D.G., Zheludkevich M., Yasakau K., Lamaka S., Ferreira M.G., Möhwald., [Layer-by-Layer Assembled Nanocontainers for Self - Healing Corrosion Protection](#). *Adv. Mater.* **18(13)**: 1672-1678 (2006).
- [67] Shchukin D.G., Lamaka S., Yasakau K., Zheludkevich M., Ferreira M., Möhwald H., [Active Anticorrosion Coatings with Halloysite Nanocontainers](#). *J. Phys. Chem. C.* **112(4)**: 958-964 (2008).
- [68] McMurray H., Williams D., Williams G., Worsley D., [Inhibitor Pretreatment Synergies Demonstrated Using a Scanning Kelvin Probe Technique](#). *Corros. Eng. Sci. Technol.* **38(2)**: 112-118 (2003).
- [69] Bohm S., McMurray H., Worsley D., Powell S., [Novel Environment Friendly Corrosion Inhibitor Pigments Based on Naturally Occurring Clay Minerals](#). *Mater. Corros.* **52(12)**: 896-903 (2001).
- [70] Buchheit R.G., Guan H., Mahajanam S., Wong F., [Active Corrosion Protection and Corrosion Sensing in Chromate-Free Organic Coatings](#). *Prog. Org. Coat.* **47(3-4)**: 174-182 (2003).
- [71] Poznyak S., Tedim J., Rodrigues L., Salak A., Zheludkevich M., Dick L., Ferreira M., [Novel Inorganic Host Layered Double Hydroxides Intercalated with Guest Organic Inhibitors for Anticorrosion Applications](#). *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **1(10)**: 2353-2362 (2009).
- [72] Tedim J., Poznyak S., Kuznetsova A., Raps D., Hack T., Zheludkevich M., Ferreira M., [Enhancement of Active Corrosion Protection Via Combination of Inhibitor-Loaded Nanocontainers](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2(5)**: 1528-1535 (2010).
- [73] Zheludkevich M., Poznyak S., Rodrigues L., Raps D., Hack T., Dick L., Nunes T., Ferreira M., [Active Protection Coatings with Layered Double Hydroxide Nanocontainers of Corrosion Inhibitor](#). *Corros Sci.* **52(2)**: 602-611 (2010).
- [74] Williams G., McMurray H.N., [Inhibition of Filiform Corrosion on Polymer Coated AA2024-T3 by Hydrotalcite-Like Pigments Incorporating Organic Anions](#). *Electrochem. solid-state lett.* **7(5)**: B13 (2004).
- [75] Kendig M., Hon M., [A Hydrotalcite-Like Pigment Containing an Organic Anion Corrosion Inhibitor](#). *Electrochem. solid-state lett.* **8(3)**: B10 (2005).

- [76] Kumar A., Stephenson L., Murray J.N., [Self-healing Coatings for Steel](#). *Prog. Org. Coat.* **55(3)**: 244-253 (2006).
- [77] Zhang F., Ju P., Pan M., Zhang D., Huang Y., Li G., Li X., [Self-Healing Mechanisms in Smart Protective Coatings: A Review](#). *Corros Sci.* **144**: 74-88 (2018).
- [78] Ghoshal J., [Inhibition of Microbial Corrosion by Green Inhibitors: An Overview](#). *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* **42(2)**: 684-703 (2022).
- [79] Aramaki K., Shimizu K., Sakakibara M., Nishihara H., [Corrosion of Iron in Anhydrous Acetonitrile Solutions of Some Carboxylic Acids](#). *J. Electrochem. Soc.* **140(6)**: 1561 (1993).
- [80] Robles D., Brizuela A., Fernández-Domínguez M., Gil J., [Corrosion Resistance and Titanium Ion Release of Hybrid Dental Implants](#). *Materials*, **16(10)**: 3650 (2023).
- [81] Kowalski D., Ueda M., Ohtsuka T., [Self-healing Ion-Permeable Conducting Polymer Coating](#). *J. Mater. Chem.* **20(36)**: 7630-7633 (2010).
- [82] Yabuki A., Okumura K., [Self-Healing Coatings Using Superabsorbent Polymers for Corrosion Inhibition in Carbon Steel](#). *Corros Sci.* **59**: 258-262 (2012).
- [83] Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Ustinov A.Y., Sukhoverkhov S.V., Gnedenkov S.V., [New Polycaprolactone-Containing Self-Healing Coating Design for Enhance Corrosion Resistance of the Magnesium and Its Alloys](#). *Polymers.* **15(1)**: 202 (2022).
- [84] Cheng M., Fu Q., Tan B., Ma Y., Fang L., Lu C., Xu Z., [Build a Bridge from Polymeric Structure Design to Engineering Application of Self-Healing Coatings: A Review](#). *Prog. Org. Coat.* **167**: 106790 (2022).
- [85] García S., Fischer H., White P., Mardel J., González-García Y., Mol J., Hughes., [Self-Healing Anticorrosive Organic Coating Based on an Encapsulated Water Reactive Silyl Ester: Synthesis and Proof of Concept](#). *Prog. Org. Coat.* **70(2-3)**: 142-149 (2011).
- [86] Goyal R., Yadav M., [Study on Wear and Friction Behavior of Graphite Flake - Filled PTFE Composites](#), *J. Appl. Polym. Sci.* **127(4)**: 3186-3191 (2013).
- [87] Jadhav R.S., Hundiwale D.G., Mahulikar., [Synthesis and Characterization of Phenol-Formaldehyde Microcapsules Containing linseed Oil and Its Use in Epoxy for Self-Healing and Anticorrosive Coating](#). *J. Appl. Polym. Sci.* **119(5)**: 2911-2916 (2011).
- [88] Li R., Tian S., Tian Y., Wang J., Xu S., Yang K., Yang J., Zhang L., [An Extreme-Environment-Resistant Self-Healing Anti-Icing Coating](#). *Small.* **19(10)**: 2206075 (2023).
- [89] Ahmad S., Habib S., Nawaz M., Shakoor R.A., Kahraman R., Mohammed Al Tahtamouni T., [The Role of Polymeric Matrices on the Performance of Smart Self-Healing Coatings: A Review](#). *J Ind Eng Chem* **124**: 40-67 (2023).
- [90] Huang M., Yang J., [Facile Microencapsulation of HDI for Self-Healing Anticorrosion Coatings](#). *J. Mater. Chem.* **21(30)**: 11123-11130 (2011).

- [91] Yabuki A., Urushihara W., Kinugasa J., Sugano K., [Self-healing Properties of TiO₂ Particle–Polymer Composite Coatings for Protection of Aluminum Alloys Against Corrosion in Seawater](#). *Corros. Mater.*, **62(10)**: 907-912 (2011).
- [92] Wu W., Chu L., Garcia S.J., van der Zwaag S., Li M., Shen L., Bao N., [Fabrication of Graphene Oxide-Modified Self-Healing Microcapsules for Cardanol-Based Epoxy Anti-Corrosion Coatings](#). *Prog. Org. Coat.* **183(7)**: 10777 (2023).
- [93] Aramaki K., [Self-Healing Mechanism of an Organosiloxane Polymer Film Containing Sodium Silicate and Cerium\(III\) Nitrate for Corrosion of Scratched Zinc Surface in 0.5 M NaCl](#). *Corr Sci.* **44(7)**: 1621-1632 (2002).
- [94] Siva T., Kandhasamy K., Vaduganathan K., Sathiyarayanan S., Ramadoss A., [Electrosynthesis of Silica Reservoir Incorporated Dual Stimuli Responsive Conducting Polymer-Based Self-Healing Coatings](#). *Ind. Eng. Chem. Res.* **62(9)**: 3942-3951 (2023).
- [95] Nóvoa X.R., Pérez C., [The use of Smart Coatings for Metal Corrosion Control](#). *Curr. Opin. Electrochem.* **40**: 101324 (2023).
- [96] Peñas-Caballero M., Martín-Cordón J., Barranco V., Galván J.C., Hernández Santana M., Lopez-Manchado M.A., Verdejo R., [Corrosion Control by Autonomous Self-Healing Epoxy Coatings Based on Superabsorbent Healing Agents](#). *Prog. Org. Coat.* **182**: 107600 (2023).
- [97] Zhao Y., Li Y., Kuermanbayi S., Liu Y., Zhang J., Ye Z., Guo H., Qu K., Xu F., Li F., [In Situ and Quantitatively Monitoring the Dynamic Process of Ferroptosis in Single Cancer Cells by Scanning Electrochemical Microscopy](#). *Anal. Chem.* **95(3)**: 1940-1948 (2023).
- [98] Huang Y., Zhao Z., Liu H., Zou X., Wang J., [Two Combination Strategies of Coordinated Silicon Elastomer and Modified Nano-Silica to Fabricate Self-Healing Hybrid coating@fabrics with High Oil-Water Separation Capabilities](#). *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **658**: 130685(2023).
- [99] Cappellesso V., di Summa D. Pourhaji P., Prabhu Kannikachalam N., Dabral K., Ferrara L., Cruz Alonso M., Camacho E., Gruyaert E., De Belie N., [A Review of the Efficiency of Self-Healing Concrete Technologies for Durable and Sustainable Concrete Under Realistic Conditions](#). *Int. Mater. Rev.* **68(5)**: 556-603 (2023).
- [100] Perry S.C., Arumugam S., Beeby S., Nandhakumar I., [Template-Free Nanostructured Poly-3-Hexylthiophene \(P3HT\) Films Via Single Pulse-Nucleated Electrodeposition](#). *J. Electroanal. Chem.* **933**: 117278 (2023).
- [101] Huang Y., Zhao C., Li Y., Wang C., Shen T., Cheng, D., Yang H., [Development of Self-Healing Sol-Gel Anticorrosion Coating with pH-Responsive 1H-Benzotriazole-Inbuilt Zeolitic Imidazolate Framework Decorated with Silica Shell](#). *Surf. Coat.* **466**: 129622 (2023).
- [102] Brancart J., Verhelle R., Mangialetto J., Van Assche G., [Coupling the Microscopic Healing Behaviour of Coatings to the Thermoreversible Diels-Alder Network Formation](#). *Coatings.* **9(1)**: 13(2019).

- [103] Zhang M., Yang Q., Hu T., Tang L., Ni Y., Chen L., Wu H., Huang L., Ding C., [Adhesive, Antibacterial, Conductive, Anti-UV, Self-Healing, and Tough Collagen-Based Hydrogels from a Pyrogallol-Ag Self-Catalysis System](#). *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **14(7)**: 8728-874 (2022).
- [104] Sáiz L.M., Prologo M.G., Bonache V., Jiménez-Suárez A., Prologo S.G., [Self-Healing Materials Based on Disulfide Bond-Containing Acrylate Networks](#). *Polym Test*. **117**: 107832 (2023).
- [105] Javierre E., [Modeling Self-Healing Mechanisms in Coatings: Approaches and Perspectives](#). *Coatings*. **9(2)**: 122 (2019).
- [106] Sottos N., White S., Bond I., [Introduction: Self-Healing Polymers and Composites](#). *J. R. Soc. Interface*. **4(13)**: 347-348 (2007).
- [107] Waters J.T., Liu Y., Li L., Balazs A.C., [Optimizing Micromixer Surfaces To Deter Biofouling](#). *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **10(9)**: 8374-8383 (2018).
- [108] Lee J.Y., Buxton G.A., Balazs A.C., [Using Nanoparticles to Create Self-Healing Composites](#). *J. Chem. Phys.* **121(11)**: 5531-5540 (2004).
- [109] Greeley J., Jaramillo T.F., Bonde J., Chorkendorff I., Nørskov J.K., [Computational High-Throughput Screening of Electrocatalytic Materials for Hydrogen Evolution](#). *Nat. Mater.* **5(11)**: 909-913 (2006).
- [110] Tyagi S., Lee J.Y., Buxton G.A., Balazs A.C., [Using Nanocomposite Coatings to Heal Surface Defects](#), *Macromolecules*, **37(24)**: 9160-9168 (2004).
- [111] Smith K.A., Tyagi S., Balazs A.C., [Healing Surface Defects with Nanoparticle-Filled Polymer Coatings: Effect of Particle Geometry](#). *Macromolecules*. **38(24)**: 10138-10147(2005).
- [112] Costagliola G., Bosia F., Pugno N.M., [Random Fuse Model in the Presence of Self-Healing](#). *New J. Phys.* **22(3)**: 033005 (2020).
- [113] Buxton G.A., Care C.M., Cleaver D.J., [A Lattice Spring Model of Heterogeneous Materials with Plasticity](#). *Model Simul Mat Sci Eng*, **9(6)**: 485 (2001).