



ساخت و مشخصه یابی میکروکپسول های خودترمیم شونده بر پایه مواد کامپوزیت پلیمری حاوی روغن به منظور جلوگیری از خوردگی در خطوط انتقال گاز

ابراهیم خوانساری فرد^۱، داوود طغرای^۲، امیرسالار خندان^۳

۱- دانشجوی کارشناس ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه آزاد، خمینی شهر

۲- دانشیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه آزاد، خمینی شهر

۳- استاد یار، مهندسی مکانیک، دانشگاه آزاد، خمینی شهر

*اصفهان، ۸۱۶۹۶۱۵۳۴۳، ebrahim_khansari@yahoo.com

چکیده

در مطالعه حاضر، دسته‌ای از پوشش‌های هوشمند بر پایه میکروکپسوله، با هدف کاهش خوردگی در خطوط انتقال انرژی مورد بررسی قرار گرفته است. میکروکپسول‌ها از جنس رزین-اپوکسی و مواد خود ترمیم شونده (روغن تانگ) که به عنوان عامل ترمیم کننده عمل می‌نماید، در این پژوهش پارامترهای مؤثر بر عملکرد پوشش از قبیل نرخ همزدن در فرآیند میکروکپسول‌سازی، اندازه میکروکپسول و درصد استفاده از میکروکپسول در ساختار پوشش بررسی و بهینه سازی شده است. به علاوه سایر خواص پوشش از قبیل توانایی محافظت در برابر خوردگی و چسبندگی پوشش به زیر لایه به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترون روبشی، آزمون چسبندگی (Pull-off) مورد بررسی قرار گرفته است. میزان استفاده از میکروکپسول‌ها به میزان صفر، ۲۰، ۴۰ و ۵۰ درصد نتایج نشان می‌دهد که با ریزتر شدن میکروکپسول‌ها، مقاومت در برابر خوردگی و همچنین چسبندگی پوشش به زیر لایه بهبود می‌یابد. به علاوه استفاده از میکروکپسول در ساختار، قابلیت محافظت کنندگی را به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد که از نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی و جذب آب می‌توان به آن پی برد. بهترین درصد استفاده از میکروکپسول برابر با ۴۰ درصد وزنی است که به افزایش مقاومت پوشش در برابر خوردگی منجر می‌شود. در این پژوهش ما به بررسی نکاتی جهت سنتز میکرو میکروکپسول، روش تهیه پلیمرهای خود ترمیم شونده و افزودن آن‌ها به پوشش و زیر لایه پرداخته می‌شود و در نهایت پوشش حاوی ۴۰ درصد میکروکپسول را به عنوان پوشش مناسب جهت فولادهای کربنی در صنایع به همراه مدل مناسب دینامیک ملکولی آن ارائه خواهد شد.

کلیدواژگان

میکروکپسول، پوشش دهی، خود ترمیم شونده، خواص مکانیکی

Fabrication and characterization of self-healing micro-capsules based on polymer-based composite materials containing oil to prevent corrosion in gas transmission lines

Ebrahim Khansari¹, Davood Toghraie^{2*}, Amir Salar Khandan³

1- Department of Mechanical Engineering, Khomeinishahr Branch, Islamic Azad University, Khomeinishahr, Isfahan / Iran.

2- New Technology Research Center, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

* P.O.B. 999999999 Tehran, Iran, email@address.ac.ir

Abstract

In the present study, a series of microcapsule-based smart coatings with the aim of reducing corrosion in power transmission lines have been investigated. Microcapsules are made of epoxy resin and self-healing materials (Tang oil) which act as a repair agent. In this study, parameters affecting coating performance such as stirring rate in microcapsule process, microcapsule size and percentage of microcapsule utilization in coating structure were investigated and optimized. In addition, other coating properties such as the ability to protect and mechanical properties against corrosion and adhesion to the substrate were investigated by scanning electron microscopy, the pull-off test, using microcapsules of 0, 20, 40 and 0, respectively. 50% of the results show that as the microcapsules become smaller, the corrosion resistance and adhesion of the coating to the substrate improves, and the use of microcapsules in the structure significantly increases the protective capability. Shows that the results of electrochemical and water absorption tests can be found. Microcapsules is 40% by weight, which increases the corrosion resistance of the coating. In this study, we investigate the steps for the synthesis of microcapsules, the method of preparing self-repairing polymers and adding them to the coating and substrate. Finally, coatings containing 40% microcapsules will be offered as suitable coatings for carbon steels in industry along with appropriate molecular dynamics models.

Keywords

Microcapsule, Coating, Self-healing, Mechanical properties

۱- مقدمه

انرژی در اثر خوردگی که این مساله موجب افزایش هزینه های نگهداری، آلودگی محیط زیست و خطرات جانی در خطوط انتقال نفت و گاز به سبب نشت و خطر انفجار از جمله دلایل، در این پژوهش برای دست یابی به روش های نوین در برابر این پدیده بودند [1-2]

خوردگی در لوله ها به دو دسته خوردگی سطوح داخلی و بیرونی تقسیم بندی می شوند. که موضوع این پژوهش در مورد خوردگی هایی است که بر سطوح بیرونی اتفاق می افتد می باشد. عوامل موثر و تاثیر گذار در این نوع

امروزه پدیده خوردگی در فلزات در ابعاد وسیعی مورد توجه و مطالعه قرار گرفته چرا که اصولاً فلزات در طبیعت به صورت سنگ معدن یا به صورت ترکیبی یافت می شوند. بر طبق تحقیقات به عمل آمده هر ساله حدود ۱/۳ فولاد تولیدی جهان در اثر خوردگی غیر قابل استفاده می گردد که این مساله موجب گردیده این پدیده را تبدیل به بزرگترین چالش در مورد به کارگیری از فلزات شود. آسیب پذیری در برابر خوردگی، به ویژه فرسایش خطوط انتقال



میکروکپسول ها ساخته شده به روش پلیمریزاسیون در جای به علت حلالیت کم پلیمر در فاز پراکنده جدایش فازی بهتری رخ می دهد و تحت قطبیت در فصل مشترک روغن و آب باعث تشکیل پوسته می شود. اوره فرمالدهید برای تشکیل پوسته در اطراف ذرات روغن تانگ مورد بررسی قرار گرفته ترک های موجود در پوششی از جنس اپوکسی و در نتیجه جلوگیری از خوردگی لوله مورد بررسی قرار گرفت. در هنگام ساخت سرعت هم زدن در فرآیند کپسول سازی و همچنین درصد کپسول مورد استفاده در ساختار پوشش متغیر در نظر گرفته شد. و اثر آن بر روی قابلیت چسبندگی پوشش به زیر لایه و مقاومت در برابر خوردگی بررسی و بهینه سازی شده است. و به وسیله میکروسکوپ الکترونی روشی مشخصات میکروکپسول ها مورد مطالعه گرفت. به علاوه از نرم افزار Molecular Dynamic جهت راستی آزمایی نتایج بدست آمده استفاده گردید.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش به پوشش دهی ورقهای فولاد کربنی تهیه شده از شرکت ملی گاز ایران پرداخته شده است. در این فصل به تشریح مواد، ابزار و تجهیزات مورد استفاده در پژوهش پرداخته می شود. در ابتدا به معرفی مشخصات مواد اولیه و تجهیزات مورد استفاده پرداخته می شود و سپس آماده سازی مواد پوشش ها و نحوه انجام آزمایش ها مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۱-۲- آماده سازی زیر لایه

ماده مورد نیاز جهت ساخت نمونه های پوشش داده شده با میکروکپسول ها شامل از اوره، اکتانول (۹۹ wt%)، رزورسینول (۹۹ wt%)، موویلول (پلی وینیل الکل) و تری اتانولامین (۹۹ wt%) تهیه شده از کمپانی سیگما آلد ریچ هستند. مقدار ۲۵ میلی لیتر محلول HCL جهت رقیق سازی نیز تهیه و در فرایند مورد استفاده قرار گرفت شد. همچنین کلیه مواد مورد استفاده در این پژوهش بدون تصفیه اضافی مورد استفاده قرار گرفتند. از اتانول در فرآیند پوشش دهی قبل و بعد از پوشش دهی جهت شستشو به عنوان حلال تمیز کننده مورد استفاده قرار می گیرد. اتانول مورد استفاده از شرکت مرک تهیه شده است و دارای درجه خلوص بسیار بالایی است. آب مقطر دیونیزه در فرآیند به عنوان ماده شست و شو دهنده ثانویه مورد استفاده قرار گرفت (شهرک علمی تحقیقاتی- کوثر). جهت توزین مواد مصرفی از ترازوی دیجیتالی Sartorius با دقت ۰/۰۰۱ گرم استفاده شده است. جهت آماده سازی و همگن سازی محلول سوسپانسیون از تکنیک همزدن استفاده شد. در این پژوهش از همزن های مغناطیسی Heidolph موجود در آزمایشگاه دانشکده مهندسی مکانیک دانشگاه آزاد خمینی شهر استفاده شده است. در ابتدا ورقهای فولاد کربنی از شرکت ملی گاز ایران تهیه و خریداری شد. بعد از آماده سازی و متالوگرافی شامل برشکاری نمونه ها با دستگاه تراش با ابعاد ۲۰×۱۰×۲ میلی متر توسط وایرکات به قطعات هم سایز تبدیل شدند. بعد از آماده سازی قطعات فلز پایه، پولیش یا پرداخت به وسیله سمباده در چندین مرحله با سطح زبری مختلف از ۸۰ تا ۲۰۰۰ انجام گرفت. در ادامه فرایند تمیزکاری با آب مقطر و اتانول جهت بر طرف نمودن بقایای پرداخت بر روی سطح انجام شد. سپس نمونه ها با غلظت های یکسان از پودر اکسید کرم- نیکل با نسبت درصد وزنی معینی به روش پلاسما اسپری پوشش داده شدند. این دستگاه قادر است مواد سرامیکی

خوردگی ها عبارتند از هوا، خاک، آب و مواد شیمیایی روشهای مورد استفاده در برابر خوردگی انتخاب آلیاژ مناسب، بکار گیری پوشش مناسب، بکار گیری بازدارنده های مناسب و حفاظت آندی- کاتدی می باشد در این پژوهش بر روی استفاده از میکرو کپسوله خود ترمیم شونده به عنوان ماده ای جهت ترمیم میکرو ترک های غیر قابل رویت با افزایش زمان و ایمنی بالا برای پوشش دهی لوله به عنوان روشی نوین برای حفاظت خوردگی مورد مطالعه قرار گرفت. مواد خود ترمیم شونده توانایی خودشان را در معرض یک محرک خارجی دارند [3-7]

در زمینه پوشش ها، تحقیقات گسترده ای در زمینه آزمایشگاهی روی این مواد هوشمند در دهه گذشته صورت گرفته است. در این بخش، یک مفهوم خود ترمیم شونده برای پوشش های ضد خوردگی اپوکسی، بر اساس ترکیب میکروکپسول ها، عوامل واکنشی، به ماتریس پوشش، مورد بررسی قرار گرفته است. پس از خسارت های کوچک به پوشش، واکنش دهنده ها از کپسول ها آزاد می شوند و واکنش نشان می دهند، بنابراین یک شبکه متقاطع ایجاد می شود که ترک را بهبود می بخشد. با این حال، برای مفهوم کار، میکرو کپسول باید به اندازه کافی قوی باشد تا باقی بماند. علاوه بر این، کپسول ها باید در طول سال ها در پوشش خشک باقی بمانند. تحقیقات آزمایشگاهی، با استفاده از روش های مختلف کپسوله سازی موجود در تحقیقات، برای بررسی چالش های مرتبط با سنتز میکروکپسول های پایدار انجام شده است [7-8].

با توجه به ماهیت ذره ای مواد، میکروکپسول ها باید به عنوان پرکننده شناخته شوند و بنابراین محدودیتی برای مقدار پرکننده (ذرات) که می توانند به پوشش اضافه شوند ندارند، که این به دلیل تغییر خواص در فضای کپسول می باشد. واضح است که فقط میکروکپسول هایی که دارای دیوارهای قوی مکانیکی هستند (اما نه خیلی قوی هستند، در غیر این صورت آن ها در موقع مورد نیاز پاره نخواهند شد) و داشتن دوام بسیار بالا می توانند مواد را حفظ کنند و آن ها را سال ها جدا از یکدیگر نگه دارند تا در هنگام نیاز آن ها را آزاد کنند [7-8]. با این حال اخیراً مشخص شده است که پایداری کپسول بسیار حساس به پارامترهای روند انکپسولسیون است که نشان می دهد آماده سازی میکروکپسول پایدار مشکلاتی را موجب می شود [13-19]. براون و همکارانش به عنوان یک روش کاربردی که سایر محققین نیز به نوعی از آن استفاده نموده اند، عامل ترمیم کننده دی سیکلوپنتادین را در پوسته ای از جنس فرمالدهید جا سازی کردند. آنها برای سنتز میکروکپسول ها، از روش پلیمریزاسیون درجا درون امولسیون روغن در آب استفاده کردند که بدلیل کم هزینه بودن و سهولت مورد استفاده قرار گرفت [3]. کوهی و همکارانش ساخت پوشش های میکرو/نانو هوشمند خود ترمیم شونده برپایه کپسول های اوره فرمالدهید و از روغن تانگ جهت کاتالیست و ماده ترمیم کننده استفاده و بهینه سازی آن به منظور ممانعت از خوردگی انجام دادند همچنین به بررسی اثرات خوردگی و مهار آن توسط پوشش نانو کپسول های پلیمریک برای نمونه های در شرایط محیط (زیر شن و خاک) توسط آزمایشات Tafal و Els مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصله با کارهای محققین پیشین هم خوانی داشته [5].

در این پژوهش به عنوان روشی جدید در ساخت پوشش های هوشمند خود ترمیم شونده، که در تحقیق های گذشته کمتر به چشم خورده کارایی



۴-۲- تست چسبندگی

برای بررسی اثر افزودن میکروکپسول بر چسبندگی پوشش به زیر لایه فولادی، تست کشش پول اف (Pull of) بر روی نمونه‌ها قبل و بعد از غوطه‌وری به مدت ۱ روز کامل روز در محلول ۳٫۵ درصد وزنی سدیم کلراید (NaCl) انجام گردید. این تست مطابق با استاندارد ASTM 02-D4541 صورت پذیرفت. برای این فرایند درون سل از محلول ۳٫۵ درصد وزنی سدیم کلراید پر شد. سطح فعال تقریبی نمونه‌های ۱٫۵ سانتی متر مربع بود. این سل پس از خراش دادن سطح نمونه پوشش داده شده نمونه‌های حاوی و فاقد میکروکپسول و قراردادن آنها به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط، جهت ترمیم احتمالی بر روی قسمت خراش داده شده نمونه‌ها سوار شد. عمق خراش ایجاد شده برابر با $100-60 \mu\text{m}$ میکرون بوده و تمام ضخامت پوشش را در بر می‌گیرد. جهت انجام تست از دستگاه Zahner مدل IM6eX استفاده گردید.

۴-۲- ساختار مولکولی مواد در نرم افزار دینامیک مولکولی

پلیمرهای اپوکسی به دلیل برخورداری از خواص مکانیکی مطلوب و پایداری قابل ملاحظه در شرایط محیطی مختلف، جایگاه ویژه‌ای را در فعالیت‌های صنعتی و تحقیقاتی به خود اختصاص داده‌اند. در این پژوهش، از روش دینامیک مولکولی برای مطالعه ساختار پلیمرهای اپوکسی دارای اتصالات عرضی و پیش‌بینی رفتار مکانیکی آن‌ها استفاده شده است. ابتدا، با استفاده از یک روش ارائه شده برای ایجاد اتصالات بین زنجیره‌های رزین اپوکسی، سیستم پلیمری با درجه پلیمریزاسیون مورد نظر مدل‌سازی شد سپس، یک سیکل حرارتی در بازه دمایی 300 الی 600 درجه کلوین با نرخ ثابت بر روی سیستم مورد مطالعه اعمال شده و منحنی‌های میانگین مربعات جابجایی به ازای دماهای مختلف و برای تخمین محدوده دمای محاسبه و ترسیم خواهند شد.

$$E_{\text{total}} = E_{\text{valence}} + E_{\text{cross-coupling}} + E_{\text{non-bon}} \quad (1)$$

در ادامه، با استفاده از روند تغییرات چگالی سیستم بر حسب دما، تخمین دقیق‌تری بدست خواهد آمد. نتایج بدست آمده از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی با نتایج تجربی مقایسه، و صحت و دقت روش شبیه‌سازی و نتایج بدست آمده مورد ارزیابی قرار خواهد گرفت.

۴-۲- شبیه سازی به روش دینامیک مولکولی نانوکامپوزیت دو فازی

در این مقاله از روش دینامیک مولکولی برای استخراج خواص مکانیکی و فیزیکی نانو کامپوزیت فوق استفاده شده است. جهت پیاده سازی روش دینامیک مراحل زیر طی شده است: ۱- آماده ساز جعبه شبیه سازی: فرمول شیمیایی مواد اولیه و ثانویه ابتدا در این باکس مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. ۲- حداقل سازی انرژی: در این مرحله جعبه سازی تحت فرایند حداقل سازی انرژی قرار می‌گیرد تا مولکول‌ها و اتم‌ها در بهترین فاصله مستقر شوند. ۳- دینامیک مولکولی- هنگرد NVT: در این مرحله جعبه شبیه سازی در دمای 300 کلوین تحت هنگرد NVT قرار می‌گیرد. هدف از اعمال این هنگرد افزایش انرژی سیستم است. تا اتم‌ها انرژی لازم برای حرکت به سمت حالت تعادل را داشته باشند. به بیان دیگر دلیل اعمال NVT رهایی ساختار مولکولی از تنش‌های اولیه داخلی است. که در زمان ساخت جعبه شبیه سازی اعمال شده

با نقطه ذوب بالا را بر روی زیر لایه های متفاوت اعمال نماید با توجه به دمای نسبتا بالای پلاسما هر ماده قابل پوشش دهی می‌باشد دستگاه پاشش پلاسمایی قادر است ذرات مواد پاشش سرامیکی، فلزی و آلیاژ را با سرعت 800 متر بر ثانیه بر روی سطح زیر لایه مورد نظر با حداقل تخلخل و حداکثر استحکام چسبندگی اعمال نماید.

۴-۲- پوشش دهی فولاد کربنی

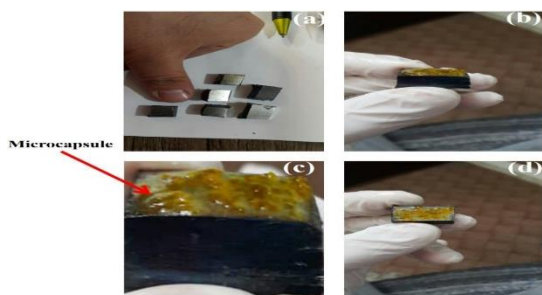
از دستگاه پلاسما حرارتی جهت پوشش دهی نمونه‌ی فولادی مورد استفاده در صنایع نفت و گاز استفاده شد. زمان پوشش دهی برای نمونه‌ها در حدود 5 دقیقه بنا به تجربه انتخاب شد. نمونه‌ها به روش پلاسما اسپری پوشش داده شدند تا یک فیلم میکرون سایز در حدود $20-50$ میکرون بروی فلز پایه حاصل شود و سطح فلز از انواع برجستگی و فرورفتگی‌ها عاری گردد. در این پژوهش از دستگاه موجود در مرکز صنعتی شاپور اصفهان استفاده شد. این روش با کمی تغییرات، مشابه روش مورد استفاده توسط براون و سریاناریانا است که از فرایند کپسولسازی جهت قراردادن روغن تانگ درون کپسول، به عنوان عامل ترمیم کننده استفاده شد. برای این منظور، در دمای اتاق، 130 میلی لیتر آب مقطر 5 میلی لیتر محلول 5% وزنی دودسیل سولفات به عنوان سورفکتانت در یک بشر 500 میلی لیتری با یکدیگر مخلوط و سپس تحت هم زدن با سرعت 200 دور در دقیقه مواد تشکیل دهنده پسته به میزان 5 گرم آورده به عنوان مونومر، $25/0$ گرم آمونیم کلراید و $25/0$ گرم رزورسینول به عنوان عوامل اتصال دهنده عرضی به محلول افزوده گردید و نهایتا جهت رسیدن به پایداری، به مدت 10 دقیقه به محلول زمان داده شد. پس از این مرحله جهت ساخت میکروکپسولهای در سایز نانو از یک همگن کننده آلتراسونیک استفاده گردید از آنجاییکه، با اعمال انرژی آلتراسونیک قطرات روغن بزرگ شکسته و قطرات ریزتری تشکیل می‌گردد و سطح کروی کوچکتری نیز جهت پلیمریزاسیون آورده و فرمالدهید ایجاد می‌شود، جهت اعمال انرژی آلتراسونیک از یک دستگاه آلتراسونیک با توان 1000 وات با دماغه باریک شونده در شدت 30% توان ورودی استفاده گردید. پس از یک چند روز نمونه‌ها در شرایط محیطی خشک گردید و به وسیله یک تیغ تیز بر روی آنها خراش X شکلی که عمق آن به اندازه ضخامت پوشش می‌باشد، ایجاد شد. سپس نمونه‌ها به مدت 24 ساعت در دمای محیط جهت انجام ترمیم احتمالی نگهداری شدند. یک نمونه شاهد فاقد کپسول نیز جهت کنترل نمودن آزمایش آماده گردید. جهت تشخیص نمونه‌ها از یکدیگر، کد مربوط به هر کدام از آنها ثبت گردید

۴-۳- کاهش وزن متناسب با دما

در ابتدا، آزمایش‌ها در 55 درجه سانتیگراد انجام شد، همانطور که در و سپس دمای آن به 80 تا 260 درجه افزایش یافت و به این ترتیب کپسول‌های کوچکتر $15-20$ میلیمتر به دست آمد. با این حال، با دانستن اینکه امولسیون‌ها در دمای بالا پایدار هستند، آزمایش‌ها در 40 درجه سانتیگراد نیز نشان داده شده است. همانطور که در شکل نشان داده شده است، این مقدار برای قطر متوسط کپسول کمتر است. شکل گیری نانوذرات در این مورد ناچیز بود. لازم به ذکر است که استفاده از آن دمای پایین نیاز به کنترل دمای بسیار پایدار دارد و ممکن است عملکرد سنتز را به خطر بیندازد.

نقاط سیاه رنگ تخلخل ها و فرورفتگی هایی می باشند که توسط فرایند سمباده زنی و پوشش اولیه نتوانستند خود را با نقاط دیگر همسطح کنند. این نقاط سیاه رنگ از عوامل کاهش میزان چسبندگی سطح و پارگی بی هنگام میکروکپسول ها می باشند.

بررسی اندازه و مورفولوژی سطحی میکروکپسول ها برخی از خواص میکروکپسول ها مانند وجود و یا عدم وجود خلل و فرج بر سطح پوسته، تمایل به توده ای شدن میکروکپسول ها، زبری سطح و اندازه میکروکپسول ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی در صنعتی دانشگاه اصفهان شهرک علمی تحقیقاتی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. قبل از بررسی نمونه ها توسط این آزمون، پوشش بسیار نازکی از طلا با استفاده دستگاه کاشت یونی بر روی آن ها اعمال شد. بدین منظور سطح کپسول ها با لایه نازکی از طلا-پلادیم جهت جلوگیری از ایجاد بار ساکن بر روی سطح در هنگام تابش الکترونی پوشیده شد. (شکل-۲) بررسی ریز ساختار و توزیع و مورفولوژی ذرات نمونه های پودری و کامپوزیتی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. و کپسول ها با بزرگ نمایی های مختلف تصاویر از آنها تهیه گردید. و مورد بررسی قرار گرفت. نمونه ها با درصدهای وزنی صفر، ۲۰، ۴۰ و ۵۰ درصد وزنی بر روی فلز پایه مشاهده شده که میزان بهینه میکروکپسول ها تاثیر بسزایی بر کیفیت اولیه سطح پوشش دارند. در این مواد خود ترمیم شونده که توانایی خودشان را در معرض یک محرک خارجی نظیر یک ساینده و یا یک عامل خورنده قرار می دهند تحقیقات گسترده ای در زمینه آزمایشگاهی در دهه گذشته صورت گرفته است اما همچنان نیاز خاصی برای بهبود و تولید این دسته از میکروکپسول ها در صنعت گاز و نفت دیده میشود. در این پژوهش پوشش از میکروکپسول های پایدار روغنی به عنوان پوشش خود ترمیم شونده بروی الیازی از فولاد کربنی بکار گرفته شد. و بهداشتی جوانب فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی این نوع پوشش پرداختیم. یک پوشش خود ترمیم شونده برای پوشش های ضد خوردگی اپوکسی، بر اساس ترکیب میکروکپسول ها، عوامل واکنشی مورد بررسی قرار گرفته است. پس از خراش-های کوچک به پوشش، واکنش دهنده ها از کپسول ها آزاد می شوند. (شکل-۳)



شکل ۲- تصویر نمونه های پوشش داده شده حاوی ۲۰، ۴۰ و ۵۰ درصد میکروکپسول بروی سطح زیرپایه فولاد کربنی

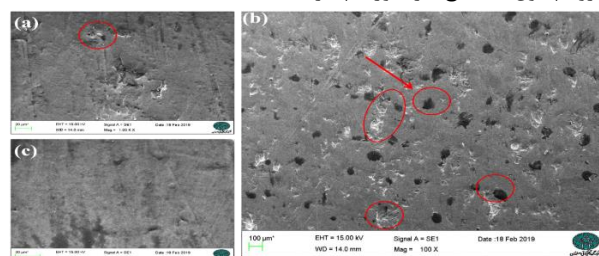
است. در این مرحله چگالی اولیه سیستم (0.9 gr/cm^3) فرض شده است تا مولکول ها و اتم ها اجازه تغییر مکان برای حرکت به سمت حالت بهینه را داشته باشند. ۴-دینامیک مولکولی-هنگرد NPT در این مرحله سیستم تحت فشار ۱ atm و در دمای ۳۰۰ کلین تحت هنگرد NPT قرار می گیرد تا چگالی سیستم به چگالی واقعی نزدیک شود. همچنین هنگرد NPT میتواند تنش های پسماند سیستم را حذف نماید. مدت زمان شبیه سازی در این مرحله ۵۰ پیکو ثانیه در نظر گرفته شده است. ۵-حداقل سازی انرژی: در این مرحله با توجه به تغییرات انجام شده در پیوند ها احتمال افزایش انرژی بیش از حد سیستم زیاد است. لذا به کمک الگوریتم بهینه سازی با تغییر محل استقرار اتم ها میزان انرژی سیستم به حداقل کاهش داده می شود. لازم به ذکر است برای شبیه سازی این پوشش نانوکامپوزیت ها ابتدا نسبت های (صفر، ۲۰، ۴۰ و ۵۰ درصد وزنی) مشخص و پس از آن با استفاده از عدد اتمی ها و با استفاده از نرم افزار Excel تعداد مولکول ها مشخص گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مطالعه مورفولوژی و ریزساختار توسط میکروسکوپ نوری و

الکترونی روبشی (SEM)

نتایج توسط میکروسکوپ نوری در شکل ۱- نشان دهنده نمونه ها با پوشش دهی اولیه و وجود سطوحی با تخلخل و اخال هایی که به علامت قرمز رنگ در شکل علامت گذاری شده می باشند. وجود این سطوح نوک تیز و فرورفته در پوشش دهی نهایی توسط میکرو کپسول ها هر چه کمتر باعث چسبندگی و آسیب کمتر در زمان پوشش دهی می شوند همچنین پایداری شیمیایی و سطحی نمونه را کاهش می دهند، پس میزان صافی و زبری سطح اولیه در پوشش میکروکپسول ها از اهمیت به سزایی برخوردار است. پوشش دهی اولیه در شرکتی واقع در شهرک امیر کبیر اصفهان به روش غوطه وری با جنس نیکل، کروم و کبالت با ضخامت ۱۵ میکرون بدلیل کاهش هزینه ها در مصرف کپسول و مقابله بهتر در مقابل خوردگی فلز و همچنین بالا بردن چسبندگی میکرو کپسول به سطح فلز صورت پذیرفت.

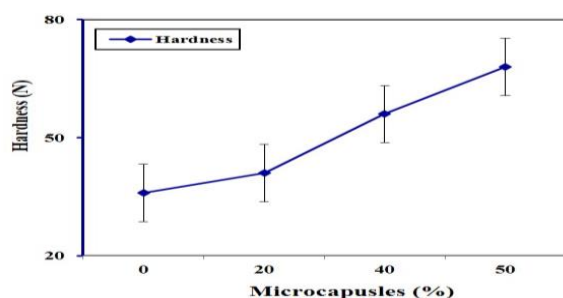


شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح نمونه های با پوشش اولیه که حاوی تخلخل های در حدود ۱۰ میکرون می باشد

باعث کاهش میزان سختی در سطح پوشش و شیشه ای شدن سطح پوشش حاوی اپوکسی شود.

از دیگر عوامل افزایش میزان سختی پوششها می توان به میزان آماده سازی سطح نمونه یا زیر در ابتدای مراحل آماده سازی اشاره کرد که با افزایش صافی سطح میزان چسبندگی سطحی نمونه و میکروکپسول ها به سطح زیر لایه یا فولادی افزایش می باشد که این نتایج در بررسی نتایج میکروسکوپ الکترون روبشی مشهود می باشد ساختار مولکولی اولیه رزین اپوکسی (DGEBA)

با فرمول شیمیایی $C_{21}H_{24}O_4$ و سختگر (DETA) با فرمول شیمیایی $C_4H_{13}N_3$ قبل از شروع پلیمریزاسیون، باید سیستم به حالت تعادل یعنی پایینترین سطح انرژی خود برسد. در بررسی های انجام شده در میزان ترمیم شونده سطح زیر لایه توسط میکروکپسول ها جهت خاصیت ترمیم کنندگی موثر، میکروکپسول های موجود در پوشش می بایست بلافاصله بعد از ایجاد ترک شکسته یا برش خورده شوند و به ترمیم بخش آسیب دیده بپردازند. همچنین زمانی که در پوسته میکروکپسول دارای ناهمواریهای زیادی است، چسبندگی مناسبی با پوشش ایجاد کرده و به شکسته شدن راحتتر میکروکپسول به علت ایجاد ترک کمک می کنند این در حالی است که همچنان میزان صافی سطح از اهمیت بسزایی برخوردار است. میکروکپسول ها با سایز ۱ تا ۵۰ میکرون قابل رویت هستند که این نیز خود باعث بهبود خواص ترمیم شونده در موقع آسیب بروی سطح می باشد. پوششهای تبدیلی فسفاته، پسیو شدن فلز را تقویت کرده و چسبندگی بین فلز و پوشش آلی را هم تقویت میکنند.

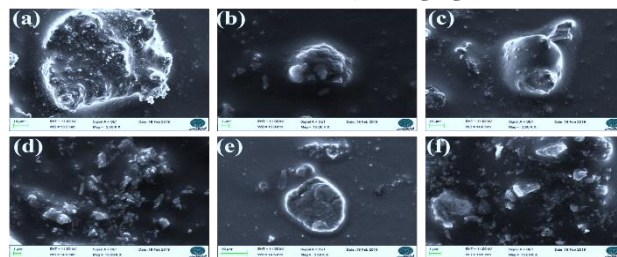


شکل ۴- تست سختی (خرش) نمونه پوشش داده شده حاوی صفر، ۲۰، ۴۰، ۵۰ درصد میکروکپسول اپوکس

۳-۳- نتایج در ساختار دینامیک ملکولی

تحلیل های شبیه سازی با استفاده از هنگردهای NVT، NPT و بررسی نمودار های بدست آمده به ترتیب تغییرات کل انرژی و همگرایی چگالی نشان از تطابق نمونه های آزمایشگاهی با نمونه شبیه سازی می باشد

همانطور که در تصویر شکل ۳ مشخص می باشد. یک شبکه متقاطع و با شکاف سطحی روی سطح کپسول ایجاد می شود که میکروترک را توسط مواد اپوکسی درون و بیرون کپسول ترمیم می کند. با این روش می توان میزان در ادامه این خوردگی که بر روی سطح بوجود می آید را به شدت کاهش داد تحقیق به بررسی ریزساختاری، مورفولوژی سطحی و خواص میکروکپسول های حاوی اپوکسی می پردازیم.



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ روبشی از رزین اپوکسی بروی سطح و همچنین ناپدید شدن میکروکپسول های عملکرده در هنگام آسیب

در تصویر SEM نشان داده شده با رزین اپوکسی در برخورد با این سطوح نوک تیز و فرورفته دچار آسیب می شوند و پایداری شیمیایی و سطحی نمونه را کاهش می دهند پس میزان صافی و زبری سطح اولیه در پوشش میکروکپسول ها از اهمیت بسزایی برخوردار است. همچنین چون میزان تخلخل بروی میزان چسبندگی سطح پوشش موثر است میزان صافی سطح و کیفیت زیر لایه هم دارای اهمیت خاصی می باشد که نتایج میکروسکوپ الکترونی معمولی در شکل ۳- (a-f) نمایش شماتیک از فرایند خود ترمیم شونده نمونه خود ترمیم شونده شامل یک کاتالیست میکروکپسول شده (گوی خاکستری تیره) و عوامل ترمیم کننده با جدایش فاز (نقاط سفید رنگ) پخش در یک ماتریس (قسمت سبز رنگ (b) ایجاد ترک در ماتریس و رهایش عوامل ترمیم کننده و کاتالیست درون ناحیه ترک (c) ترک ایجاد شده با پلیمریزه شدن پر شده است (در نمایش ترک اغراق شده است) (f.d) تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی (SEM) از قسمت سطح شکست نمونه یک میکروکپسول توخالی را نشان می دهد که نشان دهنده خارج شدن عوامل ترمیم شونده از آن است و (e) نمایشی از یک میکروکپسول پیش از تخلیه است که ظاهری یکدست و یکنواخت دارد.

۳-۲- نتایج تست سختی

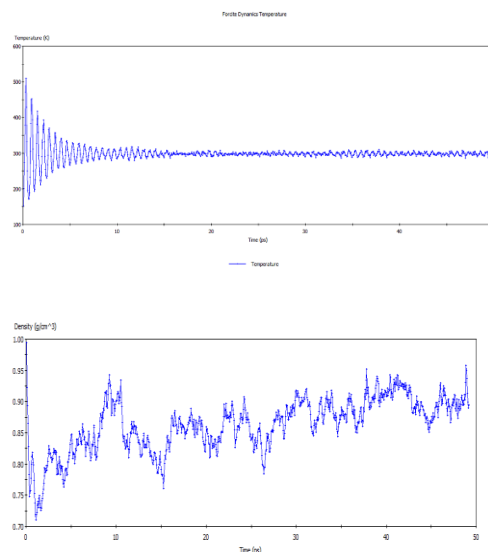
در بررسی سطح نمونه های پوشش داده شده حاوی صفر، ۲۰، ۴۰ و ۵۰ درصد میکروکپسول ها جهت بررسی و مشخصه یابی سختی و میزان نفوذ بروی سطح نتایج تست خراش و سختی مطابق شکل ۳ در نمودار نشان داده شده است. در این نمودار دیده میشود که با افزایش میزان میکروکپسول ها سختی و مقاومت به نفوذ نمونه ها افزایش یافته است که میتوان علت آن را پایداری شیمیایی و واکنش پذیری میکروکپسول ها به نسبت زیادی در حین نفوذ می باشد بطوری که میزان سختی از ۳۶ نیوتن به ۶۸ نیوتن افزایش پیدا کرده است. روند افزایشی نمودار نشان می دهد که افزایش بیش از ۵۰ درصد میکروکپسول ها



محافظ حاوی میکروکپسول در برابر خوردگی با خاصیت خود ترمیم شوندگی آن‌ها بطور گسترده رویت شده است. در پایان لازم به ذکر اسن که حتی با استفاده از پوشش‌های خود ترمیم شونده نمی‌توان فرایند خوردگی را کاملاً مهار کرد و صرفاً می‌توان سرعت آن را به مقدار زیادی کاهش داد.

۵- رفرنس

- [1] Zheludkevich, M., Yasakau, K. A., Bastos, A. C., Karavai, O. V., & Ferreira, M. G. S. (2007). On the application of electrochemical impedance spectroscopy to study the self-healing properties of protective coatings. *Electrochemistry communications*, 9(10), 2622-2628.
- [2] Blaiszik, B. J., Kramer, S. L., Olugebefola, S. C., Moore, J. S., Sottos, N. R., & White, S. R. (2010). Self-healing polymers and composites. *Annual Review of Materials Research*, 40, 179-211.
- [3] Brown, E. N., Kessler, M. R., Sottos, N. R., & White, S. R. (2003). In situ poly (urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene. *Journal of microencapsulation*, 20(6), 719-730.
- [4] Pourfattah, F., Yousefi, S., Akbari, O. A., Adhampour, M., Toghraie, D., & Hekmatifar, M. (2019). Numerical simulation of the effect of using nanofluid in phase change process of cooling fluid. *International Journal of Numerical Methods for Heat & Fluid Flow*.
- [5] Kouhi, M., Mohebbi, A., & Mirzaei, M. (2013). Evaluation of the corrosion inhibition effect of micro/nanocapsulated polymeric coatings: a comparative study by use of EIS and Tafel experiments and the area under the Bode plot. *Research on Chemical Intermediates*, 39(5), 2049-2062.
- [6] Yabuki, A., Yamagami, H., & Noishiki, K. (2007). Barrier and self-healing abilities of corrosion protective polymer coatings and metal powders for aluminum alloys. *Materials and Corrosion*, 58(7), 497-501.
- [7] Chowdary, K. P. R., & Rao, Y. S. (2003). Design and in vitro and in vivo evaluation of mucoadhesive microcapsules of glipizide for oral controlled



شکل ۵- همگرایی چگالی رزین اپوکسی در هنگام NVT.NPT

۴- نتیجه گیری

با توجه به بررسی کلی پژوهش‌های از گذشته تا کنون، اینطور به نظر می‌رسد که مشخصه‌یابی پوشش‌های خودترمیم شونده حاوی میکروکپسول‌ها بطور کافی بررسی نشده است. به طوریکه در استانداردهای موجود در زمینه بررسی خواص پوشش‌ها، آزمون‌های مکانیکی و چسبندگی به ندرت دیده می‌شود و در مورد این پوشش‌ها چندان مورد توجه نبوده است. می‌توان رفتار این پوشش‌ها و عملکرد میکروکپسول‌ها را در حین انجام آزمون‌های نیز مورد بررسی قرار داد. البته انجام این بررسی‌ها کار بسیار پیچیده‌ای است و نیاز به تجهیزات مونیتورینگ پیشرفته‌ای دارد که در بررسی‌های آینده این نوع پوشش‌ها می‌تواند مورد عنایت پژوهشگران قرار گیرد. در این پژوهش که با روش ساخت میکرو کپسول‌های خود ترمیم شونده حاوی رزین-هاردنر می‌توان از خوردگی فلزاتی نظیر فولاد کربنی با ۴۰ درصد وزنی میکروکپسول نسبتاً جلوگیری نمود. این در حالی است که نتایج چسبندگی سطحی، خواص ترمیم شوندگی و سختی نمونه حاوی ۴۰ درصد وزنی میکروکپسول نسبت به نمونه‌های بدون میکروکپسول و نمونه‌ی ۲۰ و ۵۰ درصد از خود خواص ترمیم شوندگی و شیمیایی مکانیکی بهتری نشان داد. در بررسی‌های بیشتر دینامیک ملکولی همچنین به این نتیجه می‌توان با هزینه کم نمونه‌های بیشتری را مورد بررسی قرار داد. این میکروکپسول‌ها که مقاومت به خوردگی مناسبی نسبت به نمونه بدون میکروکپسول طبق نتایج از خود نشان دادند می‌توانند به عنوان گزینه‌ی مناسبی در صنایع نفت و گاز ارائه شوند. همچنین نتایج نشان داد که پوشش‌هایی که دارای زیر لایه صاف و همناختی بهتری هستند دارای پوشش میکروکپسول بهتری از خود نشان دادند. ساین پوشش‌ها مقرون بر صرفه اقتصادی و دارای ویژگی‌های مطلوبی از جمله سختی یا مقاومت در مقابل سایش را در سطح نمونه با ۴۰ درصد وزنی بیشتر از خود نشان می‌دهند بطوری که میزان سختی از ۳۶ به ۶۸ نیوتن تغییر پیدا کرده است که علت آن ناشی از وجود میکروکپسول‌های حاوی رزین-هاردنر می‌باشد. همچنین در بررسی‌های خوردگی حمام نمک می‌توان مشاهده نمود که افزایش طول عمر پوشش‌های



- epoxy coating with pH sensitive microcapsules encapsulating cerium nitrate. *Corrosion Science*, 148, 188-197.
- [16] Fan, W., Zhang, Y., Li, W., Wang, W., Zhao, X., & Song, L. (2019). Multi-level self-healing ability of shape memory polyurethane coating with microcapsules by induction heating. *Chemical Engineering Journal*, 368, 1033-1044.
- [17] Jin, H., Mangun, C. L., Griffin, A. S., Moore, J. S., Sottos, N. R., & White, S. R. (2014). Thermally Stable Autonomic Healing in Epoxy using a Dual-Microcapsule System. *Advanced materials*, 26(2), 282-287
- [18] Kamphaus, J. M., Rule, J. D., Moore, J. S., Sottos, N. R., & White, S. R. (2007). A new self-healing epoxy with tungsten (VI) chloride catalyst. *Journal of the royal society interface*, 5(18), 95-103.
- [19] Rule, J. D., Brown, E. N., Sottos, N. R., White, S. R., & Moore, J. S. (2005). Wax-protected catalyst microspheres for efficient self-healing materials. *Advanced Materials*, 17(2), 205-208.
- [20] Su, J. F., Qiu, J., & Schlangen, E. (2013). Stability investigation of self-healing microcapsules containing rejuvenator for bitumen. *Polymer degradation and stability*, 98(6), 1205-1215.
- release: a technical note. *AAPS PharmSciTech*, 4(3), 87-92.
- [8] Burgess, D. J., & Carless, J. E. (1985). Manufacture of gelatin/gelatin coacervate microcapsules. *International journal of pharmaceuticals*, 27(1), 61-70.
- [9] Chowdary, K. P. R., & Rao, Y. S. (2003). Preparation and evaluation of mucoadhesive microcapsules of indomethacin. *Indian journal of pharmaceutical sciences*, 65(1), 49.
- [10] Ichikawa, H., Fujioka, K., Adeyeye, M. C., & Fukumori, Y. (2001). Use of ion-exchange resins to prepare 100 μm -sized microcapsules with prolonged drug-release by the Wurster process. *International Journal of Pharmaceutics*, 216(1-2), 67-76.
- [11] Nixon, J. R., Khalil, S. A., & Carless, J. E. (1968). Gelatin coacervate microcapsules containing sulphamerazine: their preparation and the in vitro release of the drug. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 20(7), 528-538.
- [12] Matsuda, T., Jadhav, N., Kashi, K. B., Jensen, M., & Gelling, V. J. (2019). Release behavior of pH sensitive microcapsules containing corrosion inhibitor. *Progress in Organic Coatings*, 132, 9-14.
- [13] Çömlekçi, G. K., & Ulutan, S. (2019). Acquired self-healing ability of an epoxy coating through microcapsules having linseed oil and its alkyd. *Progress in Organic Coatings*, 129, 292-299.
- [14] de la Paz Miguel, M., & Vallo, C. I. (2019). Influence of the emulsifying system to obtain linseed oil-filled microcapsules with a robust poly (melamine-formaldehyde)-based shell. *Progress in Organic Coatings*, 129, 236-246.
- [15] Matsuda, T., Kashi, K. B., Fushimi, K., & Gelling, V. J. (2019). Corrosion protection of

*2nd National Conference on Computational
and Experimental Mechanics, SRTTU, Tehran
27 Feb 2020*



دومین کنفرانس ملی مکانیک محاسباتی و تجربی
تهران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجائی
۸ اسفندماه ۱۳۹۸