

PAPER DETAILS

TITLE: Metalik malzemeler üzerine kendi kendini iyilestiren kaplamaların geliştirilmesi ve karakterizasyonu

AUTHORS: Emre Pehlivan, Taha Yasin Eken, Ebru Devrim Sam Parmak

PAGES: 712-721

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/4409310>



Metalik malzemeler üzerine kendi kendini iyileştiren kaplamaların geliştirilmesi ve karakterizasyonu

Development and characterization of self-healing coatings on metallic materials

Emre Pehlivan^{1,*} , Taha Yasin Eken² , Ebru Devrim Şam Parmak³ 

^{1,2,3} Bursa Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 16310, Bursa, Türkiye

Öz

Malzeme yüzeylerine uygulanan koruyucu kaplamalarda, mekanik gerilim, termal dalgalanma ve kimyasal bozunma nedeniyle hasar ve çatlak oluşumu kaçınılmazdır. Çoğu zaman tespit edilmesi zor ve onarımı neredeyse imkânsız olan mikro ve iç çatlaklar malzemenin yapısal bütünlüğünü zayıflatmaktadır. Geleneksel onarım teknikleri bu tür kusurları gidermede yetersiz kalmakta, bu durum kendini onaran malzemeler gibi onarım mekanizmalarına sahip çözümlerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu ileri düzey malzemeler, mikro çatlakları erken aşamada doldurarak çatlak yayılımını otomatik olarak engellemekte ve böylece kaplanmış yapıların hizmet ömrünü uzatırken bakım ve korozyon maliyetlerini önemli ölçüde azaltmaktadır. Bu çalışmada, Pickering emülsiyon yöntemiyle üretilen grafen oksit (GO) içeren keten tohumu yağlı (LO) mikrokapsüllerin çelik malzeme yüzeyine kaplanması esas alınmıştır. İyileştirici kimyasalın kapsüllendiği termal gravimetrik analiz/diferansiyel termal analiz (TGA/DTA) ile, manuel olarak oluşturulan çiziklerin kendi kendini iyileştirme süreci taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve optik mikroskop ile incelenmiştir. Kaplanmış numunelerin korozyon direnci elektrokimyasal korozyon testi (EIS) ile tespit edilmiştir. Başarılı bir şekilde üretilen mikrokapsüller ile yapılan kaplamaların kendi kendini iyileştirdiği gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Mikrokapsül, Kendi kendini iyileştiren kaplama, Grafen oksit mikrokapsül, Keten tohumu yağı, Epoksi kaplama

1 Giriş

Metal yüzeylerine uygulanan kaplamalar termal döngü, mekanik çizik ve korozyon ürünlerinin birikimi ile çatlaklara karşı savunmasız hale gelebilmektedir. En sık karşılaşılan sorunlardan biri de metal yüzeyinde herhangi bir hasar belirtisi göstermeyen mikroçatlakların tespit edilmesidir. Zira bu mikroçatlaklar birleşip büyüebilmekte, malzemeyi tahrip ederek mekanik özellikleri ciddi şekilde bozabilmektedir [1-3]. Bu nedenle uzun ömürlü ve onarılabilen malzemelerin geliştirilmesi, yüksek performansla sahip akıllı malzemelerin üretilmesi, bu malzemelerin geri dönüştürülebilirliği veya tekrarlı kullanımı önem arz etmektedir [1,4]. Bu kapsamda geliştirilen kendi kendini iyileştiren malzemeler, meydana

Abstract

In protective coatings applied to material surfaces, damage and crack formation are inevitable due to mechanical stress, thermal fluctuation and chemical degradation. Often difficult to detect and almost impossible to repair, micro and internal cracks weaken the structural integrity of the material. Traditional repair techniques are inadequate to eliminate such defects, which has necessitated the development of solutions with repair mechanisms such as self-healing materials. These advanced materials automatically prevent crack propagation by filling micro cracks at an early stage, thus extending the service life of coated structures and significantly reducing maintenance and corrosion costs. In this study, the coating of linseed oil (LO) microcapsules containing graphene oxide (GO) produced by the Pickering emulsion method is based on the steel material surface. The self-healing process of manually created scratches was examined with scanning electron microscope (SEM) and optical microscope by thermal analysis/ differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTA) where the healing chemical was encapsulated. The corrosion resistance of the coated samples was determined by electrochemical corrosion test (EIS). It was observed that the coatings made with successfully produced microcapsules were self-healing.

Keywords: Microcapsule, Self-healing coating, Graphene oxide microcapsule, Linseed oil, Epoxy coating

gelen hasarı tespিতে gerek kalmadan iyileştirebilen veya dışarıdan bir müdahale ile onaran yeni bir akıllı malzeme sınıfıdır [5]. Kendi kendini iyileştiren bu malzemeler içsel ve dışsal olarak iki gruba ayrılmaktadır [4,6,7-9]. İçsel kendi kendini iyileştirme, polimerlerin kimyasal doğasında vardır ve damar, mikrokapsül gibi harici bir malzeme kullanımı gerektirmez. Fakat sistemin, kendi kendini iyileştirmesini aktive edecek harici bir uyarı (ısı, ışık vb.) gerekmektedir [7]. Dışsal kendi kendini iyileştirme ise kapsüllere, içi boş fiber veya damarlara önceden yerleştirilmiş iyileştirici kimyasalın salınımına dayanmaktadır. Bir çatlak oluştuğunda, kapsülün yırtılması sonucu iyileştirici kimyasal serbest kalmakta ve hasarlı alanı doldurmaktadır [10]. Böylece malzeme herhangi bir müdahale olmadan kendi kendini iyileştirmektedir. Bu malzemeler arasında kapsül

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: epehlivanemre@gmail.com (E. Pehlivan)

Geliş / Received: 05.12.2024 Kabul / Accepted: 19.03.2025 Yayınlanma / Published: 15.04.2025

doi: 10.28948/ngumuh.1594724

uygulaması, üzerinde en çok çalışılan sistemdir [7]. Kendi kendini iyileştiren malzemelere ilk yaklaşım da mikrokapsüllerin hasara bağlı yırtılması üzerine disiklopentadien (DCPD) monomerinin, hasarı doldurması şeklindedir [6].

Hasarlı bölgede kendi kendine iyileştirme yapmasına rağmen bu malzemeler, uygulamalarını sınırlayan zayıf mekanik özelliklere sahiptir. Mekanik özelliklerini geliştirmek için çeşitli katkı maddeleri kullanılmaktadır [8]. Bunlardan GO, grafenin en önemli türevidir ve mükemmel sızdırmazlığı ile üstün bariyer özelliğine sahiptir. Su veya herhangi bir çözücü içerisinde kolayca dağılabilmektedir [11]. GO kabuklu mikrokapsüller, polimer kabuklu mikrokapsüllere göre sızıntıyı önlemede daha etkilidir ve iyileştirici kimyasal olan çekirdek malzemesinin muhafaza edilebilmesi için yeterli derecede koruma sağlamaktadır [12]. GO ile yapılan çalışmalarda Sarkar vd. [13] yerinde polimerizasyon yöntemiyle GO kapsüllemesinin başarılı bir şekilde yapıldığını, mikrokapsüllerin termal olarak daha kararlı olduğunu, artan termal stabilitenin yüksek sıcaklıkta kullanılacak olan malzemeler için faydalı olabileceğini bildirmiştir. Ayrıca mikrokapsüllerin depolama kapasitelerinin tatmin edici olduğu ve çekirdek malzemelerini oda sıcaklığının altında diğer mikrokapsüllerden daha uzun süre tutabileceği belirtmiştir. Li vd. [14] ise kendi kendini iyileştiren kompozit kaplamaların hazırlanması için GO kabuklu keten tohumu yağının, Pickering emülsiyonlarında, iyileştirici kimyasal olarak kapsülendiğinde kendi kendini iyileştirme etkisi gösterdiğini belirlemiştir. Fakat kullanılacak mikrokapsüllerin kaplama içerisinde homojen dağılımı ve çoklu özellikleri bir sistemde sağlamak halihazırda zorlu bir süreçtir [7,15]. Akıllı malzemeler ve özellikle grafen içeren kompozitler için kendi kendini iyileştirme daha başlangıç aşamasındadır. Sistemin daha da geliştirilmesine rehberlik edecek büyük bir araştırma alanı vardır [8].

Kendi kendini iyileştiren malzemelere yönelik geliştirilen sistemler, kaplama teknolojilerine de uygulanabilmektedir [16]. Epoksi, poliüretan, politetrafloroetilen, akrilikler, selüloz, biyopolimerler, fenoller vb. bir dizi polimer, kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Seçilen polimerin türü, kaplama yöntemi ve süreç parametreleri polimer kaplamaların performansında önemli rol oynamaktadır. İyi yapışma, ıslanabilirlik, biyoyumluluk, mekanik dayanım, aşınma direnci, kimyasal direnç ve iyi bariyer özellikleri, kaplamanın üretim tekniğine bağlıdır. Bu tekniklerden döndürerek kaplama, daldırarak kaplama, ekstrüzyon/dispersiyon kaplama, sprey kaplama, gravür kaplama, baskı teknikleri gibi çeşitli kaplama işlemleri başarıyla uygulanabilmektedir. Sol-jel ile kaplama işlemi yapılan kaplamalar ise çevre dostudur ve metallerin korozyon direncini artırmak için kullanılan toksik kromat kaplamaların yerini alma potansiyeline sahiptir. Bu yöntemle üretilen koruyucu kaplamalar kimyasal kararlılık, oksidasyon kontrolü ve korozyon direnci gibi özelliklere sahiptir [19].

Uygulanan polimer kaplama sistemleri, metal yüzey üzerine yoğun bir bariyer sağlamak için kullanılmaktadır [17]. Böylelikle metalik malzeme korozyona karşı da

korunabilmektedir. Metallerin korozyona uğraması ise geçmişten günümüze önemli bir sorun olmuştur ve etkisini sınırlandırmak için yoğun çaba harcanmaktadır [18]. Koruyucu kaplamaların (boya, yüzey hazırlığı vb.) değiştirilmesi, muayene ve tamir edilmesi, korozyona uğramış yapıların ve tehlikeli maddelerin yok edilmesi gibi sebeplerden dolayı korozyonun yıllık hasar maliyeti çok yüksektir [19]. Bir tahmine göre, metalik korozyonun neden olduğu mali kayıp dünyada her yıl yaklaşık 2,2 trilyon dolardır [20]. Yapılan tüm araştırma ve geliştirmelere rağmen metallerin korozyondan korunması için uygulanan kaplamalar her zaman tatmin edici olmamaktadır. Ayrıca çevre koşullarındaki çeşitlilik nedeniyle kaplamaların servis ömrünü uzatmak ve korumak büyük bir zorluktur [21]. Genel itibarıyla galvanizleme yoluyla hazırlanan çinko kaplamalar, korozyon direncini artırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak çinko kaplamalar her zaman çelik üzerinde yeterli koruma sağlamamaktadır. Çinko kaplı çeliği korozyona karşı daha fazla korumak için genellikle yüzey modifikasyonu benimsenmektedir [22]. Burada kromat, mükemmel korozyon koruması sağlamaktadır. Ancak, raporlar kromun (VI) bir kanserojen olduğunu, [22-24] ve böbrek, karaciğer hasarına hatta ölüme neden olabileceğini bildirmektedir. Bu nedenle son yıllardaki araştırmalar, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen çevre dostu malzemelerin kullanımına odaklanmaktadır [23]. Daha gelişmiş çözümler arayışında, kendi kendini iyileştirme yeteneği en önemli özelliklerden biri olarak kabul edilmektedir [25]. Bu yeteneğe sahip kaplamalar, çevreye doğrudan maruz kalmayı engelleyerek korozyonu önleyen ince bir bariyer tabakası oluşturmaktadır [26]. Otomotiv, havacılık ve elektronik gibi birçok alanda ilgi görmektedir. Çevresel atıklardan kaynaklanan kirlilik sorunlarının giderilmesinde kritik bir rol oynamaktadır [9]. Fakat zayıf mekanik özellikler, düşük iyileştirme verimliliği, uzun kendi kendini iyileştirme süresi, kendi kendini iyileştirmede tekrar durumu, dış uyaranlara yetersiz derecede yanıt verme gibi nedenlerden dolayı ihtiyaçları tam anlamıyla karşılamak halen zordur [27].

Yapılan çalışmalarda tung yağı, keten tohumu yağı, neem yağı ve ayçiçek yağı gibi farklı yağ türleri daha yeşil korozyon önleyiciler olarak kullanılmıştır. Bu doğal yağlar arasında tung yağı ve keten tohumu yağı daha iyi kuruma performansı, emülsifikasyon ve çapraz bağlama yeteneklerinden dolayı daha çok uygulanmıştır [28]. GO mikrokapsüllerin çekirdek malzemesi olan keten tohumu yağı (LO), korozyonun engellenmesi için en popüler tohum ekstraktıdır ve aynı zamanda hidrofobik bir madde olarak rapor edilmiştir. Atmosfere maruz kaldığında oksidatif polimerizasyona uğrayıp kuruyan bir yağ türüdür. Bu yağ, kendi kendini iyileştiren kaplama uygulaması için poli(üre) formaldehit (PUF), etilselüloz ve PMMA (poli(metil metakrilat) dahil olmak üzere çeşitli malzemeler içinde kapsüllenmiştir [10]. PMMA-LO mikrokapsülleri epoksi bazlı kaplamalara uygulanarak kendi kendini onarma yeteneği dolayısıyla korozyon önleyici özellik göstermiştir [29]. Mikrokapsüllerin kabuk dayanımı ise mekanik özelliklerine karar veren bir faktördür. Mikrokapsüllerin hem kimyasal hem de mekanik olarak oldukça kararlı olması

beklenmektedir. Bu açıdan bir mikrokapsülün daha kısa kullanım ömrü, etkinliğini azaltacağından raf ömrü de bir o kadar önemlidir. Çekirdek ve kabuğun kimyasal yapısı, çekirdek-kabuk oranı, pH, sıcaklık, kapsüllerin üretildiği yer ve çekirdek materyalin viskozitesi mikrokapsüllerin raf ömrünü belirlemektedir [30].

Bu çalışmada, Şekil 1’de belirtildiği şekilde kendi kendini iyileştirme özelliği kazandırılan malzemelerin hazırlanması ve iyileştirme süreçleri araştırılmıştır. Hasar alan kısmın geri kazanımı ile kendi kendini iyileştirmenin yanı sıra korozyon özelliklerinin de geliştirildiği bir kaplama elde edilmiştir.



Şekil 1. Çalışma yöntemin genel akış şeması

2 Materyal ve metod

2.1 Malzemeler

Grafen oksit (GO, Saflık: %99,5, 2-8 nm, Grafenbiotech nanoteknoloji mühendislik), keten tohumu yağı (LO), resorsinol, üre, formaldehit, amonyum klorür, ksilen, hidroklorik asit (HCl), sodyum hidroksit (NaOH), bisfenol A reçine, epoksi için hızlandırıcı (%6’lık Kobalt) ve sertleştirici (MEK-P50), S355J2 kalite çelik, tetraetilortosilikat (TEOS) $[Si(OC_2H_5)_4]$, etanol (C_2H_5OH), GPTMS (3-Glisidiloksipropil trimetoksisisilan).

2.2 Numune hazırlama

Kaplama işlemi için altlık olarak kullanılacak çelikler yağ, kir ve oksidasyonu gidermek için zımparalama ve parlatma işlemlerinden geçirilmiştir.

2.3 Mikrokapsüllerin üretimi

Kendi kendini iyileştirmeyi sağlayacak olan mikrokapsülleri sentezlemek için arayüzey polimerizasyonu, yerinde polimerizasyon ve sol-jel gibi çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Fakat bu yöntemler arasında yerinde polimerizasyon, kapsülleme için en kolay yöntemdir [4]. Bu yöntem kontrol edilebilir mikrokapsül boyutu ve kabuk kalınlığı, basit prosedür, düşük maliyet ve sanayileşme kolaylığı gibi birçok avantaj sunmaktadır. Ancak, diğer kapsülleme yöntemleriyle karşılaştırıldığında, yerinde polimerizasyon daha uzun reaksiyon süreleri gerektirir. Katı partikül kullanılan Pickering emülsiyonları da mikrokapsül hazırlamak için etkili bir yöntemdir ve klasik emülsiyonlar ile aralarında yüzey aktif madde olmaması, üstün stabilite ve düşük toksisite gibi farklar bulunmaktadır [11,31,32].

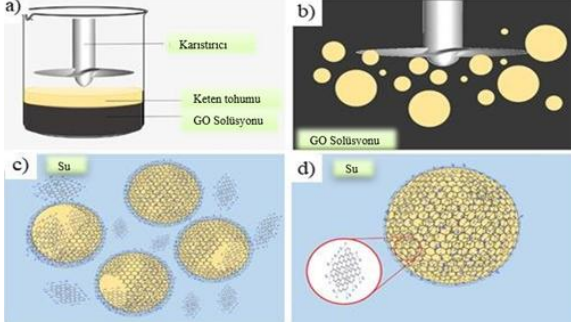
Proses parametreleri mikrokapsül özelliklerini etkilemektedir. Genellikle kendi kendini iyileştirme uygulamasında mikrokapsül sentezi için 55-70 °C arasındaki sıcaklık kullanılmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda,

reaksiyon süresi azalmaktadır. Bunun için gerekli olan en düşük olası sıcaklıklarda kapsüller oluşturulabilmektedir. Ancak çok daha düşük sıcaklıklarda emülsiyonlar stabil olmadığından verimin düşmesine neden olabilmektedir. Karıştırma hızı, mikrokapsül sentezi üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. Daha yüksek karıştırma hızlarında artan kesme gerilmeleri nedeniyle keten tohumu yağı damlacıkları daha küçük damlacıklara bölünmekte ve daha küçük kapsüller oluşmaktadır. Daha düşük karıştırma hızları ise daha büyük kapsüllerin oluşumunu sağlamaktadır. Bu mikrokapsüllerin boyutu, ilgili uygulama alanının yanı sıra kapsülün çatlaması ve yırtılması durumunda verilebilecek iyileştirici madde miktarını belirlemektedir [33,34]. Kalın kabuk duvarlarına sahip mikrokapsüllerin kırılması zor olacaktır ve iyileşme süreci verimli olmayacaktır. Benzer şekilde, düşük kalınlıkta kabuk duvarı veya gözenekli kabuk duvarları sentez veya işleme sırasında mikrokapsüllerin yırtılmasına neden olacaktır [33]. pH değeri 3’ün üzerinde sentezlenen kapsüller, pürüzsüz dış yüzeylere sahip olmaktadır. Ancak daha düşük pH değerlerinde üre ve formaldehit daha hızlı reaksiyona girmekte ve üretimde yan ürün olan PUF nanopartikülleri kapsül yüzeylerinde birirmektedir. Bu durum kapsüllerin yüzeyinin pürüzlenmesine yol açmaktadır [35]. Nanopartiküllerin üretimi, uygun kapsül kabuğu oluşumunu engelledikleri için istenmemektedir. Ayrıca kapsüllerin süspansiyondan ayrılmasında zorluk çıkarmaktadır [33].

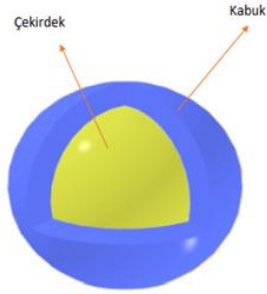
Mikrokapsüllerin üretiminde, kabuk oluşumu için üre ve formaldehit, iyileştirici çekirdek malzeme olarak keten tohumu yağı, çapraz bağlama maddesi olarak resorsinol ve mikrokapsüllerin kabuk oluşumunu geliştirmek için amonyum klorür kullanılmıştır. Şekil 2’de görselleştirilen Pickering emülsiyon yöntemiyle üre, amonyum klorür ve resorsinol, manyetik karıştırıcı kullanılarak 100 ml deiyonize su içerisinde çözölmüştür. Daha sonra 10 ml saf su içerisine kapsül malzemelerinin %1’i kadar GO eklenmiştir. GO süspansiyonu ultrasonik homojenizatör ile 5 dakika karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. GO-süspansiyonu mikrokapsül solüsyonu içine eklenerek karıştırma işlemine devam edilmiştir. Hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak pH 3.5-4 olarak ayarlanmıştır. Daha sonra keten tohumu yağı solüsyona damla damla eklenmiştir. Emülsiyon 800 rpm’de 15 dakika stabilize edilerek formaldehit, solüsyon karışımına eklenmiştir. Reaksiyon çözeltisinin sıcaklığı yavaş yavaş 60 °C’ye çıkartılarak (1 °C/minimum oran) üç kanatlı mekanik karıştırıcıda 800 rpm’de 4 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen çözelti, ortam sıcaklığına soğutulmuştur. Santrifüj cihazı ile mikrokapsüller karışımdan ayrıştırılmıştır. Elde edilen mikrokapsüller ksilen ve saf su ile tekrarlı şekilde yıkanıp saflaştırılarak oda sıcaklığında kurutulmuştur [15,36].

Yukarıda bahsedilen poli(üre-formaldehit) polimeri (PUF) içinde keten tohumu yağının kapsüllemesi işleminde, üre ve formaldehit reaksiyona girmektedir. Bu işlemin sürdürülmesiyle keten tohumu yağı damlacıkları üzerinde Şekil 3’te gösterildiği gibi ince bir PUF polimerik kabuk oluşmaktadır.

Reaksiyon bitiminde solüsyon içerisinde alınan çözelti kurutularak elde edilen mikrokapsüller optik mikroskop ile görüntülenmiştir. Şekil 4'te görüldüğü üzere üretilen bu mikrokapsüller genel olarak küresel formdadır. Kapsüllerin küresel forma sahip olması kaplamada kolay dağılmasını sağlamaktadır. Ayrıca bu mikrokapsüller küresel yapılarını kaplamanın içinde de korumakta ve kaplama işlemleri esnasında hasar almamaktadır.



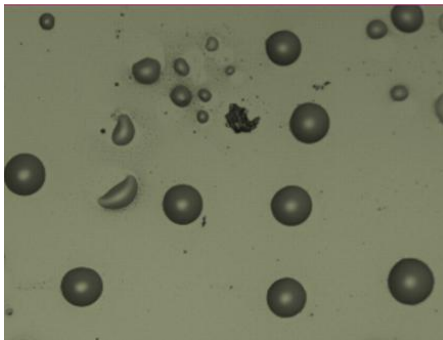
Şekil 2. Kapsülleme işlemi (a) emülsiyonun hazırlanması (b) keten tohumu yağının küçük damlacıklar halinde parçalanması, (c) GO'nun keten tohumu yağ damlacıklarının etrafına toplanması, (d) stabilize Pickering emülsiyonu [11]



Şekil 3. Mikrokapsülde çekirdek (keten tohumu yağı) ve kabuk (PUF) yapısı [5]

Tablo 1. Sol-jel çözelti karışımı

Sol A	Sol B
TEOS	TEOS
EtOH	EtOH
H ₂ O	H ₂ O
HCl	HCl
	GPTMS



Şekil 4. GO-LO mikrokapsül solüsyonunun cam slayt üzerinde kurutulduktan sonra optik mikroskop görüntüsü

2.4 Kaplama işlemleri

Kaplama işlemleri, sol-jel ile daldırma yöntemi ve epoksi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Epoksi kaplama için Bisfenol A reçinesine binde iki oranında hızlandırıcı ilave edilip manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. %5 oranında mikrokapsül, reçineye dahil edilmiştir. Daha sonra sertleştirici eklenip homojen duruma gelene kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir. Hazırlanan reçine 29 mm çapına sahip S355J2 kalite çelik numune yüzeyine manuel olarak kaplanmıştır. Numuneler oda sıcaklığında 5 saat bekletildikten sonra 80 °C'de 1 saat kurlenmiştir.



Şekil 5. Daldırma kaplama cihazı

Tablo 1'de verilen sol-jel karışımı ile yapılan kaplama işlemi için SiO₂ esaslı çözeltide hammadde olarak tetraetilortosilikat (TEOS) [Si(OC₂H₅)₄], çözücü olarak etanol (C₂H₅OH), katalizör olarak hidroklorik asit (HCl) ve metal alkoksitlerin hidrolizi için de saf su kullanılmıştır. TEOS:H₂O mol oranı 1:4'tür. Belirlenen miktarlar ile hazırlanan sol-jel çözeltileri manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 0,002 mol GPTMS (3-Glisidiloksiipropil trimetoksilan) solüsyona eklenerek 4 saat aynı koşullarda karıştırılmaya devam edilmiştir. Daha sonra B çözeltisi, A çözeltisine eklenerek 24 saat aynı koşullarda karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltiye 1:10 ağırlık oranında mikrokapsüller eklenerek 5 dakika karıştırılmıştır [37]. Hazırlanan karışım çelik üzerine Şekil 5'de verilen daldırma kaplama yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Kaplanan malzeme, etüvde kurutulduktan sonra kül fırınında atmosfer ortamında 10 °C/dk ısıtma hızında 130 °C'de 1 saat ısıtma işlemi tabi tutulmuştur. Böylelikle kendi kendini iyileştiren kaplama uygulamaları tamamlanmıştır.

2.5 Elektrokimyasal korozyon testi

Kaplamanın korozyon direncini değerlendirmek amacıyla elektrokimyasal empedans spektroskopisi (Electrochemical Impedance Spectroscopy-EIS) yöntemi kullanılarak korozyon testleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrotu olarak kaplanmış çelik numune, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve karşıt elektrot olarak ise platin elektrot kullanılmıştır. Numuneler, 36 saat boyunca %3,5 NaCl çözeltisine maruz bırakılmış ve belirli zaman aralıklarında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Açık devre potansiyeli ölçümleri (Open Circuit Potential-OCP) 0 V ile -1 V arasında uygulanmıştır. OCP testlerine göre yüzey potansiyeli başlangıçta -0,55 V olarak kaydedilmiş ve

zamanla -0,57 V seviyesine gerilemiştir. EIS ölçümleri 10 mHz ile 100 kHz frekans aralığında gerçekleştirilmiş olup, sinyaller 20 mV genliğinde elde edilmiştir. Kullanılan üç elektrotlu hücre sistemi ve deney düzenekleri Şekil 12’de gösterilmektedir.

3 Bulgular ve tartışma

3.1 SEM incelemeleri

Keten tohumu yağlı mikrokapsüller içeren epoksi kaplamaların kendi kendine iyileşme yeteneği SEM ile görselleştirilmiştir. Kaplamanın kendi kendini iyileştirmiş hali ile kıyaslama yapılabilmesi için SEM analizine girmeden önce yüzeyinde maket bıçağı ile manuel olarak çizik oluşturulmuştur (Şekil 6). Bu çizik, daha önce çizilerek oda sıcaklığında 96 saat bekletilen ve iyileşme olmayan çizik görüntüleri ile kıyaslanmıştır.



Şekil 6. Mikrokapsül içeren epoksi ile kaplanan numune üzerine atılmış manuel çizikler (Numune yüzeyinde SEM analizi için altın/paladyum kaplama bulunmaktadır)

Şekil 7a’da mikrokapsül içeren epoksi kaplamada çizik oluşturulduktan sonra alınan görüntüye yer verilmiştir. Şekil

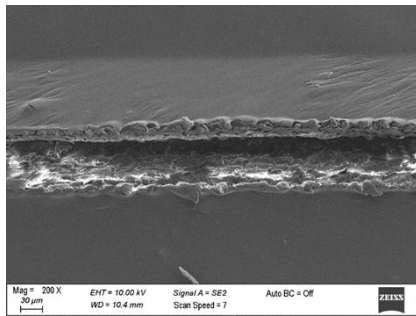
7b ve 7c’de 96 saat önce oluşturulmuş çizikteki iyileşme kısmı gösterilmektedir. Şekil 7d’de ise iyileşme olmayan çizğin görüntüsü verilmiştir.

Kaplamada bulunan mikrokapsüller, oluşturulan çizik ile yırtılmıştır. Yırtılma neticesinde mikrokapsüllerin içinde bulunan keten tohumu yağı serbest kalarak oksijen ile polimerize olmuş ve çizik olan bölgeyi kapatarak yeni bir film oluşturmuştur. Bu yeni film kaplamanın bariyer özelliğini geri kazandırmıştır. Böylelikle kaplama herhangi bir müdahale olmadan kendi kendini iyileştirmiştir. Ancak mikrokapsül bulunmayan durumlar için bu durum oldukça farklıdır ve çizikte iyileşmemiş boşluk bulunmaktadır.

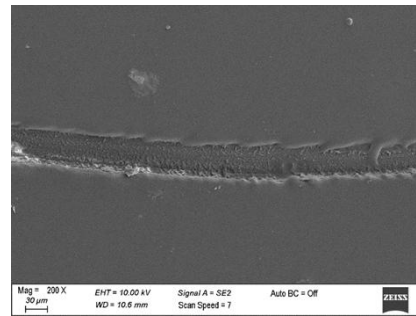
3.2 Optik mikroskop incelemeleri

Mikrokapsüllerin kaplama içerisinde eşit bir şekilde dağılması, kendi kendini iyileştirme yeteneği sergilemeyen bölgelerin görülmesine neden olmaktadır. Kaplamadaki kapsül içeriğinin artmasıyla da kapsüllerde topaklanma eğilimi artmaktadır. Bu nedenle kendi kendini iyileştirme verimliliği için mikrokapsüllerin, kaplama çözeltisine uyumu, uygun dağılımı ve miktarı önem arz etmektedir [33].

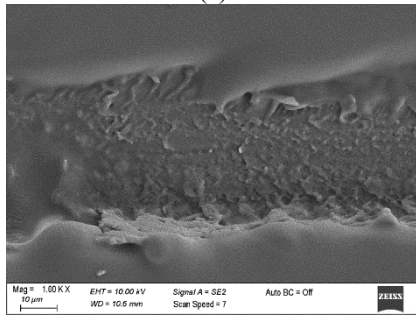
Kaplanmış numuneler üzerinde oluşturulan çiziklerin kendi kendini iyileştirme performansı OM ile gözlemlenmiştir. Oluşturulduktan belirli süre sonra alınan görüntülerde çiziklerin kendi kendini iyileştirerek kapanmaya başladığı görülmüştür. Bu durum kaplamanın çizilmesi ile yırtılan mikrokapsüllerdeki keten tohumu yağının serbest kalarak çizikte koruyucu bir tabaka oluşturması şeklinde açıklanmaktadır. Böylelikle keten tohumu yağı, işlevini yerine getirmiş olmaktadır. Mikrokapsüller, depolanma ve kaplama işlemi esnasında zarar görmemiştir. Bu durumda GO ile kabuk malzemesi yeterli derecede koruma sağlamıştır [14].



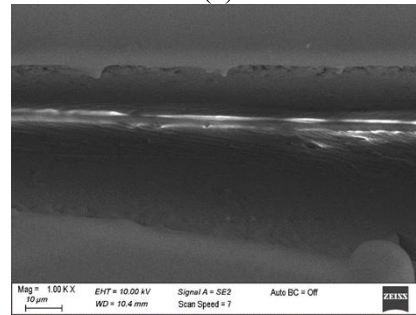
(a)



(b)



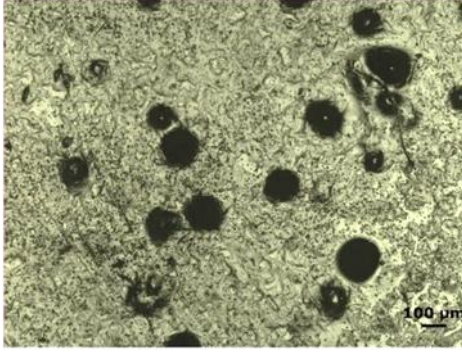
(c)



(d)

Şekil 7. (a) Mikrokapsül içeren epoksi kaplama yüzeyinde analiz öncesi oluşturulmuş çizik (b-c) 96 saat önce oluşturulmuş çizik (d) İyileştirme olmayan çizik görüntüsü

Mikrokapsül içeren epoksi kaplamanın OM görüntüsü Şekil 8’de verilmiştir ve genel itibariyle kapsüllerin epoksi içinde başarıyla dağıldığı görülmektedir. Şekil 10’da epoksi ile yapılan kaplamada çizik oluşturduktan hemen sonra alınan görüntünün 24 saat sonra kapandığı görülmektedir. SEM görüntüleri de bu durumu desteklemektedir. Şekil 11’de sol-jel ile yapılan kaplamada ise çizigin iyileşmeye başladığı fakat bölgesel olarak iyileşmeyen yerlerin olduğu görülmektedir.

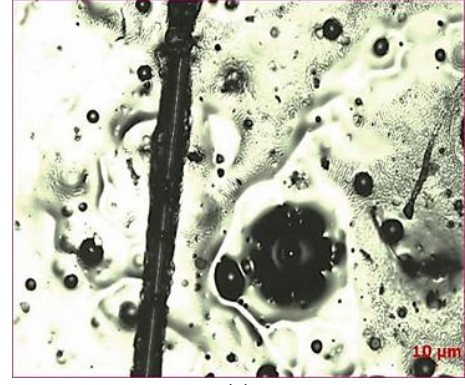


Şekil 8. Mikrokapsül içeren epoksi kaplamanın optik mikroskop görüntüsü

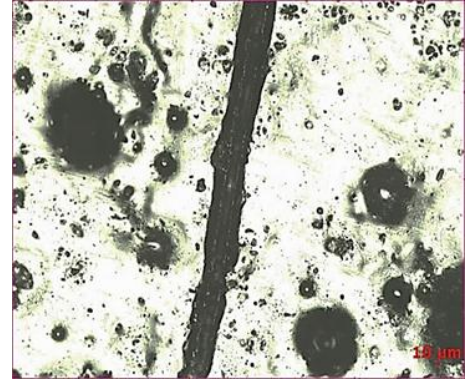
3.3 TGA

Termal analiz, mikrokapsüllerin termal bozunma sıcaklığının anlaşılmasına yardımcı olmaktadır. Böylece doğru sıcaklık uygulama aralığı seçilebilmektedir. Şekil 9’da kendi kendini iyileştiren mikrokapsül örneklerinin 800 °C’ye kadar azot atmosferinde yapılan ölçümler neticesinde TGA/DTA eğrileri gösterilmiştir. Bu grafiğe göre ilk sıcaklıklarda, su moleküllerinin buharlaşmasından dolayı eğride hafif dalgalanmalar meydana gelmektedir. Mikrokapsüllerin TGA eğrisi için kütle kaybı yaklaşık 250 °C civarında ortaya çıkmakta ve bu kayıp PUF’un termal bozunmasına atfedilmektedir. Çekirdek malzemesini koruyan kabuğun ayrışmaya başlamasıyla ağırlık kaybı, yaklaşık 350 °C’den sonra hızla artarak 420 °C’de tepe noktasına ulaşmaktadır. 300-500 °C aralığındaki kütle kaybı, keten tohumu yağından kaynaklanmaktadır. DTA eğrisinin

tepe noktası olan 420 °C’de mikrokapsüllerin çoğunun kırılarak içerisindeki keten tohumu yağını serbest bıraktığı kabul edilebilir. Ağırlık kaybı yaklaşık 500 °C’de tamamlanmakta ve bu sıcaklık itibariyle ağırlık kaybı eğrisi neredeyse yatay hale gelmektedir. Bu da tüm organik maddelerin ayrıştığını göstermektedir. Sonuç olarak TGA termogramları, keten tohumu yağının PUF kabukta başarıyla kapsüllendiğini doğrulamaktadır.

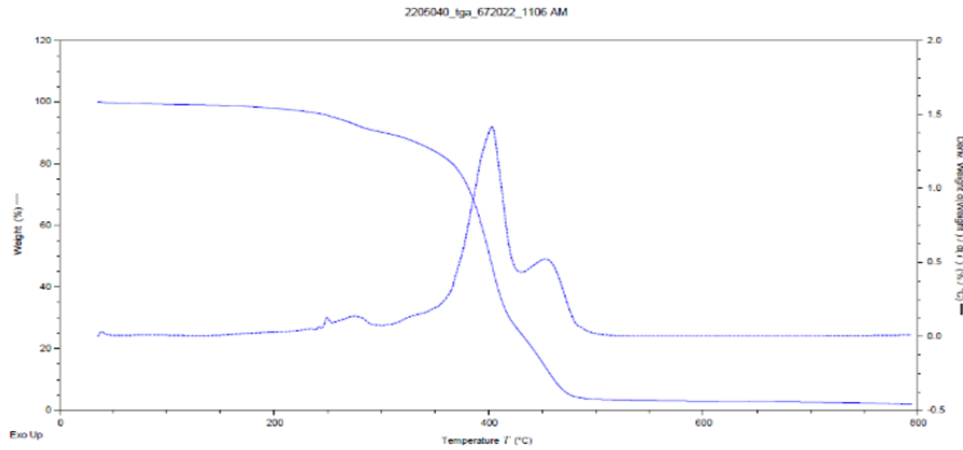


(a)



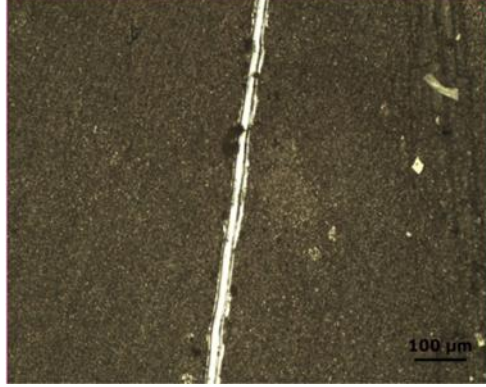
(b)

Şekil 10. (a) Mikrokapsül içeren epoksi kaplamada oluşturulan çizik sonrası optik mikroskop görüntüsü (b) Oluşturulduktan sonra 24 saat boyunca bekletilen çizigin optik mikroskop görüntüsü

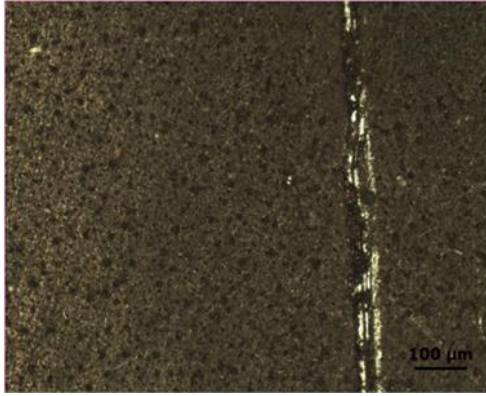


Şekil 9. Keten tohumu yağı içeren mikrokapsüllerin TGA/DTA analizi

Mikrokapsüllerin 250 °C' nin altında kimyasal stabiliteyi iyi derecede koruyabildiğini göstermektedir. Bu sonuçlar literatür ile uyum sağlamaktadır [38].



(a)

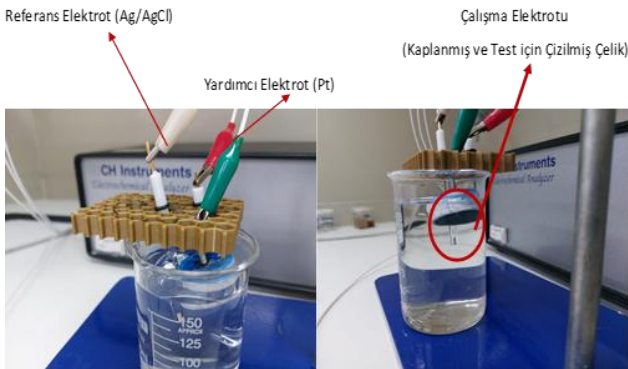


(b)

Şekil 11. (a) Mikrokapsül içeren sol-jel kaplamada oluşturulan çizik sonrası optik mikroskop görüntüsü (b) Oluşturulduktan sonra 24 saat boyunca bekletilen çizigin optik mikroskop görüntüsü

3.4 Korozyon

Mikrokapsüller içeren kendi kendini iyileştiren epoksi kaplama için korozyon test düzeneği **Şekil 12'**de, EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri ise **Şekil 13'**te verilmiştir.



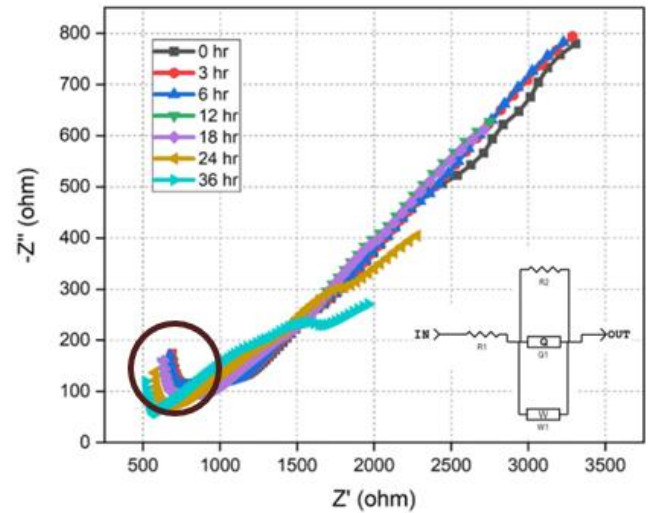
Şekil 12. Mikrokapsül içeren epoksi kaplama için korozyon testinin uygulanması

Şekil 13' te halka içerisine alınmış kısımda çözelti direnci küçülmüş ve malzemenin korozyon direnci azalmıştır. Bu durum malzemenin zamanla korozyona uğradığını göstermektedir. Açık devre potansiyeli davranışı ve Nyquist eğrileri literatüre uyum sağlamaktadır [39].

Tablo 2' de verilen değerlere göre ise R_s (solution resistance, R1) çözelti direncini, R_{ct} (charge transfer resistance, R2) yüzeydeki yük transfer direncini, Q (Constant Phase Element-CPE, Q1) kapasitif davranışın ideal olmayan durumlarını modelleyen sabit faz elemanını, α ise CPE'nin ideal kapasitörden sapma derecesini ifade ederken, σ Warburg empedansı (W1) olarak difüzyon kontrollü süreçlerin sistem üzerindeki etkisini göstermektedir. Başlangıçta yüksek olan R_{ct} değeri zamanla azalarak, elektrot yüzeyinde koruyucu tabakanın etkinliğini kaybettiğini ve korozyonun ilerlediğini göstermektedir. 0 saatlik ölçümde 2152,1 Ω olan R_{ct} , 36 saat sonunda 1278,6 Ω değerine inmiş olup, bu durum malzemenin zamanla daha fazla elektrokimyasal etkileşime maruz kaldığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, zamanla korozyonun ilerlediğini, korozyon ilerledikçe kaplamanın koruyucu özelliklerinin zayıfladığını ve yük transferinin giderek daha az dirençle gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

Tablo 2. EIS sonuçlarına göre devre eleman değerleri

Süre	$R_s(\Omega m)$	$R_{ct}(\Omega m)$	$Q (S \cdot s^{-1})$	α	$\sigma (\Omega \cdot s^{-1/2})$
0 hr	862.2	2152.1	-7.5×10^{-5}	0.62	12582
3 hr	909.3	2123.9	-6.4×10^{-5}	0.58	15370
6 hr	877.9	2037.7	-5.3×10^{-5}	0.58	14259
12 hr	924.7	1969.0	-5.7×10^{-5}	0.60	16836
18 hr	809.2	1689.8	-7.8×10^{-5}	0.62	12278
24 hr	739.7	1429.3	-10.5×10^{-5}	0.57	9052
36 hr	845.4	1278.6	-5.3×10^{-5}	0.59	17670



Şekil 13. 36 saatlik %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde başlangıçta -0,55 V açık devre potansiyeline sahip, zamanla -0,57 V'a doğru gerileyen kaplanmış çelik numunesine ait Nyquist diyagramı kıyaslaması (Eşdeğer devre şekil içerisinde verilmiştir)

4 Sonuçlar

Yapılan çalışmada GO içeren keten tohumu yağlı mikrokapsüller, Pickering emülsiyon yöntemiyle PUF kabuklarında küresel formda başarılı bir şekilde üretilmiştir. Bu mikrokapsüller epoksi reçine ve sol-jel çözeltisine dahil edilerek çelik malzeme üzerine kaplama olarak uygulanmış, kendini iyileştirme performansı incelenmiştir. Kaplamaların kendi kendini iyileştirme özelliği SEM ve optik mikroskop gözlemleriyle kanıtlanmıştır. TGA ile iyileştirici madde olan keten tohumu yağının kapsüllendiği, mikrokapsüllerin termal stabilitesinin iyi olduğu ve başlangıç ayrışma sıcaklığının yaklaşık olarak 250 °C olduğu belirlenmiştir. Kaplama içerisindeki mikrokapsüllerin dağılımının genel itibarıyla homojen olduğu gözlemlenmiştir. Fakat kaplama yüzeyinde kendi kendine iyileşme olmasına rağmen çizik izleri yüzeyde durmakta ve dezavantaj oluşturmaktadır. Literatür çalışmaları da bu durumu desteklemektedir [5,33,40,41].

Sonuç itibarıyla üretilen bu mikrokapsüller kendi kendini iyileştirme için gereksinimleri karşılamakta ve kaplamalara uyum sağlamaktadır. Bu malzemelerin geliştirilmesi ile otomotiv, beyaz eşya, savunma gibi alanlarda malzemelerin kullanım ömrünü artırmak, bakım ve korozyon maliyetlerini tasarruf sağlamak son derece ilgi çekmektedir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %8

Kaynaklar

- [1] B. Willocq, J. Odent, P. Dubois and J. M. Raquez, Advances in intrinsic self-healing polyurethanes and related composites. RSC Advances, 10 (23), 13766-13782, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0RA01394C>
- [2] M. A. Mohammadi, R. Eslami-Farsani and H. Ebrahimnezhad-Khaljiri, Experimental investigation of the healing properties of the microvascular channels-based self-healing glass fibers/epoxy composites containing the three-part healant. Polymer Testing, 91, 106862, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106862>
- [3] M. Zhu, J. Liu, L. Gan ve M. Long, Research progress in bio-based self-healing materials. European Polymer Journal, 129, 109651, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109651>
- [4] N. I. Khan, S. Halder, S. B. Gunjan and T. Prasad, A review on Diels-Alder based self-healing polymer composites. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 377 (1), 012007, 2018. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/377/1/012007>
- [5] J. Li, H. Shi, F. Liu and E. H. Han, Self-healing epoxy coating based on tung oil-containing microcapsules for corrosion protection. Progress in Organic Coatings, 156, 106236, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106236>
- [6] X. Wang, F. Liu, X. Zheng and J. Sun, Water-enabled self-healing of polyelectrolyte multilayer coatings. Angewandte Chemie International Edition, 50 (48), 11378-11381, 2011. <https://doi.org/10.1002/anie.201105822>
- [7] A. Cuvellier, A. Torre-Muruzabal, G. Van Assche, K. De Clerck and H. Rahier, Selection of healing agents for a vascular self-healing application. Polymer Testing, 62, 302-310, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.07.013>
- [8] Y. Du, D. Li, L. Liu and G. Gai, Recent achievements of self-healing graphene/polymer composites. Polymers, 10 (2), 114, 2018. <https://doi.org/10.3390/polym10020114>
- [9] G. Thangavel, M. W. M. Tan and P. S. Lee, Advances in self-healing supramolecular soft materials and nanocomposites. Nano Convergence, 6 (1), 1-18, 2019. <https://doi.org/10.1186/s40580-019-0199-9>
- [10] M. Kosarli, D. G. Bekas, K. Tsirka, D. Baltzis, D. T. Vaimakis-Tsogkas, S. Orfanidis and A. S. Paipetis, Microcapsule-based self-healing materials: Healing efficiency and toughness reduction vs. capsule size. Composites Part B: Engineering, 171, 78-86, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.04.030>
- [11] N. N. Sahir, N. A. Hassan, N. B. Hassan and N. B. Johari, Graphene oxide microcapsules (GOMs) with linseed oil core via Pickering emulsion method: Effect of disperse speed. IIUM Engineering Journal, 22 (1), 213-222, 2021. <https://doi.org/10.31436/iiumej.v22i1.1426>
- [12] F. Yu, H. Feng, L. Xiao and Y. Liu, Fabrication of graphene oxide microcapsules based on Pickering emulsions for self-healing water-borne epoxy resin coatings. Progress in Organic Coatings, 155, 106221, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106221>
- [13] S. Sarkar and B. Kim, Synthesis of graphene oxide-epoxy resin encapsulated urea-formaldehyde microcapsule by in situ polymerization process. Polymer Composites, 39 (3), 636-644, 2018. <https://doi.org/10.1002/pc.23979>
- [14] Li, Z. Li, Q. Feng, H. Qiu, G. Yang, S. Zheng and J. Yang, Encapsulation of linseed oil in graphene oxide shells for preparation of self-healing composite coatings. Progress in Organic Coatings, 129, 285-291, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.01.024>
- [15] V. Naveen, A. P. Deshpande and S. Raja, Self-healing microcapsules encapsulated with carbon nanotubes for improved thermal and electrical properties. RSC Advances, 10 (55), 33178-33188, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0RA06631A>
- [16] S. J. García, H. R. Fischer and S. Van Der Zwaag, A critical appraisal of the potential of self-healing polymeric coatings. Progress in Organic Coatings, 72 (3), 211-221, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.06.016>
- [17] A. Kausar, Polymer coating technology for high performance applications: Fundamentals and advances. Journal of Macromolecular Science, Part A, 55 (5), 440-448, 2018. <https://doi.org/10.1080/10601325.2018.1453266>
- [18] M. Samadzadeh, S. H. Boura, M. Peikari, S. M. Kasirihia and A. Ashrafi, A review on self-healing

- coatings based on micro/nanocapsules. Progress in Organic Coatings, 68 (3), 159-164, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.01.006>
- [19] S. M. Dezfali and M. Sabzi, Deposition of self-healing thin films by the sol-gel method: A review of layer-deposition mechanisms and activation of self-healing mechanisms. Applied Physics A, 125 (8), 1-8, 2019. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2854-8>
- [20] S. Habib, R. A. Shakoor and R. Kahraman, A focused review on smart carriers tailored for corrosion protection: Developments, applications, and challenges. Progress in Organic Coatings, 154, 106218, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106218>
- [21] N. K. Mehta and M. N. Bogere, Environmental studies of smart/self-healing coating system for steel. Progress in Organic Coatings, 64 (4), 419-428, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.007>
- [22] H. Y. Su, P. L. Chen and C. S. Lin, Sol-gel coatings doped with organosilane and cerium to improve the properties of hot-dip galvanized steel. Corrosion Science, 102, 63-71, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.09.019>
- [23] H. Hassannejad and A. Nouri, Synthesis and evaluation of self-healing cerium-doped chitosan nanocomposite coatings on AA5083-H321. International Journal of Electrochemical Science, 11, 2106-2118, 2016. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)16086-X](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)16086-X)
- [24] D. G. Shchukin, M. Zheludkevich, K. Yasakau, S. Lamaka, M. G. Ferreira and H. Möhwald, Layer-by-layer assembled nanocontainers for self-healing corrosion protection. Advanced Materials, 18 (13), 1672-1678, 2006. <https://doi.org/10.1002/adma.200502053>
- [25] M. Attaei, L. M. Calado, M. G. Taryba, Y. Morozov, R. A. Shakoor, R. Kahraman and M. F. Montemor, Autonomous self-healing in epoxy coatings provided by high efficiency isophorone diisocyanate (IPDI) microcapsules for protection of carbon steel. Progress in Organic Coatings, 139, 105445, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105445>
- [26] D. Yuan, V. Solouki Bonab, A. Patel, T. Yilmaz, R. A. Gross and I. Manas-Zloczower, Design strategy for self-healing epoxy coatings. Coatings, 10 (1), 50, 2020. <https://doi.org/10.3390/coatings10010050>
- [27] G. Li, P. Xiao, S. Hou and Y. Huang, Graphene based self-healing materials. Carbon, 146, 371-387, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.02.011>
- [28] P. Vijayan and M. Al-Maadeed, Self-repairing composites for corrosion protection: A review on recent strategies and evaluation methods. Materials, 12 (17), 2754, 2019. <https://doi.org/10.3390/ma12172754>
- [29] A. H. Navarchian, N. Najafipour and F. Ahangaran, Surface-modified poly (methyl methacrylate) microcapsules containing linseed oil for application in self-healing epoxy-based coatings. Progress in Organic Coatings, 132, 288-297, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.03.029>
- [30] H. Ullah, K. A. M. Azizli, M. B. C. Ismail, M. I. Khan and Z. B. Man, The potential of microencapsulated self-healing materials for microcracks recovery in self-healing composite systems: A review. Polymer Reviews, 56 (3), 429-485, 2016. <https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1107098>
- [31] K. Wu, Y. Chen, J. Luo, R. Liu, G. Sun and X. Liu, Preparation of dual-chamber microcapsule by Pickering emulsion for self-healing application with ultra-high healing efficiency. Journal of Colloid and Interface Science, 600, 660-669, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.05.066>
- [32] C. Xu, W. Gou, X. Wang, J. Zhou, J. Liu and K. Chen, Synthesis of paraffin@PS/reduced graphene oxide microcapsules via Pickering emulsion for multi-protective coatings. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 613, 126054, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.126054>
- [33] H. Abdipour, M. Rezaei and F. Abbasi, Synthesis and characterization of high durable linseed oil-urea formaldehyde micro/nanocapsules and their self-healing behaviour in epoxy coating. Progress in Organic Coatings, 124, 200-212, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.08.019>
- [34] H. Ullah, K. A. M. Azizli, M. B. C. Ismail, M. I. Khan and Z. B. Man, The potential of microencapsulated self-healing materials for microcracks recovery in self-healing composite systems: A review. Polymer Reviews, 56 (3), 429-485, 2016. <https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1107098>
- [35] E. Katouezadeh, S. M. Zebarjad and K. Janghorban, Investigating the effect of synthesis conditions on the formation of urea-formaldehyde microcapsules. Journal of Materials Research and Technology, 8 (1), 541-552, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.04.013>
- [36] A. S. Hicyilmaz, A. C. Bedeloglu and Y. Bhoge, In Situ Graphene Oxide Reinforced Poly (Urea-Formaldehyde) Microencapsulation of Epoxy. Materials Science Research India, 16 (1), 7, 2019. <https://doi.org/10.13005/msri/160103>
- [37] D. Şam, E. Arpat and V. Gunay, Hybrid Nano-Composite Sol-Gel Coatings on Glass. Key Engineering Materials, 264, 395-398, 2004. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.264-268.395>
- [38] J. Li, Q. Feng, J. Cui, Q. Yuan, H. Qiu, S. Gao and J. Yang, Self-assembled graphene oxide microcapsules in Pickering emulsions for self-healing waterborne polyurethane coatings. Composites Science and Technology, 151, 282-290, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.07.031>
- [39] M. Behzadnasab, S. M. Mirabedini, M. Esfandeh and R. R. Farnood, Evaluation of corrosion performance of a self-healing epoxy-based coating containing linseed oil-filled microcapsules via electrochemical impedance spectroscopy. Progress in Organic Coatings, 105, 212-224, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.01.006>

[40] K. Thanawala, N. Mutneja, A. S. Khanna and R. K. Singh Raman, Development of self-healing coatings based on linseed oil as autonomous repairing agent for corrosion resistance. *Materials*, 7 (11), 7324-7338, 2014. <https://doi.org/10.3390/ma7117324>

[41] C. Suryanarayana, K. C. Rao and D. Kumar, Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings. *Progress in Organic Coatings*, 63 (1), 72-78, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.04.008>

