

## تهیه و شناسایی پوششهای نانوکامپوزیتی هیبریدی آلی - معدنی بر پایه تترا متوکسی سیلان و رزین اپوکسی به روش سل - ژل

### Synthesis and Characterization of Hybrid Organic-inorganic Nanocomposite Coatings Based on Tetramethoxysilane and Epoxy Resin by Sol-gel Method

نازنین فرهادیار<sup>۱</sup>، اعظم رحیمی<sup>۲</sup>، امیر ارشاد لنگرودی<sup>۳</sup>

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۱۹۵۸۵/۹۳۶

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۲- پژوهشکده علوم، گروه علوم پلیمر و کاتالیست، ۳- پژوهشکده

فرایند، گروه رنگ، رزین و روکشهای سطح، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۲/۵/۲۷، پذیرش: ۸۳/۱۱/۱۴

## چکیده

پوششهای هیبریدی آلی - معدنی (نانو کامپوزیتی) به دلیل داشتن خواص مکانیکی مطلوب، مقاومت خوبی در برابر خراش و خوردگی دارند و کاربردهای بسیار زیادی پیدا کرده‌اند. بنابراین، جایگزین مناسبی برای پوششهای کرمات دار به شمار می‌روند. هدف از این پژوهش، تهیه پوششهای هیبریدی شفاف برای محافظت از سطوح آلومینیمی است که چسبندگی خوب به سطح فلز، مقاومت در برابر خوردگی و خراش و پایداری گرمایی زیادی داشته باشند. این پوششهای هیبریدی شامل شبکه‌های در هم نفوذ کننده دو جزء آلی و معدنی اند. فاز معدنی از تترا متوکسی سیلان (TMOS) و فاز آلی از رزین اپوکسی و عامل پخت آمین آروماتیکی تشکیل شده است. این پوششهای هیبریدی با استفاده از فرایند سل-ژل تهیه و به روش غوطه‌وری روی ورقه‌های آلومینیم سری ۱۰۵۰ اعمال شد. با استفاده از طیف سنجی زیر قرمز انتقال فوری و بازتابش کلی تضعیف شده بر هم کنشهای شیمیایی بین سطح آلومینیم و پوشش هیبریدی و تشکیل پیوند C-O-Si بررسی شد. پایداری گرمایی نمونه‌ها به وسیله تجزیه گرما وزنی و تجزیه گرمایی همزمان به اثبات رسید. توزیع اندازه ذرات معدنی در این پوشش به کمک میکروسکوپ الکترون پویشی مطالعه شد. اندازه ذرات در حدود ۱۰۰-۲۰۰ nm بود. این پوششها از شفافیت زیادی برخوردار بودند که این خاصیت به کمک طیف سنجی UV-visible تأیید شد. همچنین، استحکام چسبندگی با استفاده از روش Cross-cut و میزان مقاومت در برابر خوردگی پوششهای هیبریدی با انجام آزمونهای پاشش مه نمک و رطوبت بررسی شد.

### واژه‌های کلیدی

سل - ژل، هیبرید آلی - معدنی،  
رزین اپوکسی، تترا متوکسی سیلان،  
پوشش

### مقدمه

برابر خوردگی، مقاومت سایشی، چسبندگی، خواص مکانیکی و استحکام آن اشاره کرد. رزینهای اپوکسی به دلیل خواص مطلوب و صرفه اقتصادی از جمله رزینهای به شمار می‌روند که در صنایع رنگ و پوششهای سطح کاربرد زیادی دارند. چسبندگی عالی، مقاومت

رزینها در صنایع پوشش دهی به دلایل مختلفی کاربرد دارند. از عمده ترین این دلایل ایجاد فیلم یکنواخت روی زیراینند با خواص مکانیکی و شیمیایی مشخص برای کاربردهای خاص و شرایط ویژه است. از جمله این خصوصیات می‌توان به ظاهر خوب پوشش و محافظت در

### Key Words

sol-gel, organic-inorganic hybrid,  
epoxy resin, tetramethoxysilane,  
coating



شکل ۱ طرح کلی فرایند سل - ژل.

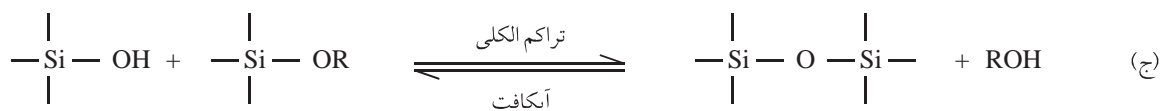
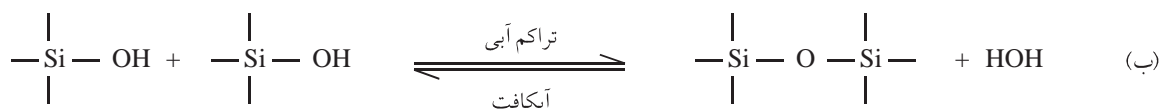
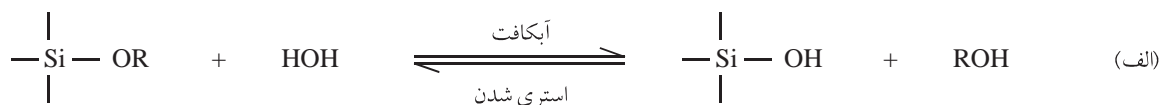
بطور کلی، در فرایند سل - ژل واکنش آبکافت با افزایش آب و جانشین شدن گروههای آلکوکسی (OR) با گروههای OH انجام می گیرد (طرح ۱ الف و ب). سپس واکنش تراکمی پی در پی بین گروههای Si-OH و Si-OR انجام می گیرد و Si-O-Si به همراه محصولات جانبی الکل و آب تولید می شوند (طرح ۱ ج). تحت این شرایط تراکم قبل از تکمیل آبکافت آغاز می شود. به هر حال عواملی مانند pH و نسبت مولی H<sub>2</sub>O/Si و کاتالیزور می تواند نیروی خاتمه دهنده آبکافت قبل از شروع تراکم باشد. به علاوه چون آب و آلکوکسید امتزاج ناپذیرند، حلال دو عاملی مثل الکل بکار می رود. در مجاورت عامل همگن کننده مانند الکل به دلیل امتزاج پذیری آلکوکسید و آب آبکافت آسانتر می شود. به تدریج تعداد پیوندهای سیلوکسان افزایش می یابد و مولکولهای مجزا به شکل پل در می آیند و در حالت سل به هم می پیوندند. هنگامی که ذرات سل به هم پیوستند با بسته شدن از داخل و چروک خوردن شبکه، ژل حاصل می شود. در طول خشک شدن، مواد فرار، آب و الکل از سامانه خارج می شوند که در نهایت کوچک شدن شبکه با تراکم رخ می دهد. باید تأکید کرد که افزایش حلال ممکن است باعث افزایش استری شدن و پلیمر شدن در جهت عکس این واکنشها شود [۴،۵].

با استفاده از این فرایند، می توان شبکه ای آلی را به شبکه ای معدنی پیوند زد و پوششهای هیبریدی آلی - معدنی با خواص بسیار جالبی را تهیه کرد. پوششهای تبدیلی معدنی کرومات دار از جمله پوششهای شناخته شده برای حفاظت از سطح آلومینیم به شمار می روند [۶]. ترکیبات

در مقابل بازها، ضریب دی الکتریک زیاد و مقاومت شیمیایی از جمله خواص جالب توجه این رزینهاست که موجب کاربرد آنها در پوششها و صنایع الکترونیکی شده است. باید اشاره کرد که محدودیتهایی نیز در استفاده از این رزینها مثل عدم مقاومت در دماهای زیاد وجود دارد که برای اغلب ترکیبات آلی صادق است و دمای کاربردی را به دلیل وجود مواد آلی تا حداکثر ۳۰۰-۲۰۰°C محدود می کند. به همین دلیل برای شرایط کاربردی در دماهای زیاد اصلاح این رزینها با مواد معدنی انجام می گیرد [۱].

هیبریدهای آلی - معدنی مواد جدیدی با کاربردهای متنوع اند. مواد هیبریدی آلی - معدنی به روش فرایند سل - ژل در دهه اخیر مورد توجه قرار گرفته است. هیبریدهای آلی - معدنی نانو کامپوزیتی به ترکیباتی گفته می شود که در آنها یکی از فازها دارای اندازه کمتر از ۱۰۰nm باشد. فرایند سل - ژل امکان ایجاد شبکه معدنی را به روش واکنشهای آبکافت و چگال شدن فراهم می کند. شبکه آلی می تواند در کنار شبکه معدنی یا توأم با آن ایجاد شود. طی این واکنشها علاوه بر اصلاح خواص شبکه نهایی می توان شبکه ثانویه ای را در شبکه معدنی ایجاد و خواص خوب شبکه های آلی و معدنی را در کنار هم حفظ و تقویت کرد. وجود ترکیبات آلی در شبکه هیبریدی باعث کاهش دمای آسایش تنش و چگال شدن این مواد در دماهای بسیار کمتر از مواد معدنی می شود که بدین ترتیب امکان تهیه مواد چند جزئی، مواد آلی با گروههای قابل پلیمر شدن، کنترل ابعاد فازها در شبکه و عملیات پوشش دهی روی انواع مختلف سطوح فراهم می شود [۲،۳].

برای تولید پوششهای هیبریدی آلی - معدنی، روش سل - ژل کاربرد زیادی دارد که علت آن شرایط تهیه نسبتاً آسان و ارزانی تجهیزات و مطابقت و عمومیت آن با فرایندهای دیگر است (شکل ۱).



طرح ۱ واکنشهای سل - ژل [۱].

جدول ۱ ترکیب شیمیایی و نسبت مولی اجزای محلول سل بر پایه تترا متوکسی سیلان.

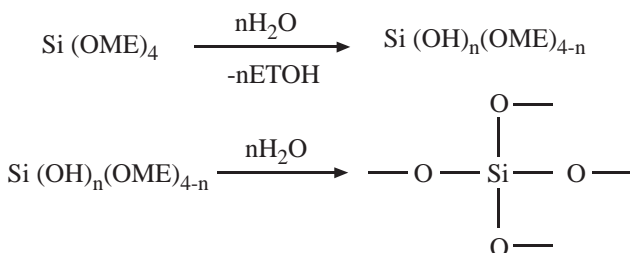
نمونه	GY۲۵۰/ TMOS	GY۲۵۰/ HY۸۵۰	H <sub>۲</sub> O/ GY۲۵۰	H <sub>۲</sub> O/ TMOS
GHMS	۱:۱	۴:۱	۳:۱	۳:۱

شد. تهیه محلول سل طبق جدول ۱ در دو مرحله انجام گرفت: ابتدا TMOS با کاتالیزور اسیدی (۲ = pH) در مخلوطی از TMOS-H<sub>۲</sub>O-MeOH-HCl در دمای معمولی و شرایط کنترل شده (در داخل محفظه سربسته) به مدت ۱h با سرعت ۱۲۰rpm به وسیله همزن مغناطیسی مخلوط و آبکافت شد (طرح ۲). سپس در این مرحله TMOS پیش آبکافت شده با اجزای فاز آلی (GY۲۵۰-HY۸۵۰) مخلوط شد (طرح ۳).

با مخلوط شدن این دو فاز تشکیل هم زمان شبکه آلی - معدنی آغاز می شود. در واقع در دمای معمولی سرعت فرایند سل - ژل سریعتر از ایجاد شبکه آلی است. بنابراین، شبکه هیبریدی سیلیکا در شبکه اپوکسی تشکیل می شود. محلول سل حاصل با pH = ۶ شفاف بوده و قابل پوشش دهی روی صفحه آلومینیمی است.

### آماده سازی نمونه ها

ابتدا ورقه های آلومینیمی با ابعاد ۵×۷ cm<sup>۲</sup> تهیه شد. سپس، برای برطرف کردن آلودگیهای سطحی، نمونه ها با استفاده از محلول شوینده به روش غوطه وری چربی گیری شد. با استفاده از محلول قلیایی سود سوز آور ۵ درصد وزنی در آب مقطر در دمای ۴۵±۵°C به مدت ۳min عمل حکاکی شیمیایی یعنی برداشتن لایه اکسید طبیعی انجام شد. برای برطرف کردن رسوبات سطحی لجنی ناشی از عمل حکاکی شیمیایی، نمونه ها در محلول کلریدریک اسید ۵۰ درصد حجمی در دمای محیط به مدت ۱min قرار داده شد تا عمل رسوب زدایی سطحی (desmutting) انجام گیرد و بعد از آن با محلول هگزان و متانول و در بین مراحل با آب



طرح ۲ واکنش سل - ژل تترا متوکسی سیلان.

کروم، به علت انحلال پذیری زیاد و خاصیت اکسید کنندگی شدید یون کروم (VI)، موادی سمی و سرطان زا محسوب می شوند. از این رو پوششهای هیبریدی آلی - معدنی امروزه جایگزین مناسبی برای پوششهای کرومات دار هستند. این پوششها می توانند به روشهای غوطه وری، افشانه ای و چرخانه ای روی سطوح مختلف با ضخامت کم ۲۰-۴۰ μm اعمال شوند. پوششهای آلی - معدنی خواص مکانیکی ویژه ای مثل مقاومت در برابر خراش، خوردگی و سایش دارند. در این پژوهش، تهیه شبکه هیبریدی درهم نفوذ کننده آلی - معدنی با استفاده از فرایند سل - ژل بررسی شده و پوشش با شبکه هیبریدی تولید و سپس روی ورقه آلومینیم سری ۱۰۵۰ به روش غوطه وری اعمال شده است.

### تجربی

#### مواد

در این پژوهش، اجزای تشکیل دهنده فاز معدنی شامل تترا متوکسی سیلان (TMOS) ۹۹/۳ درصد از شرکت فلوکا، کلریدریک اسید ۳۷ درصد و متانول از شرکت شیمیایی مرک تهیه شد.

اجزای تشکیل دهنده فاز آلی شامل رزین اپوکسی Araldite GY۲۵۰ (DGEBA)، عامل پخت آمینی آروماتیکی HY۸۵۰ از شرکت سیبا و ورقه آلومینیمی سری ۱۰۵۰ از کارخانه آلومینیم سازی اراک تهیه شد.

#### دستگاهها

برای بررسی بر هم کنشهای شیمیایی سطح آلومینیم و پوشش هیبریدی آلی - معدنی از دستگاه FTIR و ATR مدل Bruker IFS ۴۸۴ استفاده شد. برای اندازه گیری چسبندگی نیز دستگاه Cross-cut ساخت شرکت Erickson بکار برده شد. آزمون پاشش مه نمک در دستگاه Salt Spray از شرکت پارس هرم، مدل S ۵۷/۷۱۰۹ و تجزیه گرما وزنی با استفاده از دستگاه Perkin Elmer Pyris انجام گرفت. برای بررسی شفافیت از دستگاه UV-visible و تعیین توزیع اندازه ذرات در پوشش هیبریدی از میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مدل Cambridge S-۳۶۰ استفاده شد. همچنین، توزیع اندازه ذرات از روی تصویر Si Map به وسیله دستگاه SEM EDX (LE۴۴۰) بدست آمد.

#### روشها

##### تهیه شبکه هیبریدی آلی - معدنی اپوکسی - سیلیکا

شبکه هیبریدی GY۲۵۰-HY۸۵۰-TMOS با استفاده از رزین اپوکسی، عامل پخت آمین آروماتیکی و شبکه سیلیکا از تترا متوکسی سیلان آماده

قالب پلی اتیلنی ریخته شد و فیلم نازکی پس از پخت از آن بدست آمد. سپس، مطالعه FTIR و SEM نیز روی آنها انجام و با پوشش هیبریدی آلی - معدنی روی سطح آلومینیم مقایسه شد.

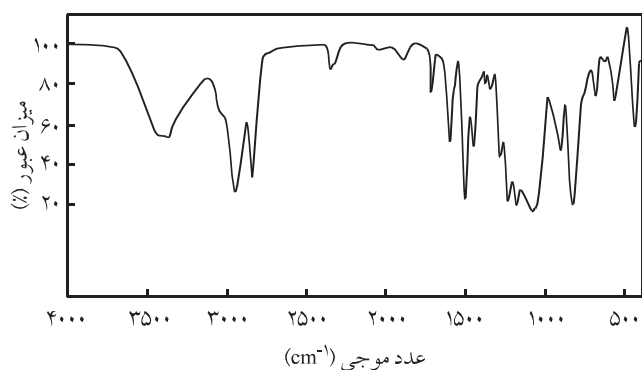
## نتایج و بحث

### برهم کنش پوشش هیبریدی قبل و بعد از پخت با سطح آلومینیم

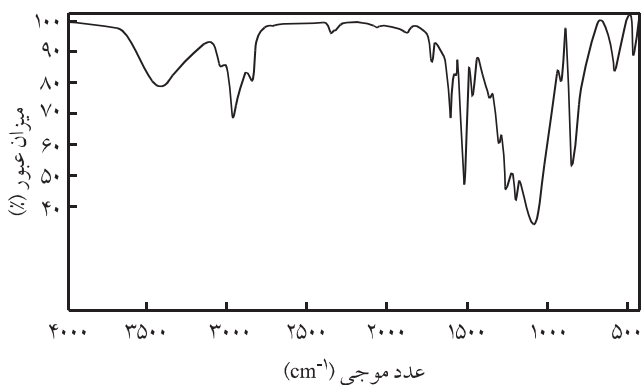
در شکل ۲ (الف) طیف FTIR تهیه شده از محلول تترا متوکسی سیلان پیش آبکافت شده و در شکل ۲ (ب) طیف FTIR مربوط به فاز آلی رزین و عامل پخت ارائه شده است. شکل ۲ (ج) طیف FTIR تهیه شده از محلول سل پیش از پخت و شکل ۲ (د) طیف FTIR مربوط به محلول سل در درون قالب پلی اتیلنی بعد از پخت را نشان می دهد.

### طیف FTIR تترا متوکسی سیلان آبکافت شده (فاز معدنی)

همان طور که در شکل ۲ (الف) دیده می شود ارتعاشات کششی نامتقارن



(ج)



(د)

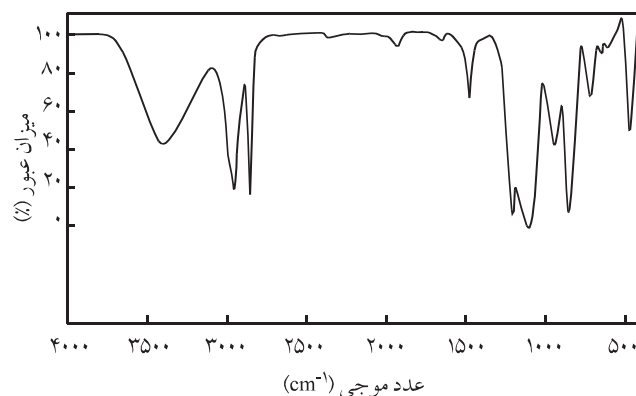


طرح ۳ واکنش ایجاد پیوندهای عرضی بین Si-O از تترا متوکسی سیلان و C-O از گروه اپوکسی.

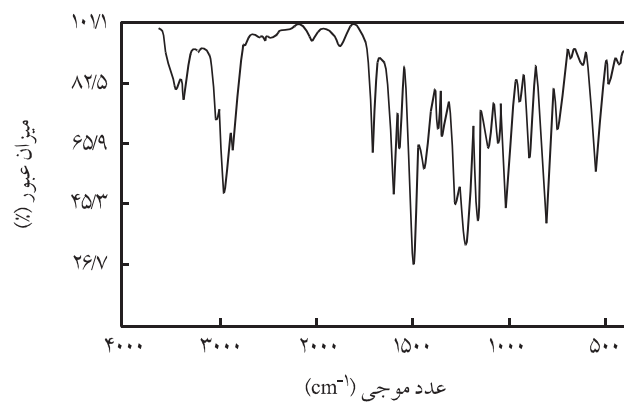
مقطر شستشو داده شد.

### روش اعمال پوشش و انجام عملیات گرمادهی

ورقه های آلومینیم آماده سازی شده به روش غوطه وری داخل محلول سل فروبرده شد و به مدت ۲min غوطه ور و به شکل عمودی با سرعت ثابت بیرون آورده شد. سپس، نمونه ها به مدت ۲۴h در دمای محیط و سپس، به مدت ۲h در گرمخانه با دمای ۱۲۰°C قرار داده شد تا عمل پخت روی آنها انجام شود. ضخامت پوشش هیبریدی حاصل با دستگاه Elecometer LL ۲۴۰۹ در حدود ۲۰ μm اندازه گیری شد (شکل ۱). برای بررسی شبکه هیبریدی تولید شده مقداری از محلول سل داخل

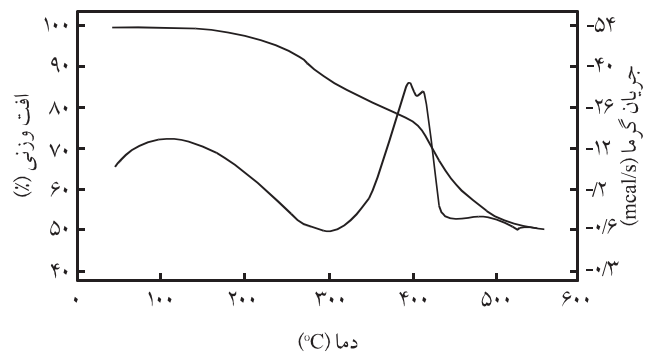


(الف)



(ب)

شکل ۲ طیف FTIR (الف) تترا متوکسی سیلان آبکافت شده (فاز معدنی)، (ب) عامل پخت آمین آروماتیک HY۸۵۰ و رزین اپوکسی GY۲۵۰ (ج) محلول سل پیش از پخت و (د) فیلم هیبریدی آلی - معدنی بعد از پخت.



شکل ۵ نمودار STA مربوط به فیلم هیبریدی بر پایه تترا متوکسی سیلان.

با بررسی طیف FTIR فیلم هیبریدی آلی - معدنی، همان طور که شکل ۲ (د) نشان می دهد، بعد از انجام عملیات گرمایی حلقه اپوکسی باز و نوار مربوط به حلقه اپوکسی کم کم ناپدید می شود و به جای آن نوار مربوط به پیوند Si-O-C در ناحیه  $1085\text{ cm}^{-1}$  دیده می شود و جذب Si-OH در ناحیه  $975\text{ cm}^{-1}$  از بین می رود. پیک مربوط به پیوند C=C حلقه آروماتیک در ناحیه  $1610\text{ cm}^{-1}$  و در  $1724\text{ cm}^{-1}$  دیده می شود که این نتیجه نیز دلیلی بر تشکیل شبکه آلی - معدنی است.

#### طیف ATR-IR از سطح پوشش هیبریدی آلی - معدنی اپوکسی بر پایه تترا متوکسی سیلان

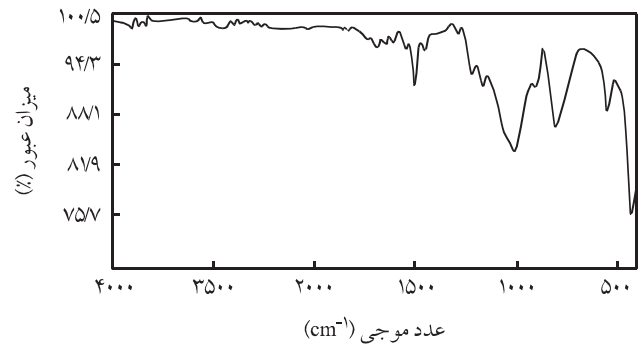
همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود، نوار جذبی مربوط به رزین اپوکسی ناپدید شده است و به جای آن نوار جذبی مربوط به C-O-Si و Si-O-Si در ناحیه  $1020\text{ cm}^{-1}$  دیده می شود. در این طیف نوار مربوط به استخلافهای آروماتیک در ناحیه  $824\text{ cm}^{-1}$  و نوار جذبی مربوط به حلقه بنزن در ناحیه  $1508\text{ cm}^{-1}$  دیده می شود [۶، ۷].

#### آزمون تجزیه گرماوزنی

دمانگاشتهای (الف) فاز معدنی، (ب) هیبرید قبل از پخت، (ج) فاز آلی و (د) هیبرید آلی - معدنی بعد از پخت در شکل ۴ مشاهده می شود.

شکل ۴ (الف) دمانگاشت مربوط به فاز معدنی با سرعت گرمادهی  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در اتمسفر نیتروژن را نشان می دهد که طبق آن در سه مرحله تخریب انجام می گیرد. نمونه در دمای  $879\text{ }^{\circ}\text{C}$  حدود  $38/05\%$  درصد، در  $217/8\text{ }^{\circ}\text{C}$  حدود  $79/7\%$  درصد و در دمای  $495/9\text{ }^{\circ}\text{C}$  حدود  $91/34\%$  درصد وزن خود را از دست می دهد.

شکل ۴ (ب) دمانگاشت فاز آلی - معدنی با سرعت گرمادهی  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در اتمسفر هوا را نشان می دهد که طبق آن تخریب در سه

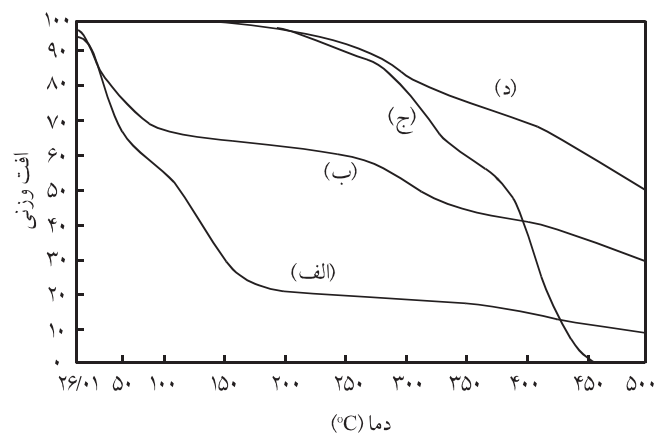


شکل ۳ طیف ATR تهیه شده از پوشش هیبریدی آلی - معدنی روی ورقه آلومینیم.

در ناحیه  $1115\text{ cm}^{-1}$  ارتعاشات کششی متقارن Si-O در نواحی  $1090\text{ cm}^{-1}$  و  $793\text{ cm}^{-1}$  و نوار Si-O-C در ناحیه  $470\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می شود. نوارهای مربوط به گروههای متوکسی در ناحیه  $2949\text{ cm}^{-1}$  و  $2846\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی متقارن CH<sub>3</sub> است. نوار Si-OH نیز در ناحیه  $928\text{ cm}^{-1}$  دیده می شود.

پس از مخلوط کردن رزین اپوکسی و عامل پخت آمین آروماتیکی به نسبت استوکیومتری طیف FTIR از نمونه برداشت شد. طبق شکل ۲ (ب) نوار مربوط به ارتعاشات کششی C-H در ناحیه  $2928\text{ cm}^{-1}$  و  $2966\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاشات مربوط به حلقه بنزن در نواحی  $1510\text{ cm}^{-1}$  و  $1607\text{ cm}^{-1}$  است. نوار جذبی گروه اپوکسی در ناحیه  $914\text{ cm}^{-1}$  آشکار می شود.

در شکل ۲ (ج) مشاهده می شود که نوار جذبی Si-O-C در ناحیه  $1104\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی متقارن مربوط به Si-O در  $689\text{ cm}^{-1}$  و در  $450\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می شود.



شکل ۴ دمانگاشت TGA: (الف) فاز معدنی، (ب) فاز هیبریدی آلی - معدنی قبل از پخت، (ج) فاز آلی و (د) فاز هیبریدی آلی - معدنی بعد از پخت با سرعت گرمادهی  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

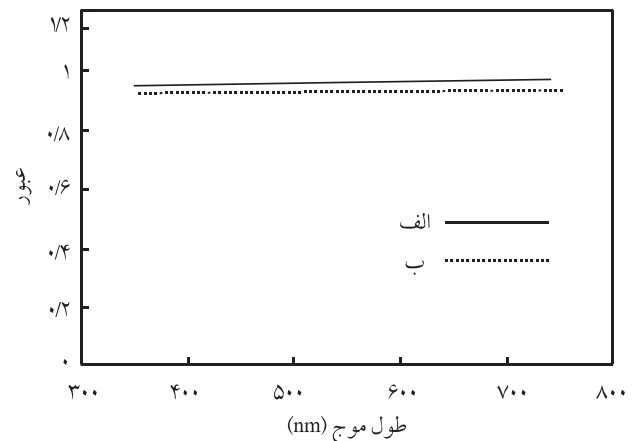
تخریب در دمای  $385/3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  آغاز و نمونه در این دما حدود ۲۸ درصد و در دمای  $496/7^{\circ}\text{C}$  حدود ۵۰ درصد وزن خود را از دست می دهد که نشان دهنده پایداری گرمایی این پوشش هیبریدی است و علت آن تشکیل پیوندهای عرضی بین اپوکسی و سیلیکا و وجود شبکه هیبریدی آلی - معدنی تولید شده در این پوشش است. در شکل ۵ دو نمودار DSC و TGA به شکل همزمان بررسی شده است که نشان می دهد فرایند تخریب فیلم هیبریدی در دو مرحله انجام می شود [۸-۱۰] که مرحله اول گرماگیر و مرحله دوم گرماده است.

#### آزمون شفافیت با طیف سنجی UV-visible

در دستگاه UV-visible درصد عبور پوشش هیبریدی بر پایه تترا متوکسی سیلان ۹۲/۷ درصد است که قابل قیاس با درصد عبور شیشه ۹۳ درصد است (شکل ۶). با این روش می توان به میزان شفافیت پوششها که با اندازه ذرات فاز معدنی در ارتباط است، پی برد.

#### آزمون چسبندگی

این آزمون در حالت خشک طبق استاندارد ASTM D3359 و برای بررسی چسبندگی پوشش هیبریدی آلی - معدنی به سطح ورقه های آلومینیمی به روش Cross-cut انجام گرفت. از آنجا که آزمون چسبندگی به این روش کیفی است، برای کمی کردن نسبی آزمون به روش زیر عمل می شود. تعداد مربعاتی از روکش که پس از انجام آزمون از روی سطح کنده شده اند، بر کل مربعات ایجاد شده (۲۵ عدد) تقسیم و

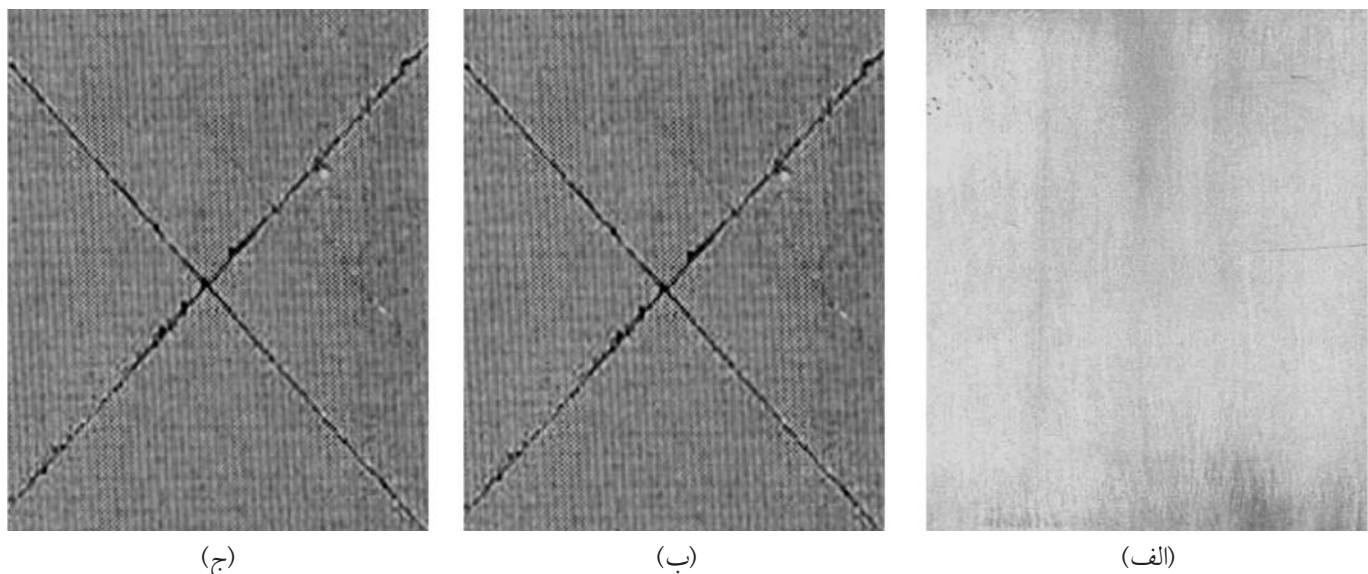


شکل ۶ طیف عبوری UV-visible: (الف) درصد عبور شیشه و (ب) درصد عبور پوشش هیبریدی بر پایه تترا متوکسی سیلان.

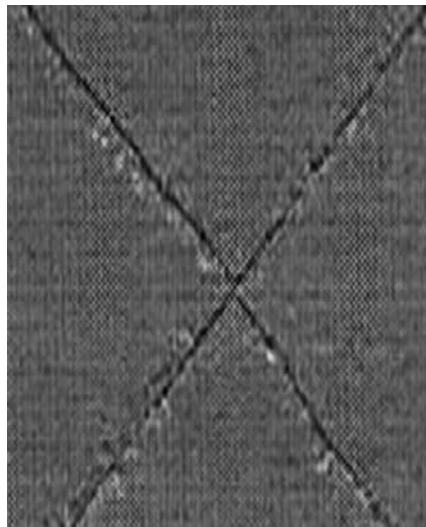
مرحله انجام می گیرد. در دمای  $189/4^{\circ}\text{C}$  حدود  $34/18$  درصد و در دمای  $375/7^{\circ}\text{C}$  تقریباً ۵۷ درصد و در دمای  $495/3^{\circ}\text{C}$  حدود  $69/44$  درصد نمونه تخریب می شود.

در شکل ۴ (ج) دمانگاشت فاز آلی با سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تحت اتمسفر هوا نشان داده شده است. نمونه در  $249/9^{\circ}\text{C}$  حدود  $7/753$  درصد و در  $395/9^{\circ}\text{C}$  تقریباً  $395/74$  درصد از وزن خود را از دست می دهد.

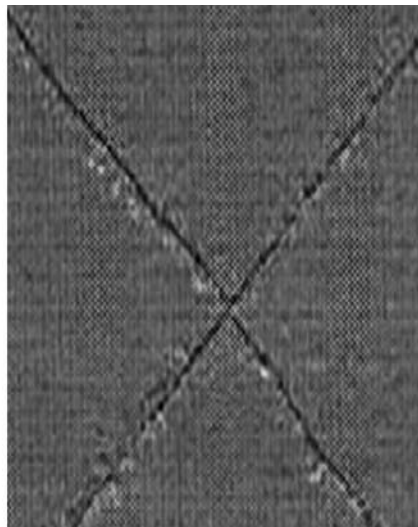
در شکل ۴ (د) دمانگاشت مربوط به هیبرید آلی - معدنی با سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در اتمسفر نیتروژن نشان داده شده است که



شکل ۷ (الف) سطح آلومینیم بدون پوشش هیبریدی، (ب) نمونه با پوشش هیبریدی قبل از انجام آزمون پاشش مه نمک و (ج) نمونه با پوشش هیبریدی بعد از انجام آزمون پاشش مه نمک.



(ج)



(ب)



(الف)

شکل ۸ نمونه‌ها بعد از ۳۶۰h آزمون رطوبت: (الف) سطح آلومینیم بدون پوشش هیبریدی آلی - معدنی، (ب) نمونه پوشش هیبریدی قبل از انجام آزمون و (ج) بعد از آزمون.

شد تا از نفوذ عوامل خورنده و ایجاد خوردگی در لبه‌ها جلوگیری شود و نیز اثر قرار گرفتن فلز در محیط پشت نمونه‌ها در بررسی میزان خوردگی ناحیه مورد نظر (سطح آلومینیم با پوشش هیبریدی آلی - معدنی) برطرف شود (شکل ۷). بدین ترتیب ۳ نمونه آماده شد. پس از ۳۶۰h نمونه‌ها خارج و با آب مقطر شستشو داده شدند. سپس، از آنها عکس گرفته شد. نمونه‌ها مقاوم بودند و تغییرات محسوسی دیده نشد.

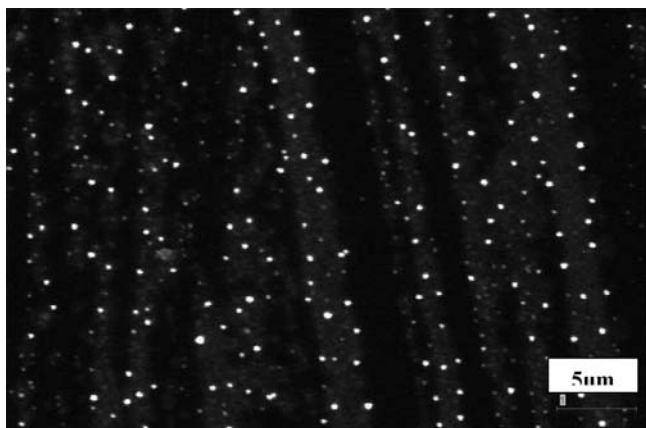
#### آزمون رطوبت

این آزمون طبق استاندارد ASTM D2247 انجام گرفت که نمونه‌ها به

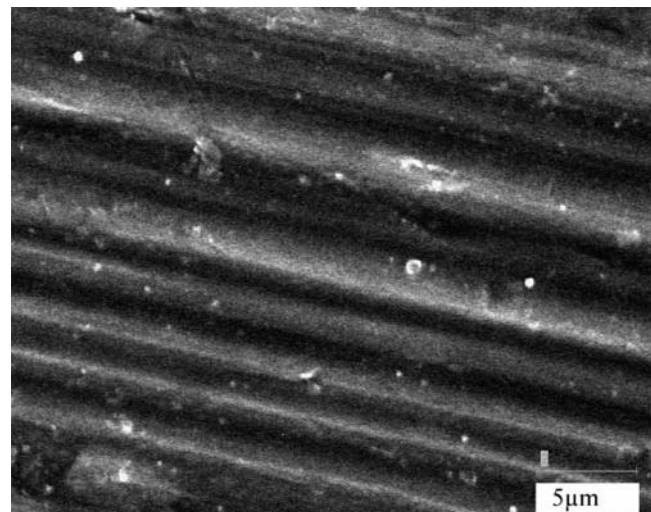
حاصل به شکل درصد بیان می‌شود. این آزمون ۳ بار روی نمونه‌ها انجام شد و نمونه دارای چسبندگی بسیار خوب ۱۰۰ درصد بود.

#### آزمون پاشش مه نمک

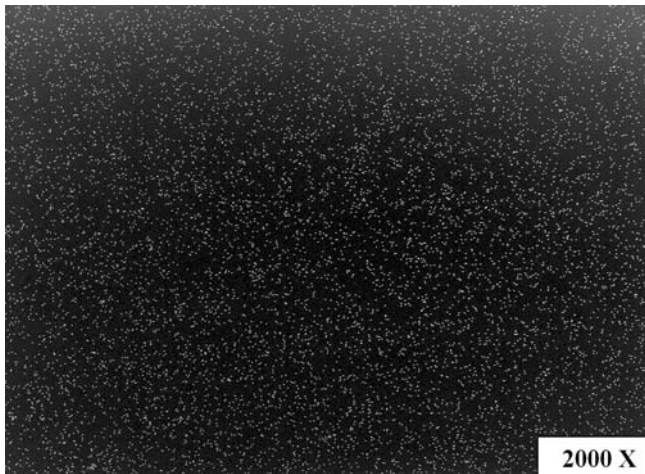
این آزمون طبق استاندارد ASTM B117 و برای ارزیابی میزان مقاومت نمونه با پوشش هیبریدی آلی - معدنی در برابر شرایط محیطی انجام گرفت. به منظور آماده سازی نمونه برای این آزمون، مخلوط ۳ به ۱ موم زنبور عسل - کلوفان تهیه و از آن پوششی در پشت و لبه نمونه‌ها ایجاد



شکل ۱۰ تصویر SEM از پوشش هیبریدی آلی - معدنی روی سطح آلومینیم با بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر.



شکل ۹ تصویر SEM از سطح ورقه آلومینیم چربی‌گیری شده با بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر.

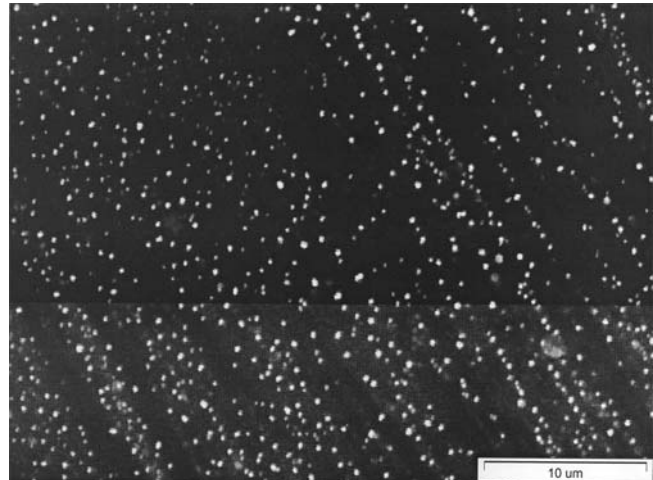


شکل ۱۲ تصویر Si Map برای نشان دادن ذرات  $\text{SiO}_2$  و توزیع یکنواخت و یکسان آن در پوشش هیبریدی.

وسيله X-ray بدست آمده است. با توجه به این شکل مشخص می شود که ذرات سیلیکا بطور یکنواخت در پوشش هیبریدی آلی - معدنی توزیع شده است.

### نتیجه گیری

با بررسی نتایج حاصل از آزمایشهای ATR و FTIR وجود پیوندهای Si-O-Si و Si-O-C در پوشش هیبریدی آلی - معدنی روی سطح ورقه آلومینیمی شناسایی شد و نتایج آزمون تجزیه گرمایی (TGA) و تجزیه گرمایی هم زمان (STA) پایداری گرمایی این پوشش هیبریدی را نشان داد. آزمون چسبندگی Cross-cut چسبندگی خوب این پوشش را اثبات کرد و میزان مقاومت در برابر خوردگی با دو آزمون پاشش مه نمک و رطوبت بررسی شد. توزیع یکنواخت ذرات با استفاده از تصویر Si Map تأیید و اندازه ذرات که در حدود ۱۰۰-۲۰۰ nm است به وسیله SEM برآورد شد. به دلیل وجود ذرات ریز (قطر کمتر از ۴۰۰ nm) در این پوشش که اندازه کوچکتری از طول موج مرئی دارند، این پوششها از شفافیت زیادی برخوردارند. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که پوششهای هیبریدی آلی - معدنی در هم نفوذ کننده با ضخامت کم در دمای معمولی را می توان با استفاده از روش سل - ژل روی سطوح مختلف مثل ورقه های آلومینیمی یا شیشه ای ایجاد کرد.



شکل ۱۱ تصویر SEM از پوشش هیبریدی آلی - معدنی بر روی سطح شیشه با بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر.

مدت ۳۶۰h در دمای  $38 \pm 3^\circ\text{C}$  و رطوبت ۹۷-۱۰۰ درصد با زاویه  $15^\circ$  از محور عمودی در محفظه رطوبت قرار گرفتند. لازم به ذکر است که این آزمون با نمونه های آماده سازی شده مشابه آزمون قبلی و با نمونه آلومینیم چربی گیری شده در محفظه رطوبت انجام گرفت. پس از ۳۶۰h مشاهده شد که لکه های کمرنگ (ناشی از خوردگی سطح) ۷۵ درصد از سطح آلومینیم چربی گیری شده (شکل ۸) و ۲۵ درصد از سطح نمونه با پوشش هیبریدی آلی - معدنی را پوشانده است که نشان دهنده مقاومت نسبی این پوشش هیبریدی است.

### آزمون میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM)

در این آزمون ابتدا از سطح ورقه های آلومینیمی چربی گیری شده و پوشش هیبریدی تولیدی روی سطح ورقه آلومینیمی تصویری با بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر گرفته شد.

با این روش توزیع ذرات معدنی پراکنده شده در فاز آلی و میانگین اندازه ذرات مشخص می شود [۱۱-۱۴].

ذرات معدنی پراکنده شده در فاز آلی دارای ابعاد ۱۰۰-۲۰۰ nm بودند. همان طور که در شکل های ۹-۱۲ دیده می شود، توزیع به شکل یکنواخت انجام گرفته است و اندازه ذرات در حدود ۱۰۰-۲۰۰ nm بیانگر این است که پوششهای هیبریدی آلی - معدنی حاصل شفاف است، زیرا این ذرات اندازه ای کوچکتر از طول موج نور مرئی دارند [۱۵، ۱۶].

تصویر نقشه سیلیسیم (Si Map) یکی از نمونه های هیبریدی آلی - معدنی (نانوکامپوزیتی) در شکل ۱۲ نشان داده شده است. این تصویر به