

بهبود چسبندگی پوشش اپوکسی روی زیرآیند آلومینیم با استفاده از ترکیبات سیلان

Adhesion Improvement of Epoxy Coating on Aluminium Substrate Using an Amino-Silane Compound

محسن محسنی^۱، مجتبی میرعابدینی^{۲*}، خشایار شامردانی^۱

۱- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده پلیمر و رنگ، صندوق پستی ۱۵۸۷۵/۴۴۱۳

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه رنگ و روکشهای سطح، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۱/۹/۲۵، پذیرش: ۸۲/۲/۱۳

چکیده

در این پژوهش، با استفاده از ترکیب آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان به عنوان بهبود دهنده چسبندگی، پیش عمل آوری یا آماده سازی سطح آلومینیم آلیاژی ۱۰۵۰، قبل از اعمال پوشش اپوکسی بررسی شد. همچنین، با اندازه گیری زاویه تماس به روش ایستا، قابلیت ترشدن سطح نمونه های آماده سازی شده با سیلان و با طیف سنجی زیرقرمز انتقال فوری به برهم کنشهای شیمیایی بین لایه سیلان و سطح آلومینیم بررسی شد. استحکام چسبندگی درحالت های خشک، تر و بازیافتی با استفاده از روشهای برش متقاطع و جدایش کششی بررسی و با نمونه های کرومات دار شده مقایسه گردید. نتایج اندازه گیری کشش سطحی افزایش نسبی در قابلیت ترشدن سطح نمونه های آماده سازی شده با سیلان را نشان می دهد که ناشی از افزایش تطبیق سطح است. نتایج طیف سنجی FTIR وجود پیک جذبی در ناحیه 993cm^{-1} مربوط به پیوند Si-O-Al و ناحیه 1100cm^{-1} مربوط به پیوند Si-O-Si را نشان می دهد. با استفاده از ترکیبات سیلان برای آماده سازی سطح، بهبود قابل توجهی در چسبندگی خشک، تر و بازیافتی نسبت به نمونه رسوب زدایی شده و نمونه کرومات دار شده مشاهده گردید که با توجه به نتایج بررسی قابلیت ترشدن و نتایج طیف سنجی می توان این امر را به احتمال برقراری پیوندهای شیمیایی و مکانیکی بین لایه سیلان با سطح آلومینیم و پوشش اپوکسی نسبت داد.

واژه های کلیدی

ترکیب آمینو سیلان، آلومینیم، استحکام چسبندگی، پوشش اپوکسی، پیش عمل آوری سطح

مقدمه

فلز آلومینیم به علت دارا بودن خواصی مانند سبکی، استحکام، مقاومت در برابر خوردگی در شرایط جوی و مقاومت در برابر بسیاری از مواد شیمیایی، آسانی شکل پذیری، رسانایی گرمایی و الکتریکی بسیار خوب، حداقل بودن میزان سمیت در مقایسه با سایر فلزات و رنگ پذیری (به صورت اکسیدی) پس از فولاد بیشترین مصرف را در میان سایر فلزات دارد [۱].

سطح تازه آلومینیم وقتی در شرایط جوی قرار می گیرد، بی درنگ لایه اکسیدی با ضخامت بین ۳-۲ نانومتر روی آن تشکیل می شود [۱]. لایه اکسید طبیعی در شرایط

فلز آلومینیم به علت دارا بودن خواصی مانند سبکی، استحکام، مقاومت در برابر خوردگی در شرایط جوی و مقاومت در برابر بسیاری از مواد شیمیایی، آسانی شکل پذیری، رسانایی گرمایی و الکتریکی بسیار خوب، حداقل بودن میزان سمیت در مقایسه با سایر فلزات و رنگ پذیری

Key Words

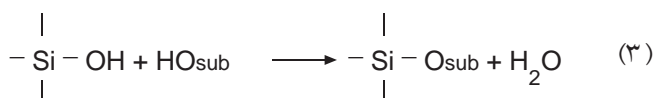
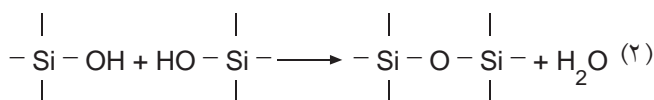
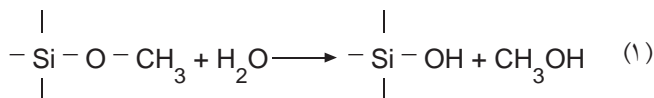
amino silane compound, aluminium, adhesion strength, epoxy coating, surface pretreatment

جدول ۱ - بهبود دهنده های چسبندگی تجاری سیلان [۱۸].

نام شیمیایی	ساختار
کلروپروپیل تری متوکسی سیلان	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
وینیل تری اتوکسی سیلان	$\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CO} - \text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان	$\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

ترکیبات هم مقاومت در برابر خوردگی را افزایش می دهند و هم چسبندگی لایه روکش به سطح فلز را بهبود می بخشد [۱۱، ۱۰]. روشهای دیگری نیز به عنوان جایگزین سیستمهای بر پایه کروم پیشنهاد شده اند که از آن جمله می توان به پوششهای تبدیلی بر پایه فلزات کمیاب پوسته زمین (سریم) [۱۲]، لایه های غنی از اکسید کبالت [۱۳]، پوششهای تبدیلی بر پایه منگنز اکسید [۱۴] و مولیبدیم اکسید [۱۵]، پوششهای تبدیلی بر پایه کروم سه ظرفیتی [۱۶، ۱۷] و آماده سازی سطح با بهبود دهنده های چسبندگی سیلان اشاره کرد [۲۹-۱۸].

سیلانها دارای ساختار شیمیایی $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ هستند که OR یک گروه متوکسی یا اتوکسی و R' معمولاً زنجیر هیدروکربنی با یک گروه انتهایی ویژه مانند آمینو، گلیسیدوکسی، وینیل یا آکرلیک (متاکریلوکسی) است. بعضی از سیلانهای که به شکل تجاری موجودند در جدول ۱ آمده اند. به علت دو عاملی بودن، سیلانها قادر به انجام پیوندهای شیمیایی با گروههای فعال موجود بر سطح زیرآبند و گروههای فعال مربوط به پوشش اند. بنظر می رسد مکانیسم چسبندگی شامل آبکافت (هیدرولیز) گروههای آلکوکسی برای تشکیل گروههای سیلانول (واکنش ۱)، واکنشهای تشکیل ساختار سیلوکسان (واکنش ۲) و سرانجام برقراری پیوند شیمیایی بین ترکیب سیلانول با گروههای هیدروکسیل موجود روی سطح زیرآبند (واکنش ۳) باشد [۱۸، ۱۹].



خورنده ملایم (pH = ۵-۹) از سطح آلومینیم حفاظت می کند. اما، این لایه در شرایط حاد خورنده از مقاومت کافی برخوردار نیست. همچنین، این لایه زمینه مناسبی برای بکار بردن پوششهای پلیمری روی آن بشمار نمی رود. ضعف چسبندگی از عواملی است که موجب می شود یک لایه پوششی به تنهایی برای حفاظت از سطح آلومینیم در برابر عوامل خورنده کافی نباشد [۲]. پوششهای تبدیلی معدنی بر پایه کرومات از جمله ترکیبات شناخته شده ای هستند که برای بهبود چسبندگی و همچنین افزایش مقاومت در برابر خوردگی فلز استفاده می شوند [۳]. اما نکته حائز اهمیت این است که ترکیبات کروم دار دارای قدرت انحلال پذیری زیاد و خاصیت اکسیدکنندگی شدید هستند، بطوری که یون کروم (VI) از جمله مواد سمی و سرطانزا محسوب می شود. در حال حاضر کاربرد این ترکیبات در بسیاری از کشورهای صنعتی ممنوع شده است [۴].

پژوهشهای بسیاری برای جایگزینی این ترکیبات با سایر مواد زیست سازگار و کم خطر صورت پذیرفته است [۵-۱۷]. یکی از این فرایندها استفاده از ترکیبات بر پایه فلزاتی مانند زیرکونیم و تیتانیم برای ایجاد لایه نفوذ ناپذیر با مقاومت اهمی زیاد روی سطح است [۵]. در روش دیگر، استفاده از لایه های نازک مواد پلیمری بر پایه آکریلاتها توصیه و ادا شده است که وجود لایه تک مولکولی پلیمر روی سطح موجب افزایش برهم کنشهای قطبی و پیوندهای هیدروژنی با یونهای موجود روی سطح آلومینیم می شود [۶، ۷]. همچنین، استفاده از ترکیبات فعال در سطح با گروههای انتهایی فسفریک اسید نیز پیشنهاد شده است. این ترکیبات از راه انجام واکنشهای اسید - باز جذب سطح شده و چسبندگی را افزایش دهند [۸]. یک روش دیگر، بکار بردن پوششهای تبدیلی تالک است که مکانیسم عملکرد این ترکیبات، ایجاد پوشش به وسیله رسوب دارای یونهای Li^+ ، Al^{3+} و OH^- و CO_3^{2-} روی سطح فلز است [۹]. استفاده از مخلوط فلئوئورواسیدهای معدنی و پلیمرهای آکریلاتی نیز به عنوان زیر لایه آلی - معدنی توصیه شده است. این

آلومینیم اراک، آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان از شرکت شیمیایی آلد ریچ با غلظت ۹۷ درصد و پوشش اپوکسی ۱۰۰ درصد جامد با سخت کننده پلی آمینی از شرکت شیمیایی سمن تهیه شد. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده از نوع آزمایشگاهی و با خلوص بالا بودند. فرمول شیمیایی آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان به شکل $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ است.

دستگاهها

قابلیت ترشدن نمونه های آماده سازی شده با اندازه گیری زاویه تماس به روش ایستا با دستگاه Kruss مدل ۲۰/۴۰ G معین شد. برای بررسی برهم کنش شیمیایی بین اکسید فلز و لایه سیلان از دستگاه FTIR-ATR بروکر مدل ۴۸۴ IFS و برای اندازه گیری چسبندگی پوشش اپوکسی از دستگاه Pull-off مدل ۵۲۵ از شرکت اریکسون استفاده شد.

روشها

آماده سازی نمونه ها

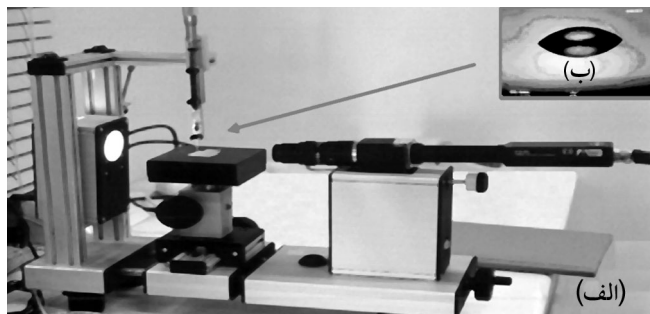
ابتدا نمونه هایی از آلومینیم به ابعاد $10\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ تهیه و سپس با استفاده از محلول شوینده و سپس حلال استون و با روش غوطه وری شستوشوی آنها انجام شد. با استفاده از محلول سود سوزآور ۵ درصد وزنی در آب مقطر و در دمای $50 \pm 5^\circ\text{C}$ به مدت ۳ دقیقه، برداشتن لایه اکسید طبیعی انجام گرفت. برای زدودن رسوبات سطحی لجنی شکل ناشی از عمل حک شیمیایی، نمونه ها در محلول ۵۰ درصد حجمی نیتریک اسید در آب مقطر در دمای محیط به مدت ۱ دقیقه قرار گرفتند. میان مراحل مختلف آماده سازی شستشو و آبکشی نمونه ها با آب مقطر انجام شد. سپس برای ایجاد لایه اکسید طبیعی یکنواخت، نمونه ها به مدت ۲۴ ساعت در محیط قرار گرفتند [۱].

ایجاد لایه سیلان

محلولهای ۱/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان در مخلوط ۱:۴ وزنی متانول: آب مقطر آماده گردید. برای یکنواختی بهتر و آبکافت کامل، مواد یاد شده به مدت ۱ ساعت به کمک همزن مغناطیسی مخلوط گردید. نمونه های آماده سازی شده در محلولهای سیلان به مدت ۲ دقیقه غوطه ور شدند و سپس در دمای محیط و شرایط کنترل شده (در داخل محفظه بسته) به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند.

پوشش دهی

ابتدا دو جزء رزین و سخت کننده پوشش اپوکسی با نسبت ۱:۲ مخلوط گردید و پوشش اپوکسی با استفاده از فیلم کش و با ضخامت یکنواخت



شکل ۱- اندازه گیری زاویه تماس قطره روی زیرآیند به روش ایستا: (الف) نمایشی از دستگاه اندازه گیری زاویه تماس و (ب) شکل قطره روی زیرآیند آماده سازی شده.

مکانیسم بهبود چسبندگی بر اساس تشکیل ساختار سیلوکسان بیان می شود. گروه های عاملی باقیمانده R' در ساختار سیلوکسان نیز در حین تشکیل فیلم می توانند با گروه های عاملی مناسب پوشش واکنش دهند که این امر باعث ایجاد پیوندهای پایدار برای ایجاد چسبندگی مورد نیاز بین زیرآیند و پوشش می شود [۱۸، ۱۹]. عامل پیوند دهنده گروه های آمین برای واکنش با رزین های اپوکسی و پلی یورتانها مناسب اند. بنابراین، برای حصول نتیجه بهتر، عامل پیوند دهنده سیلان باید با گروه های عاملی پوشش سازگار باشد. سیلانها را می توان به دو شکل آستری آماده سازی یا به عنوان ماده افزودنی در فرمول بندی پوشش بکار برد [۲۲، ۲۳]. هر دو روش مزایا و معایبی دارند. روش آماده سازی سطح این مزیت اصلی را دارد که می توان برای بدست آوردن چسبندگی بهینه از سیلان خاصی برای ترکیبی معین از زیرآیند و پوشش استفاده کرد، اما عیب روش یاد شده این است که برای اعمال پوشش یک مرحله دیگر نیز باید در نظر گرفت. وجود برهم کنشهای بالقوه بین حلال، رزین و سیلان و نیز آثار برهم کنش سیلان و رنگدانه، از جمله مشکلاتی است که در استفاده از سیلانها به عنوان ماده افزودنی در فرمول بندی پوشش وجود دارد. هدف از انجام این پژوهش، بررسی اثر آمینوسیلانها به شکل یک روش آماده سازی سطح آلومینیم با آلیاژ ۱۰۵۰ به عنوان بهبود دهنده چسبندگی قبل از اعمال پوشش اپوکسی است. بدین منظور سطح آلومینیم با استفاده از محلول سیلان APS آماده سازی شد و سپس پوشش اپوکسی بدون رنگدانه روی آن اعمال گردید. آثار لایه سیلان روی مقدار انرژی سطحی و تغییرات بوجود آمده در گروه های عاملی و چسبندگی پوشش اپوکسی بررسی شد.

تجربی

مواد

ورقهای آلومینیم آلیاژ سری ۱۰۵۰ با ضخامت ۰/۵ mm از شرکت

جدول ۲- کشش سطحی مایعات مورد آزمایش بر حسب mN/m .

مایع	کشش سطحی (γ)	جزء پراکنده (γ^D)	جزء قطبی (γ^P)
آب	۷۲/۸	۲۱/۸	۵۷۰
گلیسرین	۶۳/۴	۳۷/۰	۲۶/۴
فرمامید	۵۸/۲	۲۸/۷	۲۹/۵
بنزیل الکل	۳۸/۹	۳۰/۲	۸/۷

جدول ۳- زوایای تماس ایستای مایعات مختلف روی سطوح آماده‌سازی شده.

روش آماده‌سازی		مایع بکار رفته
با محلول سیلان	رسوب زدایی شده	
۴۳/۸	۶۸/۷	آب
۶۲/۱	۷۲/۵	گلیسرین
۴۶/۲	۶۲/۶	فرمامید
۲۶/۴	۳۳/۶	بنزیل الکل

کششی صورت گرفت. آزمون به این ترتیب انجام شد که ابتدا با استفاده از چسب فوری سیانوآکریلات، گیره مخصوص آزمون (dolly) روی نمونه پوشش یافته چسبانیده می‌شود. پس از خشک شدن کامل چسب (حدود ۲ ساعت)، گیره در محل مخصوص دستگاه قرار می‌گیرد و سپس اعمال نیرو با چرخاندن پیچ دستگاه شروع می‌شود. اعمال نیروی یکنواخت تا جدا شدن تمام یا قسمتی از سطوح به هم چسبیده یا رسیدن به نیروی مشخصی ادامه پیدا می‌کند. در مورد نمونه‌های مورد بررسی در این پژوهش، اعمال نیرو تا جدا شدن کامل نمونه‌ها از سطح ادامه یافت.

نتایج و بحث

آزمون کشش سطحی

اندازه‌گیری کشش سطحی نمونه‌های آماده‌سازی شده با تعیین زوایای تماس مایعات مختلف روی سطح نمونه‌های مورد آزمون انجام می‌گیرد. مایعات استفاده شده باید دارای اجزای قطبی و پراکنده باشند و محدوده وسیعی از انرژی سطحی را شامل شوند. در جدول ۲ نام و مشخصات مایعات بکار رفته در این آزمون آورده شده است.

نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس به روش ایستا با چهار بار تکرار در جدول ۳ آورده شده است. زاویه تماس همیشه با زمان کاهش می‌یابد که ناشی از نفوذ مایع به سطح آلومینیم دارای فیلم و همچنین تبخیر قطره است. برای به حداقل رساندن خطای آزمایش، اندازه‌گیریها ۹۰ ثانیه پس از قرار گرفتن قطره‌ها روی سطوح انجام گرفت. با وجود اینکه انرژی سطحی گلیسرین از آب کمتر است، ولی به علت گرانیوی زیاد آن، زوایای تماس گلیسرین روی نمونه‌ها از زوایای تماس آب بزرگتر است.

۳۰۱۱ روی سطح نمونه‌ها اعمال شد و سپس نمونه‌ها به مدت ۱ هفته در محیط قرار گرفتند تا فرایند تشکیل فیلم اپوکسی بطور کامل انجام گیرد.

آزمون اندازه‌گیری کشش سطحی

انرژی سطحی نمونه‌های آلومینیمی آماده‌سازی شده با استفاده از ترکیب سیلان دار به روش ایستا اندازه‌گیری شد. در این روش، نمونه مورد آزمایش روی محل نگه دارنده قرار داده شد. سپس، مایعات مختلف با انرژیهای سطحی متفاوت با استفاده از سرنگ مخصوص و با حجم حدود ۰/۵ mL روی سطح نمونه قرار داده شدند. زاویه بین خط مبنای هر قطره و خط مماس بر آن از روی تصویر بزرگ شده قطره در صفحه نمایشگر معین شد. در شکل ۱، تصویر کلی دستگاه و شکل قطره روی سطح نمونه نشان داده شده است.

آزمون FTIR-ATR

از سطح آلومینیم آماده‌سازی شده با محلول سیلان با غلظت ۲۰ درصد وزنی طیف FTIR-ATR برداشت شد.

آزمونهای چسبندگی

آزمون برش متقاطع (cross-cut): چسبندگی درحالت‌های خشک و تر طبق استاندارد ASTM D۳۳۵۹ اندازه‌گیری شد. برای بررسی چسبندگی درحالت تر، نمونه‌ها به مدت ۱۰۰۰ ساعت در محفظه رطوبت قرار داده شدند و بلافاصله بعد از این مدت آزمون برش متقاطع صورت گرفت.

آزمون جدایش کششی (pull-off): چسبندگی درحالت‌های خشک، تر و بازایافتی بر طبق استاندارد ASTM D۴۵۴۱ اندازه‌گیری شد. برای بررسی چسبندگی درحالت تر، نمونه‌ها به مدت ۵۰۰ ساعت در محفظه رطوبت قرار داده شدند و بلافاصله بعد از این مدت آزمون جدایش

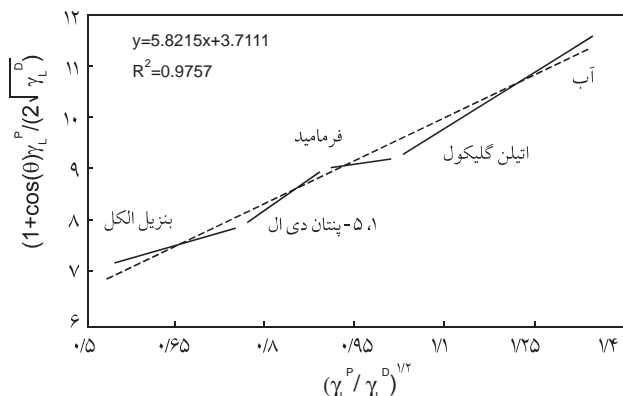
ملاحظه می شود با اعمال لایه سیلان تغییرات قابل توجهی در جزء قطبی انرژی سطحی بوجود می آید. بنظر می رسد این تغییرات در نتیجه ایجاد گروههای قطبی روی سطح زیرآیند باشد.

در نتیجه آماده سازی نمونه ها با محلول سیلان زوایای تماس کاهش می یابد که ناشی از افزایش نسبی در میزان قابلیت تر شدن زیرآیند است. دلیل این امر را می توان به وجود گروههای قطبی از قبیل NH_2 روی سطح آلومینیم نسبت داد [۲۷]. بهبود خاصیت تر شدن سطح تنها به معنای افزایش تماس فیزیکی بین پوشش و زیرآیند است که به تنهایی دلیلی برای افزایش چسبندگی پوشش به زیرآیند محسوب نمی شود. افزایش قابلیت تر شدن شرط لازم برای چسبندگی است اما برای ایجاد استحکام کافی چسبندگی شرط کافی نیست.

آزمون FTIR-ATR

در شکل ۳ طیف FTIR-ATR تهیه شده از نمونه آماده سازی شده با محلول سیلان نشان داده شده است. وجود پیک جذب در ناحیه 993cm^{-1} را می توان به پیوند Al-O-Si نسبت داد [۲۸]. وجود پیکهای جذبی در نواحی 770 و 1100cm^{-1} می تواند مربوط به پیوند Si-O-Si باشد [۱۸، ۱۹]. افزون بر این، پیکهای دوگانه در نواحی 1475 و 1580cm^{-1} را نیز می توان به گروه NH_2 پروتون دار مربوط دانست [۲۸، ۲۹].

ملاحظه می شود که طبق مباحث قبلی علاوه بر ایجاد شبکه سیلوکسان روی سطح آلومینیم، پیوند شیمیایی بین لایه سیلان و سطح آلومینیم نیز برقرار شده است که این امر باعث افزایش چسبندگی پوشش به زیرآیند به مقدار قابل توجهی می شود. با توجه به نتایج بدست آمده از آزمون تعیین قابلیت تر شدن و نتایج طیف سنجی FTIR-ATR می توان پیش بینی کرد که چسبندگی پوشش اپوکسی به سطح آلومینیم افزایش می یابد، یعنی شرط لازم و کافی برای ایجاد استحکام کافی برای



شکل ۲ - چگونگی محاسبه انرژی سطحی و اجزای آن برای سطح آلومینیم رسوب زدایی شده به روش آونز و همکاران.

جدول ۴ - نتایج محاسبه مقدار انرژی سطحی بحرانی و انرژی سطحی به روشهای زیسمن و آونز.

روش آماده سازی	روش زیسمن (mN/m)	روش آونز (mN/m)		
		γ^D	γ^P	γ_C
رسوب زدایی شده	۲۵/۳	۱۴/۸	۱۷/۳	۳۲/۱
با محلول سیلان	۲۵/۴	۵/۷	۴۹/۶	۵۵/۳

تعیین انرژی سطحی

انرژی سطحی مواد جامد بطور غیر مستقیم از طریق اندازه گیری زوایای تماس برای مایعات مورد آزمون انجام می شود. روشهای مختلفی برای تعیین انرژی سطحی ارائه شده است [۲۵] که انتخاب روش وابسته به نوع و خصوصیات سطح و مایعات مورد آزمون است. در این پژوهش، برای ارزیابی قابلیت تر شدن نمونه های آماده سازی شده از روشهای زیسمن و آونز - ویندت [۲۶] استفاده گردید. در روش زیسمن پارامتر تجربی انرژی سطحی بحرانی (γ_C) اندازه گیری می شود که می توان از آن به عنوان معیاری برای ارزیابی قابلیت تر شدن سطح استفاده کرد. γ_C یک جامد از لحاظ نظری مربوط به زاویه تماس صفر درجه است که تر شدن کامل صورت می گیرد. در جدول ۴ مقادیر انرژی سطحی بحرانی معین شده برای نمونه های مختلف آورده شده است.

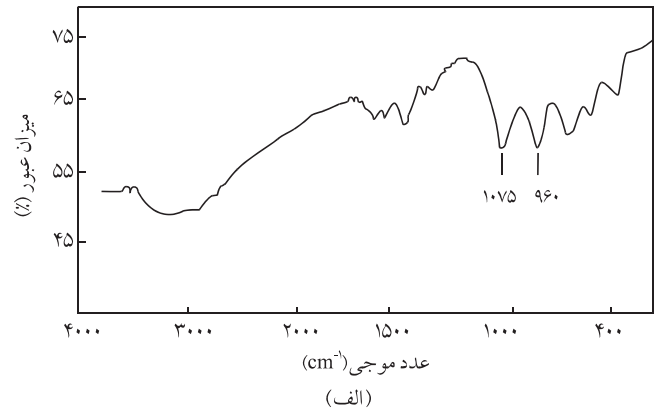
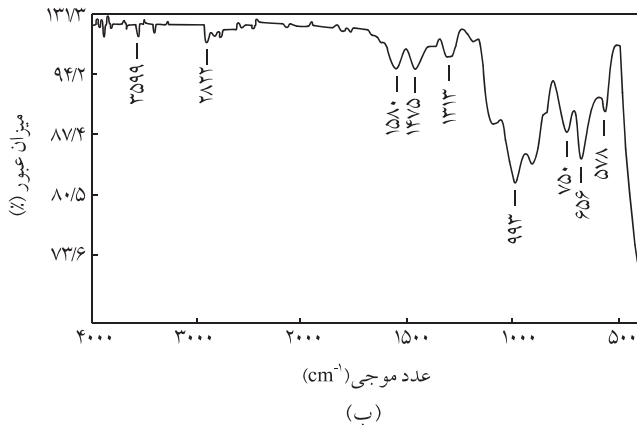
از آنجا که γ_C مقداری برون یابی شده است، ممکن است برای سطح یکسان بسته به مایعات مورد آزمون تغییر کند. بنابراین، برای به حداقل رساندن اختلافات بین مقادیر γ_C بدست آمده، آونز و همکاران انرژی سطحی را به عنوان ترکیبی از دو عامل جزء قطبی (γ^P) و جزء پراکنده (γ^D) در نظر گرفتند:

$$\gamma = \gamma^D + \gamma^P \quad (4)$$

رابطه زاویه تماس با انرژی سطحی به شکل زیر بیان می شود:

$$\gamma_{LV} (1 + \cos(\theta)) = 2(\gamma_S^P \gamma_L^P)^{1/2} + 2(\gamma_S^D \gamma_L^D)^{1/2} \quad (5)$$

بنابراین اجزای انرژی سطحی γ_S^P و γ_S^D را می توان با رسم $(1 + \cos(\theta))\gamma_L^P / (2(\gamma_L^D)^{1/2})$ در مقابل $(\gamma_L^P \gamma_L^D)^{1/2}$ (شیب منحنی و عرض از مبدا منحنی بدست آمده) بدست آورد. در شکل ۲ روش اندازه گیری انرژی سطحی به روش آونز - ویندت برای نمونه چربی گیری شده آمده است و در جدول ۴ مقادیر انرژی سطحی محاسبه شده به این روش برای نمونه های مختلف آورده شده است. چنانچه



شکل ۳- طیفهای FTIR-ATR سطح آلومینیم (الف): چربی گیری شده و (ب) آماده سازی شده با محلول سیلان.

چسبندگی فراهم شده است.

آزمون برش متقاطع

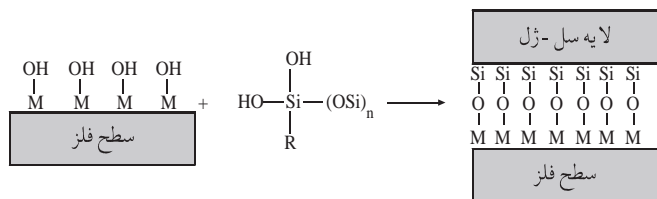
در هر حالت ۳ نمونه مورد آزمایش قرار گرفت. در حالت خشک بجز در نمونه رسوب زدایی شده، در سایر نمونه ها اعم از کرومات دار شده و آماده سازی شده با سیلان چسبندگی خوب و در حد ۵B (ASTM D۳۳۵۹) بوده و در مورد نمونه رسوب زدایی شده چسبندگی در حد ۴B بود. نتایج آزمون برش متقاطع در حالت تر در جدول ۵ ارائه شده است. با توجه به نتایج این آزمون ملاحظه می شود که بطور کلی استفاده از سیلان باعث افزایش چسبندگی می شود، اما از آنجا که این آزمون جنبه کیفی دارد برای بدست آوردن نتایج بهتر از آزمون جدایش کششی استفاده می شود.

آزمونهای چسبندگی

آزمونهای چسبندگی به دوروش و در شرایط خشک، تر و بازیافتی انجام گرفت. منظور از چسبندگی خشک، مقدار استحکام چسبندگی پس از اعمال پوشش روی نمونه و چسبندگی تر، استحکام چسبندگی در محیط مرطوب پس از قرار گرفتن نمونه در کابین رطوبت به مدت ۱۰۰۰ ساعت است. چسبندگی بازیافتی، استحکام چسبندگی پس از قرار گرفتن نمونه در شرایط مرطوب و سپس قرار گرفتن در دسیکاتور به مدت ۴۸ ساعت است و مقدار کاهش استحکام چسبندگی پس از خشک شدن، چسبندگی از دست رفته است.

جدول ۵- نتایج آزمونهای چسبندگی به روشهای برش متقاطع و جدایش کششی در حالت های خشک، تر و بازیافتی (اعداد داخل پرانتز انحراف معیار مقادیر اندازه گیری شده است).

جدایش کششی				برش متقاطع	آزمون روش آماده سازی
چسبندگی از دست رفته (%)	چسبندگی بازیافتی (%)	چسبندگی تر (kPa)	چسبندگی خشک (kPa)	چسبندگی تر	
۳۳	۶	۴۳۵/۲ (۹۴/۴)	۶۵۲/۸ (۸۸/۴)	۳B	رسوب زدایی شده
۸	۱۳	۱۱۴۲/۲ (۱۹۷/۲)	۱۴۰۰/۸ (۳۴)	۴B	کرومات دار شده
۱۶	۱۴	۱۵۰۹/۶ (۱۵۶/۴)	۱۷۹۵/۲ (۱۰۲)	۴B	محلول ۲ درصد سیلان
۸	۷	۱۳۸۷/۲ (۳۴)	۱۵۰۶/۹ (۱۲۹/۲)	۴B	محلول ۱ درصد سیلان
۴۰	۲۹	۸۱۶ (۲۵۸/۴)	۱۳۷۳/۶ (۲۷/۲)	۴B	محلول ۰/۵ درصد سیلان



شکل ۶- پیوندهای احتمالی بین لایه سیلان با زیرآبند.

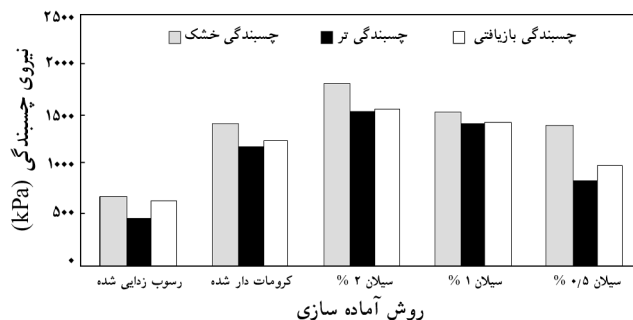
پیوندهای شیمیایی بین لایه سیلان نفوذناپذیر (Si-O-Si) با زیرآبند آلومینیم (Si-O-Al) و پوشش اپوکسی نسبت داد (شکل ۶). پیوندهای کووالانسی ایجاد شده در برابر مولکولهای آب نیز پایدار بوده و آبکافت نمی شوند [۱۹،۲۰].

نتیجه گیری

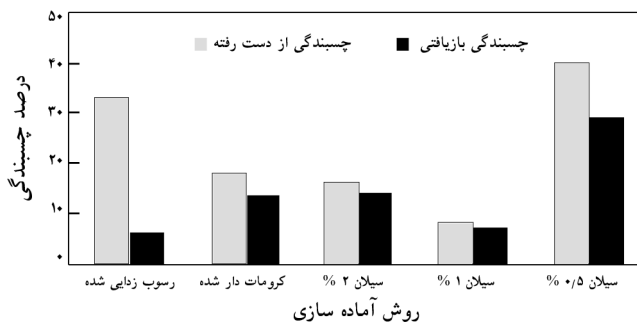
با توجه به نتایج بدست آمده از آزمون تعیین قابلیت تر شدن و طیف سنجی FTIR-ATR می توان پیش بینی کرد که آماده سازی نمونه ها با محلول سیلان، به دلیل وجود گروههای قطبی از قبیل NH_2 روی سطح آلومینیم که به معنای افزایش تماس فیزیکی بین پوشش و زیرآبند است افزایش نسبی در قابلیت تر شدن زیرآبند بوجود می آید. افزون بر آن، لایه سیلان می تواند پیوند شیمیایی نیز با سطح آلومینیم برقرار کند. به عبارت دیگر، شرط لازم و کافی برای ایجاد استحکام کافی برای چسبندگی فراهم شده است. از سوی دیگر با انتخاب پوشش اپوکسی امکان واکنش بین گروههای NH_2 لایه سیلان و گروههای اپوکسی وجود خواهد داشت. این امر نیز عامل مؤثری در افزایش چسبندگی پوشش به زیرآبند است که نتایج آزمونهای چسبندگی هم این موضوع را تایید می کند. از این رو، می توان از سیلانها به عنوان یکی از جایگزینهای مناسب سیستمهای کرومات دار شده نام برد.

مراجع

1. Wernick S., Pinner R. and Sheasby P. G. , *The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys*, Finishing, USA, 1987.
2. Lorking K. F. and Mayne E.O., *The Corrosion of Aluminum*, *J. Appl. Chem.*, **11**, 170-176, 1961.
3. Brown G. M., Shimizu K., Kobayashi K., Thompson G. E. and Wood G.C., *The Development of Chemical Conversion Coatings on Aluminum*, *Corr. Sci.*, **35**, 253-256, 1993.



شکل ۴- چسبندگی نمونه های مختلف در حالت های خشک، تر و باز یافتی.



شکل ۵- مقایسه درصد چسبندگیهای از دست رفته و باز یافتی.

آزمون جدایش کششی

در هر حالت ۵ نمونه مورد آزمایش قرار گرفت که میانگین اعداد بدست آمده در جدول ۵ و شکل ۴ ارائه شده است. همچنین، در جدول ۵ و شکل ۵ نتایج اندازه گیری درصد چسبندگیهای از دست رفته و باز یافتی نسبت به حالت خشک ارائه شده است. ملاحظه می شود که در حالت استفاده از سیلان به عنوان آستری آماده سازی بهبود قابل توجهی در چسبندگی خشک، تر و باز یافتی نسبت به نمونه رسوب زدایی شده و حتی نمونه کرومات دار شده مشاهده می شود. دلیل این امر را می توان با توجه به مکانیسمهای عملکرد بهبود دهنده های چسبندگی به برقراری

4. *Dangerous Properties of Industrial Materials*, Sax N.I.(Ed.), Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
5. Schram T., Goeminne G., Terryn H., Vanhoolst W. and Van Espen P., Study of Composition of Zirconium Based Chromium Free Conversion Layers on Aluminum, *Trans. I. M. F.*, **73**, 91-96, 1995.
6. Funk W., Thin-layer Technology in Organic Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **28**, 3-7, 1996.

7. Mirabedini S.M., Scantlebury J.D., Thompson G.E. and Moradian S., Polyacrylic Acid as a Surface Pretreatment for 1050 Aluminum Alloys, 2nd International Symposium on Aluminum Surface and Science Technology, UMIST, Manchester, 485-490, 2000.
8. Maeghe I., Jaehne E., Henke A., Adler H. J. P., Bram C., Jung C., and Stratmann M., Ultrathin Organic Layers for Corrosion Protection, *Macromol. Symp.*, **126**, 7-12, 1997.
9. Buchheit R.G. and Drewne C.A., Non-Chromate Talc Conversion Coatings for Aluminium, 18th DOE Compatibility, Ageing and Service Life Conference, Savannah River, GA, 1993.
10. Melzer J.I.; Chromium Free Aluminum Treatment, *US Pat. 5, 641, 542*, June 24, 1997.
11. Mirabedini S. M., The Role of the Interfacial Layer on the Performance of a Powder Coated Aluminium Alloy, PhD Thesis, UMIST, UK, 2000.
12. Arnott D.R., Ryan N.E., Hinton B. R.W., Sexton B.A. and Hughes A.E., Auger and XPS Studies of Cerium Corrosion Inhibition on 7075 Aluminum, *Appl. Surf. Sci.*, **22**, 236-241, 1985.
13. Schrieever M.P., Non Chromate Oxide Coating for Aluminum Substrates, *US Pat. 5,551,994*, 1996.
14. Danilids I., Sykes J.M., Hunter J.A. and Scamans G.M., Manganese Based Corrosion Treatment, *Surf. Eng.*, **15**, 401-407, 1999.
15. Rangel C.M., Simoes A., Newman R.C., The Formation of an Alternative Conversion Coatings for Aluminum in Buffered Molybdate Solutions, *Portugaliae Electrochemica Acta*, **15**, 383-387, 1997.
16. Pearlstein F. and Agarwala V.S., Trivalent Chromium Conversion Coatings for Aluminum, *US Pat. 5,304,257*, 1994.
17. Kachurina O., Metroke T.L., Stesikova E. and Knobbe E.T., Comparison of Single and Multilayer Coatings Based on Ormocil and Conversion Layers for Aluminum Alloy Corrosion Inhibition, *J. Coat. Technol.*, **74**, 43-47, 2002.
18. *Surface Coating-I*, Wilson A.D., Nicholson J.W. and Prosser H.J. (Eds.), Chap. 6, Elsevier, London, 1987.
19. *Structural Adhesive: Developments in Resin and Primers*, Kinloch A.J. (Ed.), Chap. 8, Elsevier, London, 1987.
20. *Silane Coupling Agents*, Plueddemann E.P. (Ed.), Plenum, New York, 1982.
21. Rosen M.R., From Treating Solution to Filler Surface and Beyond, *J. Coat. Technol.*, **50**, 70-76, 1978.
22. Waldman B., Silane Coupling Agents Improve Performance, *Modern Paint Coat.*, **86**, 34-38, 1996.
23. Walker P., Organo Silanes as Adhesion Promoters for Organic Coatings, *J. Coat. Technol.*, **52**, 49-55, 1980.
24. *Adhesion and Adhesive*, Kinloch A. J. (Ed.), Chapman & Hall, UK, 1990.
25. Oosting R., Durability and Performance of Treated Aluminum Substrates, PhD Thesis, Delft University of Technology, The Netherlands, 1995.
26. *Advances in Chemistry Series*, Gould R.F. (Ed.), American Chemical Society, Washington, 1984.
27. Child T. and Van Ooij W.J., Application of Silane Technology to Prevent Corrosion of Metals and Improve Paint Adhesion, *Coat. World*, 42-47, 1999.
28. Boerio F.J., Infrared Spectra of Polymers and Coupling Agents Adsorbed onto Oxidized Aluminum, *Polym. Prepr.*, **22**, 297-303, 1981.
29. Boerio F.J., Structure and Properties of Silane Primers for Adhesive Bonding of Metals, *Polym. Prepr.*, **24**, 204-210, 1983.