

فرآیند ساخت و ارزیابی خواص پوشش کامپوزیتی سیلیکا-آلومینا با نسبت‌های مختلف

مزگان شفیعی، مهدی کلانتر، سیدصادق قاسمی و مسعود مصلائی پور

گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه یزد

(دریافت مقاله : ۹۴/۰۱/۱۹ - پذیرش مقاله : ۹۴/۰۹/۱۴)

چکیده

پوشش کامپوزیتی سیلیکا-آلومینا روی فلزات و آلیاژها و بخصوص بر روی فولادها می‌تواند نقش افزایش مقاومت به سایش، مقاومت به خوردگی و مقاومت به اکسیداسیون را داشته باشد. در همین راستا در این تحقیق پوشش کامپوزیتی سیلیکا-آلومینا به روش سل-ژل روی فولاد St 52 مورد بررسی قرار گرفته است. سل آلومینا با استفاده از آلومینیوم ایزوپروپوکساید و سل سیلیکا نیز با استفاده از تتراآتوکسید سیلیسیم به عنوان پیش ماده تهیه گردید. سپس دو سل با نسبت‌های وزنی مختلف با یکدیگر مخلوط شد. نمونه‌های فولادی پس از پولیش و چربی‌گیری با روش غوطه‌وری پوشش داده شدند. پوشش‌های اعمال شده پس از خشک شدن در دمای محیط، در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت پخت شدند. میکروساختار و آنالیز فازی پوشش به ترتیب توسط میکروسکوپ SEM و XRD و مقاومت به خوردگی آن با انجام تست‌های الکتروشیمیایی و چسبندگی پوشش به روش pull off مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که با افزایش محتوای سیلیکا در پوشش‌های کامپوزیتی سیلیکا-آلومینا ریزساختار متراکم و همگن‌تری حاصل شده و مقاومت در برابر خوردگی و استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: فولاد، سل-ژل، پوشش سیلیکا-آلومینا، خوردگی.

The process of preparing and evaluation of silica-alumina composite coating properties with different proportion

M. Shafiei, M. Kalantar, S. S. Ghasemi and M. MosallaePour

Department of Materials Engineering, University of Yazd

(Received 8 April 2015, accepted 5 December 2015)

Abstract

Silica-alumina composite coatings have been applied on metals, alloys and special steels to increase the wear resistance, corrosion resistance, and resistance to oxidation. In this regard, silica-alumina ceramic coating by sol-gel method was applied on Carbon Steel. Alumina sol was prepared by using Aluminum-isopropoxide as a precursor and Silica sol was prepared by using Tetraethyl Orthosilicate as a precursor. Then the sols with the different weight ratios of $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ were mixed together and steel samples after polishing and degreasing were coated by dipping method. Microstructure and Phase analysis of coated samples evaluated by using scanning electron microscopy and X-ray diffraction techniques. Corrosion resistance and adhesion strength evaluated by using electrochemical testing and pull off method. The results show that with increasing silica content in the silica-alumina composite coatings corrosion resistance and adhesion strength of the coating to the substrate increases

Keywords: steel, sol-gel, silica-alumina coating, corrosion.

E-mail of corresponding author: m.shafiei162@gmail.com.

مقدمه

دیرگدازی، پایداری شیمیایی و مقاومت در برابر اکسیداسیون بالا مورد توجه قرار گرفته‌اند. پوشش‌های بر پایه آلومینا به دلیل سختی و دیرگدازی بالا از مقاومت به سایش و پایداری حرارتی بالایی برخوردار هستند [۲۲-۱۸]. در مقابل پوشش‌های بر پایه سیلیس به دلیل ایجاد فاز شیشه تراکم و همگنی بالاتری داشته و اتصال و چسبندگی خوبی با زیر لایه ایجاد می‌نمایند که نتیجه آن مقاومت در برابر خوردگی بالاتر نسبت به پوشش آلومینایی است [۲۷-۲۳ و ۷-۸]. پوشش سیلیکا-آلومینا به دلیل پایداری بالاتر نسبت به سیلیکا و آلومینا و داشتن خواص تجمیعی از این دو ترکیب مورد توجه بیشتری قرار گرفته است [۲۹-۲۸ و ۱۲]. خواص حفاظتی این نوع پوشش با توجه به فشردگی و دانه‌بندی ساختار شکل گرفته، درجه آمورف یا کریستالی بودن آن، درجه همگنی و میزان چسبندگی پوشش به زیرلایه مورد بحث قرار می‌گیرد [۳۰ و ۱۱-۱۲]. کیفیت پوشش خود بستگی به نسبت اتمی Al/Si در ساختار پوشش، غلظت Al یا Si در سل، دما و PH محلول سل، سیالیت و شفافیت سل، درجه هیدرولیز شدن و یا به عبارتی درجه ژله‌ای شدن دارد [۳۱-۳۲ و ۱۰]. در پوشش‌های $SiO_2-Al_2O_3$ که در قیاس با ترکیب استوکیومتریک مولیت^۴ (Si:Al=۱:۳) از SiO_2 غنی‌تر باشند، تمایل به آمورف شدن بالاتر است. با داشتن یک مقدار اضافی از Al_2O_3 ، نرخ کریستالی شدن بطور قابل توجهی افزایش یافته و دمای کریستالی شدن کاهش می‌یابد [۳۰]. اندازه ذرات SiO_2 و Al_2O_3 به شدت بر دمای کریستالی شدن مؤثر است. زمانی که این ذرات بزرگ باشند، $\alpha-Al_2O_3$ و کریستوبالیت تشکیل می‌شوند که در دماهای بالا وجود دارند [۳۳].

نی یو^۵ و همکارانش [۱۰] از تترااتوکسید سیلیسیم (TEOS) و نیترات آلومینیوم^۷ به عنوان پیش ماده برای تهیه سل

امروزه فولادها و انواع آلیاژهای فلزی به طور گسترده‌ای به عنوان مواد ساختاری در کاربردهای مختلف مهندسی استفاده می‌شوند. در بسیاری از موارد لازم است خواص مقاومت به اکسیداسیون، مقاومت به خوردگی، مقاومت به سایش، زیست سازگاری، اپتیکی و فتوالکتریک و پایداری شیمیایی و حرارتی در دماهای بالا و در محیط‌های خوردنده و تهاجمی برای فلزات و آلیاژها بهبود یابد [۱-۲]. یکی از روش‌ها برای عملی نمودن هدف فوق اعمال پوشش‌های سطحی است و تا بحال کارهای تحقیقاتی زیادی در این راستا صورت گرفته است [۱۲-۳]. از مهمترین روش‌های پوشش‌دهی می‌توان به رسوب فیزیکی^۱ یا رسوب شیمیایی^۲ از فاز بخار [۱۳]، پاشش پلاسمایی [۱۴ و ۶] و سل-ژل^۳ [۱۷-۱۵] اشاره نمود.

در این میان روش سل-ژل برای اعمال پوشش سرامیکی بخصوص سرامیک‌های اکسیدی بر روی سطح فلزات مورد توجه قرار گرفته است. در این فرآیند مواد شیمیایی مورد استفاده برای فراهم کردن سل در یک حلال مناسب حل می‌شوند و زیرلایه‌ها با غوطه‌وری در محلول سل پوشش‌دهی می‌شوند. سپس از طریق واکنش‌های شیمیایی در درجه حرارت پایین ژل تشکیل می‌گردد که تحت خشک کردن و در نهایت تحت عملیات پخت قرار می‌گیرد تا پوشش سرامیکی مورد نظر حاصل شود. از مزایای روش سل-ژل می‌توان به سادگی فرآیند، هزینه کم، قابلیت اعمال پوشش بر روی اجسام با هندسه پیچیده، کنترل دقیق ترکیب و ریزساختار، کنترل آسان ضخامت پوشش و عدم نیاز به دمای بالا یا اتمسفر خنثی اشاره نمود.

استفاده از سرامیک‌های اکسیدی چون زیرکونیا، آلومینا، سیلیکا و سیلیکا-آلومینا به عنوان پوشش به دلیل سختی،

⁴ Mullite

⁵ Niu

⁶ Tetraethyl Orthosilicate

⁷ aluminum nitrate

¹ PVD: Physical vapor precipitation

² CVD: Chemical vapor Precipitation

³ Sol-gel

آماده‌سازی سل سیلیکا-آلومینا و غوطه‌وری نمونه‌ها

برای تهیه سل آلومینا آب دی‌یونیزه شده به عنوان حلال و آلومینیوم‌ایزوپروپوکساید^۲ با خلوص ۹۸٪ به عنوان پیش ماده، توسط همزن مغناطیسی در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد به مدت ۴۵ دقیقه به شدت همزده شد تا عمل هیدرولیز و حذف ایزوپروپانول به خوبی انجام گیرد. سپس اسید نیتریک یک مولار جهت پایدار سازی سل به مخلوط افزوده شد و محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد همزده می‌شود. برای تهیه سل سیلیکا ابتدا آب و تترائیل اورتوروسیلیکات^۳ با نسبت مولی ۴ به ۱ مخلوط شدند. به منظور حلالیت کامل این دو ماده از حلال اتانول مطلق با نسبت حجمی مساوی با تترائتوکسید سیلیسیم استفاده شد. محلول حاصل به مدت نیم ساعت در دمای اتاق به کمک همزن مغناطیسی بهم زده شد. سپس به منظور افزایش کینتیک واکنش از کاتالیزور اسیدی اسید نیتریک استفاده شد. محلول حاصل به مدت ۱ ساعت در دمای محیط بهم زده شد و سل شفاف سیلیکا حاصل شد. سپس دو سل آلومینا و سیلیکا با نسبت‌های وزنی مختلف با هم مخلوط شده تا سل با نسبت‌های وزنی $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=1:1$ (نمونه B) و $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=3:1$ (نمونه C) حاصل شود. در فرآیند پوشش دهی نمونه‌ها بصورت عمودی وارد هر یک از سل های فوق شده و با سرعت ثابت 3mm/sec بیرون کشیده شدند. همچنین به منظور مقایسه خواص پوشش سیلیکا-آلومینا با پوشش سیلیکا، تعدادی نمونه به عنوان نمونه شاهد مورد پوشش دهی در داخل سل سیلیکا قرار گرفتند. سپس نمونه‌های پوشش داده شده بعد از خشک شدن به مدت ۲ ساعت در دمای محیط، و به مدت ۱ ساعت در دمای 110°C نگه داشته شدند تا با کاهش نرخ تبخیر آب و حلال‌های دیگر از ایجاد ترک در پوشش جلوگیری شود. بعد از آن با رسیدن دمای کوره به 500°C نمونه‌ها به مدت

استفاده کردند. آن‌ها نشان دادند که چسبندگی و پایداری حرارتی پوشش با افزایش درصد SiO_2 در سل $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ و با انجام یک عملیات پیش اکسیداسیون زیرلایه در دمای مناسب، بهبود می‌یابد. شرایط عملیاتی بهینه برای تولید پوشش‌های دارای کیفیت بالا شامل مراحل: (۱) پیش اکسیداسیون زیرلایه فلزی در 900°C درجه سانتیگراد برای مدت ۵ ساعت و به دنبال آن (۲) رسوب دادن پوشش از سل دارای نسبت $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=5:1$ و کلسیناسیون برای ۲ ساعت در 650°C درجه سانتی گراد است.

سی منوسکی^۱ و همکارانش [۴] در یک کار تحقیقاتی دیگر نشان دادند پوشش‌های $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ بر روی سطح آلیاژهای FeCrAl به روش سل-ژل به شدت باعث کاهش نرخ تشکیل لایه اکسیدی و کاهش میزان افزایش جرم نمونه در حین اکسیداسیون در دمای 1200°C درجه سانتیگراد می‌شود. نشان داده شد که پوشش‌های $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ با محتوای Al_2O_3 زیاد (نسبت اتمی $\text{Si}:\text{Al}=1:3$) دارای سطح ویژه و درجه کریستالی بالایی و در نتیجه تخلخل زیادتری نسبت به پوشش با نسبت اتمی $\text{Si}:\text{Al}=1:1$ است و در نتیجه نفوذپذیرتر بوده و مقاومت به اکسیداسیون کمتری دارد.

روش تحقیق

آماده‌سازی نمونه‌ها

نمونه‌های فولادی St52 با ابعاد $30 \times 20 \times 3\text{ mm}$ تهیه شد. به دلیل اینکه در روش سل-ژل زبری سطح دارای اهمیت است و چسبندگی از طریق قفل‌های مکانیکی صورت می‌گیرد، نمونه‌ها تا سمباده ۲۲۰ ساب زده شدند. قبل از غوطه‌وری، نمونه‌ها توسط آب و صابون چربی‌گیری شده و با استون شسته شدند تا هر گونه آثار چربی روی سطح از بین برود.

² aluminium iso-propoxide³ Tetraethyl orthosilicate¹ cmanowski

تبادل برسند. سپس پتانسیل مدار باز (OCP)^۳ با استفاده از دستگاه پتانسیواستات (مدل SAMA500، ایران) اندازه‌گیری گردید. منحنی‌های پلاریزاسیون تافل در شرایط نرخ اسکن ۰/۱ میلی‌ولت بر ثانیه و در پتانسیل‌های ۱۰۰۰ میلی‌ولت بیشتر و ۵۰۰ میلی‌ولت کمتر از پتانسیل بدست آمده در پتانسیل مدار باز (OCP) بدست آمدند.

الگوی تفرق اشعه X با استفاده از دستگاه XRD (مدل PHILIPS PW3040) در شرایط $\lambda_{CuK\alpha}=1/54^{\circ}A$ ، تغییرات زاویه ۲θ در محدوده ۹۰-۱۰ و به مدت ۱ ساعت انجام گرفت.

استحکام چسبندگی نمونه‌های پوشش داده شده با توجه به استاندارد ASTM D4501 و دستگاه pull off اندازه‌گیری گردید.

نتایج و بحث

شکل ۱ نتایج حاصل از آزمون FTIR بر روی ژل خام را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، یک پیک پهن در 3436cm^{-1} و یک پیک دیگر در 1641cm^{-1} می‌شود که مربوط به باقی مانده آب موجود در پوشش است. همچنین پیک دیگری در 1384cm^{-1} مشاهده می‌گردد که حضور گروه‌های آلکیلی (پیش ماده باقی مانده) را نشان می‌دهد. عوامل فوق با انجام پخت یا کلسیناسیون از پوشش خارج می‌گردند. پیوندهای موجود در طول موج‌های 1077cm^{-1} و 464cm^{-1} مربوط به پیوند Si-O-Si هستند. نتایج مطالعات نشان داده که با افزایش محتوای SiO_2 موجود در سل شدت پیک موجود در 1077cm^{-1} افزایش می‌یابد [۱۰]. همچنین طول موج 790cm^{-1} مربوط به پیوندهای Si-OH و طول موج 955cm^{-1} مربوط به پیوندهای Al-O-Si است.

۱ ساعت در این دما نگه داشته شدند و سپس در کوره به آرامی تا دمای محیط سرد شدند. عملیات غوطه‌وری، خشک کردن و پخت برای دستیابی به پوشش سه لایه، سه مرتبه تکرار شد. لازم به ذکر است برای مطالعات آنالیز حرارتی، با تبخیر و همزدن سل در مدت طولانی عمل ژله-ای شدن صورت گرفت و نمونه‌هایی از ژل خام بدست آورده شد. برای مطالعات آنالیز اشعه X، ژل خام بدست آمده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه گردید.

ارزیابی ریزساختار، ترکیب و خواص

مطالعات ریزساختار سطحی و سطح مقطع عرضی نمونه‌های پوشش داده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (VEGA3 TESCAN, Czech) انجام گرفت. برای بررسی ریزساختار سطح مقطع عرضی پوشش، نمونه‌ها توسط وایرکات برش خورده و مراحل پولیش تا سنباده ۲۰۰۰ را طی نمودند.

برای اطمینان از اینکه ژل بدست آمده هیدروکسید است یا خیر و اینکه مواد آلی به چه شکلی در ژل ظاهر می‌شوند، بر روی ژل خشک شده در دمای $110^{\circ}C$ آنالیز

^۱ FTIR (BRUKER- EQUINOX 55, Germany) در محدوده $4000-500\text{cm}^{-1}$ صورت گرفت.

آنالیز حرارتی افتراقی^۲ بر روی ژل خام به منظور بررسی انواع تحولات فیزیکی و شیمیایی و دمای انجام آن‌ها انجام گرفت ($110^{\circ}C$, $10^{\circ}C/\text{min}$, Ar, STA 504, BAHR).

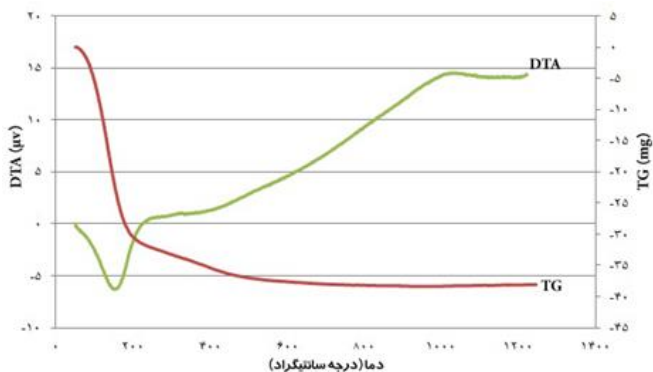
برای ارزیابی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها از یک سلول الکتروشیمیایی سه الکتروده (الکتروده کالومل، الکتروده پلاتین و قطعه کار) استفاده گردید. نمونه‌ها در یک الکترولیت NaCl ۳/۵٪ و در دمای محیط غوطه‌ور گردیدند و در حدود ۳۰ دقیقه زمان داده شد تا با الکترولیت به

^۱ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

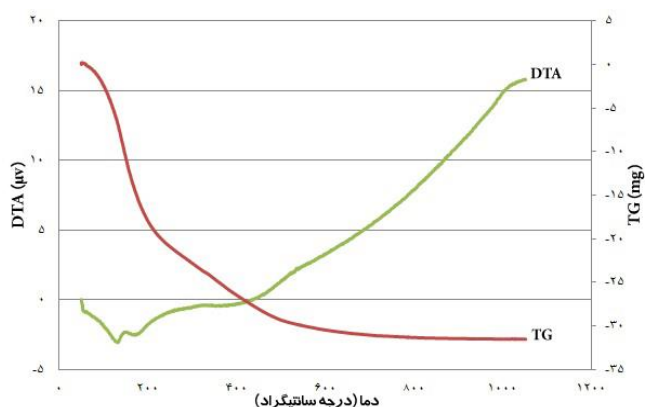
^۲ DTA-TG: Differential Thermal Analysis-Thermal Gravity

^۳ Open Circuit Potential

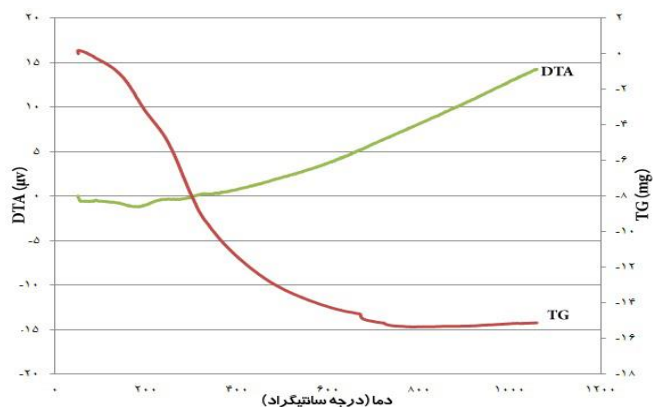
پخت شکل می‌گیرد. در مرحله بعدی منحنی‌های DTA با یک شیب مثبت ادامه پیدا کرده است (فرآیند گرمازا) که مربوط به کریستالیزاسیون ژل است. به دلیل نفوذی بودن فرآیند این تبدیل بصورت تدریجی است.



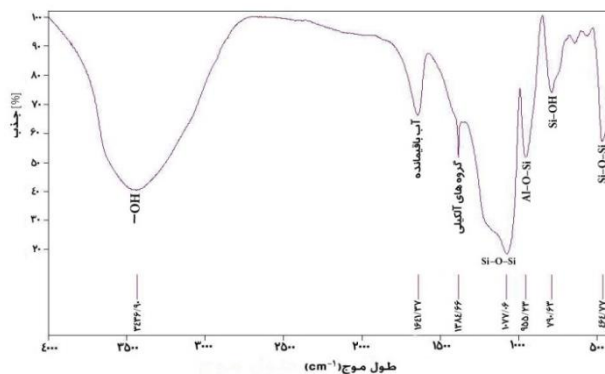
شکل ۲. منحنی DTA و TG مربوط به ژل سیلیکا-آلومینا با نسبت وزنی B



شکل ۳. منحنی DTA و TG مربوط به ژل سیلیکا-آلومینا با نسبت وزنی A



شکل ۴. منحنی DTA و TG مربوط به ژل سیلیکا-آلومینا با نسبت وزنی C



شکل ۱. منحنی FTIR برای ژل سیلیکا-آلومینای خشک شده در دمای ۱۱۰°C به مدت یک ساعت.

با توجه به شکل ۲ و منحنی تغییرات وزن نمونه با دما برای ژل سیلیکا-آلومینا با نسبت وزنی $SiO_2:Al_2O_3=1:1$ (نمونه B)، مشاهده می‌گردد که یک کاهش وزن شدید از دمای حدود $70^\circ C$ شروع می‌شود و تا دمای حدود $400^\circ C$ ادامه می‌یابد که مربوط به تبخیر حلال و حذف گروه‌های آلی از ژل است. با توجه به نتایج FTIR، در ژل بدست آمده ترکیبات هیدروکسیدی، آلکیلی، سیلیکاتی، هیدروسیلیکات و اکسیدی سیلیکاتی وجود دارد که تمام این عوامل در ضمن حرارت دهی تجزیه می‌شوند. همچنین این کاهش وزن در منحنی DTA به صورت یک پیک گرماگیر در حدود $200^\circ C$ دیده می‌شود. این تغییرات برای ژل‌های با ترکیب وزنی A در دمای $100^\circ C$ و برای ترکیب وزنی C مشابه نمونه B در دمای $200^\circ C$ اما ضعیف‌تر دیده می‌شود. از مقایسه منحنی‌های DTA و TG در شکل ۲، ۳ و ۴ مشاهده می‌شود که اولاً برای هر سه مورد پیک‌های تجزیه با کاهش جرم مطابقت خوبی دارند. دوم می‌توان نتیجه گرفت که ترکیبات آلی-فلزی سیلیسیم‌دار مشکل‌تر از ترکیبات آلی-فلزی آلومینیم‌دار تجزیه می‌شوند و در دمای عملیات حرارتی مشابه ترکیبات آلی بیشتری در پوشش‌های با سیلیس بالاتر (نمونه پوششی با ترکیب وزنی C) باقی می‌ماند. به همین دلیل این نوع پوشش انعطاف‌پذیری بالاتری داشته و همان‌طور که در ادامه نیز خواهد آمد در این پوشش ریزترک‌های کمتری در هنگام

ترک‌هایی مشاهده می‌گردد و فصل مشترک پوشش به زیرلایه به طور محسوسی حفره‌دار شده است. شکل ۷ نتایج تفرق اشعه X برای ژل‌های سیلیکا-آلومینا با نسبت‌های وزنی A، B و C که در دمای 500°C کلسینه شده‌اند، را نشان می‌دهد. مطابق شکل فوق ساختار پودر حاصل از هر سه ژل تقریباً آمورف است. پیک مشاهده شده در 23° درجه مربوط به SiO_2 است. همچنین پیک ضعیفی در 67° درجه وجود دارد که مربوط به Al_2O_3 است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش محتوای آلومینا و سیلیکا در سل به ترتیب شدت پیک‌های مربوط به Al_2O_3 و SiO_2 افزایش می‌یابد. همچنین به دلیل اینکه آلومینا در دماهای پایین‌تری کریستالیزه می‌گردد، با افزایش محتوای آلومینا، مقدار کریستالیزه شدن ژل در دمای ثابت 500°C درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد و نمودار مربوط در سطح پایین‌تری نسبت به بقیه قرار می‌گیرد.

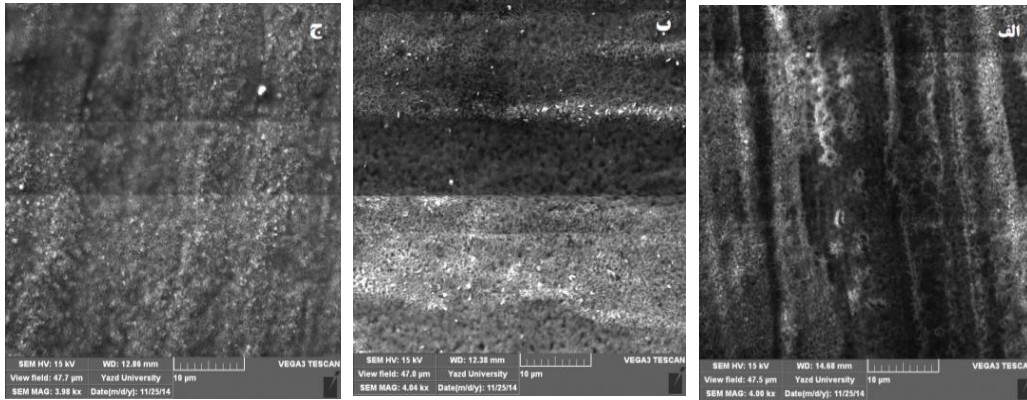
در مطالعات مشابه که برای پوشش آلومینا-سیلیکا غنی از سیلیس بر روی آلیاژ FeCrAl انجام گرفته است به چنین نتایج مشابهی رسیده‌اند [۱۱].

نتایج مربوط به استحکام چسبندگی (pull off) نمونه‌های فولادی پوشش داده شده در جدول ۱ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه با پوشش سیلیکا-آلومینا با نسبت وزنی C دارای بیشترین و نمونه A کمترین استحکام چسبندگی را دارند. حضور سیلیکا در پوشش باعث می‌شود تا ذرات آلومینا نتوانند به خوبی رشد کنند و این هسته‌های کوچک موجب افزایش سطح مخصوص پوشش می‌گردند و در نتیجه باعث افزایش چسبندگی پوشش به زیرلایه می‌گردند. همچنین با افزایش میزان SiO_2 در پوشش درصد فاز آمورف و ریزدانه‌های فاز کریستالی را داشته که منجر به قابلیت بالاتر زینتر شدن می‌گردد که نتیجه آن چسبندگی بیشتر پوشش به زیرلایه است. بنابراین نمونه فولادی پوشش داده شده با نسبت

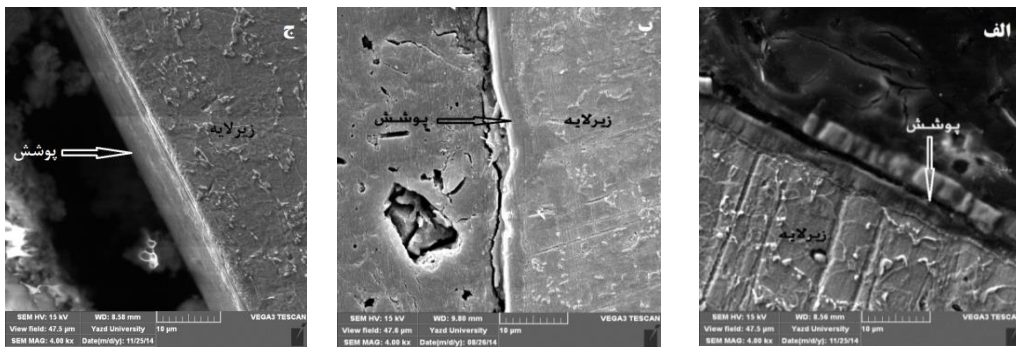
برای هر سه نمونه ژل کریستالیزاسیون در دمای 1000°C کامل می‌شود. در شکل ۳ در منحنی DTA مربوط به نمونه A (پوشش غنی از آلومینا) دو پیک گرمازا وجود دارد که به ترتیب مربوط به تجزیه عامل آلی آلومینیوم‌دار و عامل آلی سیلیسیم‌دار است و در شکل ۴ برای نمونه پوششی C نیز این دو پیک بطور خفیف‌تری مشاهده می‌شوند. برای دو ترکیب وزنی A و B منحنی TG تقریباً در دمای 500°C کاملاً افقی می‌گردد که نشان دهنده حذف کامل ترکیبات آلی از پوشش است. در حالی که برای نمونه C (غنی از سیلیس) به دلیل نیاز به دمای بالاتر تجزیه تقریباً در دمای 800°C درجه سانتی‌گراد منحنی TG افقی شده و واکنش‌های تجزیه ترکیبات آلی به پایان می‌رسند.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح نمونه‌های فولادی پوشش داده شده با نسبت‌های وزنی مختلف از سیلیس و آلومینا (نمونه‌های A، B و C) در شکل ۵ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود برای نمونه‌های B و C نسبت به نمونه A ریزساختار همگن‌تر و فاقد حفره و ترک حاصل شده است. ولی در نمونه A حفره‌هایی دیده می‌شود که مربوط به حذف کامل ترکیبات آلی و تحول کامل فازی از حالت آمورف به کریستالی است. بدین ترتیب حضور سیلیس بالاتر در پوشش قابلیت کریستالیزه شدن آن را به تاخیر انداخته و برای یک دمای پخت معین درصد فاز آمورف بیشتری را باقی می‌گذارد که همگنی و پیوستگی پوشش را افزایش می‌دهد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح مقطع عرضی نمونه‌های فولادی پوشش داده شده با نسبت‌های وزنی A، B و C در شکل ۶ آورده شده است. مطابق شکل فوق باز هم مشاهده می‌شود که نمونه‌های B و C فشردگی و همگنی خوبی داشته و ضخامتی حدود ۵ میکرومتر را دارند. برای این دو نوع پوشش به نظر می‌رسد که چسبندگی مطلوبی بین پوشش و زیرلایه وجود دارد. برای پوشش A به دلیل تبدیل کامل فاز آمورف به کریستالی و تغییرات حجم ناشی از آن در پوشش ریز



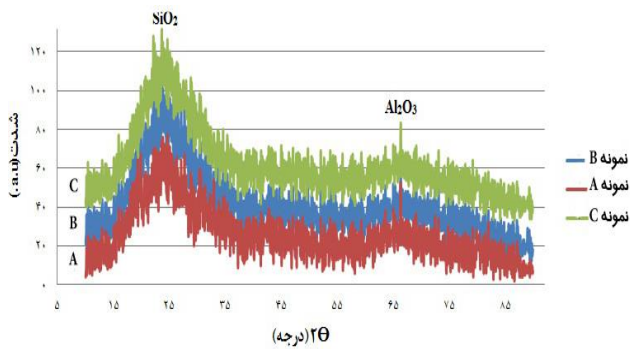
شکل ۵. تصویر SEM از سطح فیلم پوششی سیلیکا-آلومینا با نسبت‌های وزنی الف: A، ب) B و ج) C.



شکل ۶. تصویر SEM از سطح مقطع عرضی فیلم پوششی سیلیکا-آلومینا با نسبت‌های وزنی الف: A، ب) B و ج) C.

سیلیکا-آلومینا روی فولاد کربنی باعث کاهش چگالی جریان خوردگی و بهبود مقاومت در برابر خوردگی در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم می‌شود. همچنین در بین نمونه‌های پوشش داده شده، نمونه با

وزنی C دارای بالاترین میزان استحکام چسبندگی است. از طرفی مطابق نتایج XRD با افزایش محتوای آلومینا در پوشش، درصد کریستالیزاسیون افزایش می‌یابد. افزایش کریستالیزاسیون منجر به افزایش حجم پوشش و ایجاد ریزترک در پوشش می‌گردد که کاهش استحکام چسبندگی پوشش را به دنبال دارد. به همین دلیل نمونه پوشش داده شده با نسبت وزنی A نسبت به سایر نمونه‌ها استحکام چسبندگی پایین‌تری دارد. منحنی‌های پلاریزاسیون تافل برای نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده با نسبت‌های وزنی مختلف در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم در شکل ۸ آمده است. پارامترهای جریان خوردگی (I_{corr}) و پتانسیل خوردگی (E_{corr}) مربوط به هر نمونه توسط برون یابی محاسبه شده و در جدول ۲ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود ایجاد پوشش



شکل ۷. منحنی XRD برای ژل‌های آلومینا-سیلیکا کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد با نسبت‌های وزنی A، B و C.

جدول ۲. پارامترهای الکتروشیمیایی بدست آمده از روش برون‌یابی برای نمونه فولاد کربنی بدون پوشش و نمونه‌ای پوشش داده شده با نسبت وزنی مختلف از آلومینا و سیلیکا.

پارامترهای الکتروشیمیایی	E_{corr} (mv)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)
نمونه بدون پوشش	-۷۵۰	۰/۰۶۶
نمونه با پوشش سیلیکا	-۶۰۰	۰/۰۱۴
نمونه C: $SiO_2:Al_2O_3=3:1$	-۴۹۰	۰/۰۰۰۶
نمونه B: $SiO_2:Al_2O_3=1:1$	-۵۳۰	۰/۰۰۱
نمونه A: $SiO_2:Al_2O_3=1:3$	-۵۷۰	۰/۰۱۷۶

نتیجه‌گیری

(۱) با اعمال پوشش کامپوزیتی سیلیکا-آلومینا و پوشش سیلیکا بر روی فولاد ساده کربنی مقاومت در برابر خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده نسبت به نمونه فولادی بطور چشم‌گیری بهبود می‌یابد.

(۲) با افزایش محتوای آلومینا در پوشش میزان کریستالیزاسیون پوشش افزایش یافته که منجر به افزایش ریزترک‌ها در ریزساختار می‌شود.

(۳) بالاتر بودن میزان سیلیس نسبت به آلومینا در پوشش آلومینا-سیلیکا علاوه بر اینکه درصد فاز آمورف را افزایش می‌دهد، ریزدانه‌های فازهای کریستالی را به دنبال داشته و منجر به یک ساختار همگن می‌شود.

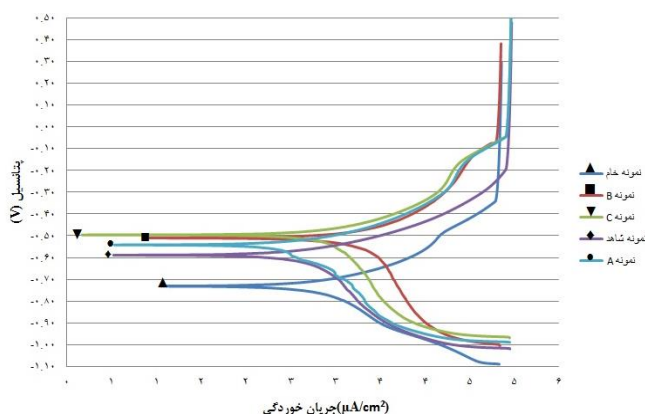
(۴) نمونه با پوشش سیلیکا-آلومینا با نسبت وزنی $SiO_2:Al_2O_3=3:1$ دارای بیشترین استحکام چسبندگی است و کمترین آن مربوط به پوششی با نسب وزنی $SiO_2:Al_2O_3=1:3$ است.

(۵) نمونه پوشش داده شده با نسبت وزنی $SiO_2:Al_2O_3=3:1$ دارای بیشترین مقاومت در برابر خوردگی می‌باشد و کمترین آن مربوط به پوشش با نسبت وزنی $SiO_2:Al_2O_3=1:3$ است.

جدول ۱. نتایج آزمون استحکام چسبندگی برای نمونه‌های فولاد کربنی با پوشش سیلیکا و سیلیکا-آلومینا با نسبت‌های وزنی مختلف.

نمونه‌های پوشش داده شده	استحکام چسبندگی (MPa)
نمونه C: $SiO_2:Al_2O_3=3:1$	۲/۵
نمونه B: $SiO_2:Al_2O_3=1:1$	۲/۲
پوشش سیلیکا: نمونه شاهد	۱/۵
نمونه A: $SiO_2:Al_2O_3=1:3$	۱

ترکیب وزنی C دارای بیشترین و نمونه A کمترین مقاومت در برابر خوردگی را دارد. همانطور که از نتایج آزمون XRD مشخص شد با افزایش محتوای آلومینا در پوشش میزان کریستالیزه شدن پوشش افزایش می‌یابد. افزایش میزان کریستالیزه شدن منجر به افزایش ریزترک‌ها در ساختار پوشش می‌گردد که این امر افزایش دانسیته جریان خوردگی و کاهش مقاومت به خوردگی را در پی دارد. بالاتر بودن مقاومت به خوردگی برای نمونه‌های B و C نسبت به نمونه شاهد (پوشش سیلیکا) ناشی از مقاومت به خوردگی بالای ذرات آلومینا و طبیعت ساختار کامپوزیتی است.



شکل ۸. منحنی‌های پلاریزاسیون برای نمونه‌های بدون پوشش و نمونه‌های فولادی پوشش داده شده با سل‌های با نسبت‌های وزنی مختلف از آلومینا و سیلیکا.

- Derived Silica Films for Optical pH Sensing*, In: Journal of Non-Crystalline Solids, 224(1998)249-258.
8. Schmidt and E. Geiter, *The Sol-Gel Process for Nano-Technologies: New Nanocomposites with Interesting Optical and Mechanical Properties*, In: Journal of Sol-Gel Science and Tech. 13, 13(1998)397-404.
 9. Xiaowei Niu, He Zhang, Xiaojun Hu and Wei Han, *Synthesis of well-adhered SiO₂-Al₂O₃ glass-ceramic coating on NiCrFe alloy supports*, Surface Science 268(2013)265-269.
 10. J. G. Chełmanowski and B. Szczygieł, *The behavior of FeCrAl alloys with a silica-rich ceramic coatings SiO₂-Al₂O₃ under high temperature oxidation condition and thermal shocks*, Material chemistry and physic, 126(2011)409-416.
 11. S. K. Tiwari, T. Mishra, M. K. Gunjan, A. S. Bhattacharyya, T. B. Singh and R. Singh, *Development and characterization of sol-gel silica-alumina composite coatings on AISI 316L for implant applications*, Surface & Coatings Technology, 201(2007)7582-7588.
 12. Christian Mitterer, *PVD and CVD Hard Coatings*, Comprehensive Hard Materials, 2(2014)449-467.
 13. M. Afzal, M. Ajmal, A. Nusair Khan, A. Hussain and R. Akhter, *Surface modification of air plasma spraying WC-12%Co cermet coating by laser melting technique*, Optics & Laser Technology, 56(2014)202-206.
 14. S. Sakka, *Handbook of sol-gel science and technology. 1. Sol-gel processing*, 1(2005): Springer.
 15. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Access Online via Elsevier(1990)
 16. J. Teresa, Z. Bandos, L. Chuan, A. James and J. Ritter, *Porosity and Surface Acidity of SiO₂-Al₂O₃ Xerogels*, Colloid and Interface Science, 198(1998)347-353.
 17. Y. Adraider, Y. X. Pang, F. Nabhani, S. N. Hodgson, M. C. Sharp and A. Al-Waidh, *Deposition of alumina*
- تشکر و قدردانی
- نویسندگان مقاله از مرکز نوآوری پارک علم و فناوری یزد که حامی مالی این پژوهش بوده است، کمال تشکر و قدردانی را دارند.
- مراجع
1. N. Birks and G. H. Meier, *Introduction to high temperature of metals*, Edward Arnold, (1983)123-130.
 2. G. Y. Lai, *High-temperature corrosion of engineering alloys*, ASM international, (1997)140-151.
 3. S.K. Tiwari, T. Mishra, M. K. Gunjan, A. S. Bhattacharyya, T. B. Singh and R. Singh, *Development and characterization of sol-gel silica-alumina composite coatings on AISI 316L for implant applications*, Surface & Coatings Technology 201(2007)7582-7588.
 4. J. G. Chełmanowski and B. Szczygieł, *High temperature oxidation resistance of FeCrAl alloys covered with ceramic SiO₂-Al₂O₃ coatings deposited by sol-gel method*, Corrosion Science 50(2008)3581-3589.
 5. زنگنه کریم و طاهری مهشید، پوشش‌های پیشرفته در مهندسی سطح، تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۹۱.
 - J.L. Xu and K.A. Khor, *Plasma spraying for thermal barrier coatings: processes and applications*, Thermal Barrier Coatings, A volume in Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 99-114.
 6. Jianguo, L. Gaoping and G. Chuanwei, *Enhancement of the Erosion-Corrosion Resistance of Dacromet with Hybrid SiO₂ Sol-Gel*, In: Surface & Coatings Technology, 200(2006)67-4975.
 7. T. M. Butler, B. D. MacCraith and C. McDonagh, *Leaching in Sol-Gel-*

- coatings on stainless steel by a combined laser/sol-gel technique, *Materials Letters*, 91(2013)88-91.
18. T. Hubert, S. Svoboda and B. Oertel, *Wear resistant alumina coatings produced by a sol-gel process*, *Surf. Coat. Technol*, 201, 1-2(2006)487-491.
 19. S. K. Tiwari, R. K. Sahu, A. K. Pramanick and Raghuvir Singh, *Development of conversion coating on mild steel prior to sol gel nanostructured Al₂O₃ coating for enhancement of corrosion resistance*, *Surface & Coatings Technology*, 205(2011)4960-4967.
 20. Y. Wang, W. Tian, T. Zhang and Y. Yang, *Microstructure, spallation and corrosion of plasma sprayed Al₂O₃-13%TiO₂ coatings*, *Corros. Sci.* 51(2009)2924.
 21. G. Ruhi, O. P. Modi, A. S. K. Sinha and I. B. Singh, *Effect of sintering temperatures on corrosion and wear properties of sol-gel alumina coatings on surface pre-treated mild steel*, *Corrosion Science*, 50(2008)639-649.
 22. M. A. Domínguez-Crespo, E. Ramírez-Meneses, A. M. Torres-Huerta, A. García-Murillo, E. M. Arce-Estrada and O. G. Castillo-Hernández, *Synthesis by Sol-gel Route and Characterization of Ceria Doped Silica Coatings on Commercial Carbon Steel*, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 27(3)(2009)257-267.
 23. C. A. Milea, C. Bogatu and A. Duta, *The Influence of arameters in silica sol-gel process*, *Transilvania University of Braşov*, 4(53) (2011).
 24. C. McDonagh and F. Sheridan, *Characterisation of Sol-Gel-Derived Silica Films*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 194(1996)72-77.
 25. S. P. Marzolin, *Fabrication of Glass Microstructures by Micro-Molding of Sol-Gel Precursors*, *Advanced Materials* 10, 8(2001)571-574.
 26. J. Estella, and J. C. Echeverria, *Effects of Aging and Drying Conditions on the Structural and Textural Properties of Silica Gels*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 102(2007)274-282.
 27. J. B. Miller and E. I. Ko, *Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method*, *Catal, Today*, 35(1997)269-292.
 28. قاسمی علی، اشرفی زاده فخرالدین، گلغدار محمدعلی و دهملایی رضا، *تاثیر پوشش سل-ژل سیلیکا بر مقاومت خوردگی داغ نیکل در دمای بالا*، *علوم و مهندسی سطح*، ۱(۱۳۸۴) ۲۱-۲۹.
 29. A. Douy, *Crystallization of amorphous spray-dried precursors in the Al₂O₃-SiO₂ system*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26(2006)1447-1454.
 30. L. Parola, G. Deganello, S. Scire and A. M. Venezia, *Effect of the Al/Si atomic ratio on surface and structural properties of sol-gel prepared aluminosilicates*, *J. Solid State Chem.*, 174(2013)482-488.
 31. Q. L. Liang, G. Y. Zhao and J. G. Lu, *Synthesis and fine patterning of organic-inorganic composite SiO₂-Al₂O₃ thick films*, *Surface Science*, 253(2007)5442-5446.
 32. M. Sales, J. Vila and J. Alarco, *Effect of NiO and/or TiO₂ on mullite formation and microstructure from gels*, *J. Mater. Sci.*, 33(1998)4435-4446.