

ارزیابی ریزساختار، ترکیب فازی و خواص پوشش چند لایه ای زیرکونیایی بر روی فولاد API5L در شرایط تک پخت و چند بار پخت

مریم جعفری، مهدی کلانتر، سید صادق قاسمی

گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه یزد

احمد کیوانی

گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه شهرکرد

(دریافت مقاله ۹۴/۰۵/۰۲ - پذیرش مقاله : ۹۵/۰۹/۱۶)

چکیده

هدف از این پژوهش ایجاد پوشش سل ژل زیرکونیا بر روی زیرلایه فولادی API5L جهت بررسی اثر تعداد لایه و نوع پخت بر رفتار مقاومت به خوردگی این پوشش ها است. به همین منظور پوشش سل ژل زیرکونیا به شکل چهار لایه و دو لایه با استفاده از پیش ماده زیرکونیوم پروپوکساید به روش فرآیند غوطه‌وری بر سطح فولاد کربنی API5L اعمال گردید. برای گروهی از نمونه‌ها بعد از هر لایه پوشش‌دهی پخت در دمای 450°C به مدت ۱ ساعت انجام گرفت، در حالی که گروهی دیگر پوشش‌دهی به تعداد لایه مورد نظر انجام گرفته و در پایان پخت نهایی اعمال گردید. به منظور بررسی تحولات فیزیکی و شیمیایی انجام شده و تعیین دمای تبدیل حالت آمورف به کریستالی، آنالیز حرارتی افتراقی بر روی ژل و به دنبال آن آنالیز تفرق اشعه X انجام گرفت. برای اطلاع از گروه های یونی و نوع پیوندهای موجود در ژل از آزمون طیفسنجی مادون قرمز و برای مشاهدات ریزساختاری از میکروسکوپ الکترونی جارویی استفاده گردید. خواص پوشش توسط آزمایشات خوردگی الکتروشیمیایی و میکروسختی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج XRD نشان می‌دهد که با پخت پوشش در دمای 450°C فاز تتراگونال و در دمای 550°C فاز تتراگونال و منوکلینیک ظاهر می‌شود. برای نمونه های چند مرتبه پخت شده برای هر دو حالت ۲ و ۴ لایه ای ریزساختاری همگن تر و مقاومت به خوردگی و میزان میکروسختی بالاتری نسبت به حالت تک پخت حاصل می‌شود. صرف نظر از نوع پخت خواص نمونه‌های با پوشش ۴ لایه ای بهتر از نمونه‌های ۲ لایه‌ای است. **واژه‌های کلیدی:** پوشش زیرکونیا، سل ژل، ریزساختار، ترکیب فازی، مقاومت به خوردگی.

Evaluation of Microstructure, Phase Composition and Properties of Multilayer Zirconia Coating on API5L Steel in Condition of Single and Multitime Cooking

Maryam Jafari, Mehdi Kalantar, Seyed sadegh Ghasemi

Department of Metallurgical and Materials Engineerin, Yazd university,

Ahmad Keyvani

Department of Metallurgical and Materials Engineerin, shahrekourd university

(Received 24 Jan 2015, accepted 6 Dec 2016)

Abstract

The aim of this study is applied zirconia sol-gel coatings on steel substrate API5L to evaluate the effect of number of layer and type of sintering on the corrosion resistance of these coatings. For this purpose the 4 and 2 layer zirconia sol gel coating using zirconium propoxide as a precursor was applied on API5L carbon steel by dipping method at constant speed 6 cm/min in sol. A group of samples for each cycle of immersion, drying at 110°C for 30 min and sintering for 1h at 450°C , while others group with repeated cycle of dipping + drying, the coating was applied to the desired number of layers and the sintering was accomplished at 450°C for 1h. Before sintering the thermal analysis of TG-DTA was completed in order to determined to the optimum temperature of gel calcinations or sintering of coated samples. The coating film of zirconia was characterized by FTIR, DTA, XRD and SEM. Properties of coated samples evaluated by measurement of microhardness and electrochemical tests. The results indicate for heat treatment at 550°C mixtures of the monoclinic and tetragonal phases and 450°C crystallization of tetragonal phase. multi level sintering for both 4 and 2 layer more homogeneous microstructure, the corrosion resistance and microhardness is higher than one level sintering. Regardless the type of the sintering, properties of the coating 4 layer is better than the 2 layer.

Keywords: Zirconia coating, Sol gel, Microstructure, Phase composition, Corrosion resistance.

E-mail of corresponding author: mjafari980@yahoo.com

مقدمه

امروزه فولادهای کربنی به طور گسترده‌ای به عنوان یک ماده ساختاری در کاربردهای مختلف مهندسی استفاده می‌شوند. با این حال لازم است مقاومت به اکسیداسیون، مقاومت به خوردگی و مقاومت به سایش فولادها بخصوص در دماهای بالا و محیط‌های خورنده افزایش یابد [۱]. پدیده خوردگی یکی از مهم‌ترین مشکلات صنعتی بوده و تحقیقات زیادی جهت کنترل آن صورت گرفته است. این پدیده بیشتر در مورد فلزات و آلیاژها در محیط خورنده رخ می‌دهد. خوردگی معمولا از سطح مواد شروع شده و مرتباً طول عمر مواد را کاهش می‌دهد و علاوه بر زیبایی، خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی مواد نیز کاهش می‌یابد. پوشش‌های محافظت کننده یکی از عمده‌ترین روش‌های پذیرفته شده برای محافظت از خوردگی هستند. پوشش‌ها از تماس عوامل خورنده با سطح فلز یا آلیاژ جلوگیری می‌کنند به عبارت دیگر پوشش‌های حفاظتی با ممانعت از نفوذ الکتروولیت به سطح فلز از ارتباط بین مناطق آندی و کاتدی در سطح جلوگیری می‌نمایند [۲].

مواد سرامیکی به دلیل مقاومت به خوردگی، مقاومت به سایش و خواص الکتریکی و حرارتی خاص آنها به عنوان پوشش روی زیرلایه‌های مختلف فلزی یا آلیاژی مورد توجه قرار گرفته است. سرامیک زیرکونیا به علت داشتن چقرمگی، پایداری حرارتی و شیمیایی، مقاومت به خوردگی، مقاومت به سایش و استحکام بالا ماده مهمی برای پوشش‌دهی جهت کاربردهای دما بالا یا محیط‌های خورنده است. از طرفی ضریب انبساط حرارتی زیرکونیا به فلزات و آلیاژهای دمای بالا نزدیک بوده و به همین دلیل، آن را به عنوان پوشش سرامیکی مناسب ساخته است [۳-۴].

امروزه انواع پوشش‌های سرامیکی مانند Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 به روش‌های گوناگون بر سطح انواع زیرسازه‌ها اعمال می‌شوند که از جمله آنها می‌توان به

رسوب فیزیکی فاز بخار (PVD) [۵]، رسوب شیمیایی فاز بخار (CVD) [۶]، پلاسما اسپری [۷]، و فرآیند سل ژل [۸-۹]، اشاره کرد.

روش سل ژل نسبت به سایر روش‌ها مزایایی دارد که از مهم‌ترین آنها می‌توان به پایین بودن هزینه تولید، دمای اجرای پایین (اغلب نزدیک به دمای اتاق)، امکان تولید پوشش برای پیچیده‌ترین اشکال و تولید لایه‌های بسیار خالص و یا کامپوزیتی همگن اشاره نمود [۱۰-۱۱].

در تحقیقی که توسط بارن^۱ و همکارانش برای پوشش سل ژل زیرکونیا روی زیرلایه Fe-1.25 Cr-0.5 MO انجام گرفت مشاهده شده که با استفاده از کاتالیست اسیدی پوشش به صورت جزیره‌ای روی سطح ایجاد می‌شود در حالی که با استفاده از کاتالیست بازی پوشش پیوسته روی سطح ایجاد شده و ترک‌ها و جزایر با استفاده از کنترل غلظت محلول کاهش می‌یابند. بدین ترتیب آنها دریافتند که پوشش به دست آمده با استفاده از کاتالیست بازی بهتر از کاتالیست اسیدی است [۱۲]. بر اساس نتایج مطالعه بر روی پوشش زیرکونیای پایدار شده با ایتریا را بر روی فولاد کربنی AISI 1012 مشاهده شده که پوشش در ساعات اولیه از زیرلایه محافظت می‌کند اما بیشتر از ۱ روز زیرلایه تخریب می‌شود که به دلیل وجود ترک‌های زیاد در پوشش است [۱۳]. زمانی که پوشش زیرکونیا در دماهای بالا در اتمسفر آرگون عملیات حرارتی شود میزان ترک‌ها به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد [۱۴]. کاهش یا حذف ترک‌های ریز موجود در نمونه با کمک غوطه‌وری چند مرحله‌ای و افزایش ضخامت قابل اصلاح است، اما با افزایش ضخامت از حد بحرانی ترک‌های عمیق در نمونه ایجاد می‌شود که خواص پوشش را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۱۵]. در این راستا نشان داده شده که پوشش چند لایه‌ای تا ۴ لایه باعث کاهش ریزترک‌ها و افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود اما چنانچه تعداد لایه‌ها به ۶ برسد مقاومت به خوردگی مجدد کاهش می‌یابد [۱۶]. در این

^۱ Baren

(A1) و دو لایه (A2) تکرار می‌گردد (حالت چند نوبت پخت). در حالی که برای گروه دیگر نمونه‌ها پس از ۴ چرخه تکراری غوطه‌وری + خشک کردن برای پوشش چهار لایه‌ای (B1) و پس از ۲ چرخه برای پوشش دو لایه‌ای (B2) در نهایت پخت به مدت ۱ ساعت در دمای 450°C انجام می‌گیرد (حالت تک پخت).

جهت شناسایی گروه‌های عامل در ترکیبات آلی و معدنی و پی بردن به حضور یک گروه خاص از روی فرکانس ویژه ارتعاش آن گروه، آزمایش طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه^۱ (FT-IR, Bruker, Equinox55-Germany) بر روی پودر ژل خشک شده در محدوده $4000-500\text{cm}^{-1}$ و با سرعت روبش 2cm^{-1} ، انجام گرفت. به منظور بررسی تحولات فیزیکی و شیمیایی انجام شده و تعیین دمای تبدیل حالت آمورف به کریستالی، آنالیز حرارتی افتراقی ، (STA504, Bahr-Germany) $(10^{\circ}\text{C}/\text{min})$, (Ar) بر روی ژل خام انجام گرفت.

مشاهدات ریزساختاری پوشش‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (VEGA3 TESCAN, CZECH) انجام گرفت. برای ارزیابی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها از یک سلول الکتروشیمیایی شامل سه الکترود (الکترو کالومل به عنوان الکترود مرجع، الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود کاری) و الکترولیت شامل محلول نمک کلرید سدیم با غلظت ۳/۵٪ استفاده گردید. حدود ۳۰ دقیقه زمان داده شده تا با الکترولیت به تعادل برسند. پتانسیل مدار باز با استفاده از دستگاه پتانسیواستات (SAMA500، ایران) اندازه‌گیری گردید. منحنی‌های پلاریزاسیون در شرایط سرعت روبش ۰/۰۱ میلی ولت بر ثانیه و در پتانسیل‌های ۱۰۰۰+ و ۵۰۰- میلی ولت از پتانسیل به دست آمده در پتانسیل مدار باز به دست آمدند. سختی نمونه‌های بدون پوشش و نمونه‌های پوشش داده شده توسط دستگاه میکروسختی (Micro Hardness Tester KOOPA-MH3) با فرورونده ویکرز تحت

مطالعه تأثیر تعداد لایه، حالت تک پخت و یا چند بارپخت بر روی ریزساختار، ترکیب فازی و میکروسختی پوشش سرامیکی زیرکونیا و مقاومت به خوردگی فولاد API5L مورد بررسی قرار گرفته است.

روش تحقیق

نمونه‌های زیرلایه از فولاد کربنی API5L دریافت شده از شرکت گاز ایران (جدول ۱) با ابعاد $30 \times 20 \times 3\text{mm}$ بوده که با پولیش با سمباده ۱۵۰ زبری سطحی مناسب بر روی آن‌ها ایجاد می‌شود. نمونه‌ها قبل از پوشش دهی به کمک استون و آب مقطر مورد شستشو قرار می‌گیرند. سل زیرکونیا از انحلال پیش ماده زیرکونیوم پروپوکساید (سیگماآلدریج) در ایزوپروپانول (مرک) به عنوان حلال با نسبت مولی ۱ به ۱۵ حاصل می‌شود. استیک اسید (مرک) به صورت قطره قطره با نسبت مولی استیک اسید/ زیرکونیوم معادل ۲ به ۱ اضافه شده و عمل هم زدن به مدت ۲ ساعت توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق ادامه می‌یابد تا واکنش بین پروپوکساید و استیک اسید کامل شود. در این حال یک محلول کاتالیستی با نسبت مولی ۰/۶ از نیتریک اسید (مرک)، ۷/۵ از ایزوپروپانول و ۱ از آب به محلول فوق اضافه شده [۱۷] تا اینکه سل نهایی با نسبت مولی ۱ از زیرکونیوم، ۱/۲ از نیتریک اسید، ۲ از استیک اسید، ۲ از آب و ۳۰ از ایزوپروپانول حاصل شود. این محلول به مدت ۲ ساعت هم زده شده و pH آن توسط نیتریک اسید در حدود ۳-۴ تنظیم می‌گردد تا سل شفاف و پایدار زیرکونیا، حاصل شود. پس از پیرسازی یا تثبیت سل با نگه داری آن در دمای محیط به مدت حداقل ۲۴ ساعت زیرلایه‌های فولادی به صورت عمودی در داخل محلول ساکن غوطه‌ور شده و پس از ۴۰ ثانیه توقف با سرعت ثابت $6\text{cm}/\text{min}$ از آن خارج می‌شوند. نمونه‌های پوشش داده شده به مدت 30min در دمای 110°C خشک شده که این کار سبب خروج رطوبت و مواد فرار می‌شود. برای گروهی از نمونه‌ها، بعد از هر لایه پوشش‌دهی عمل پخت در دمای 450°C انجام می‌گیرد و این عمل برای چهار لایه

^۱ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

نیروی ثابت ۱/۹۶ نیوتن و زمان بارگذاری ۲۰ ثانیه اندازه گیری گردید.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی زیرلایه فولادی API5L گرید B

عنصر	C	Si	Mn	P	S
درصد وزنی	۰/۱۷	۰/۴۵	۰/۴	۰/۰۴	۰/۰۳۵

بحث و نتایج

قبل از ارائه بحث و نتایج قابل ذکر است که گفته شود محدودیت‌های این پژوهش ممانعت از ورود ناخالصی در سل از طریق مواد اولیه و زیرلایه است، زیرا وجود ناخالصی سبب ناپایداری سل می‌شود و عملاً نمی‌توان پوشش مناسبی به دست آورد و مورد دیگر اینکه به دلیل استحاله شبه مارتنزیتی زیرکونیا از فاز تتراگونال به منوکلینیک که همراه با تغییر حجم است به دست آوردن پوششی همگن و بدون ترک از چالش‌های مهم است. در شکل ۱ منحنی DTA و TG مربوط به ژل زیرکونیا مشاهده می‌شود. با توجه به منحنی تغییرات وزن نمونه، مرحله اول کاهش وزن در محدوده دمایی ۱۳۷ الی ۲۸۵ °C مربوط به حذف آب و الکل است و پیک گرماگیر در ۲۱۶ °C در منحنی DTA بر این موضوع دلالت دارد. مرحله دوم کاهش وزن در محدوده دمایی ۲۸۵ الی ۳۵۰ °C مربوط به خروج ترکیبات آلی است و پیک گرماگیر در ۳۰۷ °C نشان‌دهنده تجزیه و بخار شدن ترکیبات آلی است. در مرحله سوم که کاهش وزن کمتری مشاهده می‌شود، پیک گرمازا در حدود ۳۷۸ °C مربوط به کریستالیزاسیون فاز تتراگونال از حالت آمورف است. پیک گرماگیر در حدود ۵۴۰ °C با توجه به نتایج XRD در شکل ۲ الف-ج و با توجه کارهای پژوهشی انجام شده قبلی [۱۸-۲۰] مربوط به انتقال فاز تتراگونال به منوکلینیک است. در حقیقت طبق نظریه گاروای^۱ [۲۱] کریستالیزه شدن فاز

آمورف به شکل فاز تتراگونال به پایین‌تر بودن انرژی آزاد سطحی ویژه این فاز نسبت به فاز منوکلینیک مربوط است. بنابراین از لحاظ ترمودینامیکی فاز تتراگونال زودتر ظاهر می‌شود. دمای استحاله فازی تتراگونال به منوکلینیک به پایداری نسبی این دو فاز نسبت داده می‌شود و پایداری این فازها هم به مجموع انرژی آزاد سطحی و حجمی ذرات بستگی دارد. از آنجایی که انرژی آزاد فاز منوکلینیک در حالت حجمی پایین‌تر از تتراگونال و بر عکس انرژی آزاد سطحی ذرات تتراگونال پایین‌تر از منوکلینیک است، لذا زمانی که اندازه ذرات ژل در یک دمای معین از یک حد بحرانی کوچکتر باشد، فاز تتراگونال پایدار خواهد بود و در بالاتر از آن حد بحرانی فاز منوکلینیک پایدار است [۲۲]. بدین ترتیب در دماهای بالاتر در محدوده ۵۴۰ °C با رشد تعدادی از دانه‌های تتراگونال به تدریج ناپایدار شده و به فاز منوکلینیک تبدیل می‌شوند. مطابق الگوهای پراش اشعه X برای ژل کلسینه شده در دمای ۳۵۰ °C هیچ پیکی مربوط به فاز زیرکونیا دیده نمی‌شود و ژل در این دما حالت آمورف خود را حفظ می‌نماید.

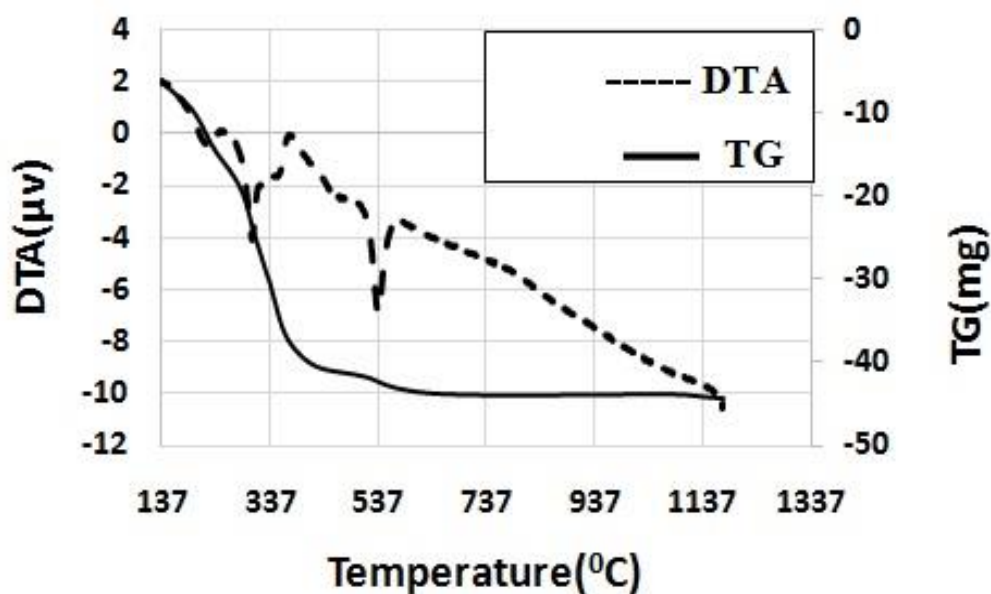
مطابق طیف XRD برای ژل کلسینه شده در دمای ۴۵۰ °C کریستالیزاسیون رخ داده و پیک‌های مربوط به فاز کریستالی تتراگونال دیده می‌شود (شکل ۲ الف). در حالی که برای ژل کلسینه شده در دمای ۵۵۰ °C (شکل ۲ ب) هر دو فاز کریستالی تتراگونال و منوکلینیک دیده می‌شود. در حقیقت برای دمای ۵۵۰ °C دامنه دمایی سرد شدن بالاتر بوده که احتمال شکل‌گیری فاز منوکلینیک از تتراگونال را افزایش می‌دهد [۲۳]. بطوری که برای ژل کلسینه شده در دمای ۱۲۰۰ °C تعداد پیک‌های مربوط به فاز منوکلینیک افزایش می‌یابد (شکل ۲ ج). از طرفی مطابق نظریه گاروا به دلیل رشد دانه زمینه پایداری فاز منوکلینیک فراهم می‌شود.

برای اطلاع از عوامل یونی و نوع پیوندهای موجود در ژل، آزمون FTIR انجام گرفت که نتایج آن برای ژل زیرکونیایی خشک شده در دمای ۱۱۰ °C در شکل ۳ آورده شده

¹ Garvie

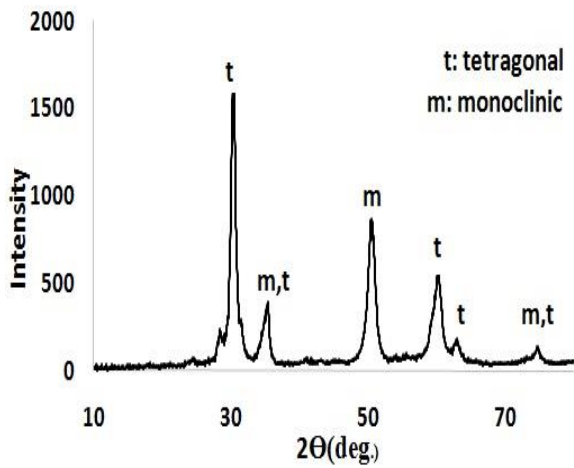
Zr-O-C است [۲۰] و [۲۴-۲۶]. پیک‌های مربوط به گروه‌های هیدروکسیل و Zr-O-C با افزایش دمای پخت به تدریج حذف می‌شوند و پیک‌های مربوط به پیوند Zr-O در ضمن کلسیناسیون تقویت خواهند شد.

است. پیک اصلی و نسبتاً گسترده در بالاتر از 3200Cm^{-1} مربوط به حالت ارتعاشی OH در ساختار مولکول H_2O است. پیک مشخصه ZrO_2 در $471/83\text{Cm}^{-1}$ و $649/51\text{Cm}^{-1}$ مربوط به پیوند کششی Zr-O است. پیک در $1384/54\text{Cm}^{-1}$ مختص پیوند ارتعاشی Zr-OH است. پیک دیگر در $1028/91\text{Cm}^{-1}$ مربوط به پیوند کششی Zr-O است. پیک دیگر در 1455 و 1549Cm^{-1} مربوط به پیوند

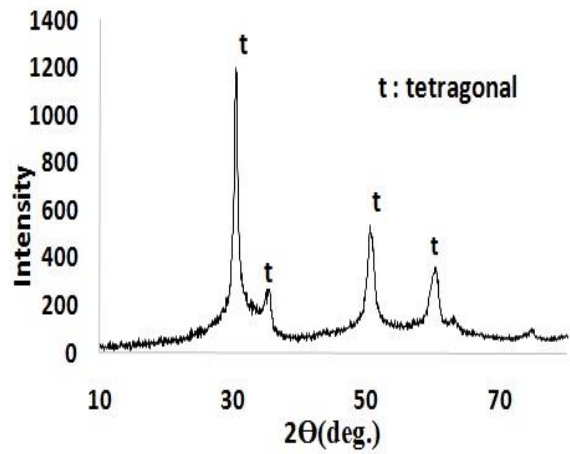


شکل ۱. منحنی TG-DTA مربوط به ژل زیرکونیا.

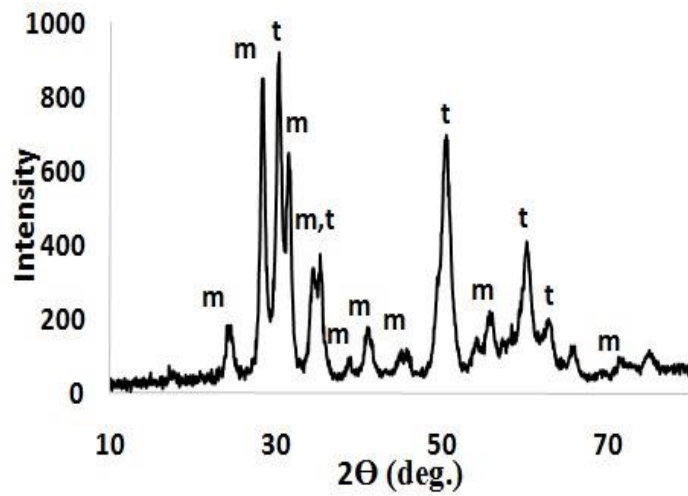
۶ جعفری و همکاران، ارزیابی ریزساختار، ترکیب فازی و خواص پوشش چند لایه ای زیرکونیایی بر روی ، علوم و مهندسی سطح ۳۰ (۱۳۹۵)



(ب)

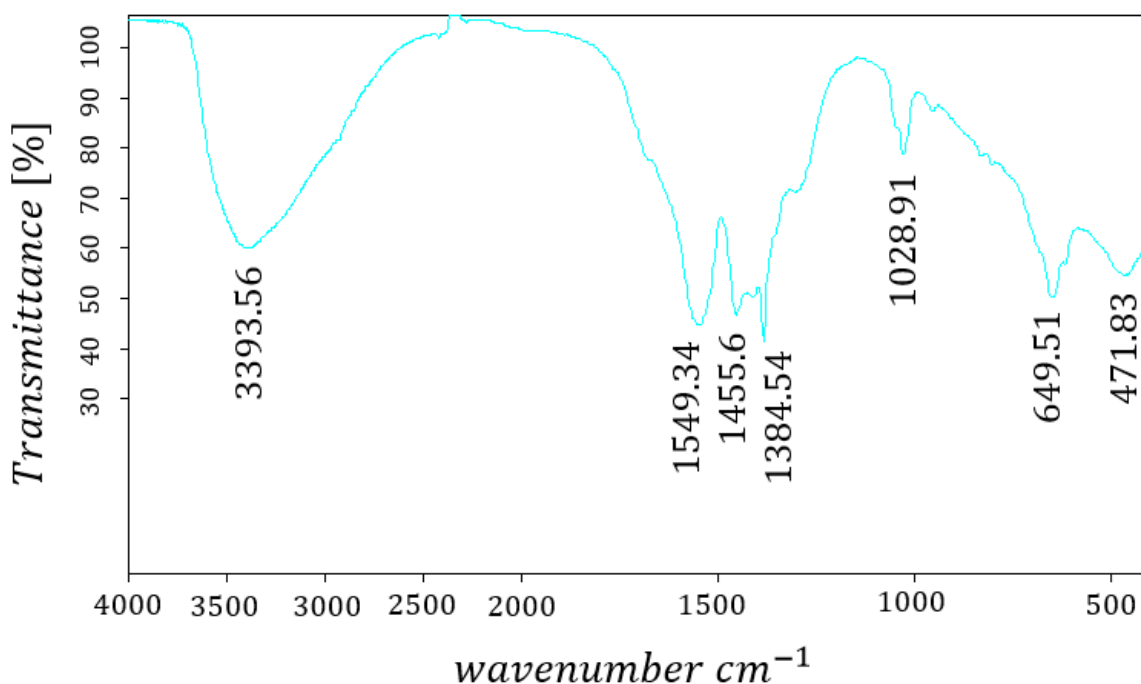


(الف)



(ج)

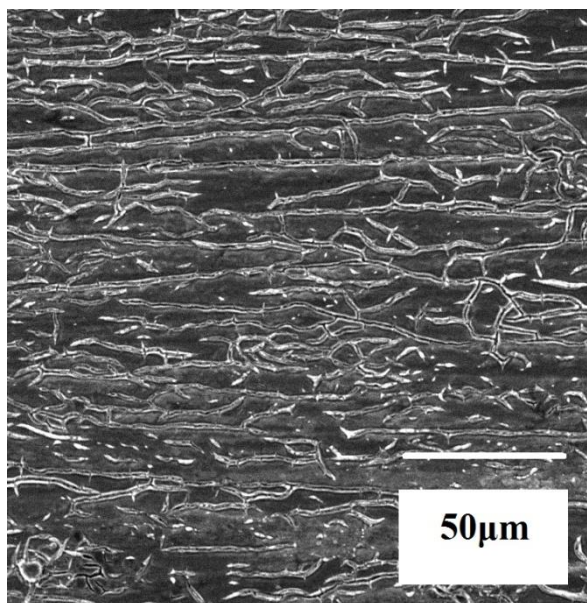
شکل ۲ الف-ج. الگوی پراش اشعه ایکس برای ژل کلسینه شده در دمای الف: 450°C ب: 550°C ج: 1200°C .



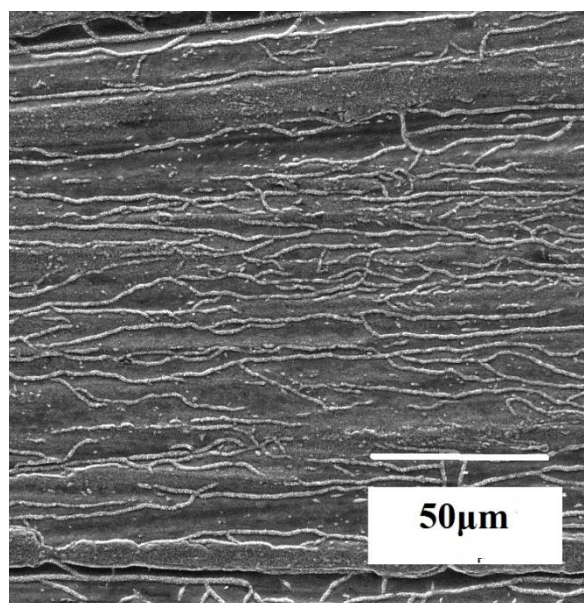
شکل ۳. نمودار FT-IR ژل زیرکونیا.

به پوشش ۲ لایه‌ای (شکل ۵الف) یکنواخت‌تر و پیوسته‌تر و در نتیجه بهتر است. در حالت تک پخت، پوشش‌های جزیره‌ای در شرایط دو لایه‌ای (شکل ۵ب) با فاصله بیشتری از هم قرار دارند و فشردگی ساختار نسبت به پوشش ۴ لایه‌ای کمتر است و در این حالت باز نمونه‌های پوشش‌دار ۴ لایه‌ای در شرایط مطلوب‌تری قرار دارند که به دلیل تکرار مراحل پوشش‌دهی است. وجود ترک و ناپیوستگی و حالت جزیره‌ای در مورفولوژی سطح پوشش‌های یک مرتبه پخت شده به دلیل حذف مواد آلی در مرحله نهایی پخت است و تا مرحله نهایی کریستالیزاسیون نداریم اما در نمونه‌هایی که هر لایه به طور جداگانه پخت می‌شود به دلیل خروج ترکیبات آلی و وقوع کریستالیزاسیون در هر مرحله پوشش با عیوب کمتری حاصل می‌شود [۲۷ و ۱۲].

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای نمونه‌های A1 و B1 به ترتیب در شکل ۴الف-ب و برای نمونه‌های A2 و B2 به ترتیب در شکل ۴الف-ب آورده شده است. همانطور که در شکل ۴الف دیده می‌شود با پخت پوشش ۴ لایه ۴ مرتبه پخت در ۴۵۰°C، کریستالیزاسیون و تراکم پوشش انجام گرفته است و سطح پوشش بدون ترک و تخلخل و کاملاً متراکم است. برای نمونه B1 با پخت پوشش ۴ لایه و ۱ مرتبه پخت ریزساختار پوشش به صورت جزایر به هم پیوسته و بدون تخلخل است ولی ترک‌هایی بر روی لبه جزایر به هم پیوسته دیده می‌شود (شکل ۴ب). برای نمونه A2 پوشش ۲ لایه و ۲ مرتبه پخت، بدون ترک و تخلخل است ولی هنوز مقداری ترکیبات آلی در پوشش حضور دارند به همین دلیل پوشش متراکم و فاقد ترک حاصل می‌شود (شکل ۵الف). مشابه کارهای پژوهشی انجام شده قبلی در حالت چند بار پخت پوشش ۴ لایه‌ای (شکل ۴الف) نسبت

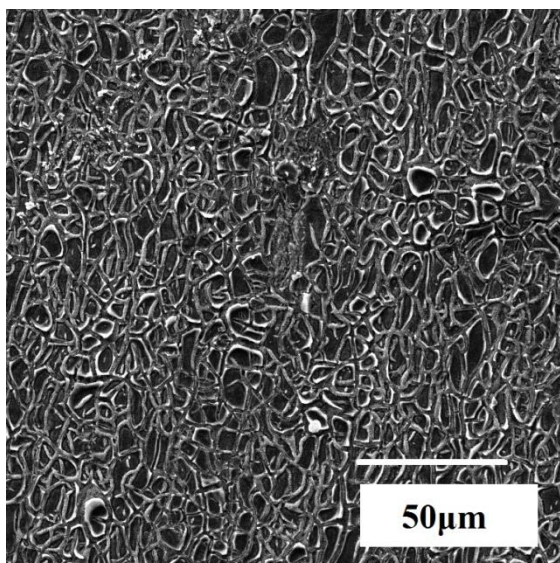


(ب)

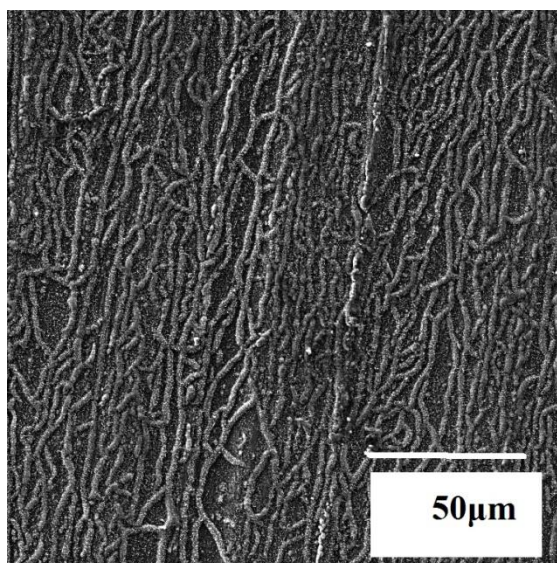


(الف)

شکل ۴ الف-ب. تصاویر SEM از سطح نمونه ۴ لایه، الف: A1 ب: B1.

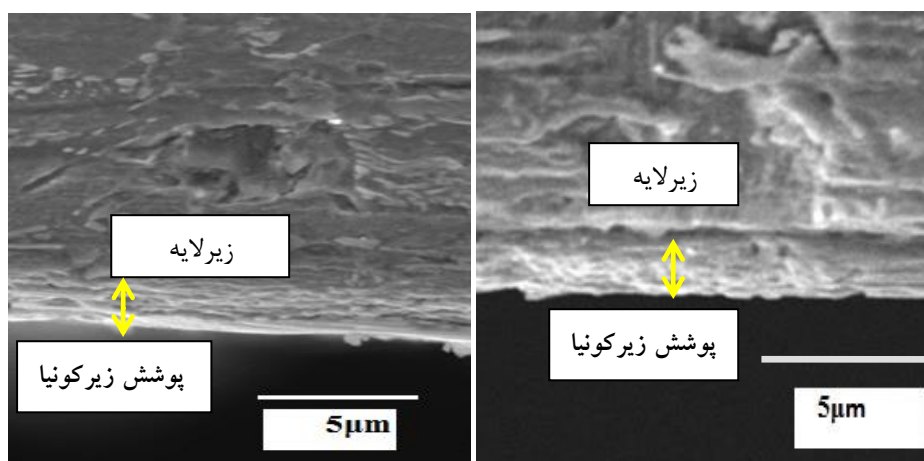


(ب)



(الف)

شکل ۵. تصاویر SEM از سطح نمونه ۲ لایه، الف: A2 ب: B2.



(ب)

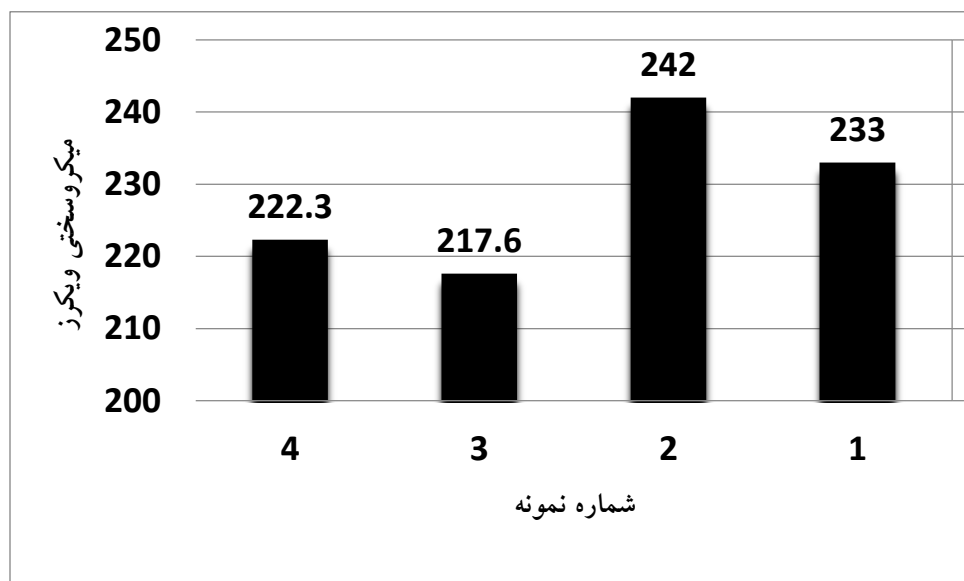
(الف)

شکل ۶. تصاویر SEM از مقطع عرضی نمونه ۴ لایه.

دلیل وقوع کریستالیزاسیون از فاز آمورف به فاز تترگونال و خروج مواد آلی لایه‌های پوششی متراکم تر می‌شوند، به همین دلیل برای نمونه‌های با تعداد لایه مشابه سختی نمونه‌های چند نوبت پخت نسبت به نمونه‌های تک پخت بالاتر است. به دلیل تکرار مراحل پوشش‌دهی، پوششی ضخیم تر و با عیوب کمتر حاصل می‌شود در نتیجه سختی نمونه‌های ۴ لایه بیشتر از نمونه‌های ۲ لایه است پس افزایش تعداد لایه موجب افزایش سختی شده است [۲۸].

به دلیل اینکه در پوشش‌های یک بار پخت تا مرحله نهایی کریستالیزاسیون رخ نداده است اما در پوشش‌های پخت متوالی در هر مرحله کریستالیزاسیون اتفاق افتاده است مطابق شکل ۶ که مقطع عرضی برای پوشش چهار لایه‌ای در دو حالت پخت متوالی یا چند بار پخت (شکل ۶الف) و تک پخت (شکل ۶ب) را نشان می‌دهد مشاهده می‌شود در حالت پخت متوالی همگنی و فشردگی بالاتری وجود دارد. ضخامت پوشش با در نظر گرفتن تفاوت در بزرگنمایی‌ها برای هر دو حالت تقریباً مشابه بوده و حدود $4-4/5 \mu\text{m}$ می‌باشد [۲۷].

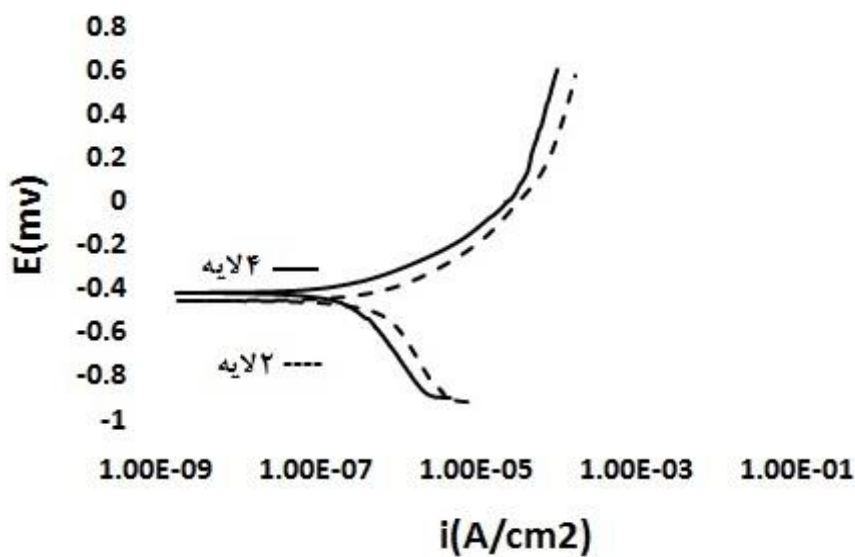
نتایج آزمون میکروسختی نمونه‌های پوشش دار ۴ لایه و ۲ لایه در شکل ۷ آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود، برای نمونه‌های چند نوبت پخت با هر مرحله پخت به



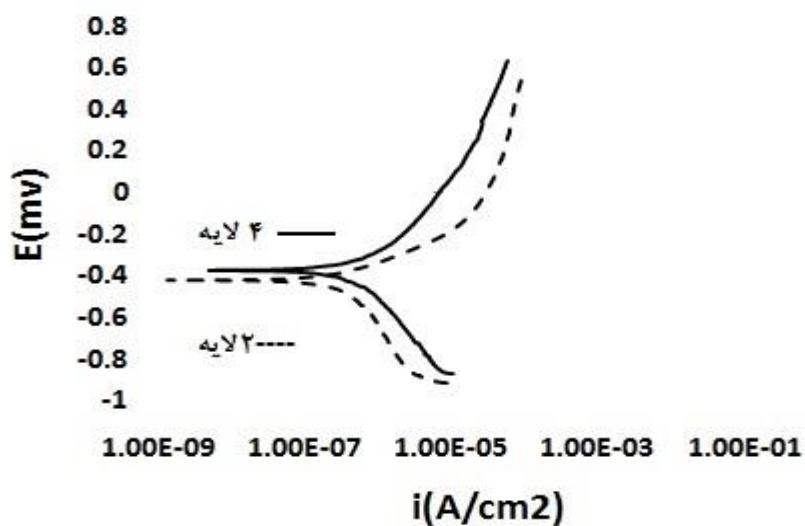
شکل ۷. نمودار تغییرات سختی برای نمونه‌های پوشش‌دار (۱) B1 (۲) A1 (۳) B2 (۴) A2.

مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به پوشش ۲ لایه‌ای از خود نشان می‌دهد. در پژوهش‌های انجام شده قبلی نشان داده شده است که پوشش ۲ لایه زیرکونیا نسبت به پوشش ۴ لایه کمترین میزان مقاومت به خوردگی را از خود نشان داده است که به نظر می‌رسد ضخامت پوشش ۲ لایه جهت محافظت سطح فولاد کافی نیست. پوشش ۴ لایه بهترین مقاومت به خوردگی را از خود نشان داده است که به دلیل تکرار لایه‌نشانی عیوب ترک و نخلخل در پوشش از بین می‌رود و از نفوذ الکترولیت به زیرلایه جلوگیری می‌شود [۱۶].

نمونه‌های پوشش‌دار تهیه شده در شرایط مختلف مورد تست خوردگی الکتروشیمیایی در الکترولیت کلرید سدیم گرفتند. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه‌های با پوشش دو لایه‌ای و چهار لایه‌ای در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم در شکل‌های ۸ الف برای حالت پخت متوالی و ۸ ب برای شرایط یک مرتبه پخت آمده است. پارامترهای E_{corr} و I_{corr} مربوط به هر دو گروه از نمونه‌ها در جدول ۲ آورده شده است. صرف نظر از حالت پخت در هر حالت پوشش ۴ لایه مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به پوشش ۲ لایه از خود می‌دهد. در حقیقت برای پوشش ۴ لایه‌ای به دلیل تعداد لایه‌های بیشتر احتمال پوشاندگی عیوب مانند ریزترک‌ها و تخلخل‌ها توسط لایه‌های بعدی بیشتر است. بطوری‌که



(الف)



(ب)

شکل ۸-الف و ب. منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه‌های پوشش‌دار دو چهار لایه‌ای الف: پخت متوالی و ب) یک مرتبه پخت در دمای ۴۵۰°C.

جدول ۲. پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده برای نمونه‌های فولاد کربنی لایه ۲ و لایه ۴ پخت شده در دمای ۴۵۰°C

نوع پوشش	$I_{corr}(A/cm^2)$	$E_{corr}(mv)$
B2: دو لایه - تک پخت	$9/7 \times 10^{-7}$	-۰/۶۶
A2: دو لایه - دو پخت	$8/46 \times 10^{-7}$	-۰/۶۴
B1: ۴ لایه - تک پخت	$8/3 \times 10^{-7}$	-۰/۶۳
A1: ۴ لایه - ۴ پخت	$3/5 \times 10^{-7}$	-۰/۳۳

نتیجه گیری

a modified electric arc-physical vapour deposition system, Surface & Coatings Technology, 202 (2007) 13–22.

6. M. Brunet, H. Mafhoz Kotb, L. Bouscayrol, E. Scheid, M. Andrieux, C. Legros, S. Schamm Chardon, *Nanocrystallized tetragonal metastable ZrO₂ thin films deposited by talorganic chemical vapor deposition for 3D capacitors*, Thin Solid Films, 519 (2011) 5638–5644.

7. G. D. Girolamo, C. Blasi, L. Pagnotta, M. Schioppa, *Phase evolution and thermophysical properties of plasma sprayed thick zirconia coatings after annealing*, Ceramics International, 36 (2010) 2273–2280.

8. W. Zhen-lin, Z. Rong-chang, *Comparison in characterization of composite and sol-gel coating on AZ31 magnesium alloy*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 20 (2010) 665–669.

9. A.J. Lopez, J. Rams, A. Urena, *Sol-gel coatings of low sintering temperature for corrosion protection of ZE41 magnesium alloy*, Surface & Coatings Technology, 205 (2011) 4183–4191.

10. J.D. Wright, N.A.J. Sommerdijk, *Sol gel materials chemistry and Applications*, CRC press, OPA Overseas publishers Association, (2001).

11. C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol gel science: The physics and chemistry of sol gel processing*, Harcourt Brace Jovanovich (Academic press, Inc), Boston, (1990).

12. Y.S. Baron, A. Ruiz, *Sol-gel coating to reduce 1.25Cr–0.5Mo steel oxidation at 700 °C: Catalyst type effect*, Corrosion Science, 53 (2011) 1060–1065.

13. M.A. Domnguez Crespo, A. Garca Murillo, A.M. Torres-Huerta, C. Yanez-Zamora, F.de.J. Carrillo-Romo, *Electrochemical behaviour of ceramic yttria stabilized zirconia on carbon steel synthesized via sol-gel process*, Journal of Alloys and Compounds, 483 (2009) 437–441.

14. F. Perdomol, L.A. Avaca, M.A. Aegerter, P. De Lima Neto, *Oxygen-free deposition of ZrO₂ sol±gel films on mild steel for corrosion protection in acid medium*, J. Mater. Sci. Lett., 17 (1998) 295–298.

از اعمال پوشش سل ژل زیرکونیا توسط فرآیند غوطه‌وری به شکل ۲ و ۴ لایه در شرایط تک پخت و چند بار پخت بر روی سطح فولاد کربنی نتایج زیر به دست آمده است:

۱- نمونه‌های پوشش دار با پخت متوالی خواص بهتری از نظر سختی و مقاومت به خوردگی نسبت به حالت یک مرتبه پخت از خود نشان می‌دهند.

۲- صرف نظر از نوع پخت، خواص میکروسختی و مقاومت به خوردگی نمونه‌های با پوشش ۴ لایه ای نسبت به پوشش ۲ لایه ای بالاتر است.

۳- در حالت تک پخت ریزساختار پوشش به شکل جزیره‌ای همراه با ریزترک‌ها بوده در حالی که برای چند بار پخت ریزساختار فشرده و بهم پیوسته حاصل می‌شود. مطالعات انجام شده بر روی پوشش زیرکونیا نشان داد که اعمال پوشش بر سطح فولاد کربنی سبب افزایش مقاومت به خوردگی و افزایش میکروسختی فولاد شده است.

مراجع

1. L. Luo., J. Yao., J. Li., J. Yu, *Preparation and characterization of sol gel Al₂O₃/Ni–P composite coatings on carbon steel*, Ceramics International, No. 35 (2009) 2741–2745

۲. رمضان عصمت لو، ریچارد کلاس، *حفاظت از خوردگی مواد با استفاده از فناوری نانو، ماهنامه فناوری نانو، سال پنجم، شماره ۱۱۱، دیماه ۱۳۸۵.*

۳. الهام ستاره، کیوان رئیسی، محمد علی گل‌عذار، محمد حسین فتیحی، *پوشش دهی زیرکونیا بر روی فولاد زنگ نزن L۳۱۶ و بررسی مقاومت به خوردگی آن، نهمین سمینار ملی مهندسی سطح و عملیات حرارتی ایران.*

4. R.A. Miller, *Ceramic Engineering Science and Processing*, 30 (2002) 457–462.

5. C. Giolli, F. Borgioli, A. Credi, A. D. Fabio, A. Fossati, M. M. Miranda, S. Parmeggiani, G. Rizzi, A. Scrivani, S. Troglia, A. Tolstoguzov, A. Zoppi, U. Bardi, *Characterization of TiO₂ coatings prepared by*

characterization, Materials Science and Engineering, 367(2004) 243–247.

25. R. Brenier, A. Gagnaire, *Densification and aging of ZrO₂ films prepared by sol-gel*, Thin Solid Films, 392 (2001) 142-148.

26. M. Atik, C.R. KHA, P. Delimaneto, L.A. Avaca, M.A. Aegerter, j.Zarzycki, *protection of 316L stainless steel by zirconia sol gel coatings in 15%H₂SO₄ solutions*, 474 (2009) 178-181.

27. Melissa J. Paterson, Dougal G. McCulloch, Peter J.K. Paterson, Besim Ben-Nissan, *The morphology and structure of sol-gel derived zirconia films on stainless steel*, Thin Solid Films 311 (1997) 196–206.

28. A. Mehner, W. Datchary, N. leil and h. W. Zoch, *The Influence of Processing on Crack Formation, Microstructure, Density and Hardness of Sol-Gel Derived Zirconia Films*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 36 (2005) 25–32.

۱۵. نسیم میرکاظمی، امیر مقصودی پور، مرتضی تمیزی فر، سعید باغشاهی، ساخت پوشش سرامیکی زیرکونیایی پایدار شده با ایتریا بر پایه متخلخل به روش سل ژل و تکنیک غوطه وری: بررسی اثر زمان غوطه وری بر ضخامت پوشش، نهمین کنگره سرامیک ایران، ۲۵ و ۲۶ اردیبهشت ۹۲، تهران.

16. S.K. Tiwari, M. Tripathi, R. Singh, *Electrochemical behavior of zirconia based coatings on mild steel prepared by sol-gel method*, Corrosion Science, 63 (2012) 334–341.

17. A. J. Kessman, K. Ramji, N.J. Morris, D. R. Cairns, *Zirconia sol-gel coatings on alumina-silica refractory material for improved corrosion resistance*, Surface & Coatings Technology, 204 (2009) 477–483.

18. M. T. Soo, N. Prastomo, A. Matsudab, G. Kawamurab, H. Muto, A.F. Mohd Noor, Z. Lockman, K. Yew Cheong, *Elaboration and characterization of sol-gel derived ZrO₂ thin films treated with hot water*, Applied Surface Science, 258 (2012) 5250–5258.

19. V.Santos, M.zani, C.P. Bergmann and J.M. Honemberger, *Corelation between thermal treatment and tetragonal / monoclinic nano structure zirconia powder obtained by sol-gel process*, Rev.Adv.Mater.Sci.,17 (2008) 62-70.

20. M. MoraAn-Pinedaa, S. Castilloa, T. LoApezb, R. GoAmez b Cordero Borboac, O. Novaro, *Synthesis, characterization and catalytic activity in the reduction of NO by CO on alumina zirconia sol gel derived mixed oxides*, Applied Catalysis B: Environmental, 21 (1999) 79-88.

21. RC Garvie, *Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals*, J. Phys. Chem, 82 (1978)218.

۲۲. اسماعیل نوری، محمد شاهمیری، حمید رضا رضایی، تاثیر عملیات حرارتی بر تحولات فازی، تغییرات مورفولوژیکی و اندازه نانو پودرهای زیرکونیایی سنتز شده با روش سل ژل، فصلنامه فرآیندهای نوین در مواد، سال ششم، شماره دوم، تابستان ۱۳۹۱.

۲۳. مهدی کلانتر، سرامیک‌های سازه‌ای دما بالا، انتشارات دانشگاه یزد، ص ۴۵۱، ۱۳۸۷.

24. Y. Hao, J. Li, X. Yang, X. Wang, L. Lu, *Preparation of ZrO₂-Al₂O₃ composite membranes by sol-gel process and their*