

اثر دمای پخت بر خواص مکانیکی و الکتروشیمیایی پوشش‌های آلومینایی اعمال شده بر روی فولاد کربنی

حمید میراحمدی^{۱*}، مهدی کلاتر^۱، مسعود مصلاعی پور^۱، احمد کیوانی^۲

^۱دانشگاه یزد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، یزد، ایران.

^۲دانشگاه شهرکرد، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی متالورژی و مواد، شهرکرد، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۱۱/۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۱۲/۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۱۲/۷

چکیده در این تحقیق پوشش سل ژل آلومینا به روش غوطه‌وری روی فولاد St44 اعمال شد، که پس از خشک شدن در دماهای ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰°C پخت شدند. آنالیز فازی و ریزساختار، مقاومت به خوردگی، استحکام چسبندگی و مقاومت به سایش نمونه‌های پوشش داده شده به ترتیب توسط XRD، SEM، آزمون‌های الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم، آزمون چسبندگی و دستگاه آزمون سایش بررسی شدند. نتایج XRD نشان می‌دهد که ساختار پوشش در دمای ۳۰۰°C به‌طور کامل آمورف بوده و در ۵۰۰°C به γ -Al₂O₃ متحول می‌شود و تا ۱۲۰۰°C به‌طور کامل به α -Al₂O₃ تبدیل می‌شود. مشاهدات میکروسکوپی کمترین عیوب و بالاترین فشردگی برای فصل مشترک را برای نمونه پخت شده در دمای ۴۰۰°C نشان می‌دهد. در دمای ۴۰۰°C بهترین مقاومت به سایش و خوردگی حاصل شده و کاهش این خواص در نمونه‌ی پخت شده در دمای ۵۰۰°C می‌تواند به دلیل ترک‌ها و حفره‌های ایجاد شده ناشی از تحول فازی از ساختار آمورف به ساختار کریستالی باشد.

کلمات کلیدی: پوشش آلومینا، سل ژل، مقاومت به خوردگی، مقاومت به سایش، استحکام چسبندگی، فولاد کربنی.

Effect of Sintering Temperatures on Mechanical and Electrochemical Properties of Sol-Gel Alumina Coatings Applied on Carbon Steel

Hamid Mirahmadi^{1,*}, Mehdi Kalantar¹, Masoud Mosalaeipour¹, Ahmad Keivani²

¹University of Yazd, Department of Mining and Metallurgy Engineering, Yazd, Iran.

²University of Shahrekord, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Shahrekord, Iran.

Abstract In this research alumina sol-gel coating was applied on St44 steel by dipping, that sintered at temperatures of 300, 400 and 500°C after drying. Phase and micro structure analysis, corrosion resistance, adhesive strength and wear resistance were evaluated by XRD, SEM, electrochemical tests in 3.5% NaCl solution, pull off test and wear tester respectively. The results of DTA and XRD indicate that coating structure was amorphous at sintering temperature of 300°C and transformed to γ -Al₂O₃ completely at 500°C and transformed to α -Al₂O₃ completely up to 1200°C. Microscopic observation indicate minimum defects and maximum compaction for interface of sample sintered at 400°C. The best wear and corrosion resistance obtained at 400°C and the decrease properties of sample sintered at 500°C could be due to cracks and holes caused by the phase transformation from amorphous to crystalline structure.

Keywords: alumina coating, sol gel, corrosion resistance, wear resistance, adhesive strength, carbon steel.

۱- مقدمه

غوطه‌وری، قطعات فولاد معمولی را پوشش‌دهی کردند [۱۰]. آنها پیش از پوشش‌دهی اکسید آلومینیوم، سطح برخی از نمونه‌ها را به وسیله محلول فسفات‌کاری آماده‌سازی شیمیایی نموده تا بدین وسیله خواص چسبندگی آنها افزایش یابد. او و همکارانش خواص سایشی و خوردگی این نوع پوشش‌ها را بررسی کرده و با نمونه‌های بدون لایه میانی فسفات‌مقایسه نمودند. نتایج آنها بیان می‌دارد که اعمال لایه میانی فسفات‌تاثیر به‌سزایی در افزایش مقاومت به خوردگی و سایش پوشش آلومینا که در سطح قرار گرفته است دارد. در پوشش‌دهی مواد سرامیکی به روش سل ژل مرحله پخت پوشش از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد به‌گونه‌ای که اگر دمای پخت به درستی انتخاب نشود احتمال معیوب بودن پوشش و عملکرد نامناسب آن افزایش می‌یابد. به همین منظور در این تحقیق تاثیر دمای پخت پوشش بر ساختار و خواص پوشش از قبیل سختی، استحکام چسبندگی و مقاومت به خوردگی و سایش به منظور تعیین دمای بهینه پخت مورد بررسی قرار گرفت.

۲- روش تحقیق

۲-۱ آماده سازی نمونه‌ها

نمونه‌ها از جنس فولاد St 44 با ابعاد $50 \times 20 \times 3$ میلی‌متر بوده که ترکیب شیمیایی آن در جدول (۱) آمده است. در این روش چون اتصال به‌طور عمده از طریق پیوندهای مکانیکی می‌باشد و نیاز به زبری سطح می‌باشد، نمونه‌ها با سنباده‌ی خشن ۱۲۰ پولیش شدند، سپس، تمیز، چربی زدایی و خشک شدند. افزایش زبری سطح منجر به افزایش سطح ویژه و در نتیجه، چسبندگی بهتر پوشش به زیرلایه از طریق قفل‌های مکانیکی قوی می‌شود.

۲-۲ آماده سازی سل آلومینا و غوطه‌وری نمونه‌ها

برای تهیه سل آلومینا، از روشی که یولداس^{۲۱} [۱۱] ارائه داده است استفاده شد. در این روش آب دی‌یونیزه شده به عنوان حلال و آلومینیوم ایزوپروپوکساید، Merch, (Germany/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 به‌خوبی انجام

امروزه فولادهای کربنی به‌طور 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 به‌خصوص در دماهای بالا و محیط‌های خوردنده افزایش یابد. یکی از راه حل‌ها، ایجاد پوشش از سرامیک‌های با پایداری شیمیایی - حرارتی و سختی بالا می‌باشد [۱]. در این میان استفاده از سرامیک‌های اکسیدی چون آلومینا، زیرکونیا، سیلیس و آلومینا سیلیکا به دلیل سختی، دیرگدازی، پایداری شیمیایی و مقاومت به اکسیداسیون بالا مورد توجه قرار گرفته‌اند. فناوری‌های بسیاری برای اعمال پوشش‌های سرامیکی بر روی بسترهای فلزی وجود دارد که از جمله این روش‌ها می‌توان به رسوب فیزیکی از فاز بخار^۱ و رسوب شیمیایی از فاز بخار^۲، اسپری پلاسما و سل‌ژل^۳ اشاره کرد [۲]. روش سل ژل به خاطر سادگی فرآیند، قیمت ارزان، قابلیت اعمال پوشش بر روی اجسام با هندسه پیچیده، کنترل دقیق ترکیب و ساختار و کنترل آسان ضخامت پوشش و عدم نیاز به دمای بالا یا اتمسفر خنثی مورد توجه قرار گرفته است [۳]. تحقیقات گسترده‌ای در اعمال پوشش‌های ZrO_2 [۶]، TiO_2 [۵]، Al_2O_3 [۴]، SiO_2 [۴]، CeO_2 [۷]، CeO_2 [۸] توسط روش سل ژل بر روی فولاد، فولاد زنگ‌نزن، منیزیم، آلومینیوم و آلیاژهای آنها در مقابل خوردگی شیمیایی و اکسیداسیون انجام گرفته است. در این میان، آلومینا به‌خاطر ویژگی‌های منحصر به‌فرد مانند پایداری شیمیایی بالا در محیط‌های خوردنده، سختی بالا، پایداری حرارتی بالا و مقاومت بالا در برابر سایش یکی از مهم‌ترین پوشش‌های محافظ می‌باشد. ماسالاسکی^۴ و همکارانش فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ را با ۲، ۴ و ۶ لایه از پوشش آلومینا که از طریق روش سل ژل تهیه شده، پوشش دادند. آنها دریافتند که با افزایش ضخامت پوشش، مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد [۹]. در تحقیقی که توسط روحی^۵ و همکارانش انجام گرفت آنها ابتدا سلی را با استفاده از آلکوکسید آلومینیوم تهیه کرده و با استفاده از روش

¹ PVD: Physical vapor deposition

² CVD: Chemical vapor deposition

³ Sol gel

⁴ Masalaski

⁵ G. Ruhi

کالومل، الکتروود پلاتین و قطعه کار) استفاده شد. برای ساخت الکتروود کاری سطحی از نمونه‌ها به مساحت 1cm^2 انتخاب و مابقی سطح توسط لاک محافظ پوشانده شد. نمونه‌ها در یک الکتروولیت NaCl ۳٫۵٪ و در دمای محیط غوطه‌ور گردیدند و حدود ۳۰ دقیقه زمان داده شد تا با الکتروولیت به تعادل برسند. سپس، پتانسیل مدار باز (OCP) با استفاده از دستگاه پتانسیواستات (مدل SAMA500، ایران) اندازه‌گیری شد.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی فولاد St44

عنصر	C	Si	Mn	p	S	Al	N
مقدار (درصد وزنی)	۰٫۱۸	-	-	۰٫۰۴	۰٫۰۴	۰٫۰۱	۰٫۰۰۹

منحنی‌های پلاریزاسیون تافل در شرایط نرخ روبش ۰٫۱ میلی ولت بر ثانیه و در پتانسیل‌های ۲۰۰ میلی‌ولت بیشتر و ۲۰۰ میلی‌ولت کمتر از پتانسیل به‌دست آمده در پتانسیل مدار باز (OCP) به‌دست آمدند.

آزمایش سایش با استفاده از دستگاه سایش (مدل WEAE MACHINE) به روش پین روی دیسک در دمای محیط و بدون استفاده از روان‌ساز با سرعت چرخشی ۷۳ rpm (سرعت 4cm/s) تا مسافت ۷۰m انجام شد و در هر 10m ، آزمایش را متوقف و کاهش وزن نمونه‌ها با ترازوی مدل OHAUS-DV215CD با دقت 0.00001 gr اندازه‌گیری شد. با استفاده از نتایج به‌دست آمده منحنی‌های کاهش وزن-مسافت سایش برای نمونه‌های مختلف رسم شد. منحنی تغییرات ضریب اصطکاک-مسافت سایش با استفاده از داده‌های خروجی نرم‌افزار مربوط به دستگاه، رسم و با میانگین‌گیری از این داده‌ها مقدار متوسط ضریب اصطکاک محاسبه شد. نرخ سایش برای نمونه‌های مختلف با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد [۱۰].

$$W_r = \frac{m}{\rho \times d} \quad \text{رابطه (۱)}$$

که در آن W_r : نرخ سایش، m : کاهش وزن، d : مسافت سایش و ρ : چگالی می‌باشد. استحکام چسبندگی پوشش‌های اعمال شده با استفاده از دستگاه (ELCA E108, Pull off England) مطابق با استاندارد ASTM D4501 بررسی شد. در این روش استاندارد، یک قطعه استوانه‌ای با قطر $25/4\text{mm}$ به

گیرد. سپس، اسید نیتریک یک مولار جهت پایدار سازی سل به مخلوط افزوده شد و محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد. در این مرحله سل به صورت شفاف بوده و آماده برای غوطه‌ور نمودن نمونه‌ها می‌باشد. نمونه‌ها با سرعت ثابت (در حدود شش سانتی‌متر بر دقیقه) به داخل سل برده و بیرون کشیده می‌شوند. نمونه‌های پوشش داده شده به روش سل ژل بعد از خشک شدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط، تحت عملیات پخت در دماهای ۳۰۰ (St1)، ۴۰۰ (St2) و ۵۰۰ (St3) درجه سانتی‌گراد و به مدت یک ساعت در کوره الکترونیکی قرار گرفتند.

۲-۳ بررسی مشخصه‌های ژل آلومینا

به منظور بررسی و پیش‌بینی دمای تحولات فازی و واکنش‌هایی مانند تبخیر آب موجود در ژل و حذف مواد آلی، آنالیز حرارتی افتراقی ۱ و وزنی ۲ (BAHR مدل Germany STA 504) از دمای محیط تا 1200°C ، تحت اتمسفر آرگون و نرخ گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ بر روی ژل خشک انجام شد. بدین منظور مقداری از سل تهیه شده را به مدت ۲۴ ساعت درون ظرف رو باز در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده تا آب موجود در ژل تبخیر و به ژل خشک تبدیل شود. به منظور تایید تشکیل هیدروکسید آلومینیوم و نوع گروه‌های آلی موجود در ژل، آزمون تبدیل فوریه طیف-سنجی مادون قرمز^۳ (BRUKER- EQUINOX 55, Germany) در محدوده $4000-500\text{ cm}^{-1}$ بر روی ژل خشک شده در دمای 110°C انجام گرفت.

۲-۴ ارزیابی ریزساختار، ترکیب و خواص پوشش‌ها

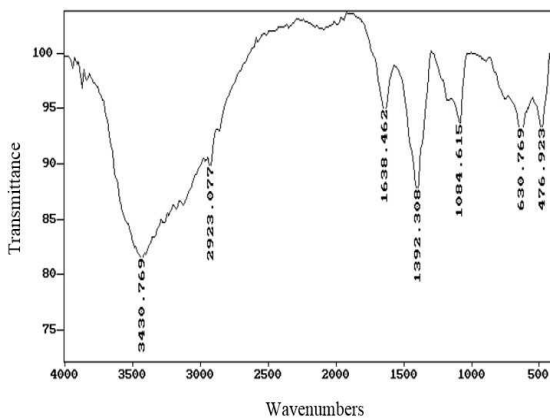
مطالعات ریزساختاری نمونه‌های پوشش داده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (VEGA3 TESCAN, Czech) انجام گرفت. برای بررسی ریزساختار سطح مقطع عرضی پوشش، نمونه‌ها توسط وایرکات برش خورده و مراحل پولیش تا سنباده ۳۰۰۰ را طی نمودند. ترکیب فازی پوشش از طریق آنالیز تفرق اشعه ایکس (XRD, JEOL YDX 8030, Japan) تعیین شد. برای ارزیابی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها از یک سلول الکتروشیمیایی سه الکتروود (الکتروود

^۱ DTA: Differential Thermal Analysis

^۲ TGA: Thermal Gravity Analysis

^۳ FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy

است. پیکهای مربوطه در شکل با پیکهایی که توسط جینگ و همکارانش مورد استفاده قرار گرفته، مقایسه و طی جدول (۲) گزارش شدند [۱۳]. در میان پیکهای جذبی که در جدول (۲) مشاهده می‌گردد، پیکهای مربوط به گروه‌های هیدروکسیل، آلکیل و Al-O-C مشاهده شده که با افزایش دمای پخت به تدریج حذف می‌شوند و پیکهای مربوط به پیوند Al-O نیز شکل گرفته که در ضمن کلسیناسیون تقویت خواهند شد [۱۳]. وجود پیوند Al-O-C بیانگر اتصال گروه آلکیلی به هسته فلزی است که باعث افزایش قابلیت الاستیسیته پوشش شده و از ترک خوردن آن در هنگام خشک شدن بر روی سطح جلوگیری می‌کند [۱۳].



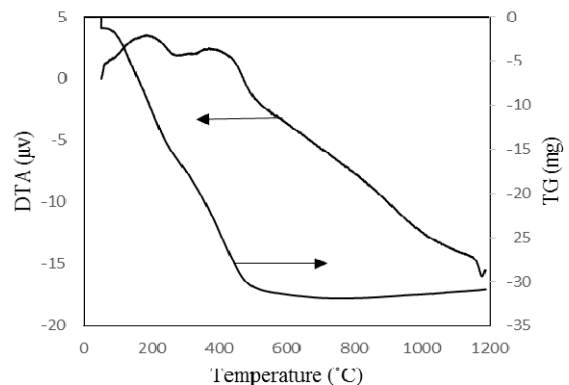
شکل ۲. منحنی FTIR برای ژل آلومینای خشک شده در دمای ۱۱۰°C به مدت یک ساعت.

شکل (۳) الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) برای نمونه‌های پوشش داده و پخت شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. مطابق شکل فوق پیک‌های آهن آلفا از زیرلایه مشاهده شده که به دلیل ضخامت کم پوشش سل ژل می‌باشد. ساختار پوشش به تدریج از یک ساختار به طور کامل آمورف در ۳۰۰°C به یک ساختار بلوری در ۵۰۰°C متحول می‌شود. در الگوی پراش برای نمونه پخت شده در دمای ۳۰۰°C (St1) هیچ پیکی مربوط به فاز آلومینا دیده نمی‌شود. در الگوی پراش نمونه پخت شده در دمای ۴۰۰°C (St2) یک پیک ضعیف در ۳۷۲۰۰ مشاهده شد که مربوط به صفحه (۳۱۱) گاما آلومینا (γ - Al_2O_3) می‌باشد. در الگوی پراش مربوط به نمونه پخت شده در دمای ۵۰۰°C (St3)، علاوه بر مشاهده پیک مربوط به نمونه پخت در دمای ۴۰۰°C که با شدت بیشتری مشخص شده است، دو پیک دیگر نیز در ۵۶۶۰ و ۶۷۰۲۰ مشاهده می‌شود

وسيله اپوکسی (3M Scotch-weld, ELCA Company) بر روی سطح پوشش چسبانده و ۲۴ ساعت زمان داده شد تا اپوکسی خشک شود. این استوانه به وسیله دستگاه Pull off (ELCA E108, England)، از روی سطح با سرعت مشخص تحت نیرو جهت جدا شدن از سطح انجام گرفت. نیروی لازم برای جدا کردن آن به عنوان استحکام چسبندگی پوشش گزارش می‌شود.

۳- نتایج و بحث

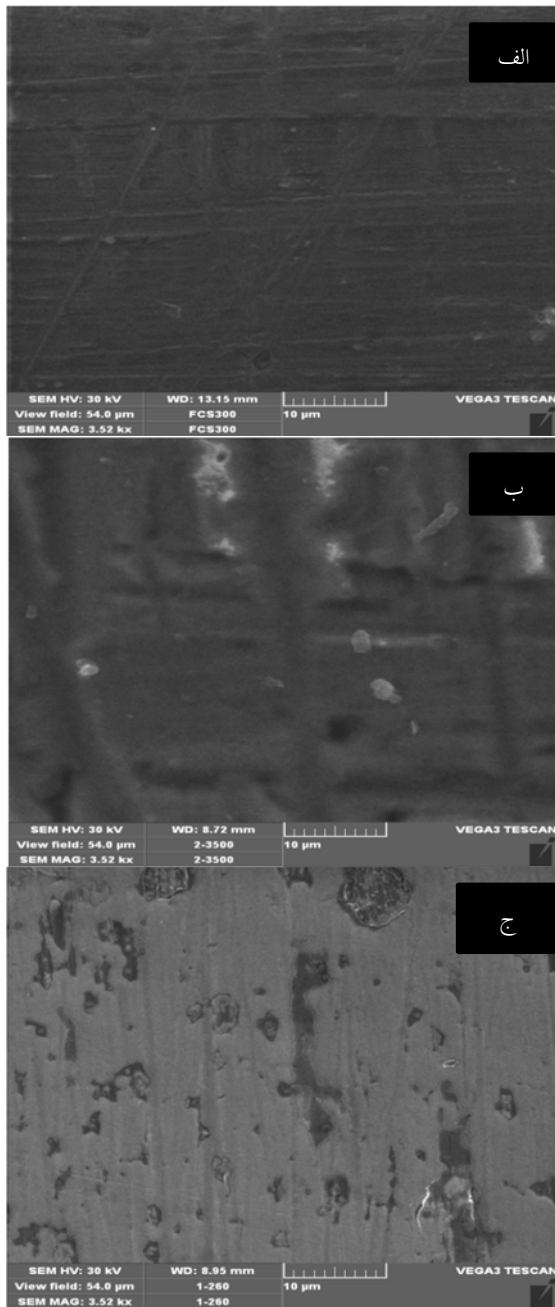
در شکل (۱) منحنی DTA و TG مربوط به ژل آلومینا مشاهده می‌شود. با توجه به منحنی تغییرات وزن نمونه با دما، مشخص می‌گردد که یک کاهش وزن شدید از دمای حدود ۱۰۰°C شروع می‌شود و تا حدود ۵۰۰°C ادامه دارد که مربوط به تبخیر حلال و حذف گروه‌های آلی از ژل می‌باشد [۱۲]. همچنین، این کاهش وزن در منحنی DTA به صورت یک پیک گرمای بزرگ در حدود ۲۰۰°C دیده می‌شود. این نتایج بیانگر این است که حذف ترکیبات آلی از نمونه به تدریج رخ می‌دهد. از دمای حدود ۴۳۰°C نیز یک پیک گرمازا شکل گرفته که تا ۵۰۰°C ادامه می‌یابد که می‌تواند مربوط به تبلور کامل آلومینا به γ - Al_2O_3 باشد. با افزایش دما از ۵۰۰°C تا ۱۲۰۰°C تغییر فاز به α - Al_2O_3 انجام گرفته که گرماگیر می‌باشد و به دلیل نفوذی بودن فرآیند این تبدیل به طور کامل تدریجی می‌باشد. نتایج فوق بیانگر این است که حذف ترکیبات آلی از دمای ۱۰۰°C شروع شده و در دمای ۵۰۰°C به طور کامل از ساختار حذف می‌شوند [۱۲].



شکل ۱. منحنی DTA و TG مربوط به ژل آلومینا.

نتایج حاصل از آزمون FTIR برای ژل آلومینای خشک شده در دمای ۱۱۰°C به مدت یک ساعت در شکل (۲) آورده شده

انعطاف پذیری پوشش شده و از ترک خوردن آن در ضمن پخت جلوگیری می‌کنند، هرچند در نهایت حذف می‌شوند [۱۵].



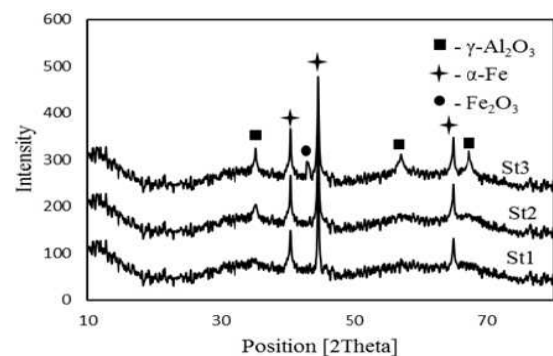
شکل ۴. تصویر SEM از سطح نمونه‌ی فولادی با پوشش آلومینا پخت شده در دماهای الف: ۳۰۰°C، ب: ۴۰۰°C، ج: ۵۰۰°C

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح مقطع عرضی نمونه‌های فولادی با پوشش آلومینا پخت شده در دماهای ۳۰۰°C، ۴۰۰°C و ۵۰۰°C (در شکل ۵) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه‌های پخت شده در دماهای ۳۰۰°C و ۴۰۰°C دارای پوششی فشرده و همگن با ضخامتی در حدود پنج میکرون و بدون ترک و حفره

که به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۴) و (۴۴۰) فاز $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ هستند. در این الگو هم‌چنین پیک ضعیفی مربوط به فاز Fe_2O_3 ظاهر شده که ناشی از نفوذ اکسیژن از ترک‌های موجود در سطح پوشش و واکنش با فولاد کربنی می‌باشد.

جدول ۲. مقایسه طول موج‌های جذبی گزارش شده برای ژل آلومینا در منابع با اعداد به دست آمده در آزمایش.

نوع پیوند	اعداد گزارش شده در منابع [۱۳] (cm^{-1})	اعداد به دست آمده در این تحقیق (cm^{-1})
-OH	۳۱۰۰-۳۵۰۰	۳۴۳۰
گروه آلکیل	۱۳۸۴	۱۳۹۲
Al-O-C	۱۰۷۲	۱۰۸۴
Al-O stretch mode	۶۳۳	۶۳۰
Al-O stretch mode	۴۸۵	۴۷۶



شکل ۳. الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌های با پوشش سل ژل آلومینا پخت شده در دماهای (St1) ۳۰۰°C، (St2) ۴۰۰°C و (St3) ۵۰۰°C.

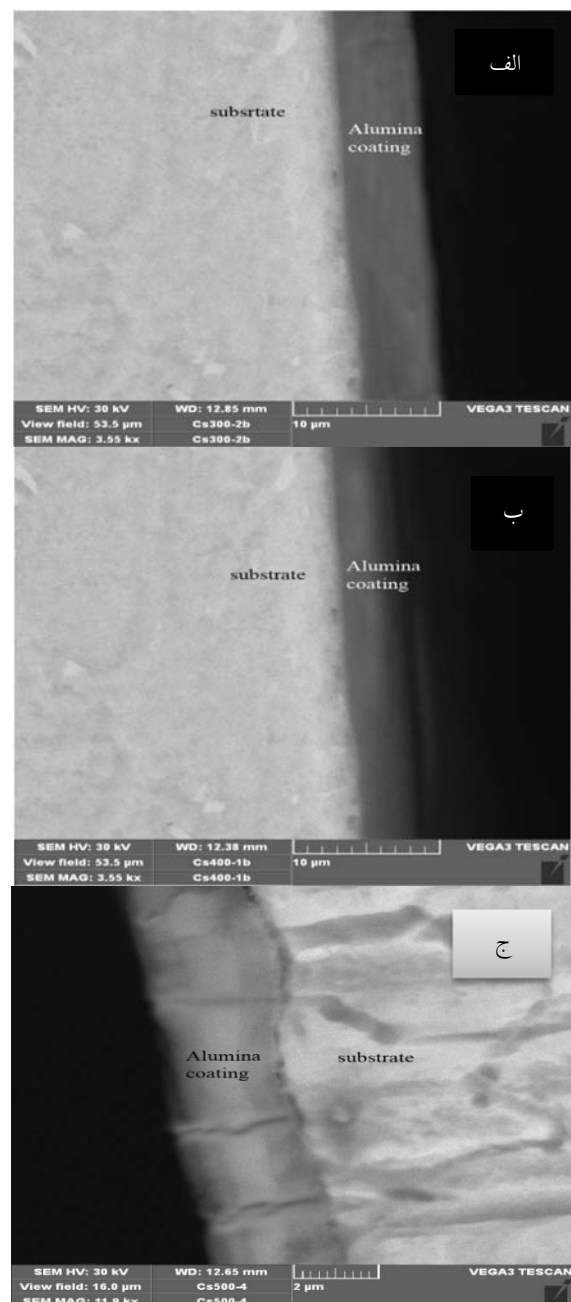
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه‌های فولادی با پوشش آلومینا پخت شده در دماهای ۳۰۰°C و ۴۰۰°C در شکل (۴) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سطح نمونه‌های پخت شده در دمای ۳۰۰°C و ۴۰۰°C به صورت همگن و فاقد ترک یا حفره می‌باشد در حالی که تعدادی حفره و ترک در سطح نمونه پخت در دمای ۵۰۰°C مشاهده می‌شود. ایجاد ترک و حفره در پوشش برای دمای ۵۰۰°C را می‌توان به حذف کامل ترکیبات آلی از ژل پخت شده و تحول فاز کامل از حالت آمورف به حالت کریستالی نسبت داد که این تحول فاز همراه با کاهش حجمی در حدود ۱۰٪ می‌باشد [۱۴]. وجود ترکیبات آلی باعث نرمی و

منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌دار پخت شده در دماهای ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰°C در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم در شکل (۶) آمده است. پارامترهای پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و جریان خوردگی (I_{corr}) مربوط به هر نمونه توسط برون‌یابی محاسبه و در جدول (۳) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ایجاد پوشش آلومینا روی فولاد کربنی ساده باعث کاهش چگالی جریان خوردگی و بهبود مقاومت به خوردگی در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم می‌شود.

هم‌چنین، در بین نمونه‌های پوشش‌دار، نمونه پخت شده در دمای ۴۰۰°C بالاترین مقاومت به خوردگی را دارد و پس از آن به ترتیب نمونه‌های در دمای ۳۰۰°C و ۵۰۰°C دارای بهترین مقاومت به خوردگی می‌باشند. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دمای پخت از ۳۰۰°C به ۴۰۰°C جریان خوردگی کمی کاهش یافته است که به دلیل فشرده‌تر شدن پوشش در این دما می‌باشد. اما با افزایش دمای پخت از ۴۰۰°C به ۵۰۰°C جریان خوردگی افزایش و مقاومت به خوردگی کم می‌شود. افزایش دما از ۴۰۰°C به ۵۰۰°C باعث تحول کامل فاز از ساختار آمورف به ساختار کریستالی می‌شود که سبب ایجاد ترک و در نتیجه موجب بروز نقاط کاتدی و آندی گشته و مقاومت به خوردگی را کاهش می‌دهد. هم‌چنین با افزایش دما تا ۵۰۰°C ترکیبات آلی به‌طور کامل حذف و باعث ایجاد حفره در ساختار می‌شود که افزایش چگالی جریان خوردگی و کاهش مقاومت به خوردگی را در پی دارد.

نتایج مربوط به استحکام چسبندگی (pull off) پوشش‌های آلومینا پخت شده در دماهای ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰°C بر روی فولاد کربنی در جدول (۴) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، استحکام چسبندگی نمونه‌های پخت شده در دماهای ۳۰۰ و ۴۰۰°C نسبت به نمونه در دمای ۵۰۰°C بیشتر می‌باشد که می‌تواند به دو دلیل باشد: (۱) افزایش دمای پخت پوشش آلومینا تا دمای ۵۰۰°C، باعث تحول فاز از حالت آمورف به حالت کریستالی می‌شود، که این تحول فاز موجب تغییر حجم پوشش در حدود ۱۰٪ شده [۱۴] که ایجاد حفره، ریزترک و کاهش استحکام چسبندگی پوشش را به دنبال دارد. (۲) از آنجایی که ضریب انبساط حرارتی آلومینا و فولاد کربنی تطابق کمی با هم دارند، با افزایش دما انبساط زیرلایه فولادی

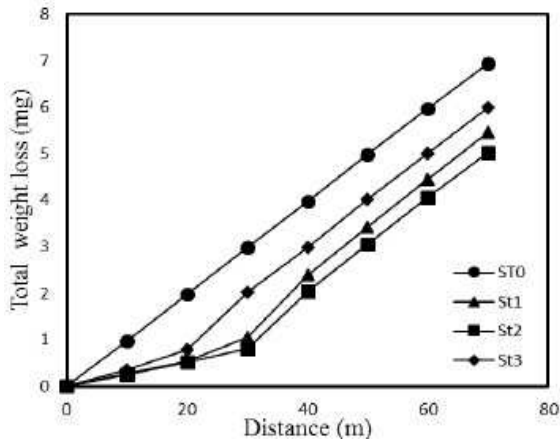
می‌باشند. نمونه پخت شده در ۴۰۰°C نسبت به نمونه در ۳۰۰°C مقدار کمی انقباض دارد که ناشی از حذف ترکیبات آلی می‌باشد. نمونه پخت شده در ۵۰۰°C همان‌طور که قبل نیز گفته شد دارای ترک می‌باشد که به دلیل کامل شدن تحول فاز از حالت آمورف به کریستالی و حذف کامل ترکیبات آلی موجود در پوشش می‌باشد [۱۰]. فصل مشترک پوشش با افزایش دمای پخت از ۴۰۰°C به ۵۰۰°C به‌طور محسوسی حفره‌دار و ناهمگن می‌شود. بدین ترتیب در دمای ۴۰۰°C کمترین عیوب در فصل مشترک حاصل می‌شود.



شکل ۵. تصویر SEM از سطح مقطع عرضی نمونه‌ی فولادی با پوشش آلومینا پخت شده در دمای الف: ۳۰۰°C، ب: ۴۰۰°C، شکل ۱-۱۰:

ج: ۵۰۰°C

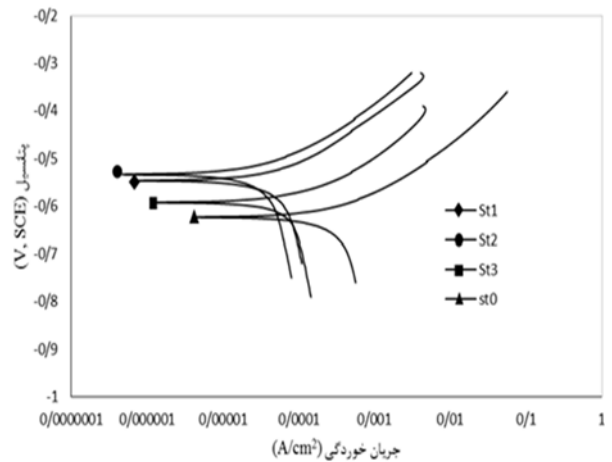
از خود نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تغییرات کاهش وزن برای مسافت سایش تا ۳۰ متر برای نمونه‌ی پخت شده در 400°C ، به صورت خطی و با شیب کم ادامه دارد، اما برای مسافت بالاتر از ۳۰ متر شیب منحنی کاهش وزن به شدت افزایش یافته که می‌تواند مربوط به جدایش لایه‌ی پوشش آلومینا از روی سطح زیرلایه فولادی باشد. در نهایت، در مسافت ۴۰ متر، شیب منحنی کاهش وزن نمونه با شیب منحنی کاهش وزن زیرلایه فولادی برابر می‌شود. این تغییرات در شیب منحنی کاهش وزن، برای نمونه‌های پخت شده در 300°C و 500°C به ترتیب در مسافت‌های ۲۵ و ۱۸ متر رخ می‌دهد.



شکل ۷. منحنی جرم کاهش یافته در طول سایش برحسب مسافت برای نمونه‌ی فولادی بدون پوشش و نمونه‌های با پوشش آلومینا پخت شده در دماهای مختلف.

ضریب اصطکاک متوسط برای نمونه‌های فوق با استفاده از منحنی‌های تغییرات ضریب اصطکاک- مسافت سایش (شکل ۸) که خود با استفاده از داده‌های خروجی نرم‌افزار مربوط به دستگاه رسم شده‌اند محاسبه گردید. در حقیقت، مقدار متوسط ضریب اصطکاک برای نمونه‌های مختلف با میانگین‌گیری از داده‌های خروجی دستگاه محاسبه شده‌اند که مقادیر آنها در جدول (۵) آمده است. با توجه به نتایج به دست آمده مشاهده می‌شود که ضریب اصطکاک نمونه پخت شده در دمای 500°C نسبت به دماهای 300°C و 400°C به‌طور چشمگیری افزایش یافته است. با افزایش دمای پخت پوشش تا 500°C به دلیل حذف کامل ترکیبات آلی و تحول فاز در ساختار پوشش، تعدادی ترک و حفره در سطح پوشش ایجاد می‌شود که باعث افزایش تمرکز تنش و ضریب اصطکاک می‌شوند. از طرفی ساختار کریستالی نسبت به ساختار آمورف

نسبت به پوشش آلومینا بیشتر بوده که باز منجر به شکل‌گیری ریزترک‌ها و کاهش استحکام چسبندگی پوشش بر روی زیرلایه فولادی می‌شود.



شکل ۶. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه‌ی فولادی بدون پوشش (St0) و نمونه‌های پوشش‌دار پخت شده در دماهای 300°C (St1)، 400°C (St2) و 500°C (St3) در محلول ۳٫۵ درصد وزنی کلرید سدیم در دمای محیط ($25 \pm 2^{\circ}\text{C}$).

جدول ۳. پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از روش برون‌یابی.

پارامترهای الکتروشیمیایی	E_{corr} (mv)	I_{corr} (A/cm ²)
St0	-۶۴۰	$6,28 \times 10^{-5}$
St1	-۵۵۰	$3,74 \times 10^{-6}$
St2	-۵۳۴	$2,13 \times 10^{-6}$
St3	-۵۸۰	$2,84 \times 10^{-5}$

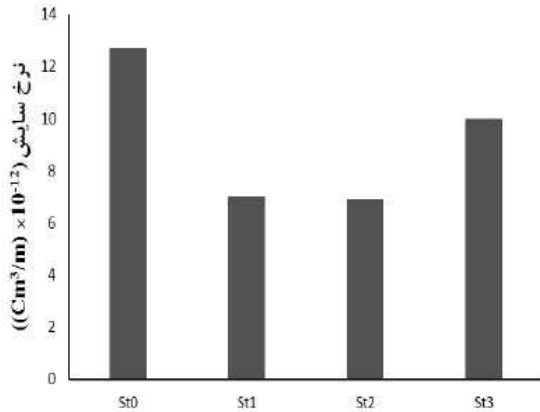
جدول ۴. نتایج آزمون pull off برای نمونه‌های فولاد کربنی با پوشش

آلومینا پخت شده در دماهای 300°C ، 400°C و 500°C .

استحکام چسبندگی (MPa)	دمای پخت پوشش ($^{\circ}\text{C}$)
۲٫۰	۳۰۰
۲٫۰	۴۰۰
۱٫۵	۵۰۰

منحنی کاهش وزن نمونه‌ی فولادی بدون پوشش و با پوشش آلومینا پخت شده در دماهای 300°C ، 400°C و 500°C پس از آزمایش سایش به صورت شماتیک در شکل (۷) آمده است. با توجه به شکل فوق، کمترین کاهش وزن مربوط به نمونه با پوشش آلومینا پخت شده در دمای 400°C می‌باشد و پس از آن، به ترتیب مربوط به نمونه‌های پخت شده در دماهای 300°C و 500°C می‌باشد. نمونه بدون پوشش بالاترین کاهش جرم را

وجود سختی بالاتر، می‌تواند به دلیل چسبندگی ضعیف این پوشش (کمترین استحکام چسبندگی) و همچنین بالا بودن ضریب اصطکاک آن باشد. نرخ سایش نمونه پخت شده در دمای ۴۰۰°C به میزان کمی نسبت به نمونه در دمای ۳۰۰°C کمتر است که با توجه به استحکام چسبندگی یکسان برای دو نمونه می‌تواند به دلیل سختی بالاتر این نمونه در مقایسه با نمونه پخت شده در دمای ۳۰۰°C باشد.

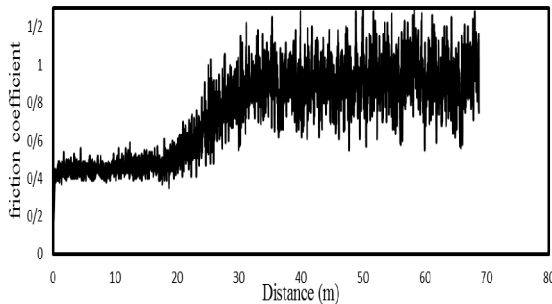
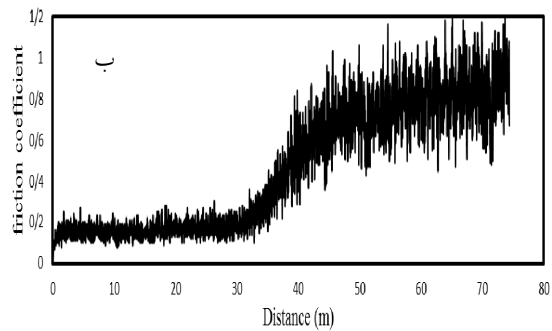
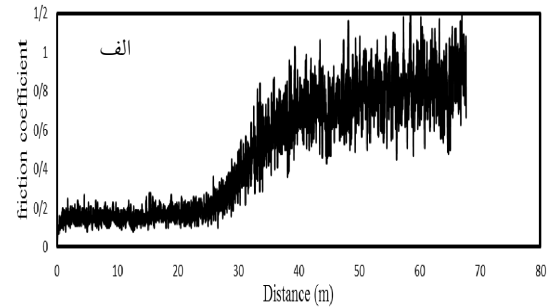


شکل ۹. میانگین نرخ سایش برای نمونه‌ی فولادی بدون پوشش و نمونه‌های با پوشش آلومینا پخت شده در دماهای مختلف.

۴- نتیجه‌گیری

- ۱- افزایش دمای پخت از ۳۰۰ به ۵۰۰°C موجب تحول فازی از ساختار آمورف به ساختار کریستالی γ - α می‌گردد و در دماهای بالاتر تبدیل به α - Al_2O_3 شد که در دمای ۱۲۰۰°C کامل گردید.
- ۲- مشاهدات میکروسکوپی نشان‌دهنده کمترین عیوب در ریزساختار برای نمونه پخت شده در دمای ۳۰۰°C و بالاترین فشردگی در فصل مشترک نمونه پخت شده در ۴۰۰°C است.
- ۳- در بین پوشش‌های پخت شده در دماهای ۳۰۰°C، ۴۰۰°C و ۵۰۰°C، نمونه در دمای ۴۰۰°C بالاترین مقاومت به خوردگی (کمترین چگالی جریان خوردگی) را از خود نشان می‌دهد.
- ۴- با افزایش دمای پخت از ۳۰۰ به ۵۰۰°C، سختی پوشش افزایش می‌یابد که ناشی تحول فاز از ساختار آمورف به ساختار کریستالی است.
- ۵- افزایش دمای پخت تا ۵۰۰°C باعث کاهش

تغییر شکل پلاستیک بیشتری دارد که منجر به افزایش ضریب اصطکاک می‌شود [۱۶].



شکل ۸. تغییرات ضریب اصطکاک با توجه به مسافت لغزش در نمونه فولادی با پوشش آلومینا پخت شده در الف: ۳۰۰°C، ب: ۴۰۰°C، ج: ۵۰۰°C

جدول ۵. تاثیر دمای پخت پوشش بر ضریب اصطکاک.

دمای پخت پوشش (°C)	ضریب اصطکاک
۳۰۰	۰٫۱۷۵
۴۰۰	۰٫۱۷۸
۵۰۰	۰٫۴۵۰

شکل (۹) نرخ متوسط سایش برای نمونه‌ی فولادی بدون پوشش و با پوشش آلومینا پخت شده در دماهای ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰°C را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود اعمال پوشش آلومینا باعث کاهش نرخ سایش و در نتیجه، افزایش مقاومت به سایش می‌گردد. در میان نمونه‌های پوشش‌دار، نرخ سایش برای دمای ۵۰۰°C بالاترین می‌باشد. کمترین مقاومت به سایش در نمونه پخت شده در ۵۰۰°C با

treated mild steel, *Corrosion Science*, 50 (2008) 639-649.

۱۱. اسکویی، علی اکبر. اثر فسفات‌کاری بر چسبندگی پوشش آلومینا بر روی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ L، ۳۸۵۱۲، دانشگاه صنعتی شریف دانشکده مهندسی و علم مواد، ۱۳۸۷.

12. Fu, Q., Cao, C.B., Zhu, H.S., Preparation of alumina films from a new sol-gel route, *Thin Solid Films*, 48(1) (1999) 99-102.
13. Jing, C., Zhao, X., Zhang, Y., Sol-gel fabrication of compact, crack-free alumina film, *Materials research bulletin*, 42(4) (2007) 600-608
14. Hübert, T., Svoboda, S., Oertel, B., Wear resistant alumina coatings produced by a sol-gel process, *Surface and Coatings Technology*, 201(1) (2006) 487-491.
15. Adraider, Y., Pang, Y.X., Nabhani, F., Hodgson, S.N., Sharp, M.C., Al-Waidh, A., Deposition of alumina coatings on stainless steel by a combined laser/sol-gel technique, *Materials Letters*, 91 (2013) 88-91.
16. Aryasomayajula, A., Randall, N.X., Gordon, M.H., Bhat, D., Tribological and mechanical properties of physical vapor deposited alpha alumina thin film coating, *Thin Solid Films*, 517(2) (2008) 819-823.

چسبندگی پوشش به زیرلایه می‌شود که ناشی از تغییر حجم پوشش و ایجاد ریزترک به‌واسطه تحول فازی می‌باشد.

۶- اعمال پوشش آلومینا باعث کاهش نرخ سایش و افزایش مقاومت به سایش می‌شود. نمونه پخت شده در دمای 400°C بالاترین مقاومت به سایش را دارد.

سپاسگذاری

از حمایت و پشتیبانی شرکت گاز استان چهارمحال و بختیاری تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Luo, L., Yao, J., Li, J., Yu, J., Preparation and characterization of sol-gel $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-P}$ composite coatings on carbon steel, *Ceramics International*, 35 (2009) 2741-2745.
2. Wang, Y., Tian, W., Zhang, T., Yang, Y., Microstructure, spallation and corrosion of plasma sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3-13\%\text{TiO}_2$ coatings, *Corrosion Science*, 51 (2009) 2924-2931.
3. Tiwari, S.K., Sahu, R.K., Pramanick, A.K., Singh, R., Development of conversion coating on mild steel prior to sol gel nanostructured Al_2O_3 coating for enhancement of corrosion resistance, *Surface & Coatings Technology*, 205 (2011) 4960-4967.
4. Domínguez-Crespo, M.A., Ramírez-Meneses, E., Torres-Huerta, A.M., García-Murillo, A., Arce-Estrada, E.M., Castillo-Hernández, O.G., Synthesis by Sol-gel Route and Characterization of Ceria Doped Silica Coatings on Commercial Carbon Steel, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 27 (3) (2009) 257-267.
5. Hubert, T., Svoboda, S., Oertel, B., Wear resistant alumina coatings produced by a sol-gel process, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 487-491.
6. Bamoulid, L., Maurette, M.-T., De Caro, D., Guenbour, A., Ben Bachir, A., Aries, L., El Hajjaji, S., An efficient protection of stainless steel against corrosion: Combination of a conversion layer and titanium dioxide deposit, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008) 5020-5026.
7. Balamurugan, A., Kannan, S., Rajeswari, S., Structural and electrochemical behaviour of sol-gel zirconia films on 316L stainless-steel in simulated body fluid environment, *Materials Letters*, 57 (2003) 4202-4205.
8. Wang, C., Jiang, F., Wang, F., The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel, *Corrosion Science*, 46 (2004) 75-89.
9. Masalskia, J., Gluszek, J., Zabrzekia, J., Nitschb, K., Gluszek, P., Improvement in corrosion resistance of the 316L stainless steel by means of Al_2O_3 coatings deposited by the sol-gel method, *Thin Solid Films*, 349 (1999) 186-190.
10. Ruhi, G., Modi, O.P., Sinha, A.S.K., Singh, I.B., Effect of sintering temperatures on corrosion and wear properties of sol-gel alumina coatings on surface pre-