

# بررسی ریزساختاری لایه نازک تیتانیا بر روی فولاد ۳۱۶ به روش سل ژل (بهینه‌سازی متغیرهای فرآیند با روش آماری تاگوچی)

ساناز نقیبی<sup>۱\*</sup>، امین جمشیدی<sup>۲</sup>، مشیانه برزگر<sup>۳</sup> و سمیرا رضانی<sup>۳</sup>

۱- مربی، دانشکده فنی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرضا، گروه مهندسی مواد، اصفهان، ایران

۲- دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

۳- دانش آموخته کارشناسی، دانشکده فنی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرضا، گروه مهندسی مواد، اصفهان، ایران

\* naghibi@iaush.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۹۱/۳/۲، تاریخ پذیرش: ۹۱/۵/۱)

## چکیده

ایجاد لایه نازک تیتانیایی بر زیرپایه فولادی به روش غوطه‌وری زیرپایه در سل انجام شد. پیش‌ماده تیتانیم تترا ایزوپروپوکسید مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از XRD نشان داد تیتانیا در فاز آناناز متبلور شده است. نتایج میکروسکوپی شامل SEM، AFM و TEM تشکیل لایه نانومتری بر روی زیرپایه را تایید نمودند. زبری پوشش به ترتیب متاثر از میزان PEG، دمای کلسیناسیون، تعداد لایه و pH سل است. حضور PEG باعث افزایش زبری پوشش و حساسیت لایه به افزایش تعداد لایه می‌شود. افزایش دمای کلسیناسیون باعث افزایش زبری می‌شود. افزایش تعداد لایه در نمونه‌های فاقد PEG منجر به کاهش زبری شد درحالی‌که در نمونه‌های حاوی PEG رفتار کاملاً متفاوتی نشان داد. افزایش pH نیز منجر به کاهش زبری سطح شد.

## واژه‌های کلیدی

سل ژل، لایه نازک، تیتانیا، پوشش‌دهی غوطه‌وری، فولاد ۳۱۶، FE-SEM، AFM

## ۱- مقدمه

نانومتر تا چند میکرومتر تهیه کرد. سنتز ذرات تیتانیا در ابعاد نانومتری به روش‌های مختلفی انجام شده است که به‌طور کلی عبارتند از روش مبتنی بر محلول، روش مبتنی بر فاز گازی، اسپاترینگ، اپی‌تکسی پرتو مولکولی، کاشت یونی و مخلوط پرتو یونی دینامیک. از این بین روش‌های مبتنی بر محلول به دلیل مزیت‌هایی مانند امکان کنترل استوکیومتری، تولید مواد هموزن، اجازه تشکیل شکل‌های پیچیده مواد و تهیه مواد کامپوزیت مورد توجه بیشتری بوده‌اند. از میان روش‌های محلول، سل ژل جهت

دی‌اکسید تیتانیم یا تیتانیا به دلیل پایداری شیمیایی، سمی نبودن، قیمت ارزان [۱]، زیست‌سازگاری و خواص فیزیکی، نوری و الکتریکی آن [۱-۲] دارای جذابیت‌های بسیاری است. همچنین در مقابل اکسیداسیون، خوردگی، فرسایش و سایش در دماهای بالا مقاوم است [۳]. این ماده به علت ضریب شکست بالا به عنوان پوشش ضد انعکاس در سلول‌های خورشیدی سیلیکونی و بسیاری از ادوات نوری لایه نازک کاربرد دارد [۲]. تیتانیا را می‌توان به شکل‌های پودر، کریستال یا لایه نازک با ابعاد چند

در گزارش دیگری از تیتانیم ایزوپروپوکسید و پلی اتیلن گلیکول (PEG) و بکارگیری روش سل ژل و پوشش دهی غوطه‌وری جهت سنتز لایه نازک تیتانیا بر روی شیشه بروسلیکاتی استفاده شده است. این تیم تحقیقاتی به منظور بررسی تاثیر حضور PEG در سل، آزمایشات را طراحی نمودند. نتایج، حاکی از حضور لایه نازک تیتانیا بر روی سطح شیشه است. همچنین پارامترهای زبری در لایه حاوی PEG بیش از لایه فاقد آن بوده است، زیرا ذرات PEG بر سطح ذرات  $TiO_2$  چسبیده و باعث تشکیل اگرگیتهای بزرگتر می گردند [۶].

ایجاد پوشش‌های ضخیم (بیش از یک میکرون) بدون ترک از طریق روش سل ژل دشوار است. لایه‌های نازک سنتز شده به این روش معمولاً ترد هستند. دمای نسبتاً بالایی برای رسیدن به خواص مطلوب فیزیکی لایه نازک مورد نیاز است. اختلاف ضریب انبساط حرارتی زیرپایه و پوشش منجر به ایجاد ترک می‌شود. چهار مورد فوق باعث محدودیت‌هایی در بهره‌گیری از این روش شده است. به این منظور باید اصلاحاتی در سیستم به انجام رساند [۳-۴]. اسمیت و همکارانش موفق به رسوب‌دهی لایه متراکم ضخیم عاری از ترک در دمای  $120^{\circ}C$  گردیدند که سختی سرامیک و تافنس پلیمر را به طور همزمان دارا است [۴]. همچنین شانقی و همکارانش با استفاده از روش سل ژل و پوشش دهی غوطه‌وری، لایه نازک تیتانیا بر روی فولاد نرم سنتز نمودند. ایشان به منظور بهبود کیفیت سطح، بین دو مرحله پوشش دهی یک مرحله کلسیناسیون اعمال نمودند [۳]. شن و همکارانش نیز با استفاده از روش سل ژل و پوشش دهی غوطه‌وری به سنتز لایه نازک تیتانیا بر روی فولاد ضدزنگ ۳۱۶ اقدام نمودند. این محققان به منظور افزایش کیفیت سطحی لایه، نمونه‌ها را ابتدا در دمای  $150^{\circ}C$  به مدت ۳۰ دقیقه و سپس در دمای  $450^{\circ}C$  به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده، سپس در آب جوش به مدت ۱۰ دقیقه غوطه‌ور نموده و مجدداً در دمای  $450^{\circ}C$  تحت حرارت قرار دادند [۷].

در کار تحقیقاتی حاضر به بررسی اثر pH سل، درصد PEG، تعداد لایه‌های پوشش و دمای کلسیناسیون بر مورفولوژی و

تولید لایه‌های نازک و پودرها به کار رفته و به دو دسته تقسیم می‌گردند: روش غیر آلکوکسید و روش آلکوکسید. با توجه به نوع روش به کار رفته، اکسیدهایی با خواص فیزیکی و شیمیایی مختلف حاصل می‌شود. روش سل ژل نسبت به سایر روش‌ها دارای مزایایی است از جمله: خلوص، یکنواختی، سهولت و انعطاف‌پذیری در افزودن دوپانت‌ها به مقدار زیاد، کنترل استوکیومتری، سهولت فرآوری، کنترل ترکیب و توانایی پوشش دهی سطوح بزرگ و پیچیده [۱].

یکی از مهمترین جنبه‌های تکنولوژیکی فرایند سل ژل این است که قبل از واکنش ژلاسیون، سل مورد نظر جهت آماده‌سازی لایه‌های نازک در فرآیندهایی چون پوشش دهی غوطه‌وری، چرخشی یا اسپری ایده آل است. در مقایسه با روش‌های رایج تهیه لایه‌های نازک مانند CVD، تبخیر یا اسپاترینگ، تشکیل لایه‌های نازک به روش سل ژل به تجهیزات کمتری نیاز داشته و ارزان‌تر است. مهمترین مزیت روش سل ژل نسبت به روش‌های پوشش دهی رایج، توانایی کنترل دقیق ریزساختار لایه رسوب (حجم و اندازه تخلخل و سطح ویژه) است. به این روش می‌توان لایه‌های نازکی به ضخامت کمتر از یک میکرون و عاری از ترک تهیه نمود. امکان پوشش دهی زیرپایه‌های بزرگ، پوشش دهی یکنواخت هر دو سوی زیرپایه و نیز لوله‌ها، تیوب‌ها، میله‌ها و فیبرها به این روش میسر است. اولین کاربرد لایه‌های نازک سنتز شده به روش سل ژل در تهیه پوشش‌های اپتیکی توسط شرودر در ۱۹۶۹ بوده است [۴].

براتی و همکارانش [۵] با به کارگیری روش سل ژل و پوشش دهی غوطه‌وری اقدام به ساخت لایه نازک تیتانیا بر روی فولاد ۳۱۶ نموده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌ها دارای فاز آاناتاز بوده و با افزایش دمای کلسیناسیون، درجه بلورینگی افزایش یافته و اندازه ذرات ۳۰-۵ نانومتر بوده است. همچنین نمونه‌های کلسینه شده در دمای  $450^{\circ}C$  و بالاتر در نتیجه ایجاد تراکم، شواهدی از حضور آگلومره دیده می‌شود، بنابراین دمای مناسب کلسیناسیون جهت رسیدن به نانوذرات آاناتاز،  $400^{\circ}C$  گزارش شده است.

pHهای بالاتر از ۱/۷۵ در مورد  $Ti^{+4}$  واکنش هیدرولیز به سختی انجام می‌گردد. در مرحله بعد این مواد به مدت ۴۸ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار می‌گیرند تا به خوبی با یکدیگر مخلوط شده و سل هموژنی حاصل گردد. سپس با افزودن تری‌اتیل‌آمین، pH سل وارد محدوده قلیایی خواهد شد، زیرا جهت انجام واکنش تراکم، حضور OH<sup>-</sup> در سل لازم است.

جدول (۲): ترکیب و شرایط نمونه‌های مورد بررسی بر اساس آرایه L9

کد	%PEG	pH سل	دما (°C)	تعداد دفعات
۱	۰	۷	۴۰۰	۲
۲	۰	۹	۵۰۰	۶
۳	۰	۱۱	۶۰۰	۱۰
۴	۱	۷	۵۰۰	۱۰
۵	۱	۹	۶۰۰	۲
۶	۱	۱۱	۴۰۰	۶
۷	۲	۷	۶۰۰	۶
۸	۲	۹	۴۰۰	۱۰
۹	۲	۱۱	۵۰۰	۲

زیرپایه‌های مورد استفاده از نوع فولاد L۳۱۶ با ابعاد ۲۰×۲۰×۲ (mm<sup>3</sup>) انتخاب گردیده که قبل از لایه نشانی توسط کاغذ سنباده شماره ۴۰۰ تا ۱۵۰۰ و سپس پودر آلومینا تحت سایش قرار گرفتند. سپس عملیات آلتراسونیک بر روی این زیرپایه‌ها با استفاده از استون، ایزوپروپیل الکل و پس از آن آب مقطر هر کدام به مدت ۱۰ دقیقه صورت پذیرفت. پس از آماده‌سازی زیرپایه‌ها و تهیه سل هموژن، عملیات لایه نشانی به این صورت انجام پذیرفت که هر بار غوطه‌وری زیرپایه در سل به مدت ۱ دقیقه به طول انجامید، پس از آن سل به مدت ۲ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفته و بعد از ثابت شدن سل، مجدداً غوطه‌وری صورت گرفت. پس از خشک شدن نمونه‌ها در هوای آزاد، زیرپایه‌ها ابتدا در دمای ۱۵۰°C به مدت ۳۰ دقیقه و پس از آن در دماهای مختلف به مدت یک ساعت تحت کلسیناسیون قرار گرفتند.

طیف‌سنجی اشعه x بوسیله دستگاه Bruker با مدل

توپوگرافی لایه پوشش پرداخته خواهد شد و شرایط بهینه متغیرهای مورد مطالعه بصورت همزمان و با استفاده از روش آماری تاگوچی، ارزیابی و گزارش خواهد شد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

در فعالیت تحقیقاتی حاضر مواد اولیه مورد استفاده شامل تیتانیم تترا ایزوپروپوکسید (TTIP)، ایزوپروپیل الکل، پلی اتیلن گلیکول (PEG 6000)، اسید کلریدریک و تری اتیل آمین (TEA) از شرکت مرک و آب مقطر بود. از روش غوطه‌وری جهت اعمال پوشش بر روی زیرپایه استفاده شد. بر اساس تحقیقات قبلی به نظر می‌رسید پارامترهایی نظیر pH سل مورد استفاده، دمای کلسیناسیون، تعداد دفعات غوطه‌وری زیرپایه در سل و میزان PEG می‌توانند بر کیفیت سطح پوشش ایجاد شده موثر باشند. به منظور بررسی همزمان نقش پارامترهای فوق بر ویژگی‌های پوشش تشکیل شده، از روش آماری تاگوچی استفاده شد. به همین جهت بر اساس آرایه تتراگونال L9 تاگوچی، نمونه‌ها و شرایط آزمایش طراحی شدند. سطوح هر یک از متغیرها و شرایط طراحی آزمایش به ترتیب در جدول (۱) و جدول (۲) ارائه شده است.

جدول (۱): متغیرهای موثر بر فرآیند و سطوح هر یک از آنها

متغیر	سطح یک	سطح دو	سطح سه
درصد PEG	۰	۱	۲
pH سل	۷	۹	۱۱
دمای کلسیناسیون (°C)	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰
تعداد دفعات غوطه‌وری	۲	۶	۱۰

روش سنتز پوشش تیتانیا به این ترتیب است که ابتدا تیتانیم تترا ایزوپروپوکسید، ایزوپروپیل الکل و آب مقطر با نسبت‌های مولی الکل به آلکوکسید برابر ۴ و آب به الکل برابر ۵، مخلوط شده و سپس اسید هیدروکلریک به مواد افزوده می‌گردد تا جایی که pH=۱/۵ گردد. لازم به ذکر است که رسیدن به این pH به منظور انجام و تسهیل واکنش هیدرولیز ضروری است، در

روند با استفاده از نرم افزار اکسل رسم شده است.

$$B \cdot \cos\theta_B = (\lambda/t) + 4e \cdot \sin\theta_B \quad (2)$$

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بوسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی تحت اثر میدان (FE-SEM) با مدل Hitachi 4160 واقع در دانشگاه تهران انجام شد. قابل ذکر است که ولتاژ شتاب دهنده در همه نمونه‌ها ثابت و برابر ۱۵ کیلوولت لحاظ شده است.

تصاویر سطحی و اندازه گیری میزان زبری متوسط سطح (Roughness Average: Ra) با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) با مدل Bruker, nanos 1.1 واقع در دانشگاه صنعتی اصفهان انجام شد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بوسیله دستگاه TEM-HT با مدل philips-CM10 واقع در دانشگاه شیراز تهیه شد. قابل ذکر است ولتاژ شتاب دهنده در همه نمونه‌ها ثابت و برابر ۱۰۰ کیلوولت بوده است.

### ۳- نتایج و بحث

شکل (۱) نتایج آنالیز پراش اشعه x پودرها را نشان می‌دهد. همان گونه که دیده می‌شود ترکیب فازی عمدتاً حاوی آاناتاز است و روتایل در هیچ یک از نمونه‌ها تشکیل نشده است. پیک اصلی آاناتاز حوالی ۲۵ درجه دیده می‌شود. مقایسه بین نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد که ارتفاع و پهنای پیک اصلی نمونه‌ها متفاوت است. این تفاوت نشان دهنده تفاوت در درجه بلورینگی و همچنین ابعاد کریستالیت‌های فاز آاناتاز تشکیل شده است.

شکل (۲) تصاویر SEM نمونه‌های پوشش را نشان می‌دهد. می‌توان محدوده تقریبی اندازه ذرات را از این شکل تخمین زد. ابعاد تقریبی ذرات لایه تیتانیا بدست آمده از تصاویر SEM و همچنین اندازه کریستالیت‌ها که به روش ویلیامسون هال بدست آمده در جدول (۳) ارائه شده است. با مقایسه اعداد ارائه شده در جدول (۳) مشخص است که روند تغییرات اندازه‌ها مشابه است

D8 Advance مجهز به لامپ مس ( $K_{\alpha}=1.540598$ ) و فیلتر نیکل در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان انجام شد. تشخیص فازها با بهره‌گیری از نرم‌افزار X'Pert Philips Panalytical صورت پذیرفت. پیک‌های بدست آمده از نمونه‌های مورد آزمایش با الگوهای پراش استاندارد (JCPDS) مقایسه و ارزیابی گردید. از آنجا که نتایج بدست آمده از پراش اشعه x لایه سرامیکی نانومتری عمدتاً پیک مربوط به آهن را نشان داده و پیک‌های مربوط به فاز سرامیکی قابل تشخیص نبود لذا از تمامی نمونه‌های پوشش، پودری بصورت مجزا تهیه و در شرایط مشابه شرایط کلسیناسیون نمونه‌ها، تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند و شناسایی فازی بر روی نمونه‌های پودری صورت پذیرفت. در این شرایط تعداد دفعات غوطه‌وری به عنوان یکی از متغیرهای آزمایش بی‌تأثیر خواهد بود.

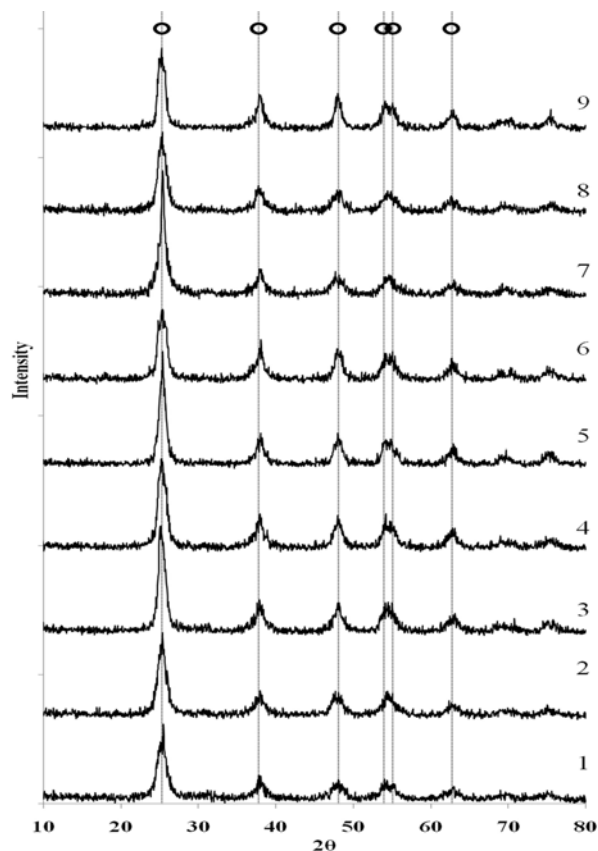
بر اساس رابطه (۱) که به فرمول شرر معروف است، اندازه یک بلورک با پهنای پیک حاصل از پراش اشعه ایکس در نصف ارتفاع آن نسبت عکس دارد.

$$t=0.9\lambda/B \cdot \cos\theta_B \quad (1)$$

که در آن t نشان دهنده اندازه بلورک،  $\lambda$  طول موج اشعه x مورد استفاده، B پهنای پیک در نصف ارتفاع و  $\theta_B$  زاویه پیک مورد نظر است [۸]. بر اساس روش موسوم به ویلیامسون-هال، اندازه تقریبی بلورک‌ها قابل محاسبه است. در این روش بر اساس رابطه (۲) می‌توان در یک ماده بس بلور<sup>۹</sup> هم اندازه بلورک‌ها را تعیین نمود. به این منظور در یک سیستم دکارتی،  $B \cdot \cos\theta_B$  در محور عمودی و  $4\sin\theta_B$  در محور افقی قرار گرفته و متناظر با هر پیک در این سیستم یک نقطه بدست می‌آید. با رسم خط روند بر مجموعه نقاط، اندازه بلورک‌ها و کرنش شبکه قابل محاسبه خواهد بود. شیب این خط نشان دهنده کرنش شبکه (e) و عرض از مبدا آن برابر  $(\lambda/t)$  خواهد بود. نکته قابل توجه اینکه B بایستی با واحد رادیان در محاسبات وارد شود [۹]. در این تحقیق، حداقل سه پیک مربوط به هر فاز که بالاترین شدت را دارا بوده‌اند جهت رسم خط روند مورد استفاده قرار گرفته و خط

ابعاد بلورک‌ها و همچنین افزایش شدیدتر در احتمال آگلومره شدن ذرات (با توجه به تصاویر SEM) می‌شود. با توجه به شکل (۲) تصاویر مربوط به نمونه‌های ۱، ۶ و ۸ که در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  کلسینه شده اند به سختی می‌توان ذرات آگلومره شده را مشاهده نمود و تفکیک ذرات به دلیل ابعاد کوچک آنها، به سختی امکان‌پذیر است. در تصاویر مربوط به نمونه‌های ۲، ۴ و ۹ که در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  کلسینه شده‌اند تشکیل ذرات بزرگ‌تر مشهود است و آگلومره شدن ذرات باعث ایجاد فواصلی بین آنها شده است تا حدی که در نمونه ۲ وجود ترک‌های نانومتری به خوبی دیده می‌شود. در تصاویر مربوط به نمونه‌های ۳، ۵ و ۷ که در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  کلسینه شده‌اند تشکیل توده‌های بزرگ ذرات مشهود است. پس از درجه حرارت کلسیناسیون، pH محلول بر تغییرات ابعاد بلورک‌های تشکیل شده موثر است. همانگونه که در شکل (۳) دیده می‌شود، در شرایط خنثی ( $\text{pH}=7$ ) بالاترین ابعاد بلورک بدست آمده است. این موضوع با توجه به محدوده ایزوالکتریک تیتانیا که برابر  $5-6/8$  است [۱۰]، منطقی به نظر می‌رسد. در چنین شرایطی بار سطحی ذرات و در نتیجه دافعه بین آنها به حداقل می‌رسد و احتمال نزدیکی و ادغام ذرات سل افزایش یافته و در نتیجه بلورک‌های درشت‌تری تشکیل خواهند شد. افزایش pH تا ۹ به شدت باعث کاهش ابعاد بلورک شده است. این موضوع در تحقیقات قبلی سایر محققان نیز مشاهده شده است و دلیل آن را می‌توان به افزایش میزان  $\text{OH}^-$  در محلول و ایجاد دافعه بین ذرات و کاهش ابعاد بلورک نسبت داد. افزایش بیشتر pH تا حدود ۱۱ نتوانسته به همان میزان بر کاهش ابعاد بلورک موثر باشد زیرا افزایش بیشتر میزان  $\text{OH}^-$  دیگر نمی‌تواند سطح ذرات را متاثر کند بنابراین روند تغییر در منحنی شکل (۳) تقریباً ثابت به نظر می‌رسد. پس از pH، درصد PEG بر ابعاد بلورک موثر بوده است. ویژگی این ماده در این است که پس از حل شدن در محلول سل، می‌تواند به سطح ذرات بچسبد [۷]. در صورتیکه این پدیده رخ دهد از طرفی می‌تواند چسبندگی پوشش به زیرپایه را افزایش دهد (قبل از کلسیناسیون) و از سوی دیگر باعث تشدید احتمال تشکیل ذرات

و تفاوت‌های موجود بین این اعداد ناشی از آگلومره شدن ذرات و تشکیل ذرات درشت‌تر در مرحله کلسیناسیون به ویژه در دماهای بالاتر است. از سوی دیگر نمونه‌های پوشش تحت اثر متغیر دیگری (تعداد دفعات غوطه‌وری) نیز می‌باشند.

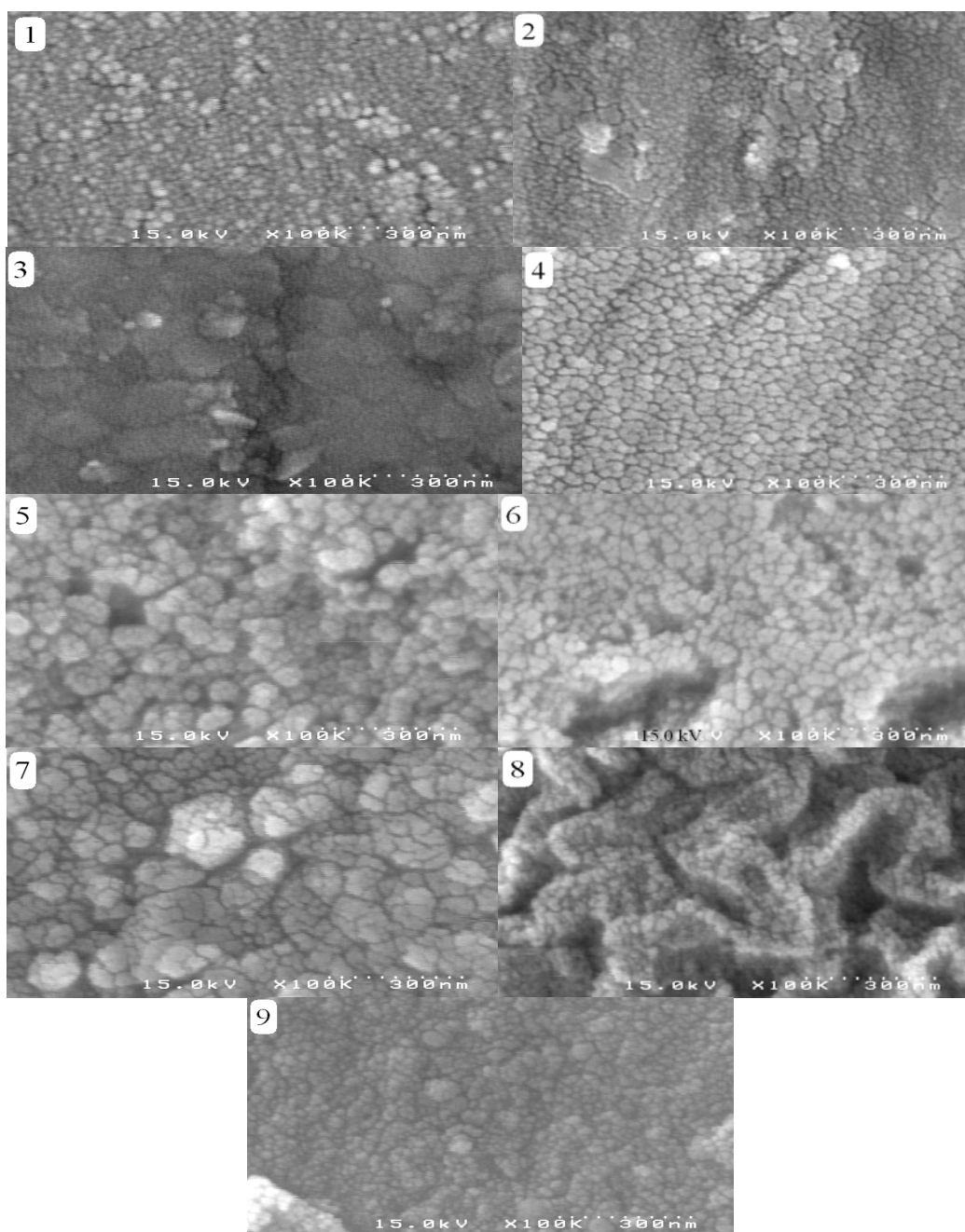


شکل (۱): الگوی پراش اشعه x نمونه‌های پودری ۱ الی ۹. زوایای مشخص شده با ۵ نشان‌دهنده پیک‌های استاندارد فاز آناتاز [۲۴۸۶-۷۸] می‌باشند

به منظور تحلیل نتایج بدست آمده از روش ویلیامسون هال، روش آماری تاگوچی بکارگیری شده و شکل (۳) بدست آمد. همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود موثرترین متغیر بر تغییرات ابعاد بلورک‌ها، دما است. در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  بلورک‌ها اندازه‌ای در حدود  $17\text{nm}$  دارند. افزایش دمای کلسیناسیون تا  $500^{\circ}\text{C}$  باعث افزایش ابعاد بلورک‌ها تا حدود  $19\text{nm}$  شده است. افزایش این دما تا  $600^{\circ}\text{C}$  منجر به افزایش شدید ابعاد تا  $30\text{nm}$  شده است. آنچه مسلم است این که افزایش دما منجر به افزایش

تأثیر خاصی نداشته است. با توجه به اینکه این ماده در مرحله کلسیناسیون سوخته و از ترکیب خارج می‌شود حداقل مقدار آن بایستی استفاده شود که منجر به ایجاد ترک در لایه پوشش نگردد.

آگلومره حین شکل‌دهی و پخت می‌شود بنابراین این ماده باعث افزایش ابعاد بلورک می‌گردد. همان‌گونه که در شکل (۳) دیده می‌شود اضافه کردن ۱٪ ماده PEG باعث افزایش شدید ابعاد بلورک شده اما افزایش بیشتر آن



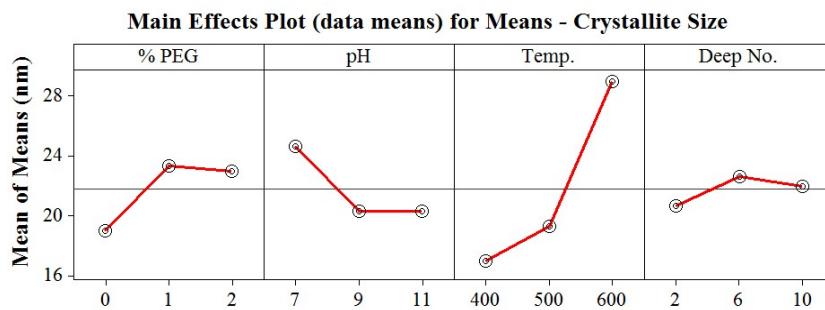
شکل (۲): تصاویر SEM لایه پوشش تیتانیا با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰ برابر مربوط به نمونه‌های ۱ الی ۹.

سرامیکی نشسته و باعث تشکیل آگلومره‌های بزرگ‌تر می‌شوند و در مرحله کلسیناسیون ذرات درشت‌تری شکل می‌گیرند. همچنین به دلیل افزایش چسبندگی سل در اثر وجود PEG، تراکم ذرات فاز سرامیکی که بر سطح زیرپایه می‌چسبند افزایش می‌یابد و بنابراین زبری افزایش می‌یابد. با توجه به شکل (۳) با افزایش میزان PEG از ۱ به ۲ درصد ابعاد بلورک‌ها افزایش قابل توجهی نداشته است اما با افزایش میزان PEG به میزان فوق، افزایش قابل توجهی در پارامتر زبری مشاهده می‌شود. دلیل این امر به تاثیر میزان PEG بر ضخامت و تراکم لایه پوشش مرتبط است. دمای کلسیناسیون دومین متغیر موثر بر متوسط زبری است. افزایش دما باعث افزایش زبری سطح شده است.

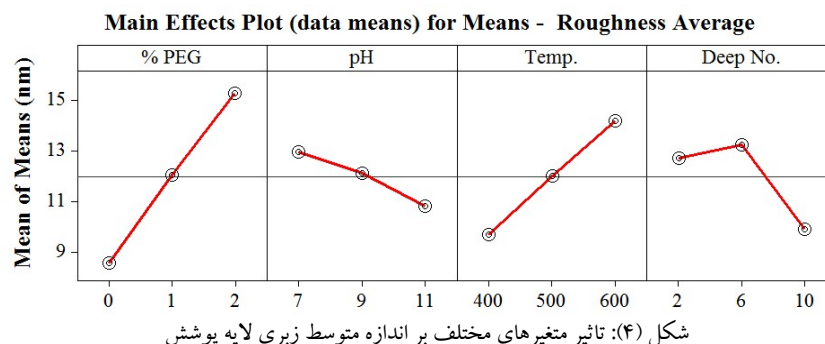
تعداد دفعات غوطه‌وری بر اندازه بلورک‌ها که به روش ویلیامسون هال تخمین زده شده است، تاثیر گذار نیست زیرا پودرهای مورد آزمایش تحت عملیات غوطه‌وری نبوده‌اند. کلیه نمونه‌های پوشش تحت بررسی سطحی با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی قرار گرفتند و با استفاده از این تجهیز پارامترهای زبری سطح مورد مطالعه قرار گرفتند. در جدول (۳) مقادیر زبری سطحی ۹ نمونه پوشش ارائه شده است و با استفاده از روش تاگوچی و به منظور تحلیل نتایج، شکل (۴) رسم شده است. همانگونه که در شکل مشخص است اضافه نمودن PEG باعث افزایش شدید زبری لایه پوشش شده است. در سل حاوی ۱ درصد PEG، ذرات این ماده در سل بر روی سطح ذرات

جدول (۳): ابعاد بلورک‌ها بر اساس روش ویلیامسون هال، محدوده ابعاد ذرات بر اساس تصاویر SEM و متوسط اندازه زبری بر اساس نتایج AFM

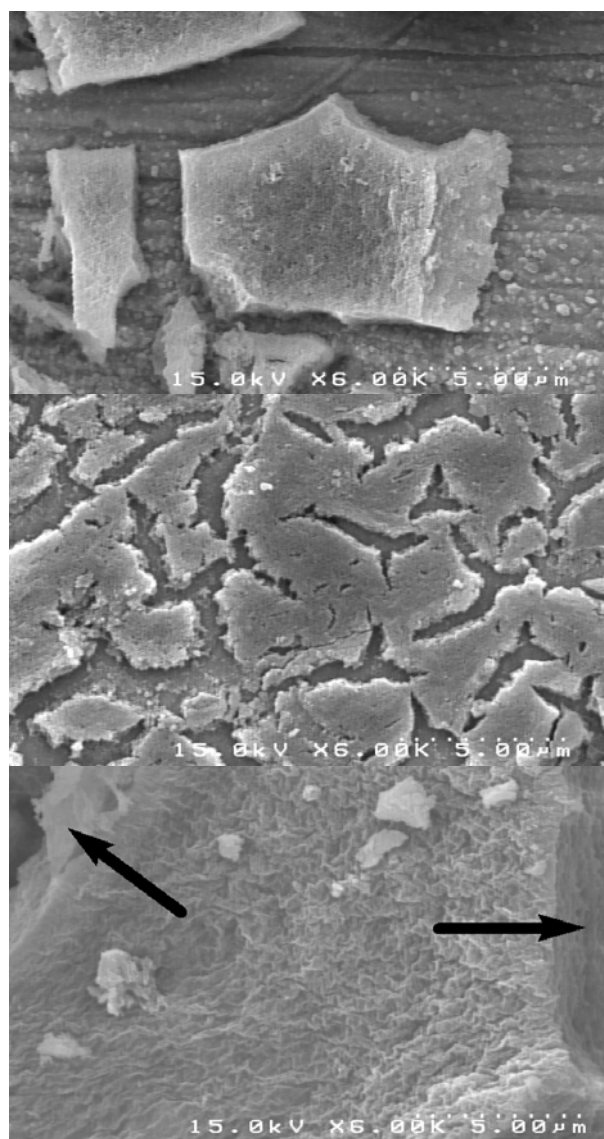
متوسط زبری (nm) از نتایج AFM	ابعاد ذرات (nm) از تصاویر SEM	متوسط ابعاد بلورک (nm) ویلیامسون هال	کد نمونه
۸/۰۵	۱۰-۲۵	۱۶	۱
۱۰/۰۶	۱۰-۱۵	۱۶	۲
۷/۶۱	۱۰-۵۰	۲۵	۳
۱۱/۰۳	۲۰-۴۰	۲۴	۴
۱۵/۱۹	۲۰-۶۰	۲۸	۵
۹/۹۰	۱۰-۲۵	۱۸	۶
۱۹/۷۸	۱۰-۵۰	۳۴	۷
۱۱/۱۱	۱۵-۳۰	۱۷	۸
۱۴/۹۵	۱۰-۳۰	۱۸	۹



شکل (۳): تاثیر متغیرهای مختلف بر متوسط اندازه بلورک‌ها



برخی از این تصاویر SEM ارائه شده است.



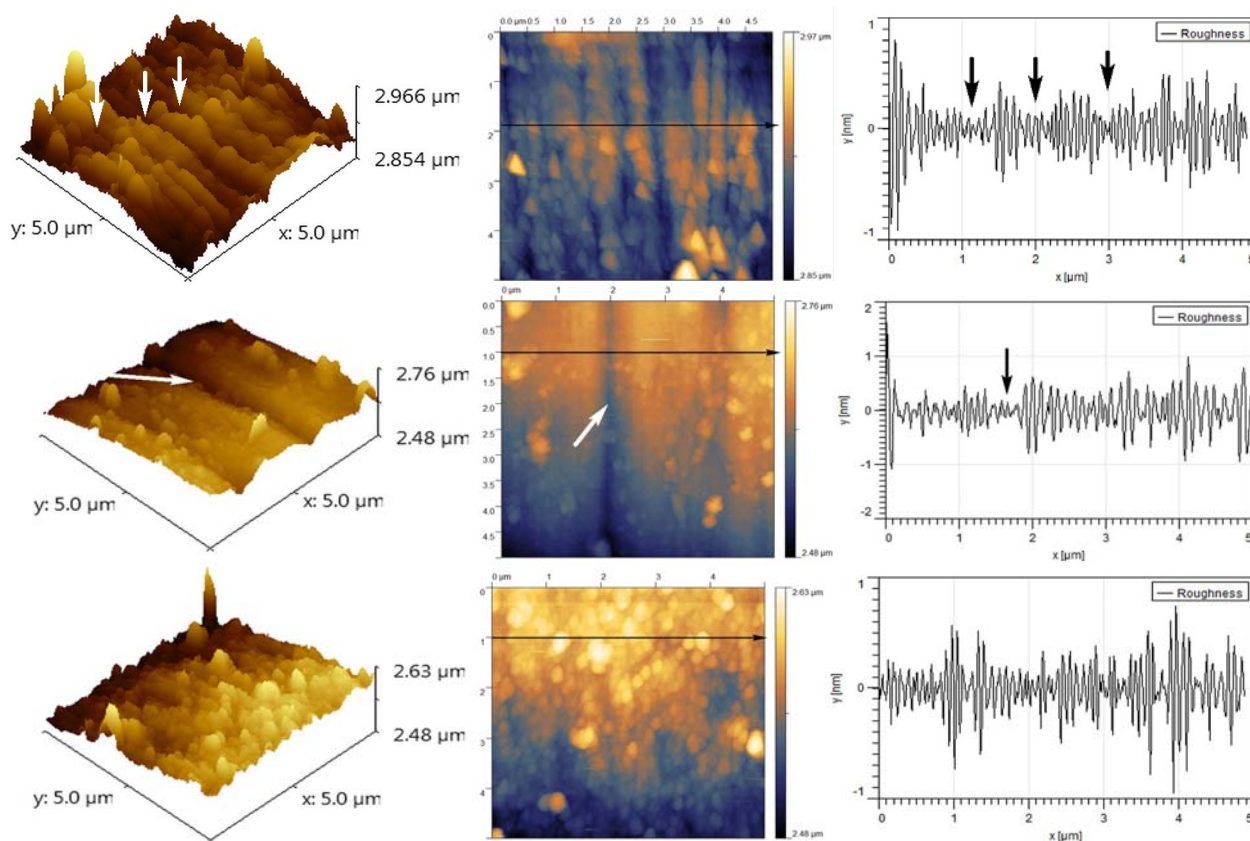
با توجه به تاثیر دما بر اندازه بلورک‌ها و اندازه ذرات، تاثیر این متغیر بر متوسط میزان زبری سطح، قابل درک است. بزرگتر شدن ذرات باعث زیرتر شدن سطح می‌شود. پس از دما، تعداد دفعات غوطه‌وری یا تعداد لایه‌های پوشش تشکیل شده بر سطح بر میزان زبری موثر است. افزایش تعداد لایه‌ها از ۲ به ۶ لایه تغییر قابل توجهی را ایجاد نکرده است ولی افزایش تعداد دفعات غوطه‌وری به ۱۰ مرتبه باعث کاهش شدید زبری سطحی شده است بدین معنا که پوشش ۱۰ لایه تشکیل شده منجر به کاهش زبری سطح شده است. در ابتدا زمانی که زیرپایه درون سل قرار می‌گیرد، ذرات سرامیکی در مجاورت سطح فلز قرار می‌گیرند و لایه‌ای با ضخامت بسیار کم (متشکل از چند لایه اتمی) بر سطح تشکیل می‌شود که دارای یکنواختی کمی است. با افزایش تعداد لایه‌ها، یکنواختی افزایش یافته و سطح متراکم‌تر و یک‌دست‌تر می‌شود. به همین دلیل زبری با افزایش تعداد لایه‌ها کاهش می‌یابد [۷]. از بین متغیرهای مورد بررسی، pH دارای کمترین میزان اثرگذاری است. در حالتی که pH سل برابر ۷ است سطح ذرات بدون با الکتریکی بوده و تمایل به نزدیک شدن ذرات و تشکیل آگلومره بالاست، بنابراین ابعاد بلورک‌ها و ذرات تشکیل شده در پوشش بزرگتر خواهد بود و در نتیجه زبری بالاتری خواهد داشت. با افزایش pH و باردار شدن ذرات، دافعه فضایی در سل افزایش یافته و یکنواختی ذرات سرامیکی در آن افزایش می‌یابد، بنابراین پوشش تشکیل شده دارای یکنواختی و تراکم بالاتری خواهد بود و زبری کمتری خواهد داشت [۵].

به منظور بررسی کیفیت سطح پوشش و مطالعه پیوستگی لایه تشکیل شده، تصاویر SEM با بزرگنمایی ۶۰۰۰ برابر تهیه شد. اکثر تصاویر بدست آمده مشابه بودند به همین دلیل در شکل (۵)



می‌تواند تاثیر مثبتی بر تشکیل لایه داشته باشد اما دفع آن در مرحله کلسیناسیون نیاز به روش کنترل شده‌ای دارد. با توجه به مطالب مطرح شده تا اینجا از یک سو و مطلوب بودن میزان زبری پایین از سوی دیگر به نظر می‌رسد نمونه‌های فاقد PEG، شرایط مناسب‌تری داشته باشند بنابراین در شکل (۶) تصاویر حاصل از میکروسکوپ نیروی اتمی این سه نمونه به همراه آنالیز مقطع آنها جهت مقایسه زبری ارائه شده است. با توجه به شکل‌های مربوط به نمونه ۱ که دارای ۲ لایه پوشش می‌باشد مشخص است که لایه به صورت سینوسی با فواصل بسیار نزدیک تشکیل شده است. با توجه به کم بودن ضخامت لایه و کم بودن چسبندگی سل به زیرپایه این حالت ایجاد شده است. در نمونه ۲ که حاوی ۶ لایه پوشش است حالت سینوسی حفظ شده است اما فواصل آن افزایش یافته است.

با بررسی تصاویر میکروسکوپی مشخص شد که نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ فاقد ترک بوده و پوشاندگی مناسبی بدست آمده است. در بررسی نمونه‌های ۴، ۵ و ۶ که حاوی ۱ درصد PEG می‌باشند مشخص شد ترک‌های عمیقی در نمونه ۴ وجود دارد و در دو نمونه دیگر، ترک قابل ملاحظه‌ای دیده نشد. در نمونه‌های ۷، ۸ و ۹ که حاوی ۲ درصد PEG بودند تنها نمونه ۹ فاقد ترک بود و در دو نمونه دیگر ترک به وفور دیده شد. در نمونه‌های حاوی ۱ درصد PEG، تنها در نمونه ۴ که دارای ۱۰ لایه پوشش است ترک ایجاد شده است در حالیکه در نمونه‌های حاوی ۲ درصد PEG تنها نمونه دارای دو لایه پوشش فاقد ترک است. دلیل این پدیده روشن است زیرا هرچه مقدار PEG بالاتر و ضخامت لایه بیشتر باشد، خروج گازهای ناشی از سوختن این ماده آلی دشوارتر خواهد بود و بنابراین احتمال ترک افزایش می‌یابد. بدین ترتیب می‌توان نتیجه‌گیری کرد اگرچه افزودن PEG

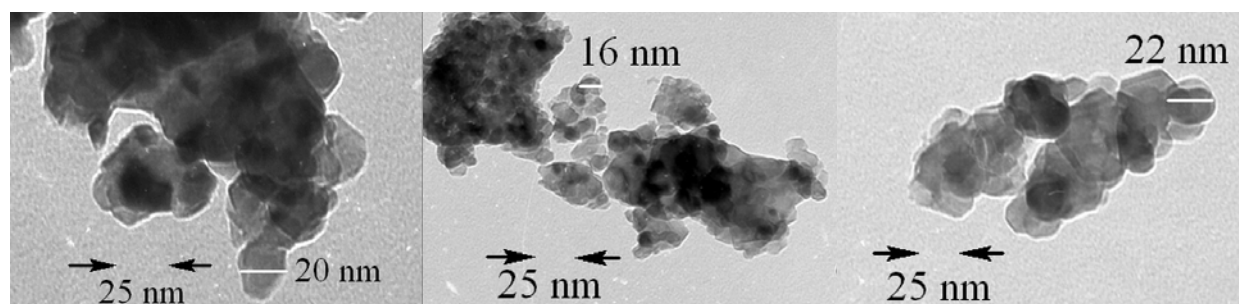


شکل (۶): تصاویر توپوگرافی سه بعدی و دو بعدی و منحنی زبری در مقطع خطی نمونه‌های ۱ (بالا)، ۲ (وسط) و ۳ (پایین)

آمده از روش سل ژل حالت تک کریستال داشته و این نانوذرات با استفاده از روش پوشش دهی غوطه وری، بر سطح زیرپایه قرار گرفته‌اند. تصاویر شکل (۷) نشان می‌دهند که حدود اندازه ذرات در ۳ نمونه نزدیک به یکدیگر بوده و در محدوده ۲۰-۱۵ نانومتر است. این اندازه ذرات با اندازه دانه‌ها در تصاویر SEM در شکل (۲) تطبیق خوبی نشان می‌دهند. به‌طور کلی می‌توان نتیجه‌گیری نمود ذرات لایه پوشش دارای مورفولوژی کروی و قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشند. علی‌رغم تشکیل آگلومره بر سطح زیرپایه، در اکثر تصاویر SEM، شکل ذرات قابل تشخیص است. تشکیل ذرات کروی در پوشش دهی مطلوب به نظر می‌رسد و باعث افزایش یکنواختی لایه پوشش می‌گردد. کروی بودن ذرات بر اساس تصاویر TEM و SEM قابل رویت است.

با افزایش تعداد لایه‌ها، تراکم لایه افزایش یافته و فرورفتگی‌های موجود در لایه توسط ذرات سرامیکی تا حدودی پر شده است. در نمونه ۳ که تعداد لایه‌ها به ۱۰ افزایش یافته است، پوشش یکنواختی بالاتری داشته و زبری سطح کاهش می‌یابد. این موضوع در منحنی‌های مربوط به زبری در راستای خط مشخص شده در تصاویر دو بعدی مشهود است.

در نهایت به منظور بررسی دقیق‌تر اندازه ذرات حاصل از سل، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ تهیه شده که در شکل (۷) ارائه گردیده است. این تصاویر موید آن است که ذرات حالت شبه کروی داشته و ابعاد آن تقریباً با ابعاد بدست آمده از نتایج XRD تطابق دارد. نزدیک بودن اندازه ذرات حاصل از نتایج پراش اشعه x و تصاویر تهیه شده بوسیله TEM نشان می‌دهد که کریستال‌های تیتانیا بدست



شکل (۷): تصاویر TEM نمونه‌های پودری: نمونه ۱ (چپ)، ۲ (وسط) و ۳ (راست) با بزرگنمایی ۴۰۰kX.

#### ۴- نتیجه‌گیری

۴- افزایش دمای کلسیناسیون باعث افزایش ابعاد بلورک‌ها، افزایش ابعاد ذرات و افزایش میزان زبری شد.  
 ۵- در نمونه‌های فاقد PEG، افزایش تعداد لایه پوشش منجر به افزایش میزان یکنواختی لایه و کاهش زبری شد درحالی‌که در نمونه‌های حاوی PEG، افزایش تعداد لایه باعث افزایش زبری و نیز افزایش احتمال ایجاد ترک در پوشش شد.  
 ۶- افزایش pH سل از ۷ به ۹ باعث کاهش اندازه بلورک‌ها شد درحالی‌که افزایش بیشتر pH تا ۱۱ تاثیر چندانی بر اندازه بلورک‌ها نداشت. اما افزایش این پارامتر بصورت مستقیم منجر به کاهش زبری لایه شد.

۱- پوشش دهی فولاد ۳۱۶ با استفاده از روش غوطه وری در سل تیتانیا در شرایط متفاوتی انجام شد و لایه یکنواخت پوشش سرامیکی با پارامتر زبری مختلف بدست آمد.

۲- از بین متغیرهای مورد بررسی، به ترتیب میزان PEG، دمای کلسیناسیون، تعداد لایه اعمال شده و pH سل بر میزان زبری پوشش موثر هستند.

۳- افزایش PEG باعث افزایش میزان زبری و همچنین افزایش احتمال ایجاد ترک در لایه شد. از سوی دیگر پایداری سل و در نتیجه ضخامت لایه را افزایش داد.

- [6] S. Segota, L. Curkovic, D. Ljubas, V. Svetlicic, I. Fiamengo, N. Tomasic, "Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties of Sol-Gel TiO<sub>2</sub> Films", *Ceramics International*, vol. 37, pp. 1153-1160, 2011.
- [7] G. X. Shen, Y. C. Chen, C. J. Lin, "Corrosion Protection of 316L Stainless Steel by a TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Coating Prepared by Sol-Gel Method", *Thin Solid Films*, vol. 489, pp. 130-136, 2005.

[۸] بی. دی. کالیتی، ب. اعتمادی، ج. عمیقیان، مبان‌پراش پرتو ایکس، چاپ دوم، انتشارات دانشگاه شیراز، ۱۳۸۲.

- [9] G. K. Williamson, W. H. Hall, "X-Ray line broadening from Filed Aluminium and Wolfram", *Acta Metallurgica*, vol. 1, pp. 22-31, 1953.
- [10] C. Su, B. Y. Hong, C. M. Tseng, "Sol-Gel Prepration and Photocatalysis of Titanium Dioxide", *Catalysis Today*, vol. 96, pp. 119-126, 2004.

## ۷- پی‌نوشت

- 1- Sputtering
- 2- Molecular beam epitaxy
- 3- Ion implantation
- 4- Dynamic ion beam mixing
- 5- Co-Precipitation method
- 6- Solvothermal method
- 7- Sol-Gel method
- 8- Microemulsion method
- 9- Polycrystalline material

## ۵- تشکر و قدردانی

نتایج ارائه شده در این نوشتار ضمن انجام طرح پژوهشی با عنوان "پوشش‌دهی فولاد با لایه نازک تیتانیا به روش سل ژل به منظور بهبود مقاومت به خوردگی" مصوب در دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا بدست آمده است. بدینوسیله از حمایت‌های مسئولین این واحد دانشگاهی قدردانی می‌شود.

## ۶- مراجع

- [1] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, "Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide", *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 32, pp. 33-177, 2004.
- [2] U. G. Akpan, B. H. Hameed, "Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes Using TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts: A Review", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, pp. 520-529, 2009.
- [3] A. Shanaghi, A. R. Sabour, T. Shahrabi, M. Aliofkhaeze "Corrosion Protection of Mild Steel by Applying TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Coating via Sol-Gel Method", *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surface*, vol. 45 (3), pp. 305-311, 2009.
- [4] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science; The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, 1990.
- [5] N. Barati, M. A. Faghihi Sani, "Coating of Titania Nanoparticles on Stainless Steel Using an Alkoxide Precursor", *Progress in Color, Colorants and Coatings*, vol. 2, pp. 71-78, 2009.