

بررسی تأثیر عوامل مختلف بر ریزساختار تیتانیای نانوساختار پوشش داده شده روی فولاد زنگ نزن 316 L با روش سل-ژل

نسترن براتی

کارشناس ارشد دانشگاه صنعتی شریف،

دانشکده مهندسی و علم مواد

محمد علی فقیهی ثانی

دانشیار دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده

مهندسی و علم مواد

چکیده

در تحقیق حاضر اثر دمای عملیات حرارتی، استفاده از پراکنده ساز، pH سل اولیه و سرعت بیرون کشیدن نمونه از سل بر روی ریزساختار پوشش آناز ایجاد شده بررسی شده است. پوشش یکنواختی از نانوذرات TiO_2 بر روی فولاد 316L توسط فرایند سل-ژل اعمال شده است. در این فرایند سل پایدار TiO_2 توسط (Butyle Titanate) - η ، اتانول و اتیل استوآستات ($EAcAc$) آماده گردید. شرایط بهینه برای رسیدن به پوشش یکنواخت و نانوساختار آناز توسط آنالیز XRD و SEM بررسی شد. نتایج بیانگر تشکیل ساختار آناز با اندازه کریستالیت های حدود 8.5 نانومتر در دمای $400^\circ C$ می باشد. استفاده از پراکنده ساز به میزان بهینه منجر به بهبود کیفیت، یکنواختی پوشش ایجاد شده و جلوگیری از آگلومره شدن ذرات شد. با کاهش pH سل اولیه اندازه کریستالیت ها کاهش یافت. از طرفی با توجه به نتایج، افزایش سرعت بیرون کشیدن نمونه از سل تأثیر مستقیم روی ضخامت پوشش ایجاد شده دارد. کلمات کلیدی: تیتانیا، پوشش نانوساختار، سل-ژل، فولاد زنگ نزن 316L.

An Investigation on the Effect of Different Parameters on Titania Nanostructure Coating Prepared on 316L Stainless Steel by Sol-Gel Method

N. Barati

Master of Science- Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

M.A. Faghihi Sani

Associate Professor - Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

Abstract

In this research the effect of heat treatment temperature, dispersant, pH of initial sol and withdrawal speed on microstructure of prepared anatase coating was studied. The uniform coating of TiO_2 was prepared on 316L stainless steel by sol-gel method. In this process TiO_2 stable sol was obtained by mixing of Tetra- η -Butyle Titanat, Ethyl Aceto Acetate and Ethanol. Optimized conditions to achieve uniform nanostructure coating have been examined by XRD and SEM tests. Results indicated that heat treatment in $400^\circ C$ resulted in anatase phase with 8.5 nm crystallite sizes. Dispersant addition in optimized amount promoted formation of a uniform film by prevention of agglomeration. By decreasing pH of sol, crystallite sizes were decreased. Increasing withdrawal speed affected the thickness of film directly.

Key words: Titania, Nano structure coating, Sol-Gel, 316L stainless steel.

۱- مقدمه

اخیراً پوشش های TiO_2 بعلا خواص مناسب اپتیکی، الکتریکی و فتوکاتالیستی مورد توجه زیادی قرار گرفته اند. این پوشش ها به طور گسترده‌ای در شیشه‌های خود تمیز شونده، فتوکاتالیست ها، تصفیه آب و هوا و ... به کار می‌روند [۱-۳]. از طرفی خواص الکتریکی این نیمه هادی باعث کاربرد آن در سلول های خورشیدی شده است [۴-۶].

برای تولید فیلمهای TiO_2 روشهای مختلفی به کار رفته است. از آن جمله می‌توان به روش های *Sputtering*، *CVD* و روش سل-ژل اشاره کرد [۷-۸]. در این میان روش سل-ژل، روش مناسبی برای تولید پوشش های نازک اکسیدی است. علل توجه به روش سل-ژل عبارتند از: یکنواختی خوب فیلم، کنترل آسان ترکیب، دمای پایین فرایند تولید، امکان پوشش‌دهی سطوح بزرگ و هزینه پایین تجهیزات [۹].

از روش سل-ژل برای پوشش‌دهی لایه های نازک تیتانیا روی زیرلایه های مختلفی مانند شیشه و فولاد نیز استفاده می‌شود [۱۰-۱۱]. کاربرد اکثر این پوشش ها ناشی از خاصیت فتوکاتالیستی اکسید تیتانیوم است که خود نتیجه ساختار نواری و پهنای باند ممنوعه TiO_2 است.

اکسید تیتانیوم می‌تواند به صورتهای آمورف و کریستالی وجود داشته باشد. TiO_2 کریستالی به صورت فازهای آناتاز (تتراگونال)، روتایل (تتراگونال) و بروکیت (اورتورومبیک) وجود دارد [۱۲]. در میان ساختارهای کریستالی گفته شده ساختار روتایل پایدارتر از بقیه ساختارها است. تشکیل ساختارهای مختلف بستگی به ماده آغازگر، روش پوشش‌دهی و دمای کلسیناسیون دارد [۱۳]. با افزایش دمای کلسیناسیون در فیلمهای TiO_2 تبدیل از حالت آمورف به ساختار آناتاز، آناتاز به روتایل و روتایل به بروکیت رخ می‌دهد. ضریب شکست فیلمهای TiO_2 و خاصیت فتوکاتالیستی آنها بستگی مستقیم به ساختار کریستالی، اندازه کریستالیت‌ها و همینطور دانسیته فیلمها دارد [۱۴]. بیشترین خاصیت فتوکاتالیستی TiO_2 در حالت آناتاز حاصل می‌شود. در فیلمهای TiO_2 ، ساختار آناتاز تحت عملیات حرارتی در دمای مشخصی حاصل می‌شود که این دما با توجه به نوع ماده آغازگر، نوع و غلظت کاتالیست مصرفی متغیر است. از طرفی برای بهبود خاصیت فتوکاتالیستی در TiO_2 با ساختار آناتاز لازم است اندازه ذرات تا حد نانومتری کاهش یابد.

در این پژوهش پس از ایجاد پوشش نانوساختار، یکنواخت و عاری از ترک TiO_2 روی فولاد زنگ نزن L ۳۱۶ از طریق فرایند غوطه وری، پوشش ایجاد شده در دماهای مختلف تحت عملیات حرارتی قرار گرفت تا دمای بهینه برای رسیدن به نانوساختار آناتاز مشخص شود. از طرفی تأثیر پارامترهایی مانند

pH سل، سرعت بیرون کشیدن نمونه از سل و استفاده از پراکنده ساز نیز مورد بررسی قرار گرفت.

۲- روش تحقیق

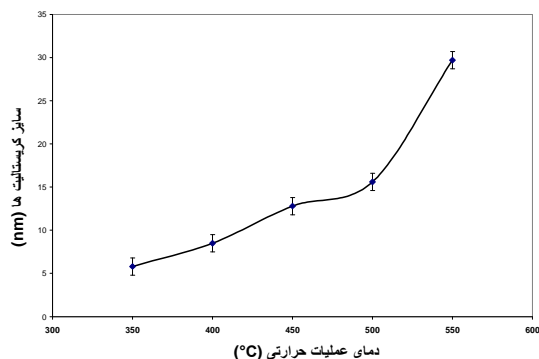
سل TiO_2 از تتراپوتیل اورتوتیتانات (TBT) بعنوان آلکوکسید اولیه در کنار اتانول بعنوان حلال، اتیل استواسات (EAcAc) بعنوان کاتالیزور و آب دی یونیزه با نسبت‌های مشخص تهیه شد. سل مذکور به مدت ۱۰ ساعت با سرعت بالا در دمای اتاق به منظور انجام واکنش‌های مربوطه همزده شد. محلول زرد و شفاف حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق برای انجام عمل *Aging* نگهداری شد. برای ایجاد سل پایدار از نانوذرات TiO_2 و جلوگیری از رسوب ذرات، نحوه و ترتیب اختلاط مواد اولیه تغییر داده شد. برای بررسی اثر pH روی یکنواختی پوشش و اندازه ذرات، سل هایی با pH متفاوت تهیه گردید. همچنین در هنگام تهیه سل از آمونیوم پلی اکریلات به عنوان متفرق ساز استفاده شد تا تأثیر پراکنده ساز روی ریزساختار پوشش بررسی شود.

نمونه‌های فولاد زنگ نزن L ۳۱۶ به صورت قطعاتی با ابعاد $5 \times 15 \times 20$ mm بریده شدند. این قطعات قبل از پوشش‌دهی تحت آماده سازی سطحی قرار گرفتند. عملیات آماده سازی سطحی شامل مراحل سنباده زنی و پولیش بوده و در نهایت سطح نمونه‌ها با اتانول تمیز گردید.

پوشش TiO_2 روی سطح نمونه های آماده شده به روش غوطه وری اعمال شد. در این فرایند سرعت خروج نمونه از محلول از اهمیت بالایی برخوردار است و کنترل کننده ضخامت پوشش و سرعت تبخیر حلال می باشد [۱۵]. برای بررسی این تاثیر، سرعت خروج نمونه‌ها از محلول $3, 10, 15, 25$ cm/min و ۳۰ انتخاب شد. سپس نمونه‌ها در دمای اتاق و بصورت طبیعی خشک شده و در دماهای مختلف در محدوده دمایی $350^\circ C$ تا $550^\circ C$ به مدت ۱ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند (سرعت افزایش دما حدود $5^\circ C/min$ انتخاب شد). علت انتخاب این محدوده دمایی تشکیل لایه TiO_2 با ساختار کریستالی آناتاز است که در مراجع به این محدوده دمایی اشاره شده است [۱۶].

از آنالیز XRD نمونه های عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف به منظور بررسی ترکیب فازی، اندازه کریستالیت ها و محدوده دمایی تشکیل فاز آناتاز استفاده شد.

برای بررسی اثر دما بر مرفولوژی پوشش، اثر pH روی ریز ساختار و همچنین اثر *Dispersant* روی آگلومراسیون از آنالیز SEM استفاده شد. به منظور بررسی ضخامت پوشش ایجاد شده



شکل ۲- منحنی افزایش اندازه کریستالیت ها با افزایش دما

با افزایش دمای کلسیناسیون، کریستالیت های TiO_2 شروع به رشد می‌کنند. با توجه به اینکه هدف از پوشش‌دهی لایه TiO_2 استفاده از خاصیت فتوکاتالیستی آن برای حفاظت کاتدی است، باید تا حد امکان سعی گردد که فاز آناتاز با کمترین اندازه دانه در سطح قطعه L ۳۱۶ ایجاد گردد تا خاصیت فتوکاتالیستی افزایش یابد.

از آنجایی که هدف ما ایجاد پوشش یکنواختی از نانو ذرات TiO_2 روی سطح فولاد است برای جلوگیری از آگلومراسیون و عدم یکنواختی پوشش در هنگام تهیه سل ۰/۱۲ درصد وزنی آمونیوم پلی اکریلات به‌عنوان پراکنده‌ساز استفاده شد، نمونه‌های پوشش داده شده با این سل توسط آنالیز SEM مورد بررسی قرار گرفتند و با نمونه های پوشش داده شده با سل بدون پراکنده‌ساز، مقایسه شدند. در شکل ۳ نتایج حاصل مشاهده می‌شود.

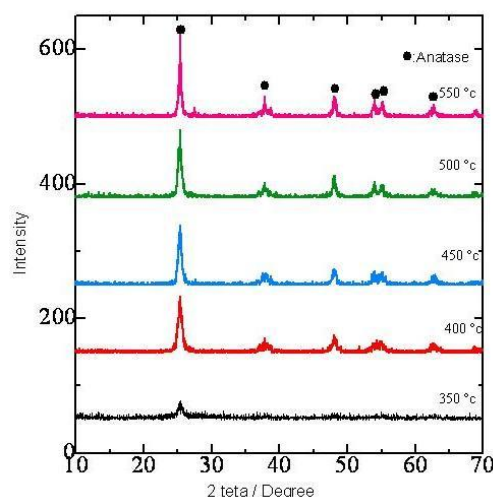
همانطور که از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز واضح است افزودن پراکنده ساز منجر به بهبود کیفیت پوشش ایجاد شده و جلوگیری از آگلومراسیون ذرات می‌شود. از طرفی بایستی توجه داشت که میزان استفاده از پراکنده ساز اهمیت ویژه ای دارد و در یک مقدار بهینه از این افزودنی کیفیت پوشش بهبود می یابد به طوری‌که استفاده بیش از میزان بهینه، روی کیفیت پوشش تأثیر منفی خواهد داشت.

در شکل (۴) تصاویر SEM نمونه های عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف مشاهده می‌شود. از تصاویر SEM می‌توان به یکنواختی پوشش ایجاد شده روی فولاد پی برد. با افزایش دما اندازه کریستالیت ها افزایش یافته واز ابعاد نانومتری خارج می‌شود و بر این اساس خاصیت فتوکاتالیستی نیز کاهش می‌یابد و در نتیجه برای ما مطلوب نیستند. بر این اساس دمای بهینه جهت حصول پوشش نانو ساختار دمای $400^\circ C$ می باشد.

و تأثیر سرعت بیرون کشیدن نمونه روی این ضخامت از دستگاه ضخامت سنج Elcometer 355 استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

در شکل (۱) الگوهای تفرق اشعه X برای پوشش های TiO_2 کلسینه شده به مدت ۱ ساعت در دماهای مختلف نشان داده شده است. از این الگوها می‌توان دریافت پیک های فاز آناتاز از دمای $350^\circ C$ شروع به ظاهر شدن می‌کنند. با افزایش بیشتر دما شدت پیکهای فاز آناتاز افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده افزایش درجه بلورینگی لایه نازک TiO_2 است.



شکل ۱- الگوهای تفرق اشعه ایکس نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف

اندازه کریستالیت ها در فیلمهای TiO_2 را میتوان توسط رابطه شرر از الگوی پراش XRD بدست آورد [۱۱ و ۱۷]. بر این اساس طبق رابطه زیر اندازه کریستالیت ها در دماهای مختلف از روی الگوی XRD آنها محاسبه و در شکل ۲ نتایج حاصل از آن مشاهده می‌شود.

$$L = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

که در آن،

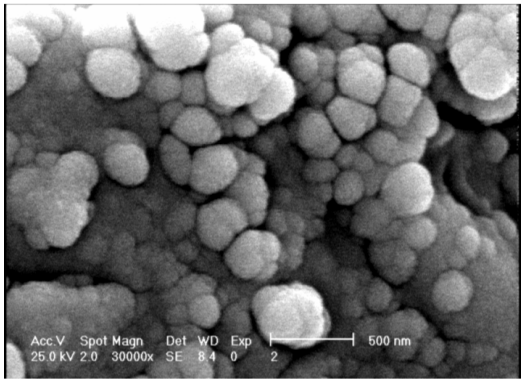
L : اندازه کریستالیت‌ها در فیلم TiO_2

K : ثابت ~ 0.94

λ : طول موج اشعه X ($CuK\alpha = 1.54056$)

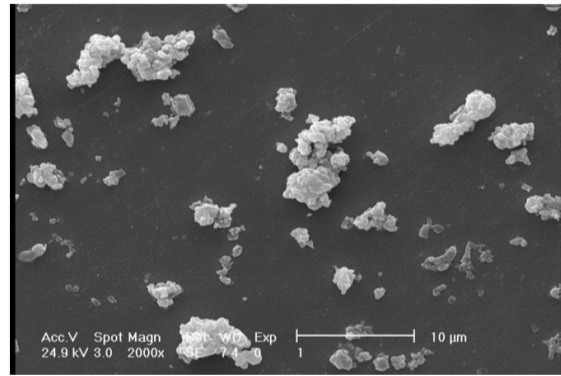
β : عرض پیک اصلی در نصف ارتفاع

θ : نصف زاویه تفرق است.

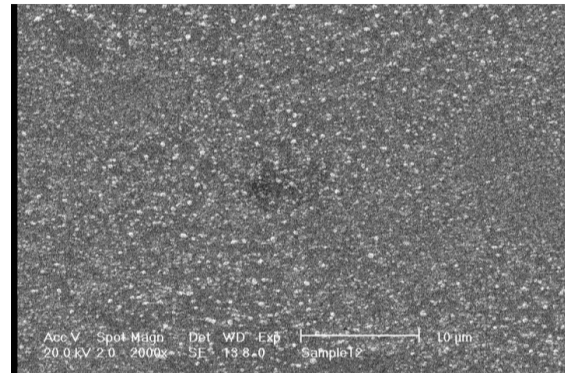


(ج)

شکل ۴- تصاویر SEM نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای الف) 350°C ، ب) 400°C ، ج) 450°C (سرعت بیرون کشیدن 3 cm/min)



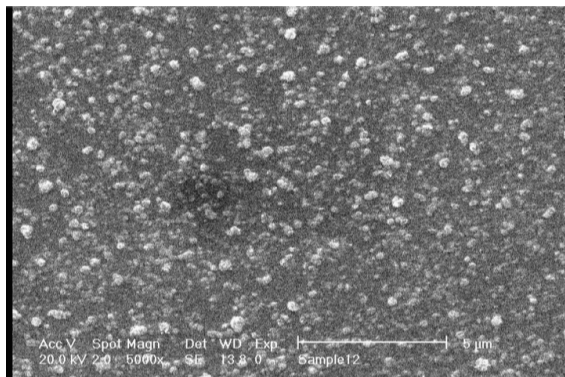
(الف)



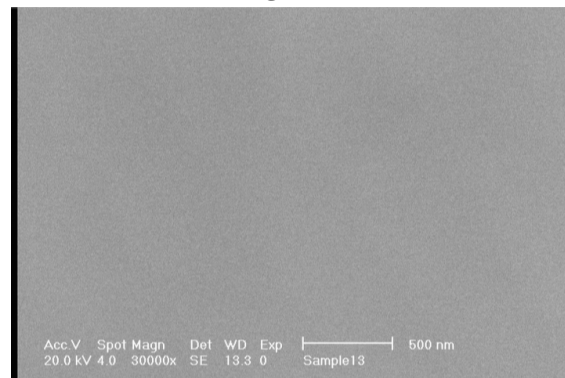
(ب)

در شکل ۵ تصاویر SEM دو نمونه با pH های مختلف که در دمای 400°C عملیات حرارتی شده اند، نشان داده شده است. در نمونه a، pH سل اولیه حدود $4/5$ و در نمونه b، pH سل اولیه برابر $2/3$ می‌باشد.

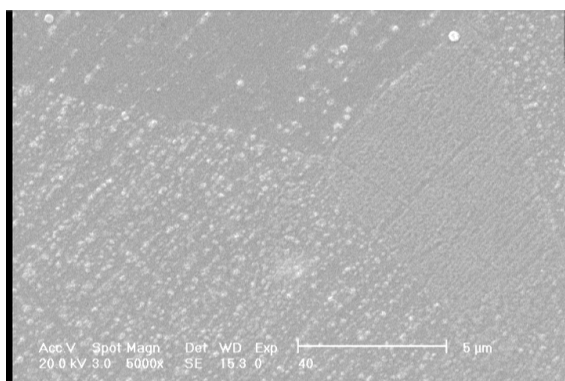
شکل ۳- بررسی اثر پراکنده‌ساز روی یکنواختی و عدم آگلومراسیون پوشش‌ها (الف) نمونه پوشش داده شده با سل بدون پراکنده‌ساز (ب) نمونه پوشش داده شده با سل تهیه شده با $12/0\%$ درصد وزنی پراکنده‌ساز



(الف)

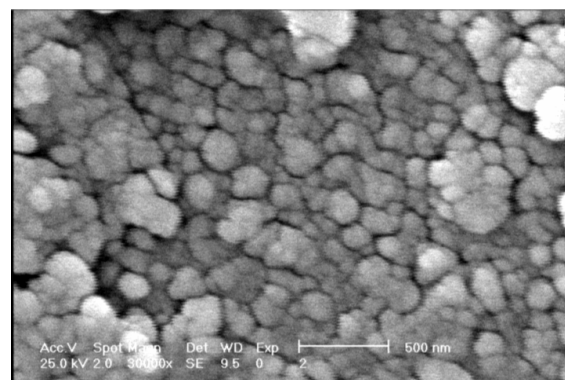


(الف)



(ب)

شکل ۵- تصاویر SEM نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای 400°C با سرعت بیرون کشیدن 3 cm/min در pH های مختلف الف) $pH=4/5$ ب) $pH=2/3$



حدود 400°C میباید. در این دما با توجه به رابطه شرر اندازه کریستالیت ها حدود $8/5\text{ nm}$ تخمین زده شد.

۲- PH سل اولیه روی اندازه کریستالیت ها موثر است، به طوریکه در منطقه اسیدی اندازه کریستالیت ها کاهش یافته و در نتیجه خاصیت فتوکاتالیستی TiO_2 افزایش می یابد.

۳- در فرایند پوششدهی غوطه وری با افزایش سرعت بیرون کشیدن نمونه از سل، ضخامت پوشش ایجاد شده در منطقه ای کاهش و سپس افزایش می یابد و در نتیجه یک ضخامت بهینه حاصل می شود.

۴- برای جلوگیری از آگلومراسیون در سطح و داشتن پوشش یکنواخت از میزان بهینه آمونیوم پلی اکریلات به عنوان dispersant استفاده شد.

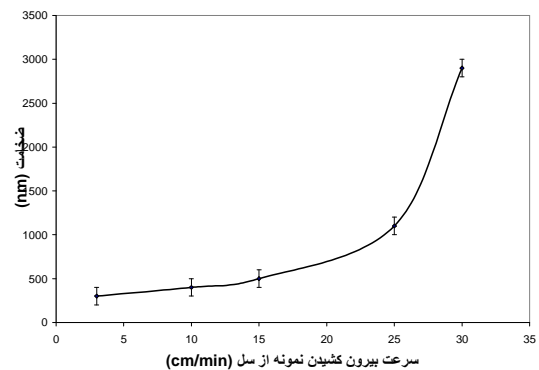
۵- تغییر اندازه کریستالیت ها با تغییرات PH را می توان با تغییر در سرعت جوانه زنی تفسیر کرد. با افزایش PH، گروه های OH^- در سل افزایش یافته، و با جذب شدن در سطح ماده آغازگر Ti(OH)_3^+ ، باعث کاهش ماده آغازگر و در نتیجه کاهش سرعت جوانه زنی میشود.

مراجع

- [1] Young Chen, Dionysios D. Dionysiou, "TiO₂ photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol-gel methods", Applied Catalysis, 2005, 62, 255-264.
- [2] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, Appl. Catal. B: Environ. 37 (2002) 1.
- [3] K. Kabra, R. Chaudhary, R. L. Sawhney, Ind. Chem. Res. 43 (2004) 7683.
- [4] Orgean, J. Moser, M. Anderson, M. Gratzel, J. Phys. Chem, 94 (1990) 8720.
- [5] B. Orgean, M. Gratzel, Nature 353 (1991) 737.
- [6] D. Bahnemann, Bockelmann, R. Goslich, Solar Energy Mater. 24 (1991) 594.
- [7] S. Takeda, S. Suzuki, H. Odaka, H. Hosono, Thin Solid Films 392 (2001) 338.
- [8] H. Y. Ha, S. W. Nam, T. H. Lim, I. H. Oh, S. A. Hong, J. Membr. sci. 111 (1996) 81.
- [9] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and chemistry of sol - gel Processing (Academic Press, Inc: New York, 1990)
- [10] B. H. Kim, J. H. Ahn, J. H. Jeong, Preparation of TiO₂ Thin film on SiO₂ glass by a spin coating process, Ceramic international 32 (2006) 223-225.
- [11] Z. Zainal, C. Y. Lee, J. Sol-Gel Science and Technology, 37, 19-25, 2006.
- [12] H. Bach, D. Krause, Thin Films on Glass, Springer, Heidel-Berg, 1997.
- [13] E. O. Zayim, Effect of calcinations and pH value on the structural and optical properties of titanium oxide thin films, J. Materials science 40 (2005) 1345-1352.
- [14] C. J. Brinker, G. L. Frye, A. J. Hurd, Cs. Ashlet, Thin Solid Films 201 (1991) 97.

از تصاویر SEM این دو نمونه می توان دریافت که با کاهش pH سل اولیه در منطقه اسیدی یعنی در نمونه با $\text{pH} = 2/3$ ، اندازه کریستالیت ها کاهش می یابد. علت کاهش اندازه کریستالیت ها با کاهش pH سل اولیه را می توان با تغییر در سرعت جوانه زنی و رشد ذرات TiO_2 مرتبط دانست. در هنگام تغییر pH، پدیده جذب گروههای OH^- یا H^+ توسط ذرات، توجیه کننده تغییرات اندازه کریستالیت ها می باشد [۱۸]. در هنگام افزایش pH گروههای OH^- در سل اولیه افزایش یافته، سرعت جوانه زنی کاهش یافته و رشد ذرات افزایش می یابد. علت کاهش سرعت جوانه زنی، کاهش ماده آغازگر اولیه مثلاً Ti(OH)_3 با افزایش pH است [۱۹].

برای بررسی اثر سرعت خروج نمونه از محلول بر روی ضخامت پوشش ایجاد شده، زیرلایه های فولادی آماده شده، با سرعتهای مختلف از داخل سل بیرون کشیده شدند. نتایج حاصل از این بررسی در شکل ۶ مشاهده می شود.



شکل ۶ - تأثیر سرعت بیرون کشیدن نمونه از سل بر روی ضخامت پوشش ایجاد شده

در تعیین تغییرات ضخامت لایه نازک با سرعت بیرون کشیدن نمونه از سل ۲ عامل تأثیر گذار می باشند: ۱- افزایش ضخامت در اثر نیروی بالابرنده در هنگام خروج از سل ۲- کاهش ضخامت لایه نازک در اثر چکه کردن. تأثیر این ۲ عامل متضاد باعث می شود که یک سرعت بهینه برای ایجاد کمترین ضخامت وجود داشته باشد. در اینجا شاهد افزایش ضخامت پوشش ایجاد شده با افزایش سرعت بیرون کشیدن نمونه از سل می باشیم. بر اساس عوامل تأثیرگذار بر ضخامت، در این حالت سرعت های بررسی شده در محدوده ای است که تنها عامل موثر در تعیین ضخامت، عامل ۲ (کاهش ضخامت لایه نازک در اثر چکه کردن) است.

۴- نتیجه گیری

۱- برای افزایش خاصیت فتوکاتالیستی در TiO_2 بایستی ساختار کریستالی آناتاز با حداقل اندازه ذرات تشکیل شود. براساس نتایج حاصل از این پژوهش، دمای بهینه بدین منظور

- [15] L. D. Landau, B. G. Levich, Acta physiochim, U.R.S.S, 17 (1942) 42-54.
- [16] Y.Jin Yun, J.S.Chung, S.Kim, S.H.Hahn, E.J.Kim, Materials Letters 58 (2004) 3703-3706
- [17] Dong Jin Kim, Sung Hong Hahn, Sung Hoon Oh, Eui Jung Kim, Materials Letters 57 (2002) 355-36.
- [18] T. Sugimoto, X. Zhou, synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by the sol – gel method, J. colloid and interface science, 252, 347-353 (2002).
- [19] T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, J. colloid and interface science, 259 (2003) 43-52.