

## بررسی رفتار مکانیکی پوشش کامپوزیتی نانوساختار زیر کونیا- آلومینا اعمال شده بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ با روش سل-ژل

علی شانقی، علیرضا سوری\*، مهدی رفیعی، علی بخشی

دانشگاه ملایر، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد

\*arsouri@gmail.com

### چکیده:

پوشش‌های نانوکامپوزیتی پایه سرامیکی به دلیل دارا بودن سختی و مقاومت به سایش بالا دارای کاربرد بسیار زیادی در بهبود رفتار سایشی آلومینیوم و آلیاژهای آن دارد. در این تحقیق پوشش نانوکامپوزیتی زیر کونیا- آلومینا توسط فرآیند سل-ژل و روش غوطه‌وری همراه با استفاده از پیش ماده‌های آلکوکسیدی زیر کونیوم پروپوکساید و آلومینیوم تری سک بوتیلات بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ اعمال گردیده است. سپس خواص فازی، ساختاری و مورفولوژی پوشش به ترتیب با استفاده از GIXRD، FTIR، FESEM، AFM مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین خواص نانو مکانیکی پوشش بوسیله روش‌های ناندندانه‌گذاری و نانو خراش در بارهای ۵۰ و ۶۰ میلی نیوتن ارزیابی شده است. نتایج بیانگر تشکیل پوشش همگن، یکنواخت و کم ترک همراه با ضخامت تقریباً ۸۰۰ نانومتر است. حضور آلومینا با بهبود خواص مکانیکی همانند سختی و مدول الاستیک به مقدار ۱/۱۵ و ۱۵ گیگاپاسکال منجر به بهبود رفتار سایشی با ضریب اصطکاک ۰/۵۱ و حاکم شدن مکانیزم سایش خراشان همراه با مکانیزم برشی گردیده است.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۲ خرداد ۱۳۹۶

پذیرش: ۵ دی ۱۳۹۶

### کلید واژه:

پوشش نانوکامپوزیت زیر کونیا- آلومینا، آلومینیوم ۲۰۲۴، سل-ژل، رفتار مکانیکی

### ۱- مقدمه

آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ بدلیل استحکام بالا، دانسیته کم و خواص مکانیکی مطلوب کاربرد وسیع و گسترده‌ای در صنایع دارد. اما دارای محدودیت‌هایی همانند، مقاومت سایشی کم و همچنین مقاومت به خوردگی پایین به دلیل حضور عنصر مس است [۱]. یکی از روش‌های متداول برای بهبود مقاومت به خوردگی و سایشی فلزات، اعمال

پوشش‌های مقاوم همانند پوشش‌های سرامیکی پایه زیر کونیا، آلومینا و تیتانیا است. در این میان پوشش زیر کونیا به دلیل دارا بودن مقاومت به سایش و مقاومت به خوردگی بالا از اهمیت قابل توجهی برخوردار است. اما متفاوت بودن ساختار کریستالی و همچنین خواص فیزیکی و شیمیایی زیر کونیا با زیر لایه آلومینیوم ۲۰۲۴ منجر به ایجاد ترک و تخلخل در پوشش زیر کونیا گردیده، که همین امر خود



منجر به کاهش خواص مکانیکی و خوردگی پوشش می‌گردد. اضافه کردن اکسیدهای تثبیت‌کننده مانند  $Y_2O_3$ ،  $MgO$  و  $CaO$  به زیر کونیا، پایداری و ثبات فاز مکعبی و تتراگونال آن را از دمای اتاق تا نقطه ذوبش امکان‌پذیر می‌سازند، در نتیجه با این عمل از انبساط حجمی زیان‌آوری که در پی تغییر فاز تتراگونال به منو کلینیک صورت می‌گیرد، می‌توان اجتناب کرد. همچنین استفاده از پوشش‌های کامپوزیتی جهت رفع معایب پوشش زیر کونیا بسیار متداول است، به همین دلیل جهت بهبود عملکرد پوشش زیر کونیا از آلومینا بعنوان پایدار کننده و بهبود دهنده ساختار و افزایش متناسب بودن پوشش و زیر لایه آلومینیوم ۲۰۲۴ استفاده می‌گردد [۲-۳].

روش‌های متداولی برای اعمال پوشش‌های سرامیک وجود دارد، همانند روش‌های CVD [۴]، PVD [۵]، کند و پاش مغناطیسی [۶] و سل-ژل [۷-۸]. در این میان پوشش‌دهی به روش سل-ژل جهت اعمال پوشش سرامیکی دارای مزایایی مثل تهیه پوشش در دمای پایین و کنترل آسان پارامترهای پوشش‌دهی، تجهیزات نسبتاً ساده، اعمال پوشش‌های کامپوزیتی با ترکیب و خواص یکنواخت تر و قابلیت پوشش دهی قطعات با اشکالی پیچیده می‌باشد [۹-۱۰]. اگرچه گاهی اوقات چسبندگی این پوشش‌ها برای کاربردهای تریبولوژیکی کافی نیست، ولی با کنترل پارامترهای تهیه محلول و فرایند پوشش‌دهی می‌توان خواص سایشی و خوردگی پوشش‌های سرامیکی را بهبود داد.

بطور کلی در میان تحقیقات انجام شده، رفتار مکانیکی پوشش نانو کامپوزیت زیر کونیا- آلومینا با استفاده از

روش‌های نانو دندان‌گذاری و نانو خراش بطور کامل و تحت اثر نیروهای مختلف مورد بررسی قرار نگرفته است. بنابراین در این تحقیق پوشش نانو کامپوزیتی زیر کونیا - آلومینا توسط فرآیند سل-ژل و روش غوطه‌وری همراه با استفاده از پیش ماده‌های آلکوکسیدی زیر کونیوم پروپوکساید و آلومینیوم تری سک بوتیلات بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ اعمال گردیده است. سپس خواص فازی، ساختاری و مورفولوژی به ترتیب با استفاده از FTIR، GIXRD، FESEM، AFM مورد بررسی قرار گرفته، همچنین خواص نانو مکانیکی پوشش به وسیله روش‌های نانودندان‌گذاری و نانو خراش در بارهای مختلف همانند ۵۰ و ۶۰ میلی نیوتن ارزیابی شده است.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

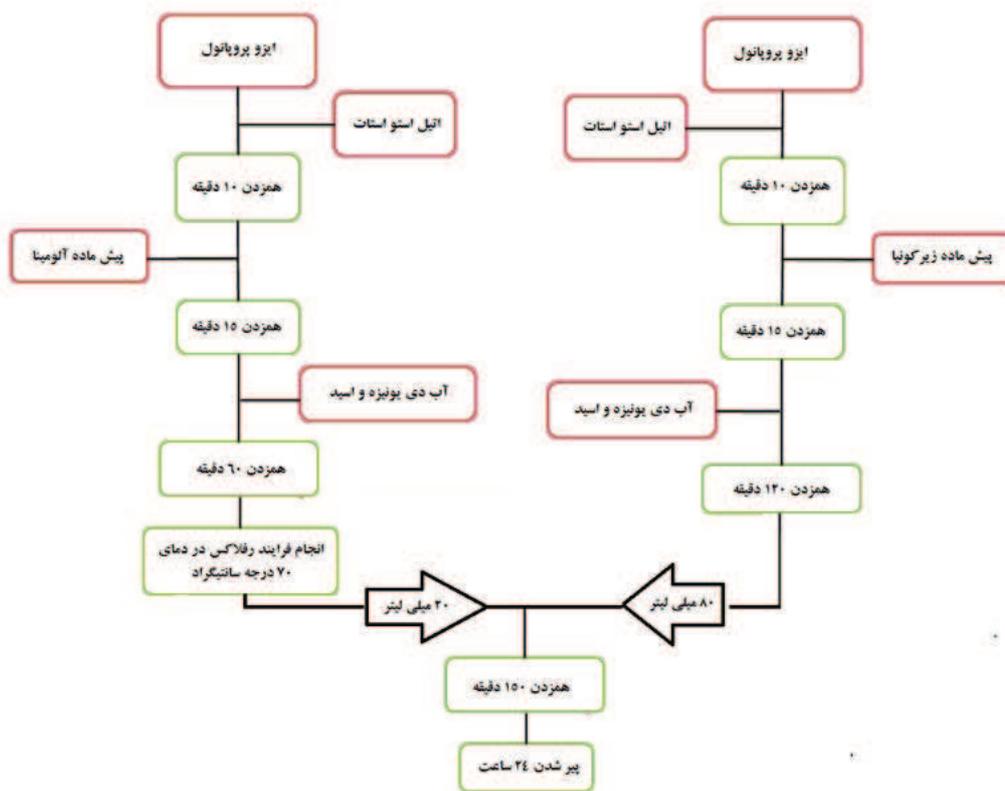
### ۲-۱- تهیه محلول پوشش دهی

در تهیه محلول‌ها، پروپوکساید زیر کونیا به عنوان پیش ماده زیر کونیا، آلومینیوم تری سک بوتیلات بعنوان پیش ماده آلومینا، ایزوپروپانول بعنوان حلال و اتیل استواسات بعنوان عامل پایدار کننده محلول مورد استفاده قرار گرفته‌اند. جهت شروع فرایند هیدرولیز و کنترل واکنش‌های هیدرولیز و کنداسیون، آب دیونیزه به صورت قطره قطره به محلول اضافه گردید. طرحواره تهیه محلول پوشش دهی زیر کونیا و آلومینا در شکل ۱ نشان داده شده است. قابل ذکر است که تهیه محلول آلومینا مشابه محلول زیر کونیا است با این تفاوت که جهت ایجاد محلول همگن و پایدار، محلول آلومینا تحت رفلاکس به مدت ۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت و در نهایت محلول پوشش با ترکیب



در نهایت محلول به مدت ۲۴ ساعت تحت عملیات پیرسازی قرار گرفته است.

نسبت حجمی زیرکونیا- آلومینا، ۸۰-۲۰ درصد، با هم ترکیب شده و به مدت ۱۵۰ دقیقه به شدت مخلوط شده و



شکل ۱- طرحواره تهیه محلول پوشش دهی زیرکونیا- آلومینا.

سرعت ۲۵ میلی متر بر دقیقه و نگهداری به مدت ۱ دقیقه بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ اعمال شده است. جهت ایجاد پوشش با ضخامت مشخص و یکنواخت فرایند پوشش دهی ۸ مرتبه تکرار شده است. پس از اعمال هر لایه توسط فرایند غوطه‌وری، برای ایجاد پوششی کاملاً پایدار و بی‌نقص، نمونه‌ها ابتدا در محفظه حاوی ایزوپروپانول خشک شده و در نهایت تحت عملیات حرارتی پلکانی با سرعت ۱ درجه بر دقیقه در دماهای ۹۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ دقیقه، ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ دقیقه و در نهایت ۱۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶۰ دقیقه قرار گرفته‌اند.

## ۲-۲- آماده سازی و اعمال پوشش زیرکونیا- آلومینا

در این تحقیق آلومینیوم ۲۰۲۴ به عنوان زیرلایه در نظر گرفته شده و تحت عملیات آماده سازی سطحی بوسیله فرایند سمباده زنی از شماره ۶۰۰ تا ۳۰۰۰ مش، پولیش کاری بوسیله محلول دوغابی آلومینا با اندازه ذرات ۱ تا ۳ میکرون و در نهایت چربی گیری و شستشوی سطحی بوسیله استن، الکل و آب مقطر قرار گرفته است. در ادامه پوشش به وسیله فرایند سل-ژل و روش غوطه‌وری با



## ۲-۳- روش‌های ارزیابی پوشش

رفتار فازی پوشش با استفاده از روش GIXRD (X<sup>2</sup>Pert Pro MPD) بوسیله اشعه ایکس  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ) با زاویه ورودی ۵ درجه در محدوده زاویه پراش ۱۰ تا ۸۰ درجه مورد بررسی قرار گرفت. ساختار شیمیایی و نوع پیوندهای شیمیایی پوشش بوسیله طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) (مدل ۷۱۱۳ IFS ساخت شرکت Brucker آلمان با دقت با دقت  $1/0.3 \text{ cm}^{-1}$ )، همچنین ضخامت، مورفولوژی و ساختار سطحی لایه‌ها بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) (مدل Tescan - Mira III ساخت کشور جمهوری چک) ارزیابی شد. توپوگرافی سطحی نمونه‌ها و خواص مکانیکی پوشش همانند نانو سختی، مدول یانگ و نانو پوشش به کمک میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) (Hysitron Inc. Triboscope)، بامبدل دوبعدی به همراه نرم‌افزارهای Nanoscope III و Triboscope® 3.5PL (منشوری با زاویه رأس  $142/3^\circ$ ) تحت بارهای مختلف اعمالی همانند ۵۰ و ۶۰ میلی نیوتن ارزیابی شده است.

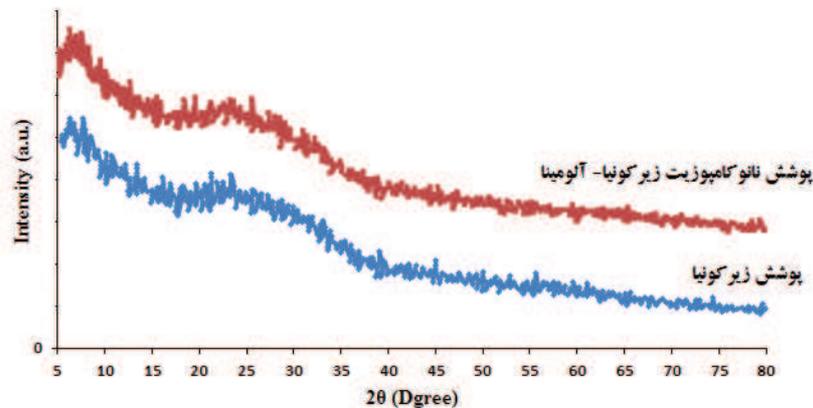
## ۳- نتایج و بحث

در این مقاله دو نوع پوشش زیر کونیا و پوشش نانوکامپوزیت زیر کونیا- آلومینا بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ با روش سل- ژل اعمال گردیده و سپس خواص فازی، ساختاری و خواص نانو مکانیکی همانند نانو سختی و نانو سایش آنها بررسی و با یکدیگر مقایسه شده است.

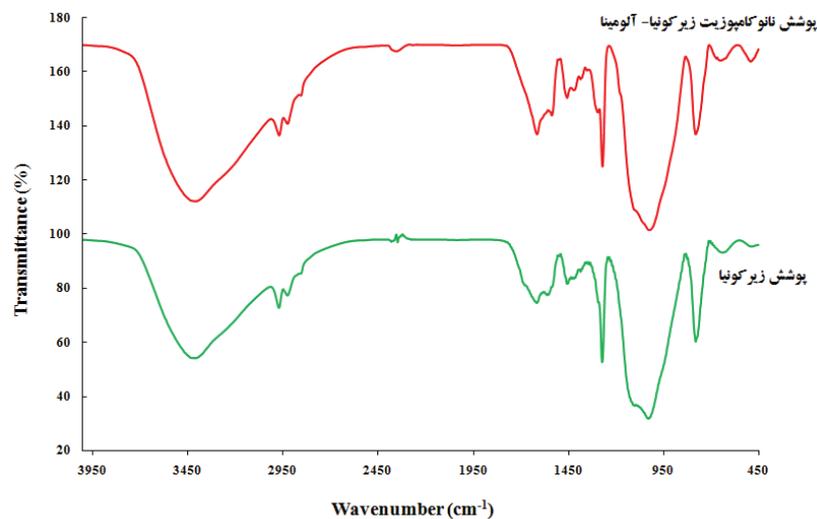
<sup>1</sup>Berkovich Indenter

در شکل ۲ منحنی GIXRD پوشش‌های زیر کونیا و زیر کونیا- آلومینا نشان داده شده، که بیانگر آمورف بودن پوشش‌ها و عدم تشکیل ساختار کریستالی، بوسیله تشکیل یک قله پهن در منحنی می‌باشد [۱۱-۱۲]. البته قابل ذکر است که در پوشش‌های سل- ژل زیر کونیا در محدوده دمایی ۱۰۰ تا ۴۵۰ درجه سانتیگراد کریستالینه نشده و پوشش‌ها آمورف می‌باشند و تشکیل ساختار مونوکلینیک تقریباً در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد صورت می‌پذیرد [۱۳]. انتخاب دمای پایین برای عملیات حرارتی جهت جلوگیری از تشکیل نواقص در سطح پوشش، بالاتر بودن مقاومت به خوردگی فاز آمورف نسبت به ساختار کریستالی و همچنین متناسب به دماهای عملیات حرارتی زیر لایه آلومینیوم ۲۰۲۴ جهت حفظ ساختار و خواص زیر لایه صورت پذیرفته است.

در شکل ۳ نمودارهای FTIR پوشش‌های زیر کونیا و زیر کونیا- آلومینا نشان داده شده، پیک‌های مشاهده شده در  $504$  و  $785 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به Al-O و  $642 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به Zr-O بوده [۱۴-۱۶] و پیک‌های مشاهده شده در  $785$ ،  $1274$ ،  $2942$  و  $2979 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای C-H و O-C و پیک‌های مشاهده شده در محدوده  $1400$  تا  $1700 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های Zr-O-H و Al-O-H است [۱۷-۱۸]. همچنین پیک‌های در محدوده  $3000$  تا  $4000 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های O-H است. نکته قابل توجه شباهت بسیار بالای نمودارهای پوشش زیر کونیا و پوشش نانوکامپوزیت زیر کونیا- آلومینا است، که می‌تواند بیانگر تشکیل محلول جامد زیر کونیا- آلومینا باشد.



شکل ۲- الگوهای GIXRD پوشش‌های زیر کونیا و زیر کونیا- آلومینا عملیات حرارتی شده در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد.



شکل ۳- نمودار FTIR پوشش زیر کونیا و پوشش نانو کامپوزیت زیر کونیا- آلومینا.

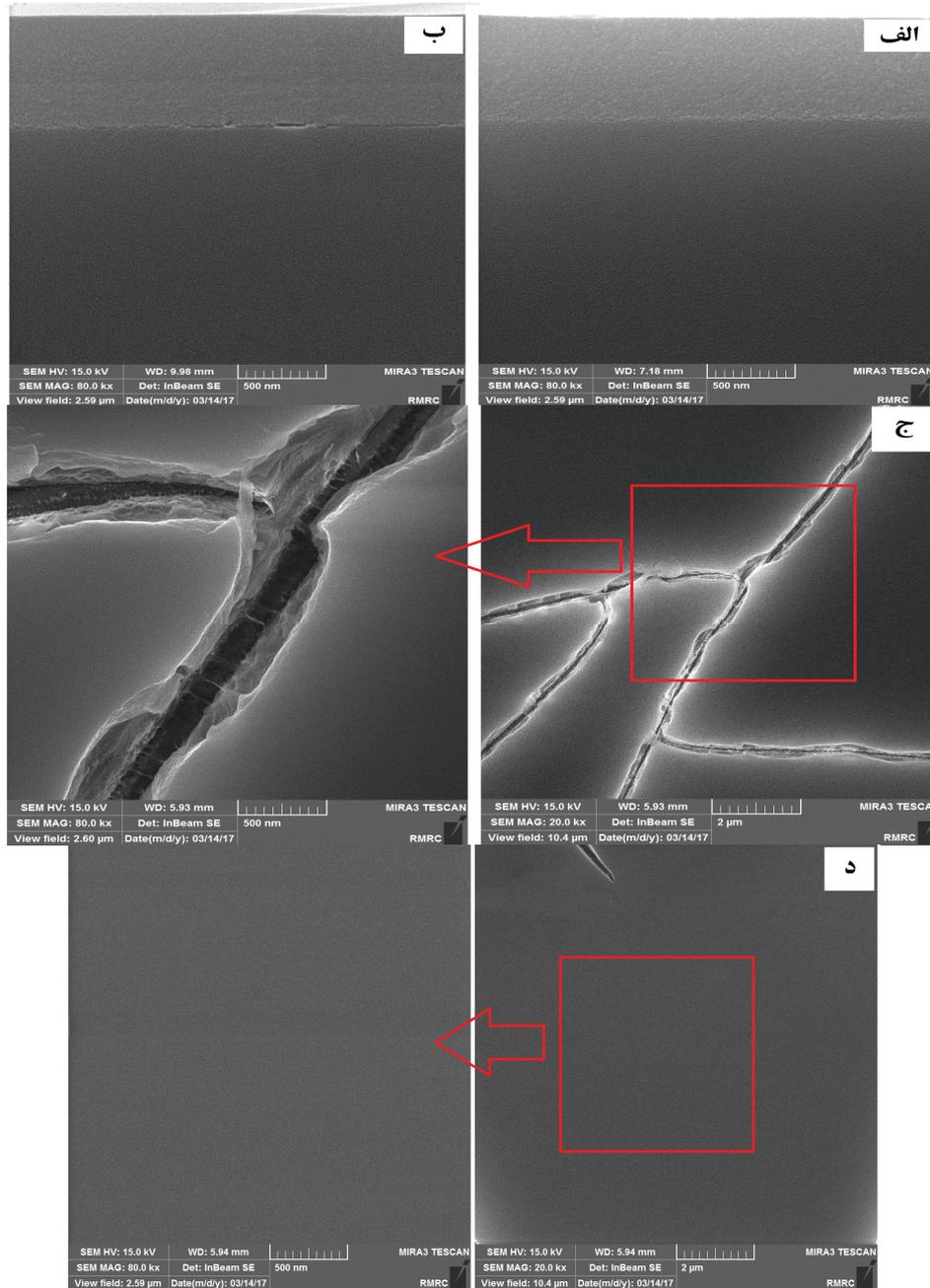
می‌تواند ناشی از افزایش غلظت و ویسکوزیته محلول پوشش‌دهی زیر کونیا- آلومینا نسبت به محلول زیر کونیا باشد. تصویر ۴-ج به خوبی بیانگر ایجاد ترک در پوشش زیر کونیا به دلیل ضریب انبساط حرارتی بالای زیر کونیا، خروج ترکیبات آلی و مواد فرار از پوشش در دمای عملیات حرارتی کمتر از ۱۵۰ درجه سانتیگراد است، البته در این مقاله با خشک کردن نمونه‌ها در اتمسفر حاوی ایزوپروپانول و انجام عملیات حرارتی با حداقل سرعت ۱

در شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM ضخامت، ساختار، مورفولوژی پوشش‌های زیر کونیا و زیر کونیا- آلومینا در بزرگنمایی‌های ۲۰,۰۰۰ و ۸۰,۰۰۰ و همچنین نقشه توزیع عنصری پوشش‌ها نشان داده شده است. مطابق شکل ۴- الف و ۴- ب ضخامت هر دو پوشش زیر کونیا و زیر کونیا- آلومینا به ترتیب ۷۴۰ و ۸۱۰ نانومتر است، از آنجایی که سرعت ورود و خروج و نحوه اعمال هر دو پوشش یکسان است، لذا تغییر ضخامت



نسبت به زیر کونیا و بعنوان عامل پایدار کننده از رشد ترک‌ها و ایجاد نواقص در حین عملیات حرارتی ممانعت نموده است [۲۰].

درجه سانتیگراد بر دقیقه، خروج مواد آلی فرار از پوشش و ایجاد ترک به حداقل رسانده شده است [۱۹ و ۱۷]. حضور آلومینا به دلیل دارا بودن ضریب انبساط حرارتی کمتری

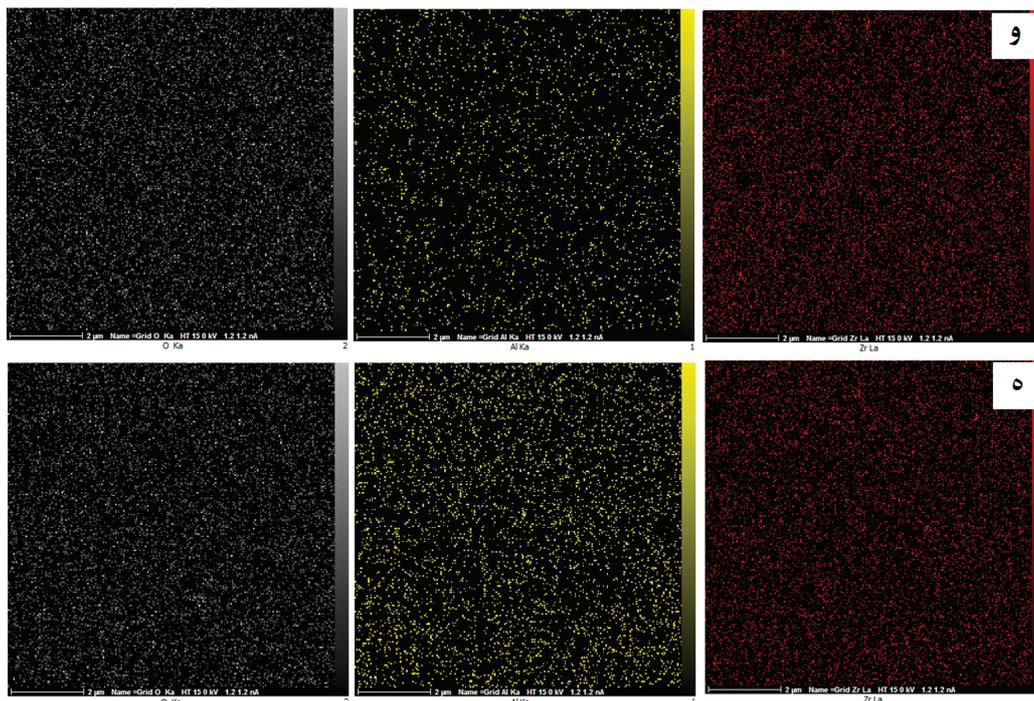


شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح مقطع پوشش، الف) زیر کونیا و ب) نانوکامپوزیت زیر کونیا- آلومینا، تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح پوشش، ج) زیر کونیا در بزرگنمایی‌های ۲۰ و ۸۰ هزار برابر، و د) نانوکامپوزیت زیر کونیا- آلومینا در بزرگنمایی‌های ۲۰ و ۸۰ هزار برابر.



اکسیژن، مشاهده شده در شکل‌های ۴-و و ۴-ه است، که به خوبی بیانگر مناسب بودن فرایند سل-ژل در ایجاد ترکیبات تک جزئی همانند پوشش زیرکونیا و هم ترکیبات دو جزئی همانند پوشش زیرکونیا-آلومینا دارد.

تصویر ۴-د نشان دهنده ایجاد پوششی همگن، نانوساختار و با درصد خیلی کمی ترک، ناشی از حضور آلومینا است. نکته قابل توجه همگنی و یکنواختی ترکیب شیمیایی هر دو پوشش زیرکونیا (ترک دار) و زیرکونیا-آلومینا (تقریباً عاری از ترک)، همانند حضور عناصر زیرکونیوم، آلومینیوم و



ادامه شکل ۴- نقشه توزیع عنصری زیرکونیم، آلومینیوم و اکسیژن در پوشش، (و) زیرکونیا و (ه) نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا.

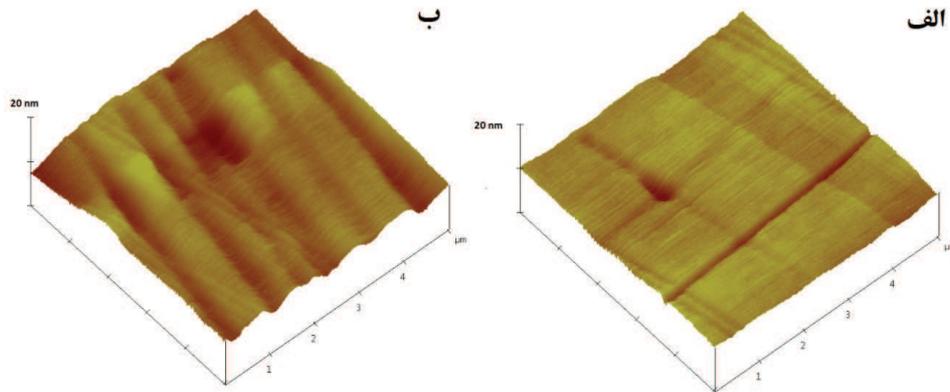
می‌تواند ناشی از تنش‌هایی باشد که در هنگام خروج مواد آلی و فرار از پوشش ایجاد شده باشند، که در پوشش زیرکونیا منجر به ایجاد ترک و حفره گردیده و در پوشش نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا، به دلیل حضور آلومینا منجر به ایجاد ناهمگونی گردیده است. این مواد فرار می‌توانند ناشی از ترکیبات آلی و حلقوی مواد اولیه مورد استفاده و همچنین محصول‌های واکنش‌های هیدرولیز و کندانسینون فرایند سل-ژل باشند [۲۱ و ۲۲]. میانگین زبری سطح (Sa)

در شکل ۵ تصاویر AFM پوشش‌های زیرکونیا و زیرکونیا-آلومینا جهت تایید نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی در مقیاس  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  نشان داده شده، که بخوبی بیانگر عاری از ترک بودن پوشش نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا نسبت به پوشش زیرکونیا است. اگرچه پوشش نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا یکپارچه‌تر از پوشش زیرکونیا است، اما دارای پستی و بلندی‌ها و همچنین ناهمگونی بیشتری نسبت به پوشش زیرکونیا است، که



زبری سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ با اعمال پوشش نانو ساختار پایه زیر کونیایی است، همچنین با حضور جزء ثانویه آلومینا نیز زبری سطحی حدود ۶۵ درصد کاهش یافته است.

زیر لایه آلومینیوم ۲۰۲۴ بدون پوشش، پوشش زیر کونیا و پوشش نانو کامپوزیت زیر کونیا- آلومینا به ترتیب ۴۱/۹۲۵، ۰/۸۴۹ و ۰/۲۹۸ نانومتر است، که به خوبی بیانگر کاهش



شکل ۵- تصویر AFM پوشش، (الف) زیر کونیا و (ب) نانو کامپوزیت زیر کونیا- آلومینا.

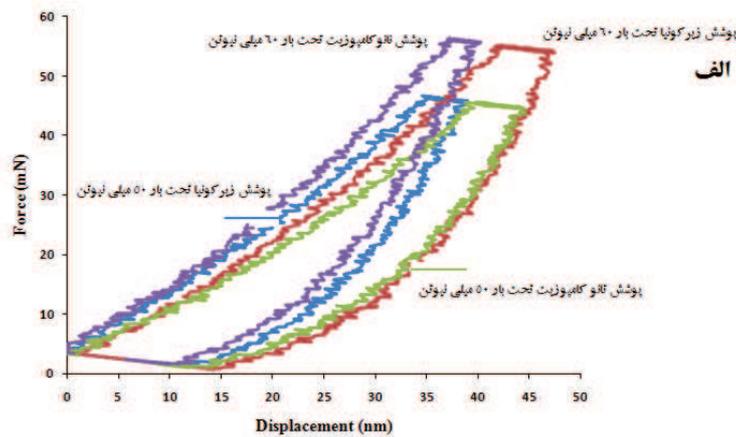
زیر کونیا نسبت به دیگری باشد که می تواند به دلیل جذب انرژی توسط نواقص باشد. اما با افزایش بار اعمالی به ۶۰ میلی نیوتن، پوشش نانو کامپوزیت زیر کونیا- آلومینا دارای سختی، مدول الاستیک و منطقه پلاستیک بیشتری در مقایسه با زیر کونیا است. در واقع پوشش نانو کامپوزیت به دلیل عاری بودن از نواقص و ترک و همچنین یکپارچه و پیوسته بودن دارای مقاومت بیشتری نسبت به پوشش زیر کونیا در برابر نفوذ فرورونده در سطح بوده است. در مقایسه منحنی نانو دندان گذاری پوشش زیر کونیا در دو بار مختلف ۵۰ و ۶۰ میلی نیوتن، پوشش با افزایش نیرو مقاومت کمتری از خود نشان داده و سختی و مدول الاستیک آن کاهش یافته است، در واقع با افزایش نیرو احتمالاً حضور نواقص و اثرات ناشی از آنها بیشتر نمایان شده و جذب و آزاد شدن انرژی توسط آنها راحت تر و سریع تر اتفاق افتاده و افزایش قسمت افقی منحنی دندان گذاری در هنگام تغییر بار گذاری و ماکزیمم عمق نفوذ

خواص نانو مکانیکی پوشش ها به ترتیب بوسیله دو روش نانو دندان گذاری و نانو خراش جهت بررسی رفتار سختی و رفتار سایشی پوشش های زیر کونیا و زیر کونیا- آلومینا مورد استفاده قرار گرفت. در شکل ۶ منحنی و تصاویر نانو دندان گذاری پوشش های زیر کونیا و زیر کونیا- آلومینا در دو بار مختلف اعمالی ۵۰ و ۶۰ میلی نیوتن نشان داده شده و نتایج آن بطور خلاصه در جدول ۱ ارائه شده است. همچنین قابل ذکر است که نتایج حاصل از اعمال دو بار مختلف ۵۰ و ۶۰ میلی نیوتن با عمق نفوذ در محدوده ۴۰ تا ۶۰ نانومتر که حدود یک دهم ضخامت پوشش است، صرفاً بیانگر خصوصیات و رفتار پوشش است [۲۳ و ۲۴]. مطابق منحنی نانو دندان گذاری و تصاویر فرورونده در سطح در بار ۵۰ میلی نیوتن، پوشش زیر کونیا دارای سختی، مدول الاستیک و منطقه پلاستیک بیشتری در مقایسه با پوشش نانو کامپوزیت زیر کونیا- آلومینا است. البته احتمال دارد دلیل این امر ناشی از حضور نواقص و ترک های زیاد در پوشش

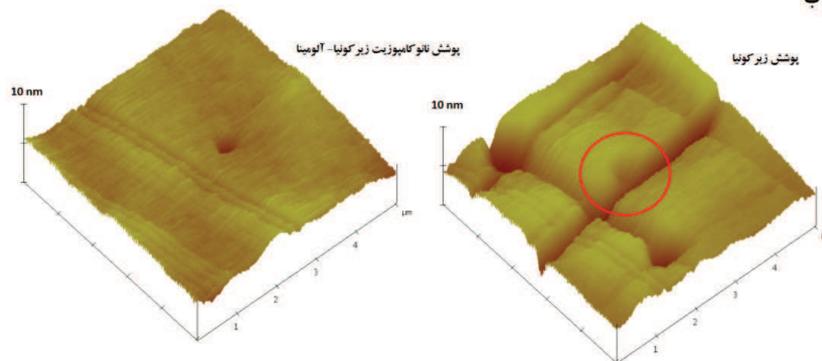


مدول الاستیک افزایش یافته، شاید بتوان گفت پوشش کار سخت شده است و این امر به خوبی با کاهش در قسمت افقی منحنی دندانگذاری در هنگام تغییر بارگذاری و ماکزیمم عمق نفوذ قابل مشاهده است [۲۳-۲۷].

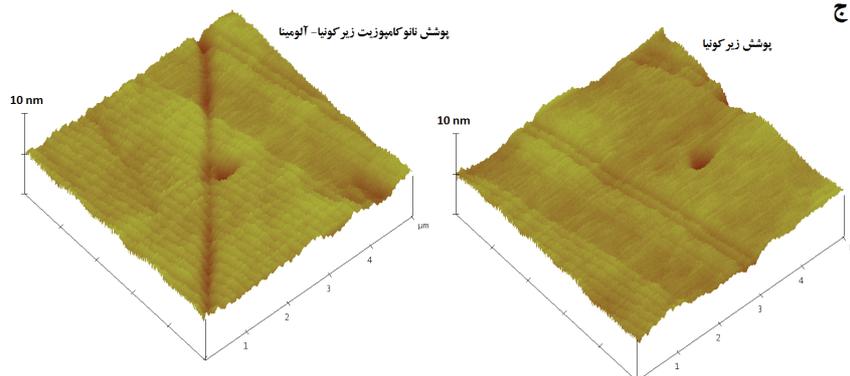
می تواند تایید کننده این امر و حرکت راحت تر نابجایی ها در پوشش زیرکونیا باشد. اما پوشش نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا رفتاری متفاوت نسبت به پوشش زیرکونیا دارد، و با افزایش نیروی اعمالی از ۵۰ به ۶۰ میلی نیوتن، سختی و



ب



ج



شکل ۶- الف) منحنی نانو دندانگذاری پوشش های زیرکونیا و نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا، ب) تصویر فرورونده در پوشش های زیرکونیا و نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا تحت بار ۵۰ میلی نیوتن و ج) تصویر فرورونده در پوشش های زیرکونیا و نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا تحت بار ۶۰ میلی نیوتن.



جدول ۱- نتایج خلاصه شده آزمایش دندان‌گذاری پوشش های زیر کونیا و نانو کامپوزیت زیر کونیا- آلومینا تحت بارهای ۵۰ و ۶۰ میلی نیوتن

بار اعمالی (mN)	پوشش	مدول الاستیک (GPa)	سختی (GPa)	ماکزیمم عمق نفوذ (nm)
۵۰	زیر کونیا	۱۴/۰	۰/۹۳	۳۹
	زیر کونیا- آلومینا	۱۰/۲	۰/۷۵	۴۵
۶۰	زیر کونیا	۱۲/۱	۰/۷۹	۴۸
	زیر کونیا- آلومینا	۱۵/۱	۱/۱۵	۴۱

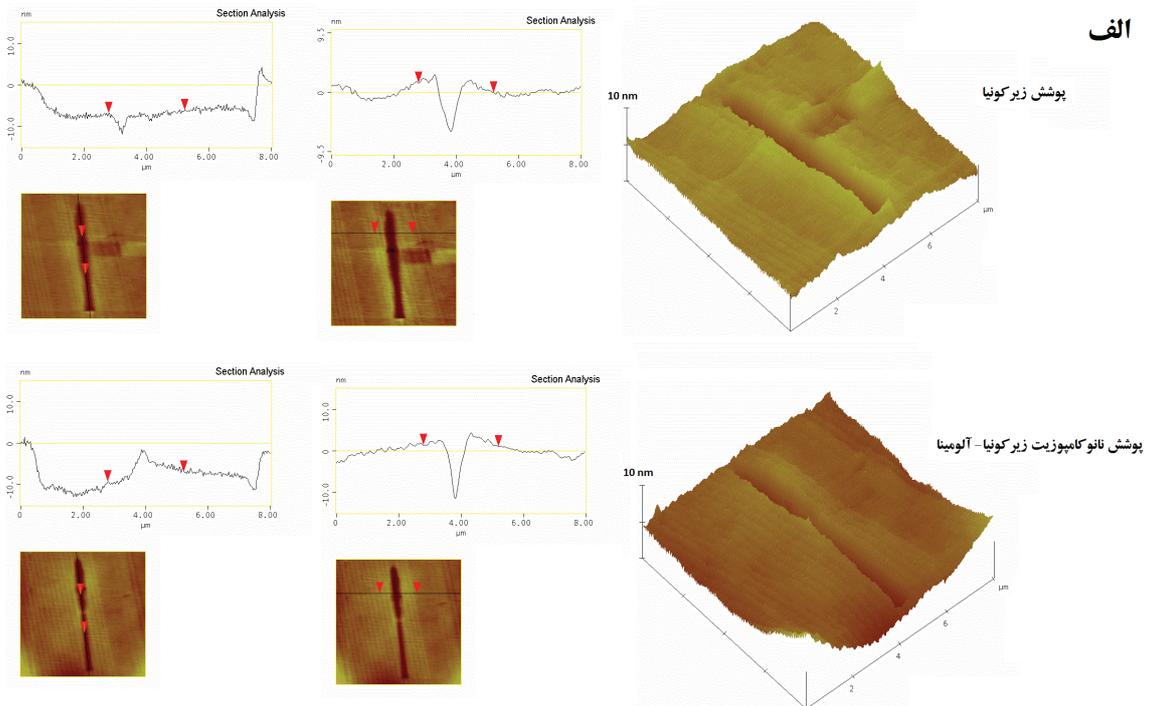
دلیل این امر می تواند ناشی از رفتار کاملا تردی باشد که پوشش ها در بار ۵۰ میلی نیوتن از خود نشان داده، در واقع نیروی ۵۰ میلی نیوتن برای حرکت نابجایی های کم بوده، اما در بار ۶۰ میلی نیوتن نابجایی ها حرکت نموده و با ایجاد تغییر فرم پلاستیک منجر به جمع شونده پوشش در طول مسیر و انتهای مسیر حرکت فرورونده گردیده است. در بررسی پوشش های زیر کونیا و نانو کامپوزیت زیر کونیا- آلومینا، به خوبی مشخص است که حضور آلومینا منجر به افزایش تغییر فرم پلاستیک و حرکت سخت تر نابجایی ها گردیده است، این امر تایید کننده افزایش استحکام ماده، انعطاف پذیری و سختی، بوسیله تشکیل محلول جامد است [۲۳، ۲۸ و ۲۹]. در واقع حضور ذرات ثانویه آلومینا با ایجاد پیوستگی پوشش، کاهش ترک و در نهایت ایجاد تنش های داخلی از حرکت بیش از حد نابجایی ها تحت بار ۶۰ میلی نیوتن جلوگیری کرده، که بصورت انباشتگی پوشش در طول مسیر، لبه ها و انتهای مسیر قابل مشاهده است.

در واقع، حضور آلومینا در پوشش نانو کامپوزیت زیر کونیا- آلومینا اگر چه در بار ۵۰ میلی نیوتن دارای سختی و مدول الاستیک کمتری نسبت به پوشش زیر کونیا است، زیرا نابجایی های به راحتی می توانند حرکت کنند، اما با افزایش نیرو به ۶۰ میلی نیوتن و افزایش عمق نفوذ، مساحت بیشتری تحت تاثیر نیرو قرار گرفته و محلول زیر کونیا- آلومینا از حرکت نابجایی های ممانعت کرده است.

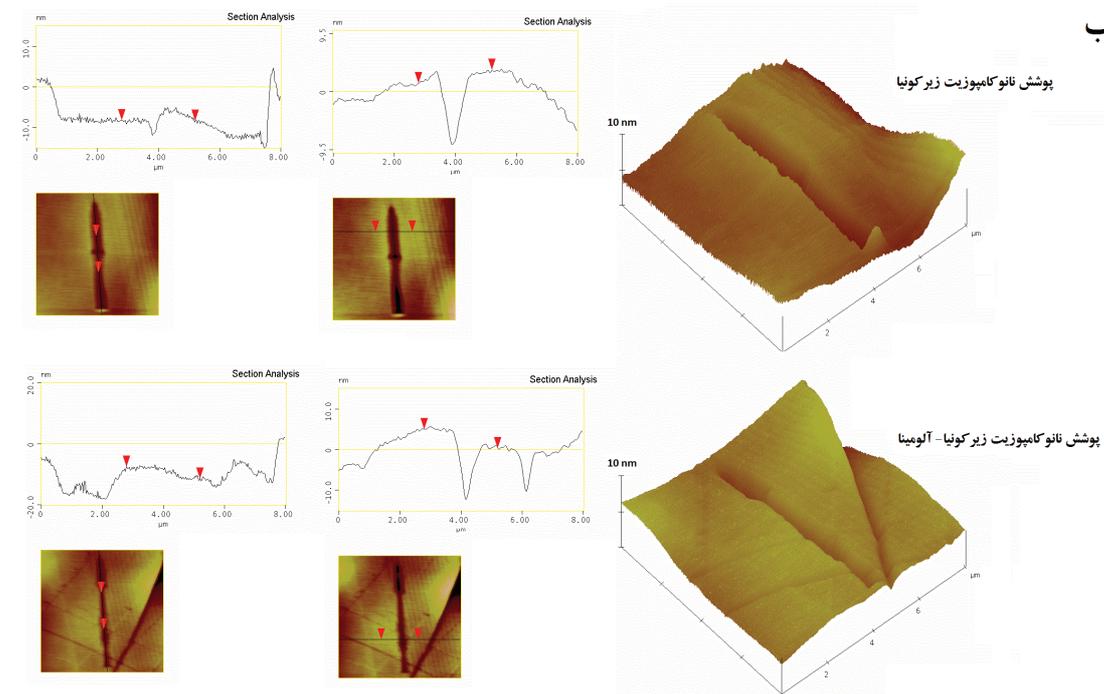
برای بررسی دقیق تر خواص نانو مکانیکی پوشش ها، روش نانو خراش مورد استفاده قرار گرفت. در شکل ۷ تصویر خراش و نمودار زبری سطحی پوشش های زیر کونیا و نانو کامپوزیت زیر کونیا- آلومینا تحت بارهای مختلف ۵۰ و ۶۰ میلی نیوتن نشان داده شده، با افزایش بار از ۵۰ به ۶۰ میلی نیوتن هر دو پوشش زیر کونیا و نانو کامپوزیت زیر کونیا- آلومینا رفتار پلاستیکی بیشتری در مقابل حرکت فرورونده از خود نشان داده اند، که در منحنی زبری سطحی بصورت تپه ای در مسیر حرکت فرورونده مشخص است.



الف



ب

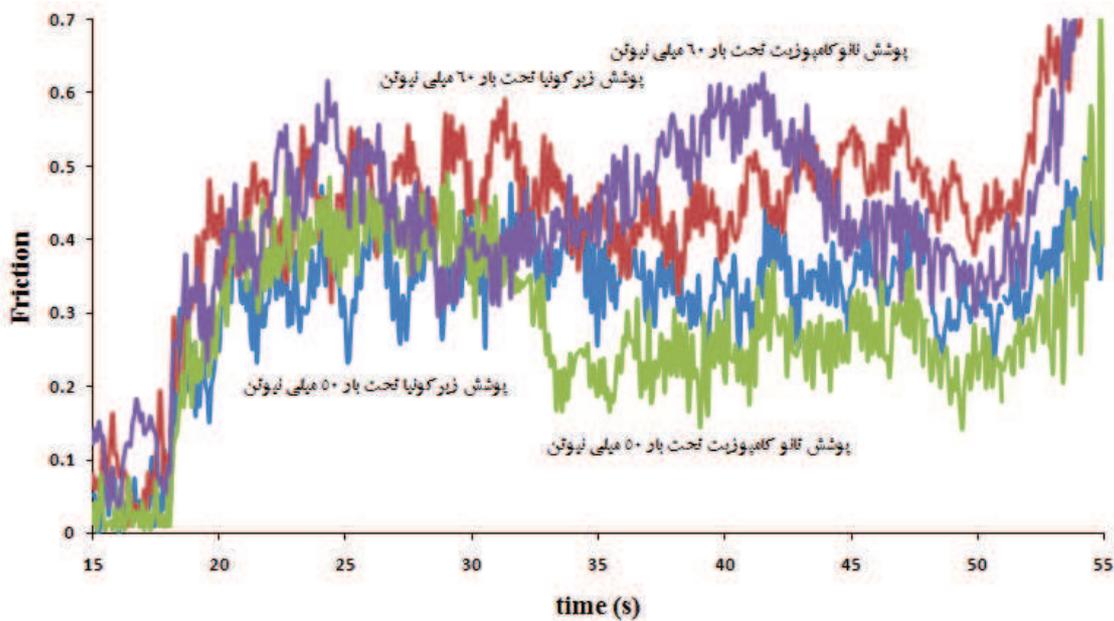


شکل ۷- تصویر خراش پوشش‌های زیر کونیا و نانوکامپوزیت زیر کونیا- آلومینا تحت بارهای اعمالی (الف) ۵۰ میلی نیوتن و (ب) ۶۰ میلی نیوتن.



زیر کونیا - آلومینا نداشته، که همین امر بیانگر غالب بودن مکانیزم سایش خراشان برای پوشش نانو کامپوزیت است. اگرچه در ابتدا اندکی تغییر فرم پلاستیک در مسیر حرکت فرورونده اتفاق افتاده است، که این می تواند ناشی از تنش های ناشی از تشکیل پوشش همگن و یکپارچه نانو کامپوزیت باشد [۲۳ و ۲۸]. اما با افزایش نیروی اعمالی به ۶۰ میلی نیوتن، مکانیزم سایش خراشان همراه با مکانیزم برشی در پوشش نانو کامپوزیت زیر کونیا- آلومینا حاکم است، که به صورت پستی و بلندی های مشخصی در منحنی سایشی پوشش نانو کامپوزیت قابل مشاهده است، در واقع بالاتر بودن استحکام پوشش نانو کامپوزیت نسبت به پوشش زیر کونیا و همچنین کافی بودن نیروی ۶۰ میلی نیوتن برای حرکت دادن نابیجایی ها منجر به مقاومت بیشتر پوشش نانو کامپوزیت در برابر فرورونده گردیده است.

در شکل ۸ نمودار ضریب اصطکاک پوشش های زیر کونیا و نانو کامپوزیت زیر کونیا- آلومینا نشان داده شده است، که ضریب اصطکاک میانگین آنها به ترتیب ۰/۳۸ و ۰/۳۲ در ۵۰ میلی نیوتن و ۰/۴۸ و ۰/۵۱ در ۶۰ میلی نیوتن است. در بار اعمالی ۵۰ میلی نیوتن مطابق منحنی های سایشی و نمودارهای زبری سطحی مسیر حرکت فرورونده، رفتار سایشی تابع مکانیزم سایش خراشان همراه با مکانیزم شخم زنی باشد، در واقع، پدیده شخم زنی همراه با تغییر فرم الاستیک و پلاستیک می باشد و همین امر می تواند با ایجاد موانعی در هنگام فرایند سایش قطعات منجر به افزایش اصطکاک و نهایتاً کاهش مقاومت سایشی پوشش زیر کونیا نسبت به پوشش نانو کامپوزیت زیر کونیا- آلومینا گردد. در واقع بار ۵۰ میلی نیوتن، توانایی ایجاد تغییر فرم پلاستیک و حرکت قابل توجه نابیجایی ها را برای پوشش نانو کامپوزیت



شکل ۸- نمودار ضریب اصطکاک پوشش های زیر کونیا و نانو کامپوزیت زیر کونیا- آلومینا تحت بارهای اعمالی ۵۰ و ۶۰ میلی نیوتن.



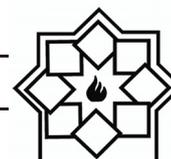
- C. Yanez-Zamora "Characterization of ceramic sol-gel coatings as an alternative chemical conversion treatment on commercial carbon steel" *Electrochimica Acta*, Vol. 54, pp. 2932-2940, 2009.
- [3] E. Celik, I. Keskin, I. Kayatekin, F. Ak Azem, E. Özkan, "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> thin films on glass substrate by sol-gel technique" *Materials Characterization*, Vol. 58, pp. 349-357, 2007.
- [4] Takashi Goto, High-speed deposition of zirconia films by laser-induced plasma CVD, *Solid State Ionics*, Vol. 172, pp. 225-229, 2004.
- [5] Lihua Gao, Hongbo Guo, Liangliang Wei, Chenyi Li, Shengkai Gong, Huibin Xu, Microstructure and mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings prepared by plasma spray physical vapor deposition, *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 8305-8311, 2015.
- [6] A. Etienne, C. Der Loughian, M. Apreutesei, C. Langlois, S. Cardinal, J.M. Pelletier, J.-F. Pierson, P. Steyer, Innovative Zr-Cu-Ag thin film metallic glass deposited by magnetron PVD sputtering for antibacterial applications, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 707, pp. 155-161, 2017.
- [7] Lavollée Claire, Gressier Marie, Garcia Julien, Sobrino Jean-Michel, Reby Jean, Menu Marie-Joëlle, Rossi Stefano, Fedel Michele, New architected hybrid sol-gel coatings for wear and corrosion protection of low-carbon steel, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 99, pp. 337-345, 2016.
- [8] Y. Adraider, Y.X. Pang, F. Nabhani, S.N. Hodgson, M.C. Sharp, A. Al-Waidh, Fabrication of zirconium oxide coatings on stainless steel by a combined laser/sol-gel technique, *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 9665-9670, 2013.
- [9] D. Wang, G. P. Bierwagen, "Sol-gel coatings on metals for corrosion protection", *Progress in Organic*

#### ۴- نتیجه گیری

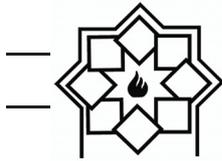
در این مقاله پوشش زیرکونیا و پوشش نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا به روش سل-ژل بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ اعمال شد. نتایج بیانگر تشکیل پوشش همگن، یکنواخت و تقریباً عاری از ترک با حضور آلومینا در کنار زیرکونیا است. گستردگی و پهن شدن منحنی GIXRD بیانگر آمورف بودن پوشش‌های اعمال شده در دمای عملیات حرارتی ۱۵۰ درجه سانتیگراد است. در واقع حضور آلومینا به دلیل دارا بودن ضریب انبساط حرارتی کمتری نسبت به زیرکونیا و بعنوان عامل پایدار کننده از رشد ترک‌ها و ایجاد نواقص در حین عملیات حرارتی ممانعت نموده است. میانگین زبری سطح (Sa) پوشش زیرکونیا و پوشش نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا به ترتیب ۰/۸۴۹ و ۰/۲۹۸ نانومتر است، که به خوبی بیانگر کاهش زبری سطحی با حضور جزء ثانویه آلومینا حدود ۶۵ درصد است. حضور آلومینا با بهبود رفتار مکانیکی همانند سختی و مدول الاستیک به مقدار ۴۶ درصد و ۲۴ درصد نسبت به پوشش زیرکونیا، منجر به بهبود رفتار سایشی و حاکم شدن مکانیزم سایش خراشان همراه با مکانیزم برشی با ضریب اصطکاک ۰/۵۱ گردیده است.

#### مراجع

- [1] G. R. Salazar-Banda, K. I. B. Eguiluz, A. J. Motheo, and S. A. S. Machado, "Environmentally friendly sol-gel-based anticorrosive coatings on aluminum alloy 2024," *Materials Research*, Vol. 16, pp. 1315-1324, 2013.
- [2] M. A. Dominguez-Crespo, A. Garcia-Murillo, A.M. Torres-Huerta, F.J. Carrillo-Romo, E. Onofre-Bustamante,



- 1-x xerogels ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$  and  $0.4$ ) from FTIR, 29 Si and 17 O MAS NMR and EXAFS," *Physical Chemistry Chemical Physics*, pp. 2527-2533, 1999.
- [19] F. Andreatta, P. Aldighieri, L. Paussa, R. Di Maggio, S. Rossi, L. Fedrizzi, Electrochemical behaviour of ZrO<sub>2</sub> sol-gel pre-treatments on AA6060 aluminium alloy, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, pp. 7545-7555, 2007.
- [20] E. Celik, I. Keskin, I. Kayatekin, F. A. Azem, E. Özkan, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> thin films on glass substrate by sol-gel technique. *Materials Characterization*, Vol. 58, pp. 349-357, 2007.
- [21] C. A. Hernández-Barrios, C. A. Cuao, M. A. Jaimes, A. E. Coy, F. Viejo, Effect of the catalyst concentration, the immersion time and the aging time on the morphology, composition and corrosion performance of TEOS-GPTMS sol-gel coatings deposited on the AZ31 magnesium alloy, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 325, pp. 257-269, 2017.
- [22] J. Wang, J. Ge, H. Hou, M. Wang, G. Liu, G. Qiao, Y. Wang, Design and sol-gel preparation of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> multilayer antireflective coatings, *Applied Surface Science*, Vol. 422, pp. 970-974, 2017.
- [23] A. Shanaghi, A. R. Sabour Rouhaghdam, S. Ahangarani, P. K. Chu, Effect of plasma CVD operating temperature on nanomechanical properties of TiC nanostructured coating investigated by atomic force microscopy, *Materials Research Bulletin*, Vol. 47, pp. 2200-2205, 2012.
- [24] P. Huu Le, S. P. Chiu, S. R. Jian, Ch. Wei Luo, J. Y. Lin, J. J. Lin, K. H. Wu, M. Gospodinov, Nanomechanical, structural, and transport properties of Bi<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>Te thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 679, pp. 350-357, 2016.
- [25] C. H. Tasi, Y. C. Tseng, S. R. Jian, Y. Y. Liao, C. M. Lin, P. F. Yang, D. L. Chen, *Coatings*, Vol. 64, pp. 327-338, 2009.
- [10] S.M. Attia, J. Wang, G. Wu, J. Shen, J. Ma, Review on sol-gel derived coatings: process, techniques and optical application, *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 18, pp. 211-218, 2002.
- [11] B. Zeng, D. Xu, M. Tang, Y. Xiao, Y. Zhou, R. Xiong, Z. Li, Y. Zhou, Improvement of resistive switching performances via an amorphous ZrO<sub>2</sub> layer formation in TiO<sub>2</sub>-based forming-free resistive random access memory. *Journal of Applied Physics*, Vol. 116, p. 124514, 2014.
- [12] A. Muawia, L. Yook, T. Ling, A. Musa, and A. Santhana, A large response range reflectometric urea biosensor made from Silica-Gel nanoparticles, *Sensors (Basel)* 14, pp. 13186-13209, 2014.
- [13] C. A. Kawaguti, L. A. Chivacci, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, V. Briois, Structural features of phosphate and sulfate modified zirconia prepared by sol-gel route, *Journal of Sol-Gel Science Technology*, Vol. 32, pp. 91-97, 2004.
- [14] N. Agoudjil, S. Kermadi, and A. Larbot, Synthesis of inorganic membrane by sol-gel process, *Desalination*, Vol. 223, pp. 417-424, 2008.
- [15] X. Bokhimi et al., Tetragonal nanophase stabilization in nondoped sol-gel zirconia prepared with different hydrolysis catalysts, *Journal of solid state chemistry*, Vol. 135, pp. 28-35, 1998.
- [16] M. Ocaña, V. Fornés, and C. J. Serna, A simple procedure for the preparation of spherical oxide particles by hydrolysis of aerosols, *Ceramics international*, Vol. 18, pp. 99-106, 1992.
- [17] S. K. Tiwari, Manju Tripathi, Raghuvir Singh, Electrochemical behavior of zirconia based coatings on mild steel prepared by sol-gel method, *Corrosion Science*, Vol. 63, pp. 334-341, 2012.
- [18] D. Pickup, G. Wallidge, R. Newport, and M. Smith, "Structure of (ZrO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)



- H. J. Chen, C. W. Luo, J.Y. Juang, Nanomechanical properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films by nanoindentation, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 619, pp. 834-838, 2015.
- [26] H. Huang, I. Dobryden, N. Ihrner, M. Johansson, H. Ma, J. Pan, P. M. Claesson, Temperature-dependent surface nanomechanical properties of a thermoplastic nanocomposite, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 494, pp. 204-214, 2017.
- [27] M. Kuru, A. E. Ozmetin, A. Ozmetin, O. Sahin, The role of heat treatment on the structural and nano-mechanical properties of SmCo<sub>5</sub> thin films grown by RF magnetron sputtering technique, *Ceramics International*, Vol. 43, pp. 3893-3899, 2017.
- [28] G. Mallikarjunachari, Pijush Ghosh, Analysis of strength and response of polymer nano thin film interfaces applying nanoindentation and nanoscratch techniques, *Polymer*, Vol. 90, pp. 53-66, 2016.
- [29] S. Miyake, S. Yamazaki, Nanoscratch properties of extremely thin diamond-like carbon films, *Wear*, Vol. 305, pp. 69-77, 2013.