

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

علی شانقی، علیرضا سوری<sup>\*</sup>، 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 زیرکونیا-آلومینات‌توسط فرآیند سل-ژل و روش غوطه‌وری همراه با استفاده از پیش‌ماده‌های آلکوکسیدی زیرکونیوم پروپوکساید و آلومینیوم تری سک بوتیلات برروی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ اعمال گردیده است. سپس خواص فازی، ساختاری و مورفوولوژی پوشش به ترتیب با استفاده از FESEM، FTIR، GIXRD، AFM مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین خواص نانو مکانیکی پوشش بوسیله روش‌های نانوذانه‌گذاری و نانو خراش در برخای ۵۰ و ۰۰ میلی‌نیوتن ارزیابی شده است. نتایج بیانگرت‌شکلی پوشش همگن، یکنواخت و کم ترک همراه با ضخامت تقریباً ۱۰۰ 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 خسrib اصطکاک ۰/۵۱ و حاکم شدن مکانیزم سایش خراشان همراه با مکانیزم بررشی گردیده است.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۲ خرداد ۱۳۹۶

پذیرش: ۵ دی ۱۳۹۶

### کلید واژه:

پوشش نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا، آلومینیوم ۲۰۲۴، سل-ژل، رفتار مکانیکی

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

### ۱- مقدمه

آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ بدلیل استحکام بالا، دانسیته کم و خواص مکانیکی مطلوب کاربرد وسیع و گسترهای 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



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

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۱-۱- تهیه محلول پوشش‌دهی

در تهیه محلول‌ها، پروپوکساید زیرکونیا به عنوان پیش ماده زیرکونیا، آلمینیوم تری سک بوتیلات به عنوان پیش ماده آلمینا، ایزوپروپانول به عنوان حلال و اتیل استواتات به عنوان عامل پایدار کننده محلول مورد استفاده قرار گرفته‌اند. جهت شروع فرآیند هیدرولیز و کنترل واکنش‌های هیدرولیز و کندانسیون، آب دیونیز به صورت قطره قطره به محلول اضافه گردید. طرحواره تهیه محلول پوشش دهی زیرکونیا و آلمینا در شکل ۱ نشان داده شده است. قابل ذکر است که تهیه محلول آلمینا مشابه محلول زیرکونیا است با این تفاوت که جهت ایجاد محلول همگن و پایدار، محلول آلمینا تحت رفلکس به مدت ۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت و در نهایت محلول پوشش با ترکیب

منجر به کاهش خواص مکانیکی و خوردگی پوشش می‌گردد. اضافه کردن اکسیدهای ثبیت‌کننده مانند  $\text{Y}_2\text{O}_3$  و  $\text{CaO}$  به زیرکونیا، پایداری و ثبات فاز مکعبی و تترات‌گونال آن را از دمای اتاق تا نقطه ذوبش امکان‌پذیر می‌سازند، در نتیجه با این عمل از انبساط حجمی زیان‌آوری که در پی تغییر فاز تترات‌گونال به منو کلینیک صورت می‌گیرد، می‌توان اجتناب کرد. همچنین استفاده از پوشش‌های کامپوزیتی جهت رفع معایب پوشش زیرکونیا بسیار مداول است، به همین دلیل جهت بهبود عملکرد پوشش زیرکونیا از آلمینا به عنوان پایدار کننده و بهبود دهنده ساختار و افزایش مناسب بودن پوشش و زیرلايه آلمینیوم ۲۰۲۴ استفاده می‌گردد [۳-۲].

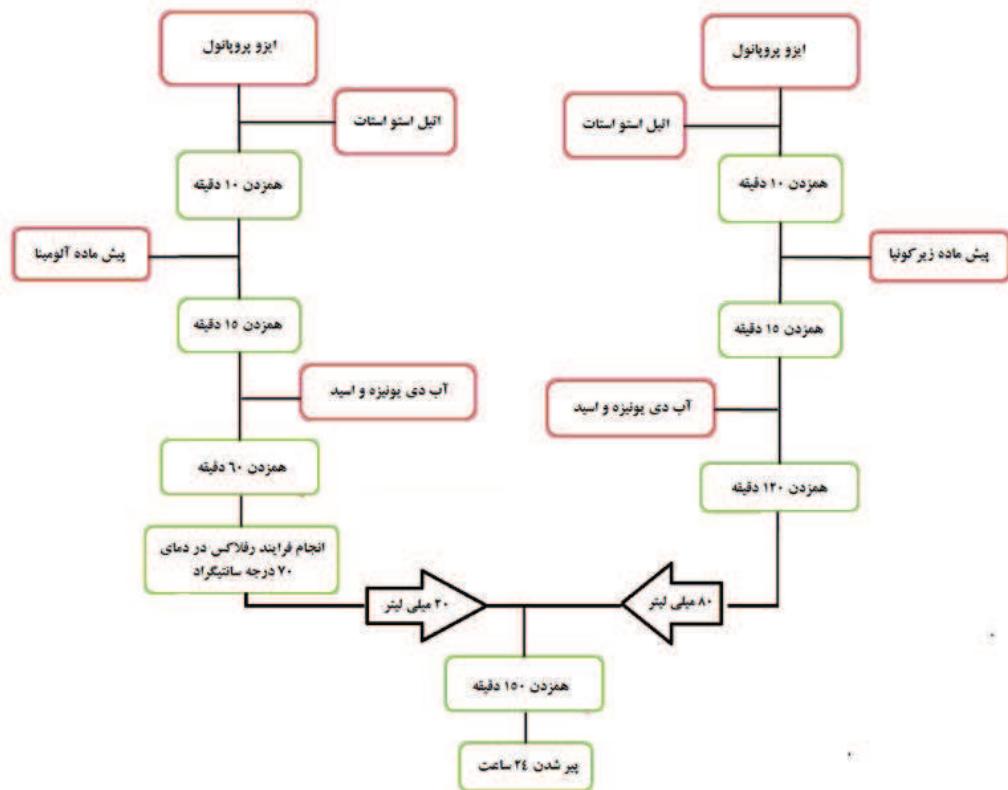
روش‌های مداولی برای اعمال پوشش‌های سرامیک وجود دارد، همانند روش‌های CVD [۴]، کند و پاش مغناطیسی [۶] و سل-زل [۸-۷]. در این میان پوشش‌دهی به روش سل-زل جهت اعمال پوشش سرامیکی دارای مزایایی مثل تهیه پوشش در دمای پایین و کنترل آسان پارامترهای پوشش‌دهی، تجهیزات نسبتاً ساده، اعمال پوشش‌های کامپوزیتی با ترکیب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

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



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

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



شکل ۱- طرحواره تهیه محلول پوشش دهنی 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 دهنی ۸ مرتبه تکرار شده است. پس از اعمال هر لایه توسط فرایند غوطه وری، برای ایجاد پوششی کاملاً پایدار و بی نقص، نمونه ها 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 گرفته اند.

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

در این تحقیق آلومینیوم ۲۰۲۴ به عنوان زیر لایه 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 بوسیله فرایند سل-ژل و روش غوطه وری با



در شکل ۲ منحنی GIXRD پوشش‌های زیرکونیا و زیرکونیا-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 زیرکونیا در محدوده دمایی ۱۰۰ تا ۴۵۰ درجه سانتیگراد کریستالیته 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 نواص در سطح پوشش، بالاتر بودن مقاومت به خوردگی فاز آمورف نسبت به ساختار کریستالی و همچنین مناسب به دماهای عملیات حرارتی زیرلايه آلومینیوم ۲۰۲۴ جهت حفظ ساختار و خواص زیرلايه صورت پذیرفته است.

در شکل ۳ نمودارهای FTIR پوشش‌های زیرکونیا و زیرکونیا-آلومینا نشان داده شده، پیک‌های مشاهده شده در  $504\text{ cm}^{-1}$  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  $785\text{ cm}^{-1}$ ،  $2942\text{ cm}^{-1}$  و  $2979\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای C-H و O-C و پیک‌های مشاهده شده در محدوده ۱۴۰۰ تا  $1700\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های Zr-O-H و Al-O-H است [۱۷-۱۸]. همچنین پیک‌های در محدوده  $3000\text{ cm}^{-1}$  تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های O-H است. نکته قایل توجه شباهت بسیار بالای نمودارهای پوشش زیرکونیا و پوشش نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا است، که می‌تواند بیانگر تشکیل محلول جامد زیرکونیا-آلومینا باشد.

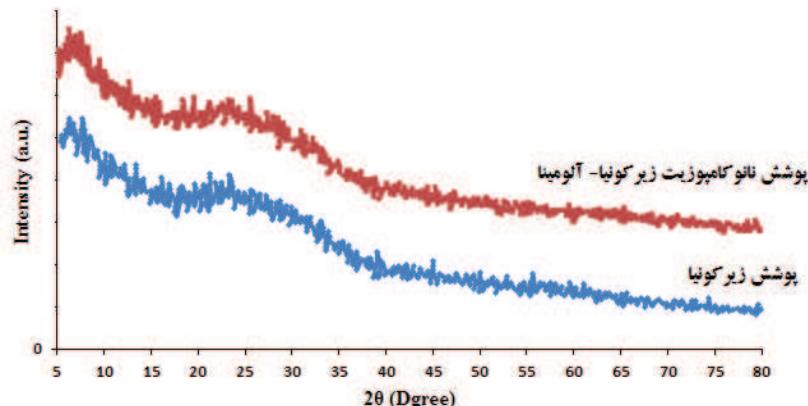
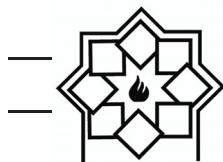
### ۳-۲- روش‌های ارزیابی پوشش

رفتار فازی پوشش با استفاده از روش X'Pert GIXRD (Pro MPD) بوسیله اشعه ایکس Cu,  $\text{ka}$  ( $\lambda=1/54\text{ \AA}$ ) 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 ۷۱۱۳IFS) ساخت شرکت Brucker آلمان با دقت با دقت  $^{-1}\text{ cm} / 0.03\text{ cm}$ ، همچنین ضخامت، مورفولوژی و ساختار سطحی لایه‌ها بوسیله (FESEM) میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (TESCAN – Mira III) ساخت کشور جمهوری چک) ارزیابی شد. توبوگرافی سطحی نمونه‌ها و خواص مکانیکی پوشش همانند نانوسختی، مدول یانگ و نانو پوشش به کمک میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) (Hysitron Inc. Triboscope) نرم‌افزارهای NanoscopeIII و Triboscope®3.5PL مجهرز به فرورونده برکوویچ<sup>۱</sup> (منشوری با زاویه رأس  $60^{\circ}$  و  $142/30^{\circ}$ ) تحت بارهای مختلف اعمالی همانند  $50\text{ mN}$  میلی نیوتون ارزیابی شده است.

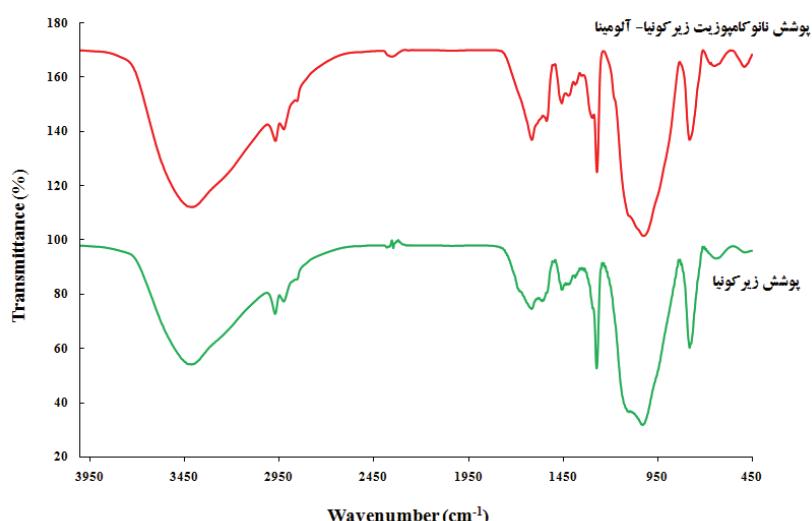
### ۳- نتایج و بحث

در این مقاله دو نوع پوشش زیرکونیا و پوشش نانوکامپوزیت زیرکونیا-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



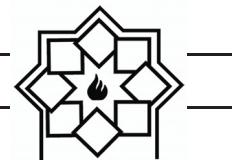
شکل ۲- الگوهای GIXRD پوشش‌های زیرکونیا و زیرکونیا-آلومینا عملیات حرارتی شده در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد.



شکل ۳- نمودار FTIR پوشش زیرکونیا و پوشش نانو کامپوزیت زیرکونیا-آلومینا.

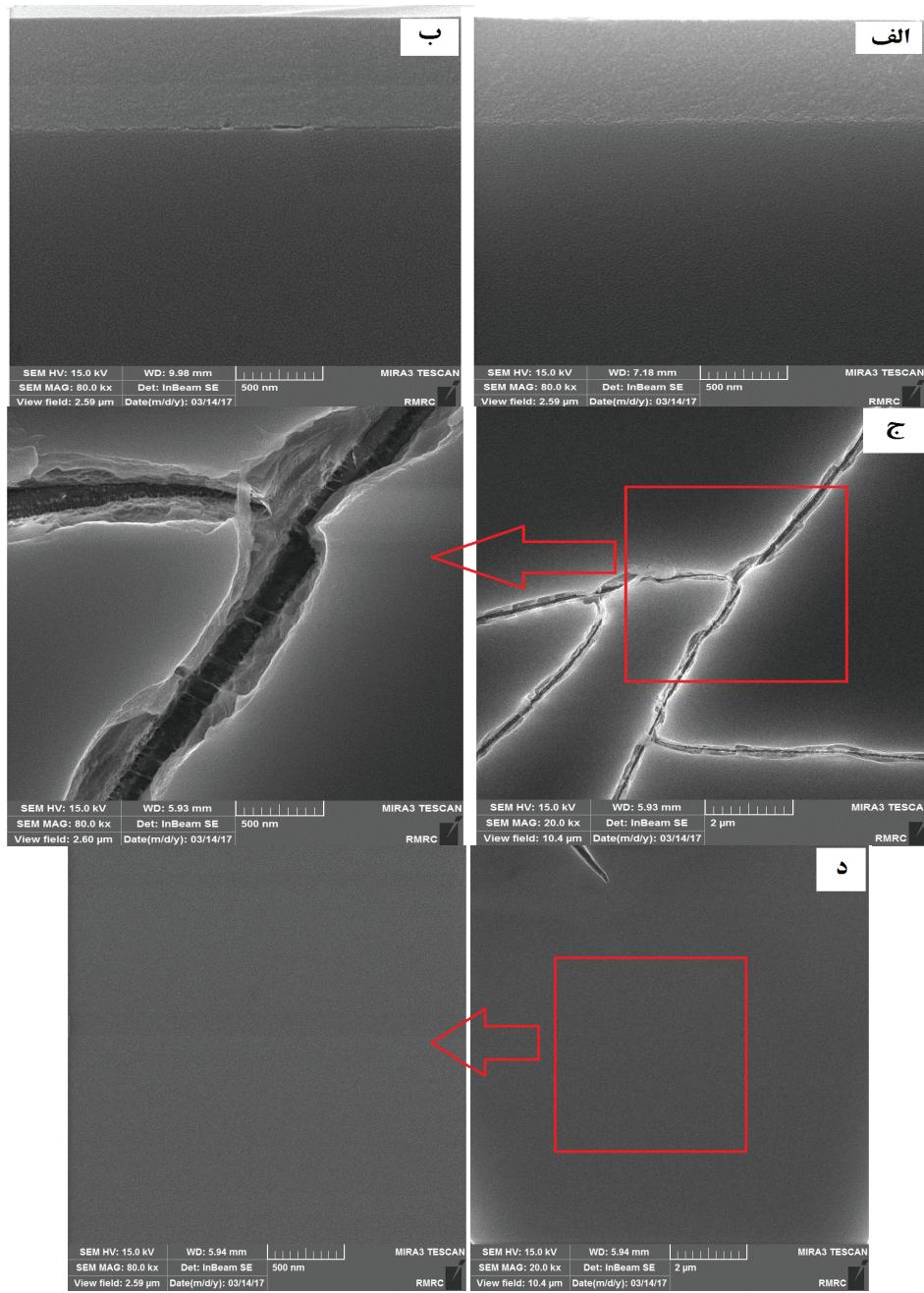
می‌تواند ناشی از افزایش غلظت و ویسکوزیته محلول پوشش‌دهی زیرکونیا-آلومینا نسبت به محلول زیرکونیا باشد. تصویر ۴-ج به خوبی بیانگر ایجاد ترک در پوشش زیرکونیا به دلیل ضربی انبساط حرارتی بالای زیرکونیا، خروج ترکیبات آلی و مواد فرار از پوشش در دمای عملیات حرارتی کمتر از ۱۵۰ درجه سانتیگراد است، البته در این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

در شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روپوشی FESEM ضخامت، ساختار، مورفولوژی پوشش‌های زیرکونیا و زیرکونیا-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 زیرکونیا و زیرکونیا-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

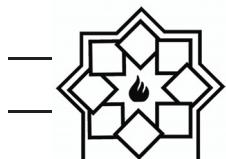


نسبت به زیرکونیا و بعنوان عامل پایدار کننده از رشد ترک‌ها و ایجاد نواقص در حین عملیات حرارتی ممانعت نموده است [۲۰].

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

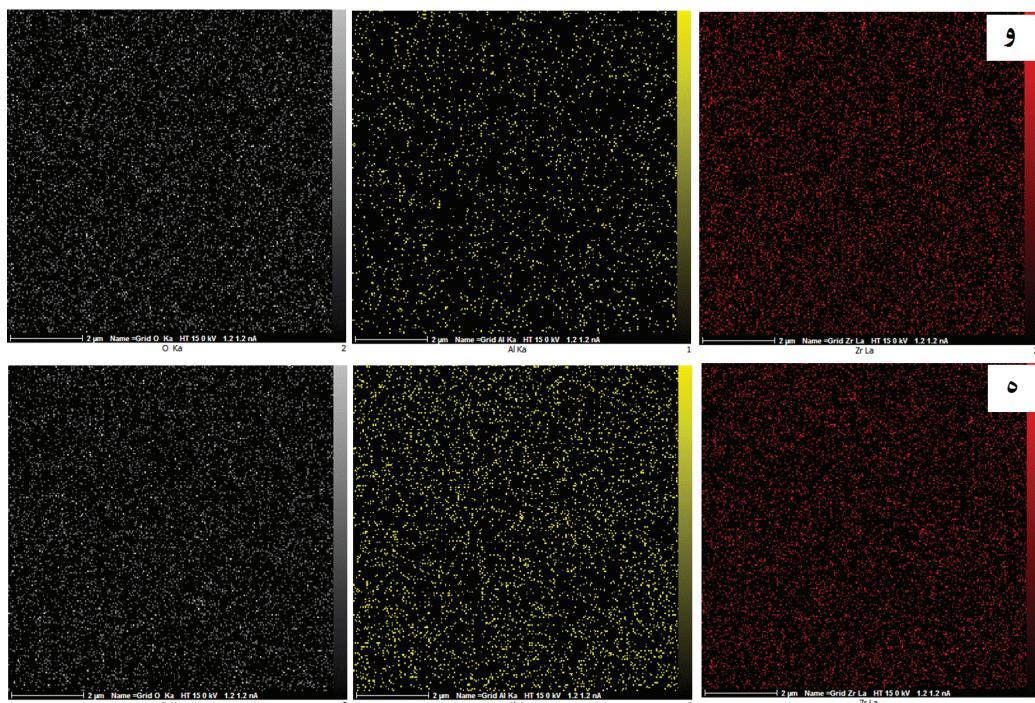


شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روی سطح مقطع پوشش، (الف) زیرکونیا و (ب) نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا، تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح پوشش، (ج) زیرکونیا در بزرگنمایی‌های ۲۰ و ۸۰ هزار برابر، و (د) نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا در بزرگنمایی‌های ۲۰ و ۸۰ هزار برابر.



اکسیژن، مشاهده شده در شکل‌های ۴ و ۵ 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.

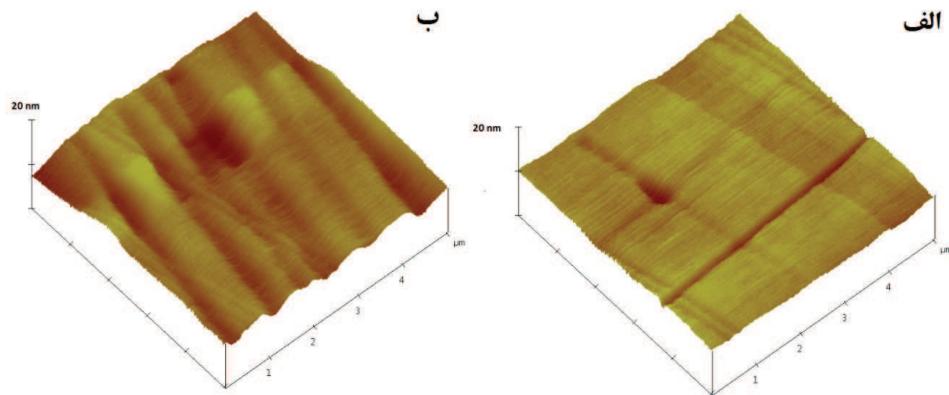
می‌تواند ناشی از تنفس‌هایی باشد که در هنگام خروج مواد الی و فرار از پوشش ایجاد شده باشند، که در پوشش زیرکونیا منجر به ایجاد ترک و حفره گردیده و در پوشش نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا، به دلیل حضور آلومینا منجر به ایجاد ناهمگونی گردیده است. این مواد فرار می‌توانند ناشی از ترکیبات الی و حلقوی مواد اولیه مورد استفاده و همچنین محصول‌های واکنش‌های هیدرولیز و کندانسیون 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 یکپارچه تر از پوشش زیرکونیا است، اما دارای پستی و بلندی‌ها و همچنین ناهمگونی بیشتری نسبت به پوشش زیرکونیا است، که



زیری سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ با اعمال پوشش نانوساختار پایه زیرکونیایی است، همچنین با حضور جزء ثانویه آلومینا نیز زیری سطحی حدود ۶۵ درصد کاهش یافته است.

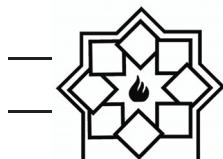
زیرلایه آلومینیوم ۲۰۲۴ بدون پوشش، پوشش زیرکونیا و پوشش نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا به ترتیب ۴۱/۹۲۵، ۰/۸۴۹ و ۰/۲۹۸ نانومتر است، که به خوبی بیانگر کاهش



شکل ۵- تصویر AFM پوشش، (الف) زیرکونیا و (ب) نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا.

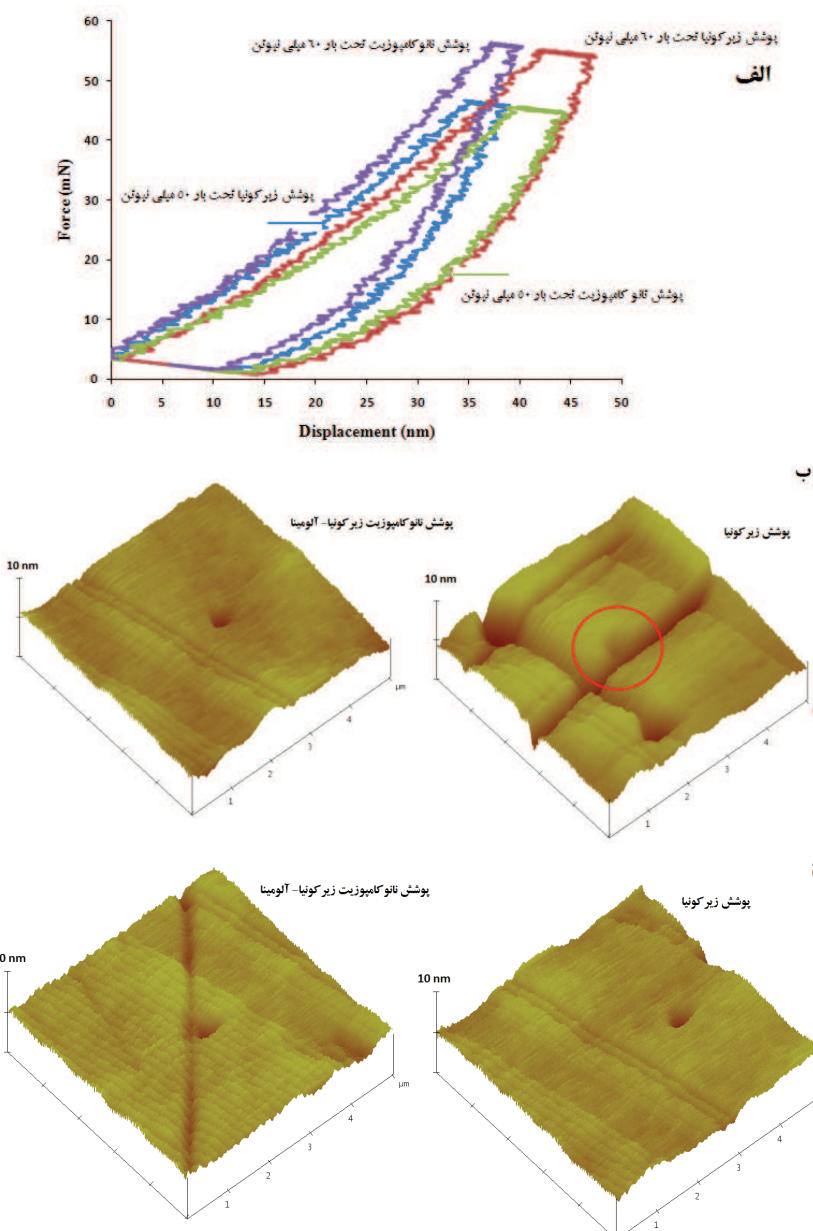
زیرکونیا نسبت به دیگری باشد که می‌تواند به دلیل جذب انرژی توسط نواقص باشد. اما با افزایش بار اعمالی به ۶۰ میلی نیوتن، پوشش نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا دارای سختی، مدول الاستیک و منطقه پلاستیک بیشتری در مقایسه با زیرکونیا است. در واقع پوشش نانوکامپوزیت به دلیل عاری بودن از نواقص و ترک و همچنین یکپارچه و پیوسته بودن دارای مقاومت بیشتری نسبت به پوشش زیرکونیا در برابر نفوذ فرورونده در سطح بوده است. در مقایسه منحنی نانو دندانه گذاری پوشش زیرکونیا 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 راحت‌تر و سریع‌تر اتفاق افتاده و افزایش قسمت افقی منحنی دندانه گذاری در هنگام تغییر بارگذاری و ماکریم عمق نفوذ

خواص نانو مکانیکی پوشش‌ها به ترتیب بوسیله دو روش نانو دندانه گذاری و نانو خراش جهت بررسی رفتار سختی و رفتار سایشی پوشش‌های زیرکوینا و زیرکونیا-آلومینا مورد استفاده قرار گرفت. در شکل ۶ منحنی و تصاویر نانو دندانه گذاری پوشش‌های زیرکونیا و زیرکونیا-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 دندانه گذاری و تصاویر فرورونده در سطح در بار ۵۰ میلی نیوتن، پوشش زیرکونیا دارای سختی، مدول الاستیک و منطقه پلاستیک بیشتری در مقایسه با پوشش نانو کامپوزیت زیرکونیا-آلومینا است. البته احتمال دارد دلیل این امر ناشی از حضور نواقص و ترک‌های 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 دندانه‌گذاری در هنگام تغییر بارگذاری و ماکزیمم عمق نفوذ قابل مشاهده است [۲۷-۲۳].

می‌تواند تایید کننده این امر و حرکت راحت‌تر نابجایی‌ها در پوشش زیرکونیا باشد. اما پوشش نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا رفتاری متفاوت نسبت به پوشش زیرکونیا دارد، و با افزایش نیروی اعمالی از  $50^{\circ}$  به  $60^{\circ}$  میلی نیوتون، سختی و



شکل ۶- (الف) منحنی نانو دندانگذاری پوشش‌های زیرکونیا و نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا، (ب) تصویر فرورونده در پوشش‌های زیرکونیا و نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا تحت بار  $50^{\circ}$  میلی نیوتون و (ج) تصویر فرورونده در پوشش‌های زیرکونیا و نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا تحت بار  $60^{\circ}$  میلی نیوتون.



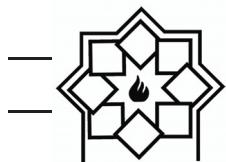
جدول ۱- نتایج خلاصه شده آزمایش دندانه‌گذاری پوشش های زیرکونیا و نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا تحت بارهای ۵۰ و ۶۰ میلی نیوتن

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

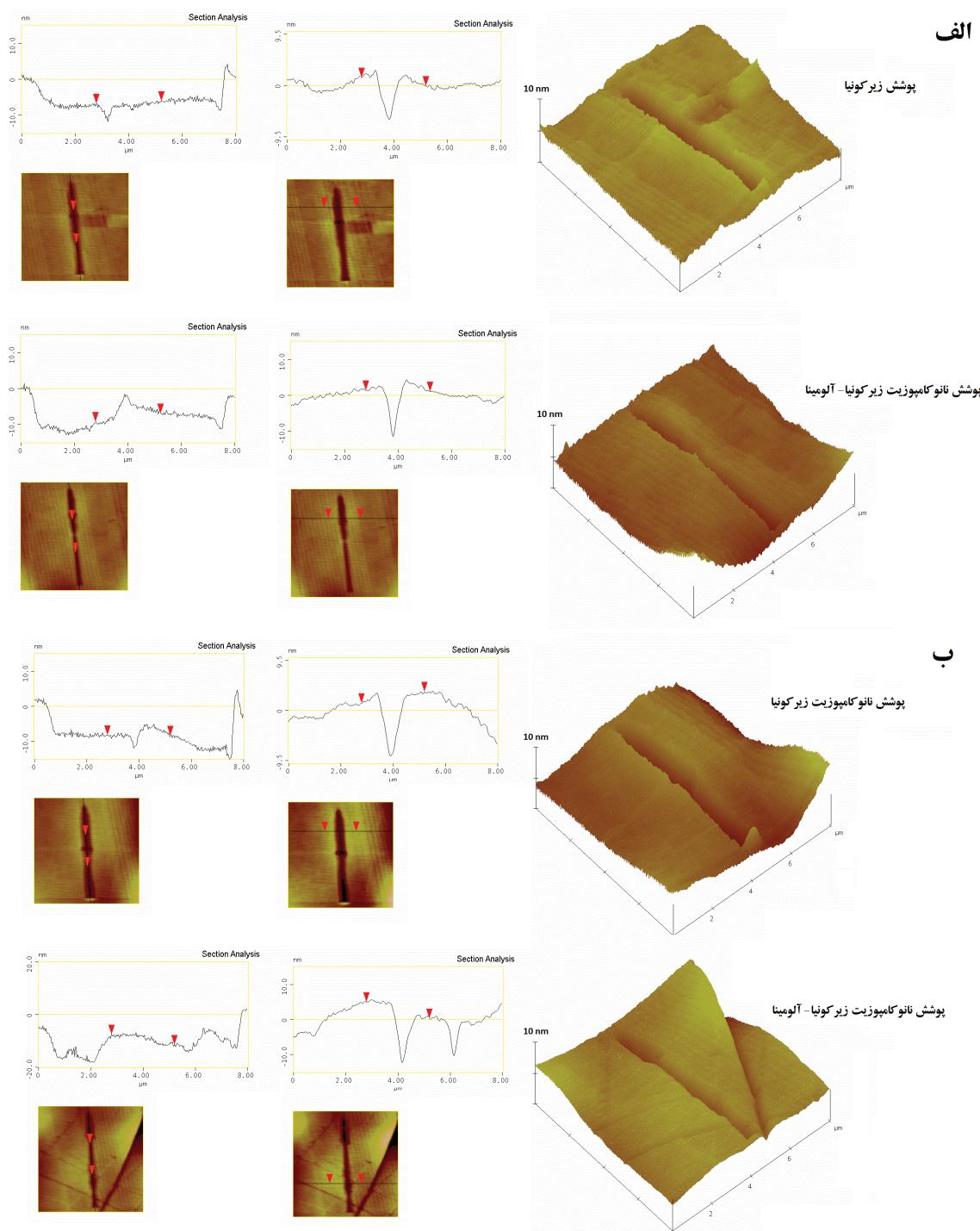
دلیل این امر می تواند ناشی از رفتار کاملاً تردی باشد که پوشش ها در بار ۵۰ میلی نیوتن از خود نشان داده، در واقع نیروی ۵۰ میلی نیوتن برای حرکت نابجایی های کم بوده، اما در بار ۶۰ میلی نیوتن نابجایی ها حرکت نموده و با ایجاد تغییر فرم پلاستیک منجر به جمع شوندگی پوشش در طول مسیر و انتهای مسیر حرکت فرورونده گردیده است. در بررسی پوشش های زیرکونیا و نانوکامپوزیت زیرکونیا-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 تنשی های داخلی از حرکت بیش از حد نابجایی ها تحت بار ۶۰ میلی نیوتن جلوگیری کرده، که بصورت ابانتگی پوشش در طول مسیر، لبه ها و انتهای مسیر قابل مشاهده است.

در واقع، حضور آلومینا در پوشش نانو کامپوزیت زیرکونیا-آلومینا اگر چه در بار ۵۰ میلی نیوتن دارای سختی و مدول الاستیک کمتری نسبت به پوشش زیرکونیا 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 زیرکونیا-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 زیرکونیا و نانو کامپوزیت زیرکونیا-آلومینا تحت بارهای مختلف ۵۰ و ۶۰ میلی نیوتن نشان داده شده، با افزایش بار از ۵۰ به ۶۰ میلی نیوتن هر دو پوشش زیرکونیا و نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا رفتار پلاستیکی بیشتری در مقابل حرکت فرورونده از خود نشان داده اند، که در منحتی زبری سطحی بصورت تپه ای در مسیر حرکت فرورونده مشخص است.



الف

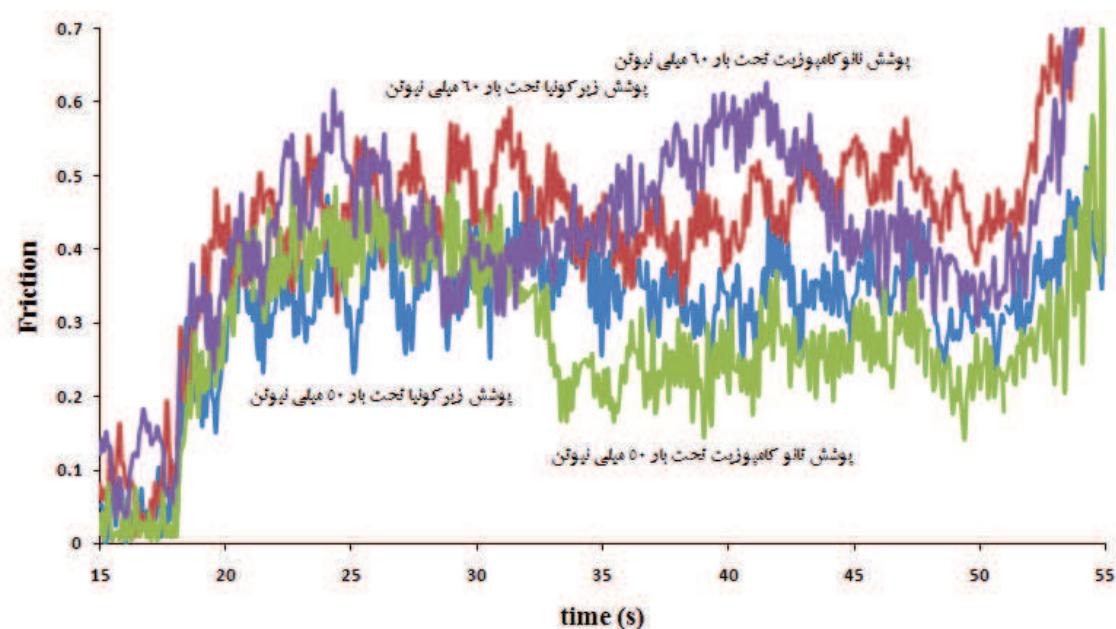


شکل ۷- تصویر خراش پوشش‌های زیرکونیا و نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینیا تحت بارهای اعمالی  
الف) ۵۰ میلی نیوتون و ب) ۶۰ میلی نیوتون.



زیرکونیا-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 می‌تواند ناشی از تنש‌های ناشی از تشکیل پوشش همگن و یکپارچه نانو کامپوزیت باشد [۲۳ و ۲۸]. اما با افزایش نیروی اعمالی به ۶۰ میلی نیوتون، مکانیزم سایش خراشان همراه با مکانیزم برشی در پوشش نانو کامپوزیت زیرکونیا-آلومینا حاکم است، که به صورت پستی و بلندی‌های مشخصی در منحنی سایشی پوشش نانوکامپوزیت قابل مشاهده است، در واقع بالاتر بودن استحکام پوشش نانوکامپوزیت نسبت به پوشش زیرکونیا و همچنین کافی بودن نیروی ۶۰ میلی نیوتون برای حرکت دادن نابجایی‌ها منجر به مقاومت بیشتر پوشش نانوکامپوزیت در برابر فرورونده گردیده است.

در شکل ۸ نمودار ضریب اصطکاک پوشش‌های زیرکونیا و نانو کامپوزیت زیرکونیا-آلومینا نشان داده شده است، که ضریب اصطکاک میانگین آنها به ترتیب  $0/38$  و  $0/32$  در بار  $50$  میلی نیوتون و  $0/48$  و  $0/51$  در بار  $60$  میلی نیوتون است. در بار اعمالی  $50$  میلی نیوتون مطابق منحنی‌های سایشی و نمودارهای زبری سطحی مسیر حرکت فرورونده، رفتار سایشی تابع مکانیزم سایش خراشان همراه با مکانیزم شخم زنی باشد، در واقع، پدیده شخمزنی همراه با تغییر فرم الاستیک و پلاستیک می‌باشد و همین امر می‌تواند با ایجاد موانعی در هنگام فرایند سایش قطعات منجر به افزایش اصطکاک و نهایتاً کاهش مقاومت سایشی پوشش زیرکونیا نسبت به پوشش نانو کامپوزیت زیرکونیا-آلومینا گردد. در واقع بار  $50$  میلی نیوتون، توانایی ایجاد تغییر فرم پلاستیک و حرکت قابل توجه نابجایی‌ها را برای پوشش نانو کامپوزیت



شکل ۸- نمودار ضریب اصطکاک پوشش‌های زیرکونیا و نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا تحت بارهای اعمالی  $50$  و  $60$  میلی نیوتون.



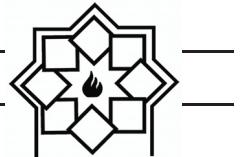
- C. Yanez-Zamora "Characterization of ceramic sol-gel coatings as an alternative chemical conversion treatment on commercial carbon steel" *Electrochimica Acta*, Vol. 54, pp. 2932–2940, 2009.
- [3] E. Celik, I. Keskin, I. Kayatekin, F. Ak Azem, E. Özkan, "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 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, HongboGuo, 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. Etiemble, 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 architecture 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- نتیجه‌گیری

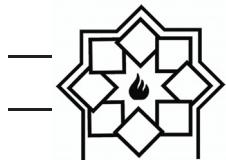
در این مقاله پوشش زیرکونیا و پوشش نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا به روش سل-ژل بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ اعمال شد. نتایج بیانگر تشکیل پوشش همگن، یکنواخت و تقریباً عاری از ترک با حضور آلومینا در کنار GIXRD بیانگر آمورف بودن پوشش‌های اعمال شده در دمای عملیات حرارتی ۱۵۰ درجه سانتیگراد است. در واقع حضور آلومینا 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 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,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{17}\text{O}$  MAS NMR and EXAFS," *Physical Chemistry Chemical Physics*1, pp. 2527-2533, 1999.
- [19] F. Andreatta, P. Aldighieri , L. Paussa , R. Di Maggio, S. Rossi , L. Fedrizzi, Electrochemical behaviour of  $\text{ZrO}_2$  sol-gel pre-treatments on AA6060 aluminium alloy, *ElectrochimicaActa*, Vol. 52, pp. 7545–7555, 2007.
- [20] E. Celik, I. Keskin, I. Kayatekin, F. A. Azem, E. Özkan,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  thin films on glass substrate by sol-geltechnique. *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  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{SiO}_2-\text{SnO}_2$  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  $\text{Bi}_3\text{Se}_2\text{Te}$  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 Sicience 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  $\text{ZrO}_2$ layer formation in  $\text{TiO}_2$ -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 phosphateand sulfatemodified zirconia prepared by sol-gel route, *Journal of Sol-Gel ScienceTechnology*, 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  $(\text{ZrO}_2)_x(\text{SiO}_2)$



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.