





دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای

پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی خواص مکانیکی و مقاومت سایشی نانوپوشش های سرامیکی بر پایه تیتانیوم

نگارنده: رسول احدی هادی بیگلو

استادان راهنما

دکتر حمید هراتی زاده
دکتر مجید محمدی

شهریور ۱۳۹۸

این پایان نامه را با احترام تقدیم می کنم به:
پدر و مادر بزرگوارم،
که وجودم برایشان همه رنج بود و وجودشان برایم همه مهر،
توانشان رفت تا توانمند شوم ومویشان سفید شد تا رویم سفید شود،
آنانکه فروغ نگاهشان ، گرمی کلامشان و روشنی رویشان سرمایه های
زندگی من است ،
آنانکه خود سپر آفتاب سوزان شدند تا از سایه وجودشان در مسیر
علم بهره مند شوم ،
آنانکه راستی قامت در شکستگی قامتشان تجلی یافت. در برابر وجود
گرامیشان زانوی ادب بر زمین می زنم وبا دلی مملو از عشق ، محبت و
خضوع بر دستشان بوسه میزنم.

تقدیر و تشکر

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت‌های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند. شکر گذارم که به حقیر فرصتی ارزانی داشت تا بتوانم گوشه‌ای بسیار کوچک از خلقت با شکوهش را درک کنم.

سپاس از آموزگاران که برایم انسانیت را معنا کردند. ابتدا از آموزگار کلاس اولم آقای رضوی تشکر میکنم که الفبای خواندن و نوشتن را به من آموخت و همه آموزگاران که خالصانه و بی‌ادعا بر دانشم افزودند. از استاد دوره‌ی کارشناسی جناب دکتر جلیل تیزفهم که به من بزرگ فکر کردن را آموخت. از زحمات اساتید بزرگوار دوره‌ی کارشناسی ارشد جناب آقای دکتر حسامی پيله رود، دکتر رحمانی و دکتر انصاری وهمچنین اساتید محترم داور آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مجتبی قطعی کمال تشکر را دارم. تشکر ویژه دارم از جناب آقای دکتر مجید محمدی که با رهنمودهای گرانقدرشان مسیر را برایم هموارتر نمودند.

در نهایت از استاد ارجمندم پروفیسور حمید هراتی زاده که در تمامی مراحل پروژه با صبر و حوصله بستر تحقیق و توسعه را در اینجانب فراهم نمودند، کمال تشکر را دارم و بسیار مفتخرم که جایگاه شاگردی این بزرگوار را داشتم و از خداوند منان سلامتی و عزت روز افزون را برایشان مسئلت می‌نمایم. از جناب مهندس شهیدی و عسگری که در فعالیت‌های آزمایشگاهی صمیمانه اینجانب را یاری نمودند. و همه دوستان آزمایشگاهی و... که در این مسیر اینجانب را یاری نمودند سپاسگزارم.

رسول احدی هادی بیگلو

شهریور ۱۳۹۸

تعهد نامه

اینجانب رسول احدی هادی بیگلو دانشجوی کارشناسی ارشد رشته نانوفیزیک دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای دانشگاه صنعتی شاهرود، نویسنده پایان نامه با عنوان بررسی خواص مکانیکی و مقاومت سایشی نانوپوشش های سرامیکی بر پایه تیتانیوم، تحت راهنمایی دکتر حمید هراتی زاده و دکتر مجید محمدی متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های دیگر پژوهش گران، به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب این پایان نامه، تا کنون توسط خود، یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارایه نشده است.
- حقوق معنوی این اثر، به دانشگاه صنعتی شاهرود تعلق دارد، و مقالات مستخرج با نام “ دانشگاه صنعتی شاهرود “ یا “ Shahrood University of Technology “ به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آوردن نتایج اصلی پایان نامه تاثیرگذار بوده اند، در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در تمام مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آنها) استفاده شده است، ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در تمام مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته (یا استفاده شده است)، اصل رازداری و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

رسول احدی هادی بیگلو

شهریور ۱۳۹۸

مالکیت نتایج و حق نشر

- تمام حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی، در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در این پایان نامه بدون ذکر منبع مجاز نمی باشد.

چکیده

پوشش‌های سرامیکی بخصوص پوشش‌های سرامیکی نانویی در فیزیک و مهندسی سطح کاربرد فراوانی دارند. از این پوشش‌ها برای اصلاح یا بهبود سطح استفاده می‌شود. هدف از اعمال این پوشش‌ها، ایجاد یا تقویت یک ویژگی منحصر بفرد است که سطح قبلا دارای آن ویژگی نبوده است.

در این پروژه‌ی تحقیقاتی، پوشش‌های سرامیکی برپایه‌ی نانو ساختارهای تیتانیوم بررسی شدند، هدف از لایه نشانی این پوشش‌ها ایجاد مقاومتی روی زیرلایه‌های فلزی برای افزایش دوام ابزارها، قالب‌ها و همچنین ایجاد پوشش ضدخس بارنگ‌های متنوع باهدف کاربرد در دکوراتیو و صنایع تزئیناتی می‌باشد.

پوشش‌های $TiBN, TiC, TiN$ که از جمله پوشش‌های مورد توجه در این حوزه هستند برای بررسی انتخاب شدند. این پوشش‌ها با روش کندوپاش مغناطیسی واکنشی (DC, RF) بر روی زیرلایه فولاد ۳۰۴ لایه نشانی شدند.

تعیین فاز و تعیین ساختار بلوری به کمک پراش اشعه ایکس (GIXRD) و ضخامت پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) بررسی شدند. سپس خواص مکانیکی از جمله سختی، مدول الاستیک (یانگ) با استفاده از دستگاه نانو فرورونده^۱ همچنین برای مطالعه‌ی مورفولوژی سطح و ریز ساختار پوشش از میکروسکوپ AFM و FESEM استفاده شد.

تصاویر FESEM ضخامت پوشش‌ها را حدود $1\mu m$ و کمتر از آن نشان داد که در حد انتظار بود. نتایج آزمون GIXRD نشان داد که پوشش‌های TiN و $TiBN$ ، تشکیل شده‌اند. همچنین تشکیل فاز TiC توسط طیف‌سنجی رامان تایید گردید. نانو پوشش‌های ایجاد شده دارای ویژگی سختی و چسبندگی مناسب و ضریب اصطکاک پایین بودند. در نهایت پوشش‌های دکوراتیو مقاوم، برای کاربردهای تجملاتی با طیف رنگ‌های طلایی متنوع و براق ایجاد شد.

کلمات کلیدی: نانو پوشش سرامیکی، سختی، کندوپاش مغناطیسی، دکوراتیو

¹Nanoindentation

فهرست مطالب

۱	مفاهیم پایه	۱
۲	مقدمه	۱.۱
۳	تعریف و اهمیت فیزیک سطح و فصل مشترک	۲.۱
۷	نانوپوشش‌ها	۳.۱
۷	مزایای استفاده از نانوپوشش‌ها	۱.۳.۱
۸	طبقه بندی نانو پوشش‌های سخت و مقاوم	۲.۳.۱
۸	معماری نانوپوشش‌ها	۳.۳.۱
۹	نانوپوشش‌ها در صنایع	۴.۳.۱
۱۱	نانوپوشش‌های دکوراتیو یا تزئیناتی	۵.۳.۱
۱۳	مروری بر منابع	۲
۱۴	معرفی نیتريد تیتانیوم (TiN)	۱.۲
۱۵	معرفی کاربید تیتانیوم (TiC)	۲.۲
۱۶	معرفی نیتريد بورید تیتانیوم (TiBN)	۳.۲
۱۷	تأثیر ولتاژ بایاس روی کیفیت پوشش	۴.۲
۱۸	چسبندگی	۵.۲
۲۰	تأثیر پارامتر دمای زیرلایه	۶.۲
۲۰	استوکیومتری	۷.۲
۲۱	زمان و ضخامت	۸.۲
۲۱	مروری بر پژوهش‌های انجام شده تاکنون	۹.۲
۴۱	مطالعه و بررسی پتنت‌ها، در راستای پروژه	۱۰.۲
۴۳	معرفی روش‌های سنتز و آنالیزهای مورد نیاز	۳
۴۴	پوشش دهی نمونه‌ها به روش کندوپاش	۱.۳
۴۴	مواد اولیه و آماده‌سازی نمونه‌ها	۱.۱.۳
۴۴	انتخاب زیرلایه‌ها	۱.۱.۱.۳

۴۵	آماده سازی نمونه‌ها برای تصویر میکروسکوپ الکترونی	۲.۱.۱.۳
۴۶	جنس هدف	۲.۱.۳
۴۶	روش لایه نشانی کندوپاش مغناطیسی	۳.۱.۳
۵۰	لایه نشانی TiN به روش تبخیر حرارتی	۲.۳
۵۱	لایه نشانی به روش الکتروفوریتیک	۳.۳
۵۲	آزمون نانو خراش	۴.۳
۵۴	زبری و مورفولوژی سطح با استفاده از میکروسکوپ AFM	۱.۴.۳
۵۶	آزمون نانو سختی سنجی	۵.۳
۵۷	شاخص‌های تاثیرگذار روی دقت سختی سنجی	۱.۵.۳
۵۹	نتایج و بحث	۴
۶۰	نتایج لایه نشانی TiN به روش تبخیر حرارتی	۱.۴
۶۱	نتایج لایه نشانی TiN به روش الکتروفوریتیک	۲.۴
۶۱	نتایج لایه نشانی TiN به روش سل ژل	۳.۴
۶۲	نتایج لایه‌نشانی کاربرد تیتانیوم (TiC) به روش کندوپاش مغناطیسی	۴.۴
	نتایج لایه نشانی نیتريد تیتانیوم (TiN) به روش کندوپاش مغناطیسی	۵.۴
۶۴	واکنشی	
۶۵	نتایج میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع پوشش‌های TiN	۱.۵.۴
۶۵	نتایج پراش اشعه ایکس پوشش‌های (TiN)	۲.۵.۴
	نتایج مورفولوژی سطح پوشش‌های TiN با استفاده از میکروسکوپ	۳.۵.۴
۶۸	نیروی اتمی	
	نتایج لایه‌نشانی نیتريد بورید تیتانیوم (TiBN) به روش کندوپاش مغناطیسی	۶.۴
۶۸	واکنشی	
۶۹	نتایج میکروسکوپ الکترونی روشی گسیل میدانی TiBN	۱.۶.۴
۶۹	بررسی ریزساختار سطح مقطع پوشش‌های TiBN	۱.۱.۶.۴
۷۰	بررسی مورفولوژی سطحی پوشش‌های TiBN	۲.۱.۶.۴
	بررسی کمی عناصر تشکیل دهنده‌ی پوشش‌های TiBN	۳.۱.۶.۴
۷۲	با آنالیز مپ	
۷۳	شرایط و پارامترهای لایه نشانی پوشش‌های TiBN	۲.۶.۴
۷۴	مورفولوژی سطح پوشش‌های TiBN	۳.۶.۴
۷۴	نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس از سطح پوشش‌های TiBN	۴.۶.۴
۷۵	نتایج آزمون نانوسختی سنجی پوشش‌های TiBN	۵.۶.۴
۷۸	بررسی پوشش‌های ایجاد شده با هدف دکوراتیو	۷.۴
۸۰	نتیجه‌گیری و پیشنهادها	۸.۴

فهرست مطالب م

۸۰ نتیجه‌گیری ۱.۸.۴

۸۰ پیشنهادهایی برای پژوهش‌های آینده ۲.۸.۴

۸۳

مراجع

فصل ۱

مفاهیم پایه

۱.۱ مقدمه

شواهد نشانگر این است که قدمت فناوری لایه نازک به بیش از ۴۰۰۰ سال پیش به مصر باستان بر می‌گردد زمانیکه در صنایع دستی و زرورق سازی، از لایه نازک طلا استفاده می‌شده است. این ورق‌ها با ضخامت ۳/۰ میکرومتر روی سطوح تزئینی مختلف پوشش داده می‌شدند. در سال ۱۸۳۶ اولین لایه نازک به روش الکترولیز اعمال شد. بعد از آن گروه^۱ و همکاران، اولین بار در سال ۱۸۵۲ از لایه نشانی به طریق قوس کاتدی توانستند لایه نازکی از فلزات را تهیه کنند. سپس در سال ۱۸۵۸ مایکل فاراده با عبور جریان الکتریسیته داخل محیط گاز بی اثر به روش تبخیر حرارتی توانست یک لایه نازک فلزی ایجاد کند. بعدها با پیشرفت تکنولوژی خلا روش‌های لایه‌نشانی از جمله روش کندوپاش مغناطیسی، انباشت بوسیله‌ی لیزر پالسی، انواع روش‌های لایه‌نشانی شیمیایی از فاز بخار^۲ (CVD- PECVD^۳- PACVD^۴) پیشرفت قابل توجهی کردند تا حدی که برخی از این تکنولوژی‌ها به مقیاس نیمه صنعتی و صنعتی رسیده‌اند [۱].

با توجه به مطالب ذکر شده می‌توان گفت فناوری پوشش دهی به طور همزمان یکی از قدیمی‌ترین مهارت‌ها و یکی از جدیدترین علوم است. این فناوری از دیرباز مورد توجه جوامع و مشاغل گوناگون برای حفاظت از سطح بوده است. از رنگ آمیزی ساده‌ی درب و پنجره گرفته تا پوشش‌های فوق پیشرفته در صنایع فضایی و مهندسی پزشکی. در حال حاضر پوشش‌دهی به یک فناوری مدرن تبدیل شده که با استفاده از آن می‌توان دوام و ماندگاری قطعه مورد نظر را افزایش داد. نظر به اینکه نیازهای جهان امروز بسیار متفاوت و پیچیده‌تر از نیازهای پیشین است. به عنوان مثال مقاومت حرارتی پوشش تا در دمای ۱۰۰۰°C که بطور همزمان مقاومت سایشی خود را نیز حفظ کند باعث تحول صنعت شده است [۲].

بیش از چندین دهه است که فناوری پوشش‌دهی با علم بر فیزیک سطح با هدف بهبود سطحی و ایجاد خواص جدید و تغییرات بنیادی در سطح قطعه مورد نظر، به بخش جدایی ناپذیر صنایع مختلف تبدیل شده است. با توسعه فناوری نانو، حوزه‌ی فیزیک و مهندسی سطح شاهد تحول شگرفی بوده است، بطوریکه پوشش‌دهی در ابعاد نانو باعث بهبود خواص سطحی و کیفیت قطعات تولیدی گشته است و تاثیرات آن بر فرآیندهای پوشش‌دهی ملموس می‌باشد [۳]. نانو پوشش‌های سرامیکی با توجه به خواص منحصر به فرد آنها از جمله: مقاومت در برابر سایش، خوردگی، خراش، شوک‌های حرارتی و مکانیکی و ضریب اصطکاک پایین بسیار مورد توجه‌اند، و استفاده از آن برای حفاظت سطحی قطعات صنعتی از جمله ابزارهای برش و شکل دهی، انواع قالب‌های تزریقی و پرس و صنایع خودرو سازی و هوافضا و صنایع وابسته غیر قابل اجتناب می‌باشد [۴]. نانوپوشش‌ها تنوع فراوانی دارند که در این بین نانوپوشش‌های برپایه‌ی

¹Grove

²Chemical Vapor Deposition

³Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

⁴Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition

تیتانیوم علاوه موارد فوق دارای خواص زیست فعالی، پایداری در محیط‌های شیمیایی، غیر سمی بودن و سازگاری بیولوژیکی با بافت‌های بدن، از جایگاه ویژه‌ای در صنعت مهندسی پزشکی نیز برخوردار هستند.

کاهش هزینه‌ها و افزایش بهره‌وری از اهداف راهبردی صنایع می‌باشد. بطوریکه از آن به عنوان مرحله پایانی بر روی قطعات و ابزارها استفاده می‌شود. هم اکنون این فناوری به عنوان کسب و کاری با ارزش افزوده بالا برای شرکت‌ها بدل شده است و صدها شرکت دانش بنیان در قالب تولید کننده تجهیزات و ارائه خدمات لایه نشانی در دنیا فعالیت می‌کنند [۲].

همانطور که اشاره شد در این پروژه هدف بررسی نانوپوشش سرامیکی می‌باشد که به پوشش‌های سخت موسوم‌اند و امکان پوشش‌دهی آنها ابتدا بصورت آزمایشگاهی و سپس کاربردی سازی آن بررسی می‌شود. براین اساس پایان نامه حاضر بر پنج فصل استوار است. در فصل اول مفهوم پایه‌ای فیزیک سطح و فصل مشترک بیان شد سپس به اهمیت نانوپوشش‌ها و ویژگی‌های منحصر بفرد آنها پرداخته شد. در فصل دوم سه نوع نانوپوشش سخت نیتريد تیتانیوم، کاربید تیتانیوم و نانو کامپوزیت نیتريد بورید تیتانیوم معرفی شدند و تاثیر عامل‌های مختلف بر کیفیت این نانوپوشش‌ها بررسی شد و در نهایت تعدادی پتنت ثبت شده در این حوزه مطالعه گردید. در فصل سوم روش کندوپاش معرفی شد و بصورت فیزیکی فرایند لایه‌نشانی شرح داده شد سپس مواد اولیه و آماده سازی نمونه‌ها توصیف شدند و در نهایت آزمون‌های مکانیکی مورد نیاز معرفی شدند. در فصل چهارم نتایج آزمایش‌های انجام شده ارائه شدند و مورد بحث و تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. در فصل پنجم و فصل آخر نتیجه‌های بدست آمده از این پژوهش به همراه پیشنهادهایی برای پژوهش‌های آینده ارائه شد.

۲.۱ تعریف و اهمیت فیزیک سطح و فصل مشترک

در جامدات ویژگی‌های فصل مشترک بطور قابل توجهی با حالت کپه‌ای^۱ آن متفاوت است. مفاهیم فیزیک سطح و فصل مشترک در سیستم‌های فیزیکی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. لایه‌ی نازک جامدی که روی زیرلایه‌ای پوشش داده می‌شود، توسط فصل مشترک جامد-جامد مقید می‌شود. بنابراین ویژگی‌های این لایه نازک از طریق دو فصل مشترک یعنی فصل مشترک پوشش-زیرلایه و پوشش-هوا (یا در حالت ایده آل خلا) تعیین می‌گردد. در واقع «فیزیک لایه‌آزمون نازک را نباید به مفاهیم فیزیک حالت جامد کپه‌ای تقلیل داد»، و باید از نظریه‌های فیزیک سطح و فصل مشترک برای تحلیل آن استفاده کرد، که دلیل آن بیشتر بودن نسبت سطح به حجم فصل مشترک به حالت کپه‌ای است.

می‌دانیم که بدون کمک گرفتن از شاخه‌های دیگر علم دستیابی به فیزیک جدید سطح و فصل مشترک ممکن نبوده است. برای مثال توسعه‌ی فناوری خلاء فراابالا (UHV)^۲، همچنین

^۱Bulk

^۲Ultra High Vacuum

توسعه ی اپتیک (در آشکارسازها و طیف سنج‌ها) باعث جهشی در فیزیک سطح شده است. فرایندهای جذب سطحی و خواص زیرلایه فاکتورهای اصلی برای درک فصل مشترک هستند. فیزیک سطح و فصل مشترک، علم پایه‌ی تعدادی از شاخه‌های مهندسی و فناوری‌های فوق پیشرفته می‌باشد. برای مثال بدون کمک گرفتن از فیزیک سطح و فصل مشترک درک فرایند خوردگی و حفاظت سطوح غیر ممکن به نظر می‌رسد. به عنوان موردی دیگر در حوزه‌ی نیمه رسانا بدون استفاده از فیزیک سطح و فصل مشترک، فناوری ساخت قطعات نیمه رسانای جدید، بخصوص در عصری که تقاضا برای کوچک سازی قطعات و دستگاه‌ها در حال افزایش است، ممکن نخواهد بود [۵].

واکنش‌های شیمیایی در فصل مشترک‌ها توسط چینش اتم‌ها و مولکول‌ها در سطوح جامد کنترل می‌شود. این چینش‌ها توسط تعدادی از تجهیزات مانند میکروسکوپ‌های پراب روبشی^۱ از جمله (AFM, STM) مطالعه و بررسی می‌شوند. حال دلایل محکم تری برای چرایی علاقه‌مندی ما به مطالعه سطوح و فصل مشترک‌ها در زیر آورده شده است:

(۱) شناخت آنچه در سطوح و فصل مشترک‌ها رخ می‌دهد، مخصوصاً برای درک خواص فیزیکی سطح مانند چسبندگی، ضریب اصطکاک و سایش؛

(۲) ارتباط تعدادی از فرایندهای فیزیکی با پدیده‌های سطحی مانند خوردگی، باز پخت، الکتروشیمی، تشکیل کامپوزیت؛

(۳) علم سطوح دارای طیف گسترده‌ای از برنامه‌های کاربردی است که شامل بخش میکرو-نانو الکترونیک از جمله قطعات نیمه هادی‌ها، صفحه نمایش تخت، دیسک‌های فشرده و همچنین فن آوری خلاء، نظارت بر محیط زیست و آلاینده‌ها، بیو مواد، ساخت اعضای مصنوعی کاشتنی در بدن، بافت نرم و ایمنی مواد غذایی [۶].

استفاده کاربردی از علم سطح و فصل مشترک که هدف آن رفع چالش‌های صنعتی یا بهبود کیفیت تولیدات صنایع مختلف می‌باشد، مهندسی سطح^۲ نامیده می‌شود.

مهندسی سطح یک شاخه‌ی بین رشته‌ای است که هدف آن ایجاد یک ویژگی جدید در سطوح یا بهبود و تقویت یک قابلیت در آن می‌باشد. ویژگی‌های مهندسی شده سطح عبارتند از:

(۱) بهبود مقاومت خوردگی از طریق ایجاد لایه ی مانع

(۲) بهبود مقاومت اکسید شدگی یا سولفید شدگی

(۳) بهبود مقاومت سایشی

(۴) کاهش انرژی اصطکاک اتلافی

(۵) بهبود خواص مکانیکی برای مثال افزایش خستگی یا زبری

(۶) بهبود خواص الکترونیکی و الکتریکی

¹Scanning Probe Microscopy

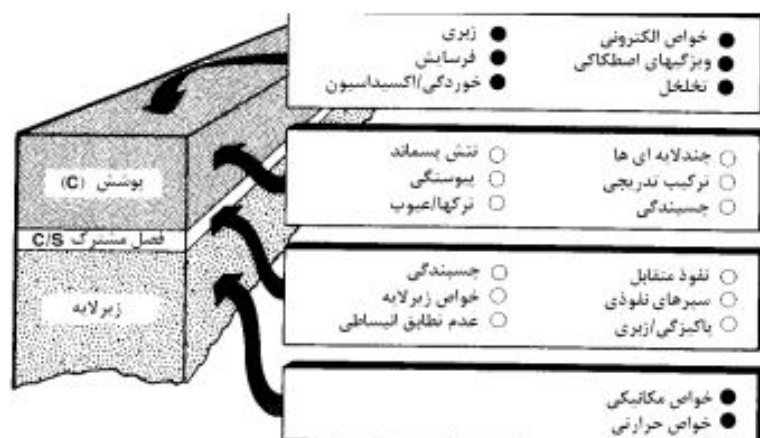
²Surface Engineering

(۷) بهبود ویژگی عایق حرارتی^۱

(۸) بهبود جلای ظاهری

این خواص از طریق روش های متالورژیکی، مکانیکی، شیمیایی یا اعمال یک پوشش می توانند بهبود یابند.

از مهندسی سطح زمانی استفاده می شود که بخواهیم برای یک هدف خاص از ترکیب زیرلایه با پوشش یک خاصیت جدیدی ایجاد شود، خاصیتی که به تنهایی در هیچ یک از آنها (پوشش- زیرلایه) وجود نداشته است. لذا مجموعه ای از ویژگی های فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی دست به دست هم می دهند تا یک پوشش با چسبندگی و مقاومت سطحی قابل قبول تشکیل شود. بر همین اساس یک پژوهشگر علم سطح باید به اندازه کافی از علوم فیزیک، شیمی، مکانیک و مواد آشنایی داشته باشد. شکل (۱.۱) خواص تاثیر گذار زیرلایه- پوشش و فصل مشترک را نشان می دهد.



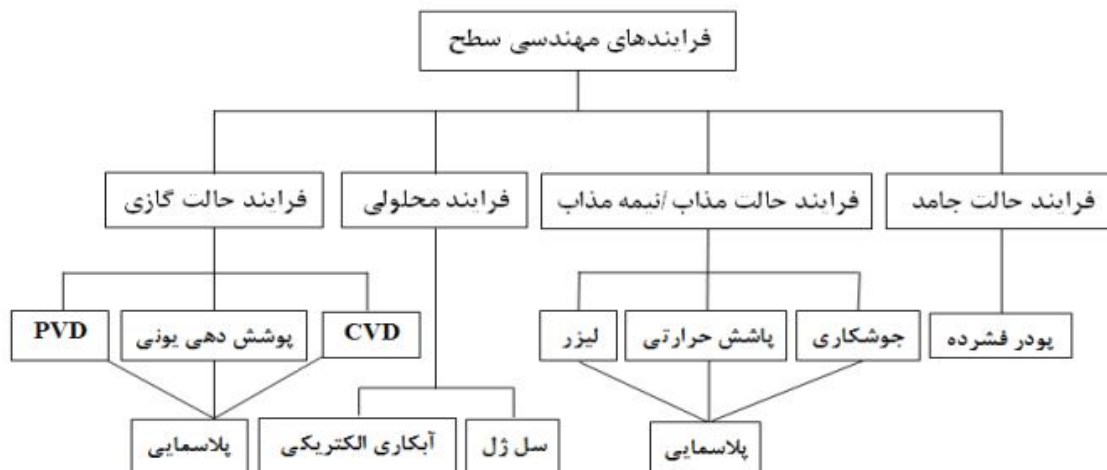
شکل ۱.۱: خواص مهم زیرلایه و پوشش و فصل مشترک آنها

برای بهبود کارایی قطعه از فرایندهای مختلفی استفاده می شود، که انتخاب یک فرایند از بین فرایندهای عملیات سطحی و پوشش دهی به مهارت بالایی نیاز دارد. آیا می توان از آبکاری مرسوم کروم سخت یا نیکل استفاده کرد، یا پوشش های سخت تر که توسط روش های انباشت از طریق بخار و یا انباشت یونی، مورد نیاز است؟ در این فرایندها زمان یا درجه حرارت یک عامل تعیین کننده در انتخاب پوشش است.

از بحث فوق، واضح است که مهندسین هنگام انتخاب روش مناسب مهندسی سطح برای یک خوردگی خاص یا سایش، با تعداد زیادی از انتخابها مواجه می شوند [۷].

در شکل (۲.۱) فرایند مهندسی سطح طبقه بندی شده است.

¹Thermal insulation



شکل ۲.۱: طبقه بندی عمومی فرایندهای مهندسی سطح [۸]

ولی طبیعتاً چند معیار وجود دارند که انتخاب صحیح آن باعث تقویت ویژگی مورد نظر بر روی زیرلایه می‌شود که عبارتند از:

۱- هیچ یک از این فرایندهای مربوط به پوشش یا زیرلایه نباید منجر به تضعیف خواص زیرلایه شود. برای مثال به عبارت دیگر پوشش ایجادشده با هدف مقاومت سایشی نباید باعث تضعیف خاصیت مقاومت خوردگی یا مقاومت خستگی زیرلایه گردد.

۲- برای انجام کار در مقیاس صنعتی باید بتوان از فرایند پوشش دهی برای قطعات با اندازه و شکل هندسی متفاوت نیز استفاده کرد. به عنوان مثال در فرایند انباشت بخار شیمیایی (CVD) دمای بالای 800°C باعث محدودیت در انتخاب زیرلایه می‌شود یا در مورد روش انباشت بخار فیزیکی (PVD) ^۱، انباشت در یک راستا ^۲ انجام می‌شود یا در اصطلاح صنعتی سایه می‌اندازد و پشت قطعه پوشش دهی نمی‌شود که در سیستم‌های جدید و نیمه صنعتی برای رفع این مشکل یک نگهدارنده چرخان به هنگام انباشت برای زیرلایه تعبیه شده است.

۳- در بعضی اوقات نیاز است عملیات‌های اصلاح سطحی مختلفی (مکانیکی، حرارتی یا پلاسمایی) روی زیرلایه اعمال شود تا باعث افزایش تطابق زیرلایه با پوشش گردد.

۴- فرایندهای پوشش دهی یا اصلاح سطح باید توجیه اقتصادی داشته باشد. بصورتی که ضمن بهبود کیفیت قطعه کار، هزینه تمام شده نیز پایین باشد یا اینکه باعث حذف یک مرحله در چرخه (مثلاً مرحله پرداخت) تولید شود که این نیز باعث کاهش زمان تولید قطعه و افزایش تیراژ در خط تولید می‌شود [۸].

¹Physical Vapor Deposition

²Line of site

۳.۱ نانوپوشش‌ها

نانوپوشش به گروهی از پوشش‌ها گفته می‌شود که دو ویژگی زیر را برآورده کند: ۱- در یکی از اجزای پوشش (اجزای سازنده یا ساختار)، دارای ابعادی بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد. ۲- در مقایسه با روش‌های قدیمی ویژگی منحصر بفردی داشته باشد مانند مقاومت به سایش، خوردگی یا کاهش ضریب اصطکاک [۹].

۱.۳.۱ مزایای استفاده از نانوپوشش‌ها

از زمان ابداع روش‌های لایه نشانی پوشش‌های سخت و تاثیر قابل توجه آنها در زندگی روزمره، این پوشش‌ها برای حفاظت از ابزارهای صنعتی از جمله قالب‌های تزریق پلاستیک، ابزارهای برش، ابزارهای شکل‌دهی سرد ابزارهای پرس پودر و غیره، به بخش جدایی ناپذیر این صنایع تبدیل شده‌اند. از مزایای این پوشش‌ها بطور خلاصه در ذیل اشاره می‌گردد:

الف) مزایای فنی فناوری نانوپوشش‌ها

- افزایش مقاومت به سایش و فرسایش، افزایش سختی قالب‌ها، ابزارهای صنعتی و پزشکی
- مقاومت به خوردگی، پایداری شیمیایی و اکسیداسیون در دمای بالای برای قطعه مورد نظر
- کاهش ضریب اصطکاک در ابزار یا قالب

ب) مزایای اقتصادی و تولیدی فناوری نانوپوشش‌ها

- افزایش بازده (بدلیل افزایش عمر قطعه و تعداد کارکرد)
- کاهش هزینه‌های تولید (بدلیل حذف مرحله پرداخت و برشکاری عیوب قطعه)
- کاهش هزینه به دلیل کاهش مصرف مواد روانکار (کاهش آسیب محیط زیست)

ج) مزایای مهندسی فناوری نانو پوشش‌ها

- افزایش سرعت براده برداری در ابزارهای برش و سوراخکاری بدون داغ شدن و از رده خارج شدن
- افزایش کیفیت قطعات تولیدی (بدلیل سطحی صاف‌تر و صیقلی‌تر و پایداری از لحاظ ابعادی)
- تنوع در انتخاب انواع مواد برای پوشش و تنوع در معماری پوشش‌ها برای کاربردها و اهداف گوناگون

در حال حاضر استفاده از پوشش‌های محافظ برای بهبود مقاومت سایشی ابزارها (برای مثال هاب‌ها، شپرها، ابزارهای دنده زنی و شکل‌دهی فلزات)، قطعات ماشین‌آلات (بلبرینگ‌ها، پرها و یاتاقان‌ها) و قالب‌ها (تزریق پلاستیک، اکستروژن و فورج) در حال افزایش است. همچنین در سال‌های اخیر تقاضای صنعت گران برای رفع چالش‌های صنعتی و نیز برای

کاربردهای متنوع و جدیدتر روز به روز بیشتر می شود. در واقع ماشینکاری قطعات سخت در محیط‌های خشک و سرعت‌های بالا و حرارت بالا را نمی‌توان بدون بهره گرفتن از این پوشش‌ها تصور کرد [۴].

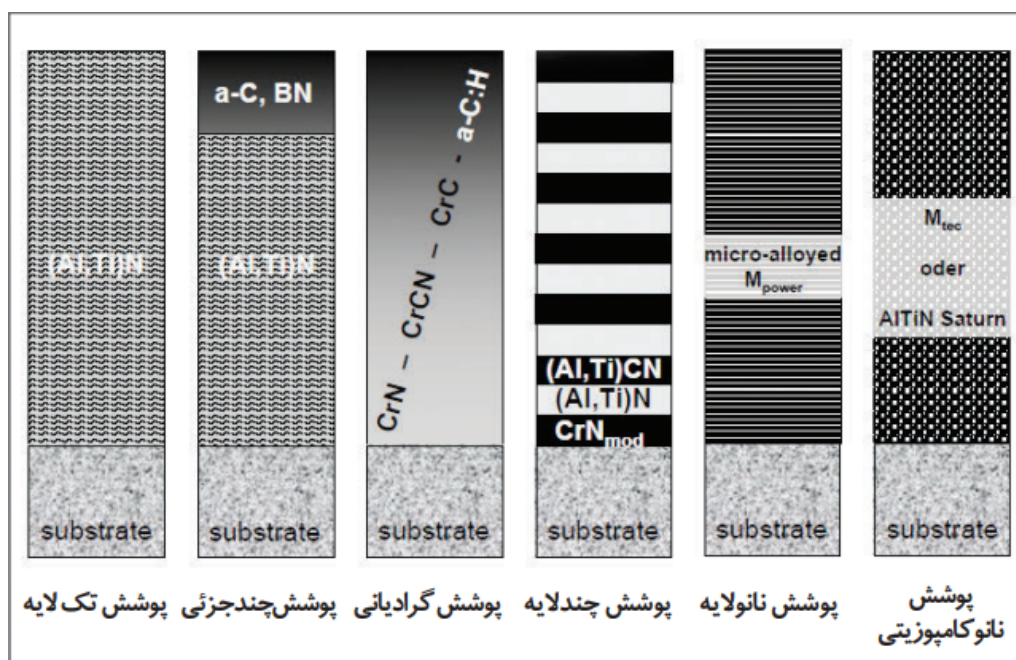
۲.۳.۱ طبقه بندی نانو پوشش‌های سخت و مقاوم

مقدمه

باتوجه به افزایش تقاضا و چالش‌های جدید صنعتی، فناوری نانو پوشش‌ها هم دائماً در حال تغییر و تحول است، بطوری که نسل‌های مختلفی از نانو پوشش‌ها بوجود آمده‌اند.

۳.۳.۱ معماری نانو پوشش‌ها

علاوه بر نوع مواد شرکت کننده در پوشش نحوه اعمال پوشش نیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است زیرا در تعیین ویژگی نهایی بسیار حایز اهمیت است. برای مثال برای اعمال پوشش نیتريد تیتانیوم با هدف مقاومت سایشی با توجه به ضریب انبساط حرارتی متفاوت زیرلایه فلزی با سرامیک نیتريد تیتانیوم بهتر است یک لایه نازک تیتانیوم به عنوان لایه میانی اعمال شود که باعث افزایش چسبندگی پوشش به زیرلایه می‌شود. یا اینکه با افزایش غلظت یک عنصر در حین لایه نشانی می‌توان یک ویژگی (برای مثال کاهش ضریب اصطکاک با افزایش غلظت کربن) را با نزدیک شدن به سطح لایه و دور شدن از زیرلایه تقویت کرد مانند پوشش‌های گرادینانی که در شکل (۳.۱) نشان داده شده است [۲].



شکل ۳.۱: معماری نانو پوشش‌ها [۲]

۴.۳.۱ نانوپوشش‌ها در صنایع

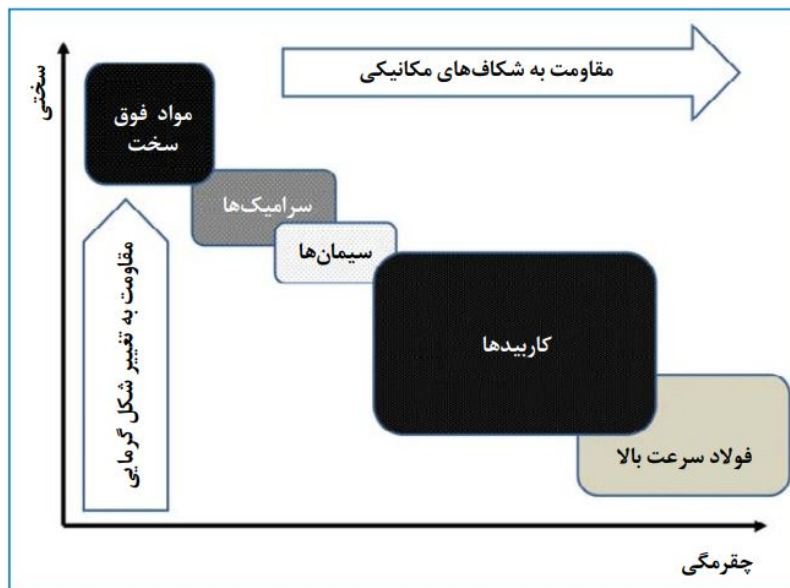
برای افزایش مقاومت ابزارهای برشی در برابر فرآیندهای سایشی، باید بطور همزمان دارای خواصی از جمله، سختی مناسب در دماهای بالا، مقاومت بالا در برابر شوک حرارتی، پایداری حرارتی، مقاومت در برابر اکسیداسیون داشته باشند، که این خواص از طریق اعمال پوشش به آنها اضافه می‌شود.

مواد سخت مورد استفاده در ابزارهای برشی

در ابزارهای برشی از چندین نوع ماده استفاده می‌شود که در شکل (۴.۱) به صورت مقایسه‌ای نشان داده شده است. در این تقسیم‌بندی الماس و نیتريد بور مکعبی در بالا و گوشه سمت چپ قرار گرفته‌اند که به مواد یا پوشش‌های ابرسخت موسوم‌اند. این مواد با اینکه دارای چقرمگی پایین و حساسیت بالایی به لپیریدگی هستند، بالاترین سختی و مقاومت را در برابر تغییر شکل حرارتی دارند. به همین دلیل بخش ویژه‌ای از بازار را در حوزه‌ی ماشینکاری فولادهای سخت شده، آلیاژهای دما بالا و کامپوزیت‌های کربنی (ابزارهای الماسی) را این دو به خود اختصاص داده‌اند. فولادهای با سرعت بالا^۱ (HSS) در بخش پایین و سمت راست قرار دارند و مقاومت به شکست و چقرمگی بالایی دارند. با این حال، در صورتی که دما و سرعت چرخش ابزار افزایش یابد، این مواد به سرعت نرم می‌شوند. ابزارهایی که با فولادهای HSS ساخته می‌شوند، برای جلوگیری از داغ شدن و نرم شدن ابزار، در سرعت‌های پایین برشکاری مورد استفاده قرار می‌گیرند و از آنها در ساخت مته‌های حفاری، فرزهای انگشتی حساس به شکست زودرس و لپیریدگی استفاده می‌شود. هدف از معرفی مواد سخت و مقاوم و طبقه بندی آنها این بود که با شناسایی جنس و ویژگی‌های قطعه و مواد سخت و مقاوم می‌توان پوششی طراحی و لایه نشانی کرد که بتواند خاصیت مورد نظر را روی قطعه یا ابزار ایجاد یا تقویت کند، برای مثال با مطالعه‌ی چالش ابزارهای HSS، براحتی می‌توان فهمید که این ابزارها در دماهای بالا ممکن است بعد از مدتی داغ شوند و اصطلاحاً از رده خارج شوند، از طرف دیگر می‌دانیم که سرامیک‌ها مقاومت حرارتی بالایی دارند، در نتیجه با ایجاد لایه‌ی نازک سرامیکی می‌توان تحمل حرارتی ابزارهای HSS را چندین مرتبه بالا برد.

به عنوان مثالی دیگر، مواد کاربرد تنگستن (WC) سمانته که از ذرات سخت WC و یک چسب فلزی (اغلب کبالت و نیکل) ساخته می‌شوند، در مرکز نقشه سختی چقرمگی قرار دارند و این ناحیه نشانگر ترکیب متعادلی از مقاومت به سایش، سختی و چقرمگی است. ولی در دماهای بالا ذرات WC بدلیل عدم پایداری چسب فلزی در این دما از سطح ابزار کنده می‌شوند. با ایجاد یک پوششی در سطح این ابزارها که دارای تحمل حرارتی بالا و رسانایی گرمایی پایین می‌توان تحمل حرارتی آنها را به مقدار قابل توجهی افزایش داد. [۳]

¹High Speed Steel



شکل ۴.۱: مواد مورد استفاده برای ساخت ابزارهای برشی و سختی / چقرمگی مربوط به آنها

نانوپوشش در صنعت پزشکی و مهندسی پزشکی

یک قطعه ای که در بدن باید کاشته شود باید عیب و نقصی نداشته باشد و از فیلترهای زیادی عبود کند و ویژگی‌های زیر را دارا باشد: الف) زیست سازگاری: به لحاظ شیمیایی خنثی (عدم گرمزایی، غیر همولیتیک و غیر مغناطیسی) باشد تا برای بدن مضر نباشد و بوسیله سیستم دفاعی بدن پس زده نشود. ب) ضریب اصطکاک پایین: برای اینکه در برابر سایش دوام بیاورد باید ضریب اصطکاک پایینی داشته باشد. ج) طول عمر بالا: بدلیل اینکه در داخل بدن قابلیت تعمیر و تعویض آن وجود ندارد، پس باید در برابر مواد خورنده در بدن دوام بیاورند. نانوپوشش سخت و مقاوم به میزان قابل ملاحظه‌ای موارد فوق‌الذکر را برای زیرلایه‌های فولادهای زنگ نزن، سرامیک‌ها، آلیاژهای تیتانیوم و دیگر موادی که در این حوزه بطور رایج مورد استفاده قرار می‌گیرند بوجود آورده است [۱۰].

نانوپوشش‌های سخت و مقاوم بر روی ابزارآلات جراحی

پزشکان در عمل‌های جراحی به ابزارهایی نیاز دارند که دقیق، حساس و با کارایی بالا باشند، بنابراین تعیین جنس و خواص نانوپوشش‌های اعمالی، از اهمیت بالایی برخوردار است. در این بین ابزارهایی که با روش PVD پوشش داده شده‌اند نتایج بسیار خوبی از خود نشان می‌دهند، به این دلیل که نانو پوشش‌هایی که به این روش اعمال می‌شوند بدون تغییر خواص اصلی ابزار، فقط خواص سطحی آن را تغییر می‌دهند. نانو پوشش‌ها مورد استفاده علاوه بر سایر ویژگی‌های مقاومتی خواصی از جمله زیست سازگاری، عدم جهش زا بودن، عدم سمیت، عدم گرمزایی و حفاظت شیمیایی را نیز از خود نشان می‌دهند. همچنین کارایی (مثلاً تیزی لبه چاقوی جراحی) خود را به مدت زیادی حفظ می‌کنند. از جمله مزایای دیگری که

نانوپوشش‌ها بر روی ابزارهای جراحی فراهم می‌کنند عبارتند از:

- سختی و چسبندگی مناسب
- مقاومت به سایش بالا
- ضریب اصطکاک پایین
- زیست سازگاری بالا
- مانع شیمیایی
- ظاهر زیبا
- دوام بالا [۱۰].

۵.۳.۱ نانوپوشش‌های دکوراتیو یا تزئیناتی

از جمله صنایعی که جدیداً برای رفع چالش‌های موجود به حوزه‌ی نانوپوشش‌ها ورود کرده‌اند صنعت ساختمان و لوازم خانگی می‌باشند. از چالش‌های مطرح در این صنایع می‌توان به تخریب سطوح محصولات تولیدی به موجب عواملی مانند اصطکاک، خوردگی و همچنین شرایط محیطی اشاره کرد. در کنار عوامل ذکر شده، بحث زیبایی و جلوه‌های ظاهری پوشش و کیفیت مطلوب محصول از مهمترین چالش‌ها در این صنایع می‌باشند. از اینرو برای حل این چالش‌ها، طراحان با استفاده از مهندسی سطح و استفاده از فرایندهای پوشش دهی (بویره PVD) توانسته‌اند درصد تخریب قطعات را کاهش و زیبایی محصولات را افزایش دهند. پوشش‌های تزئینی یک طرح و ظاهر عالی به محصول می‌بخشند. رنگ‌های جذاب (بیشتر طیف‌های رنگی) با جلوه‌ای فلزی و افزایش محافظت در برابر خراش و سایش و همچنین افزایش طول عمر محصولات از جمله ویژگی‌های استفاده از این پوشش‌هاست که بسته به نوع زیرلایه، می‌توان لایه‌نشانی کرد. از دیگر ویژگی‌های این نوع پوشش‌ها، خنثی بودن شیمیایی، لکه‌دار نشدن، مقاوم در برابر اکسیدشدگی و غیرحساسیت‌زا بودن آنها می‌توان اشاره کرد [۱۱]. از محصولات هدف این صنایع می‌توان در قاشق، چنگال تشریفاتی با جلوه طلایی براق، بدنه ظروف فلزی، فویل‌های بکار رفته در بدنه تجهیزات خانگی (اجاق گاز و هود) در صنعت لوازم خانگی و شیرآلات ساختمانی و همچنین وسایل دکوری مانند لوستر و غیره که در شکل (۵.۱) چند نمونه پوشش و رنگ حاصل از آن نشان داده شده است [۲].

AlTiSiN	AlTiSiN	AlTiSiN	TiCN	CrN
AlTiN	AlTiN	TiCN		
AlTiSiN	AlTiSiN	AlTiN	TiCN	CrN
AlTiN	AlTiN	TiCN		
AlTiSiN	AlTiSiN	AlTiSiN	TiCN	CrN
AlTiCrN	AlTiN*	TiCN		
AlTiCrN	TiCN	TiAlCN	TiCN	CrN
TiN	TiN	TiN		
TiN	AlTiN	TiCN	TiCN	CrN
TiCN	TiCN			
AlTiSiN	AlTiSiN	TiAlN	TiCN	CrN
TiAlN	TiAlN	TiCN		
DLC		DLC		CrN
CrN		CrN	CrN	CrN
DLC		DLC	TiCN	CrN
DLC		DLC	TiCN	CrN
TiCN		DLC		CrN

colouring attribute	TiN	gold	TiCrN	metal-silver
	TiCN	red-copper	AlTiCrN	grey-silver
	TiAlN	red-violet	TiAlCN	grey-silver
	AlTiN	black-blue	CrN	silver-grey
	AlCrN	blue-grey	DLC	black
	AlTiSiN	antracite-black		

شکل ۵.۱: جدول استاندارد رنگ‌های پوشش‌های سرامیکی [۲]

فصل ۲

مروری بر منابع

۱.۲ معرفی نیتريد تیتانیوم (TiN)

در اواخر ۱۹۶۰ ماده‌ای تحت عنوان نیتريد تیتانیوم (TiN) معرفی شد که بخاطر دارا بودن خواص منحصر بفرد به سرعت جای خود را در مهندسی سطح پیدا کرد. از این ماده در مصارف هوافضا، تجهیزات پزشکی و دندانپزشکی، وسایل جراحی، قالب‌های پلاستیکی قالب‌های اکستروژن، صنایع بسته بندی، تجهیزات دوار، خودرو سازی، صنایع دارویی اسلحه سازی، ابزارهای برشی و صنایع تزئینی استفاده می‌شود. به دلیل خواص و ویژگی‌های منحصر بفرد این ماده (TiN) کاربردهای گسترده‌ای در صنعت یافت [۲].

TiN با ساختار کلرید سدیم و به رنگ زرد طلایی با چگالی کم ($5/22g.(cm)^{-3}$) است [۱۲]. دارای نقطه ذوب بالا ($2930^{\circ}C$) پایداری حرارتی خوب، هدایت حرارتی بالا و ساختار بلوری آن مکعب مرکز سطحی (FCC) ^۱ با مرز دانه کوچک و نفوذ پذیری پایین است. این ماده باتوجه به ویژگی‌هایی که دارد در اصلاح سطح استفاده می‌شود [۱۲، ۱۳]. ویژگی‌های شاخصی که می‌توان به آنها اشاره کرد عبارتند از: مقاومت الکتریکی کم ($18 - 25\mu\Omega.cm^{-1}$) حتی بهتر از تیتانیوم ($50 - 40\mu\Omega.cm^{-1}$)، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا و خواص نوری جالب توجه باعث گستردگی کاربرد آن در زمینه‌هایی مانند پوشش‌های تزئینی در معماری و لوازم خانگی، لایه‌های مانع نفوذ در دستگاه‌های نیمه هادی و صفحه نمایش‌های تخت و غیره شده است. همچنین بخاطر سختی بالا، ضریب اصطکاک کم، مقاومت خوردگی خوب، اکسیداسیون کم و مقاومت به سایش به عنوان حفاظت از ابزارها و قطعات استفاده می‌شود. اخیراً این سرامیک بعنوان ماده زیست سازگار و سازگار با خون در لایه‌های سطحی پروتزهای ارتوپدی و دریچه‌های قلب استفاده می‌شود [۱۵]. علاوه بر این، خواص اپتیکی پوشش‌های TiN با توجه به کاربرد احتمالی آنها در سلول‌های خورشیدی و پلاسمونیک در حال افزایش است [۱۶]. این پوشش سرامیکی از سال‌ها پیش مورد توجه ویژه صنایع ابزارآلات و قطعه سازی بوده است. همان‌طور که در بالا هم اشاره شد دلایل استفاده از این پوشش‌ها: افزایش سختی (۲۴۰۰ ویکرز)، چسبندگی عالی به زیرلایه، ایجاد سطحی لغزنده ^۲، پایداری شیمیایی بالا و مقاومت به سایش، خوردگی و تحمل حرارتی بالا و در نتیجه یک سطح عالی با کاهش میزان اسب بخار تجهیزات، کاهش قیمت و افزایش سودمندی باعث ترویج این پوشش در صنایع مذکور شده است [۱۷، ۱۲]. بهبود عمر ابزار را می‌تواند از طریق مقایسه افزایش دفعات کاری ماشین برای ابزار لایه‌نشانی شده توسط TiN با تعداد دفعات کاری ابزار لایه نشانی نشده مورد ارزیابی قرار داد. در بعضی موارد افزایش عمر بیش از ده برابر به چشم می‌خورد. درحالیکه لایه نشانی معمولاً ۲۰ تا ۳۰ درصد قیمت پایه ابزار یا ۱۵ درصد بیشتر از قیمت کلی ابزار می‌باشد. باعث افزایش عمر ابزار حتی در ابزارآلات دارای لبه تیز و تحت سایش و حرارت (مانند سرمته‌ها، پره‌ی توربین و ابزارهای حفاری [۲]) می‌شود. پیشرفت‌های جدید در پوشش

¹Face Centered Cubic

²Lubricant

TiN را می‌توان در سه جنبه خلاصه کرد: فرایند، کامپوزیت، و ساختار. روند توسعه فرایند پوشش TiN برای کاهش دمای فرآیند است.

بنابراین تاثیر منفی‌ای را که قرار گرفتن در معرض دمای بالا بر زیرلایه دارد را کاهش می‌دهد و لیست مواد و قطعات قابل پوشش دهی را افزایش می‌دهد. با این حال، به دلیل ماهیت تریبولوژیک کاربردی ابزار، اکثر فرایندهای جدید با معضل چسبندگی روبرو هستند: دمای پایین، باعث کاهش چسبندگی می‌شود. چسبندگی خوب و دمای انباشت پایین هدف تحقیقات اخیر است [۱۲].

۲.۲ معرفی کاربید تیتانیوم (TiC)

کاربید فلزات انتقالی از جمله کاربید تیتانیوم (TiC) دارای ساختار بلوری مکعب کلرید سدیم و با ابعاد سلولی واحد 0.4328 nm / نانومتر می‌باشد. چگالی نسبتاً کم (4.91 g.cm^{-3}) نقطه ذوب بسیار بالا (3160°C) [۱۸]، سختی بالا تا ($HV = 35 \text{ GPa}$)، مدول یانگ بالا ($510 - 410 \text{ GPa}$) و پایداری حرارتی خوب است [۱۹]. این ماده یکی از رایج ترین مواد پوشش صنعتی برای خواص تریبولوژی تحت شرایط محیطی شدید است [۲۰]. که به دلیل مقاومت بالا در برابر سایش و ضریب اصطکاک کم آن می‌باشد [۲۱]. TiC بطور گسترده برای افزایش بهره‌وری و عمر ابزارآلات برش و مواد زیست پزشکی [۲۲] استفاده می‌شود و تحمل تغییرات ابعادی قطعاتی مانند قالب را بالا می‌برد [۱۹]. همچنین به عنوان ماده کانتینر حمل خوب^۱ برای فرایندهای پیروشمی، بر پایه پایداری ترمودینامیکی خوب و مقاومت در برابر شوک حرارتی شناخته شده است. TiC به دلیل دارا بودن نقطه ذوب بسیار بالا و پایداری حرارتی یک ماده امیدوار کننده برای کاربردهای با درجه حرارت بسیار بالا [۲۲] مانند صنایع هوا فضا و مواد اولیه دیواره‌ی راکتورهای همجوشی است [۲۳]. دیگر خواص جذاب که آنرا را به یک ماده بالقوه کاندید برای استفاده در میکروالکترونیک، نیمه رساناها [۲۴] و به عنوان الکتروود تزریق الکترون در دیودهای آلی نور OLED ها تبدیل کرده است هدایت الکتریکی خوب [۲۲] و تابع کار پایین آن است.

روش‌های متعددی برای پوشش دهی TiC وجود دارد که از رایج ترین آنها می‌توان به CVD، PACVD [۲۵]، آبکاری قوس یونی، کندوپاش مغناطیسی، PLD^۲ [۲۱]، اسپری پلاسمایی^۳ [۲۳، ۲۶]، و غیره اشاره کرد. روند تحقیقات برای TiC به منظور بهبود عملکرد پوشش‌ها بگونه‌ای بوده است که مطالعات بسیاری برای بررسی اثرات شرایط فرآیند، ریزساختار و سختی و تاثیر آن بر عملکرد انجام شده است. ولی زبری یکی از مسائل مهمی است که روی عمر سرویس دهی ابزار یا قطعه پوشش داده شده تاثیرگذار است، که در گذشته به آن توجه نسبتاً

^۱good container

^۲Pulsed Laser Deposition

^۳plasma spraying

کمی شده است [۱۹].

۳.۲ معرفی نیتريد بوريد تيتانيوم ($TiBN$)

در حال حاضر بصورت گسترده تحقیقات روی پوشش‌های نانو کامپوزیت برای کاربردهای الکترونیک، اپتیک، ذخیره سازی داده‌ها کاربردهای تزئینی و به ویژه برای اهداف تریبولوژیکی در حال انجامند. پوشش‌های نانوکامپوزیتی شامل فازهای مختلفی در یک پوشش هستند، که معمولاً بصورت نانوکریستال‌هایی در داخل یک فاز متفاوت (که ممکن است کریستال یا آمورف باشد) جای گرفته‌اند. تا کنون، مواد مختلفی مورد مطالعه قرار گرفته است که در این بین ترکیبات دارای بور بسیار امیدوار کننده‌اند. پوشش‌های TiB_2 خالص سختی بسیار بالایی از خود نشان می‌دهند. علاوه بر این، این پوشش‌ها چسبندگی مناسبی ندارند. پوشش TiB_2 یک ساختار بسیار شکننده دارد که به دلیل تنش‌های داخلی آن می‌باشد. هرچند، خواص تریبولوژیکی و مکانیکی پوشش‌های TiB_2 با ورود نیتروژن در ترکیب آنها و کنترل تنش‌های داخلی آن توسعه یافته است. پوشش‌های $TiBN$ توسط روش‌های انباشت از فاز بخار (PVD) (CVD) و روش کندوپاش لایه نشانی می‌شوند. پوشش‌های سخت $TiBN$ دارای ویژگی‌های برتری مانند سختی بالا، چسبندگی خوب به زیرلایه، پایداری حرارتی بالا و مقاومت به خوردگی می‌باشند. چسبندگی مهمترین ویژگی پوشش‌ها است. به منظور داشتن یک پوشش با عمر طولانی، و سخت چسبندگی پوشش به زیرلایه مخصوصاً برای فولاد ابزار یک ویژگی حیاتی است. هرچند پژوهشگران تلاش کرده‌اند تا اثرات چندین پارامتر کندوپاش را روی ویژگی‌های ساختاری و مکانیکی بررسی کنند. با این حال، پارامترهای کندوپاش و به ویژه اثر برهمکنش آنها روی این پوشش‌ها هنوز کاملاً مشخص نشده است. و تحقیقات اخیر در راستای توجیه این برهمکنش‌ها با هدف رسیدن به یک پوشش فوق سخت و مقاوم در حال انجام است [۲۷].

هدف از پژوهش روی پوشش‌های $TiBN$ بررسی تأثیر ترکیب شیمیایی بر سختی و مقاومت سطحی این پوشش‌ها می‌باشد. اکثر پوشش‌های $TiBN$ توسط روش کندوپاش ایجاد می‌شوند. به اینصورت که سیستم کندوپاش مغناطیسی از هدف TiB_2 برای تامین مولفه‌های تیتانیوم و بور و برای نیتروژن از ترکیب گازهای آرگون و و گاز واکنشی نیتروژن که بصورت پلاسما در فرایند شرکت می‌کنند استفاده می‌شود. بعضی از پوشش‌ها نیز توسط کندوپاش همزمان دوهدف از Ti, BN به دست می‌آیند. [۲۸]. در حال حاضر پوشش‌های $TiBN$ در کشورمان در مرحله‌ی تحقیقات و توسعه قرار دارند.

۴.۲ تاثیر ولتاژ بایاس روی کیفیت پوشش

برای بهبود خواص فیلم نازک TiN، مطالعات بسیاری برای درک ارتباط بین پارامترهای فرایند، ساختار فیلم و خواص آن انجام شده است. می‌دانیم که خواص مکانیکی فیلم TiN به شدت تحت تأثیر جهت گیری، تنش پسماند، ضریب تراکم و اندازه دانه است. علاوه بر این مقاومت الکتریکی لایه نازک TiN به طور قابل توجهی با ضریب تراکم ارتباط دارد. اکثر پوشش‌های PVD دارای ساختار ستونی هستند. با افزایش پهنای ستون ضخامت فیلم افزایش می‌یابد. بنابراین با کوچکتر شدن پهنای ستون یا اندازه دانه فیلم نازک تر می‌شود [۱۱].

خواص مکانیکی پوشش‌های نیتريد تیتانیوم تابعی از میکروساختار، مورفولوژی، تراکم و استوکیومتری می‌باشد. مهمترین خواص فیزیکی و مکانیکی یک پوشش برای کاربرد در ابزارآلات، ضخامت پوشش، سختی، چسبندگی، مقاومت دمایی، میزان ساییدگی، خوردگی و مقاومت در برابر اکسید شدگی و غیره می‌باشد [۱۲].

در تحقیقی که بصورت مقاله مروری از طرف شانیانگ ژانگ^۱ و همکاران به چاپ رسیده است [۱۲]. استفاده از ولتاژ بایاس زیرلایه در هنگام پوشش دهی، تأثیر عمیقی بر رشد و ریزساختار فیلم‌های PVD دارد. فیلم‌های بدون بایاس یک ساختار ستونی باز را نشان می‌دهند که در نتیجه سختی و مقاومت به سایش آن کم می‌شود، در حالی که فیلم‌های دارای بایاس بسیار متراکم هستند، که در نتیجه سختی بالا و مقاومت در برابر سایش در آنها عالی است. تنظیم رنگ نیتريد تیتانیوم تابعی از شار نیتروژن و بایاس ولتاژ می‌باشد. با افزایش شار نیتروژن شدت رنگ طلایی و زردی رفته رفته افزایش پیدا می‌کند. با افزایش بایاس نسبت رنگ زرد و طلایی در لایه‌ها افزایش می‌یابد. در استوکیومتری درست نسبت اتمی تیتانیوم به نیتروژن یک به یک می‌باشد [۱۲].

دریک مطالعه‌ی آزمایشگاهی بایاس ولتاژ، نتایج کاهش نرخ انباشت را از ۳۱ نانومتر بر دقیقه به ۹ نانومتر بر دقیقه به ترتیب در بایاس ولتاژ ۰ تا منفی ۱۰۰ نشان داد [۲۹]. فیلم لایه نشانی شده در بایاس ۰ آمورف بود، در حالیکه در بایاس ولتاژهای دیگر بصورت ساختار بلوری FCC مانند سدیم با راستای رشد (۱۱۱).

نتایج نشان دادند که فیلم‌های $TiCN$ پوشش داده شده در بایاس ولتاژ ۰ تا منفی ۷۰ ولت بیشترین سختی تا ۳۹ گیگاپاسکال، و مقاومت سایشی خوبی و کمترین ضریب اصطکاک (۱۳.۰) را از خود نشان دادند. با افزایش بایاس ولتاژ از ۰ تا ۷۰-، سختی قویاً از ۱۶ تا ۳۹ گیگاپاسکال افزایش یافت و سپس با افزایش بایاس تا ۱۰۰-، به آرامی تا ۳۸ گیگاپاسکال کاهش یافت. کمترین جریان خوردگی نیز $2.05 mA/cm^2$ برای فیلم لایه نشانی شده با بایاس ۷۰-، بود که پنج برابر کمتر (۰/۱۱۴۰) از زیرلایه استیل بدون پوشش بود [۲۹]. که این پدیده نشانگر آن است که برای بایاس ولتاژ یک آستانه وجود دارد، یعنی اینکه تا حد آستانه باعث افزایش رنج انباشت شده و بعد از آن باعث کاهش انباشت می‌شود که به دلیل این است

¹Shanyong Zhang

که در بایاس ولتاژهای بالا کندوپاش از سطح زیرلایه در جهت برعکس فرایند انجام می‌شود.

۵.۲ چسبندگی

چسبندگی پوشش به زیرلایه یک فاکتور حیاتی برای طول عمر و عملکرد قطعه‌ی پوشش داده شده است [۳۰].

قدرت چسبندگی یک پوشش به میزان برهمکنش شیمیایی و فیزیکی بین پوشش و مواد زیرلایه و ریز ساختار فصل مشترک بستگی دارد. بر این اساس، ساختار فصل مشترک نقش مهمی در تعیین قدرت چسبندگی پوشش‌ها دارد. چسبندگی ضعیف ممکن است به ضعیف بودن پیوند شیمیایی، کم بودن سطح تماس فصل مشترک و بالا بودن تنش‌های داخلی نسبت داده شود [۱۲].

انواع چسبندگی

سه نوع چسبندگی وجود دارد؛ (i) چسبندگی بنیادی، (ii) چسبندگی ترمودینامیکی و (iii) چسبندگی عملی. چسبندگی بنیادی به عنوان مجموع تمام برهمکنش مولکولی و اتمی در سراسر فصل مشترک بین مواد پوشش دهنده و مواد زیرلایه تعریف می‌شود. چسبندگی ترمودینامیکی تغییر در انرژی آزاد را هنگامی که یک فصل مشترک شکل می‌گیرد (یا جدا شده) نشان می‌دهد. چسبندگی عملی به عنوان نیروی مورد نیاز برای حذف پوشش از زیرلایه، بدون در نظر گرفتن محل شکست، توصیف می‌شود. در این پژوهش چسبندگی عملی مورد توجه است زیرا آزمون‌های انجام شده بر اساس این نوع چسبندگی بوده است.

چسبندگی عملی می‌تواند به عنوان تابعی از چسبندگی بنیادی و عوامل دیگر باشد. تعداد زیادی از این عوامل وجود دارد، مثلاً تنش در پوشش، ضخامت و خواص مکانیکی پوشش، خواص مکانیکی زیرلایه، میزان اعمال نیرو یا انرژی برای جدا کردن پوشش، به عنوان مثال روش مورد استفاده برای اندازه‌گیری چسبندگی. به عبارت دیگر، نه تنها ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی پوشش-زیرلایه که به سنجش چسبندگی کمک می‌کند، بلکه خود یک نوع تکنیک اندازه‌گیری است.

به منظور بهبود چسبندگی، عمدتاً سه مورد برای هدف وجود دارد:

- انرژی کم در فصل مشترک؛ که مربوط به تطابق^۱ میکروساختاری، به جای عدم تطابق^۲، بین زیرلایه و پوشش است.
- ایجاد پیوندهای شیمیایی قوی و پایدار بین زیرلایه و پوشش.
- شیب کم تنش در فصل مشترک؛ که توانایی حفظ تنش‌های برشی اعمال شده در فصل

¹match

²miss-match

مشترک را بهبود می بخشد. قابل توجه است که شیب های مضر، بخاطر اختلاف ضریب انبساط حرارتی زیرلایه و پوشش بوجود می آیند [۳۰].

برای افزایش چسبندگی نیتريد تیتانیوم و پوشش های مشابه از لایه نازک، معمولاً تیتانیوم (Ti) و یا لایه های از کروم (Cr) استفاده می شود. دلایل استفاده از این فلزات این است که این فلزات به راحتی با نیتروژن واکنش داده و مواد نیتريدی تشکیل می دهند به همین دلیل لایه بینابینی مناسبی بخصوص برای پوشش های سرامیکی نیتريدی هستند. ولی تیتانیوم دارای خواص خوبی برای کنترل چسبندگی می باشد. که دارای دو شاخص است، اول اینکه یک فلز واکنش پذیری می باشد و می تواند آلودگی های سطحی مانند اکسیدها را حذف کند بطوریکه با واکنش با اکسیژن موجود در سطح زیرلایه دی اکسید تیتانیوم TiO_2 تشکیل می دهد که این خود نیز باعث افزایش چسبندگی لایه های نیتريدی تیتانیوم می شود [۳۰، ۳۱]. پوشش با لایه های به ترتیب (از چپ به راست) $Ti / TiO_2 / TiN$ از پوشش Ti / TiN به مراتب قدرت چسبندگی بهتری دارد [۳۲]. دوماً لایه بینابینی تیتانیومی می تواند باعث بهبود تطابق بین خواص مکانیکی زیرلایه و پوشش با کاهش شیب تنش در فصل مشترک شود [۳۰].

روش های بهبود چسبندگی

استفاده از ۱/۰ میکرومتر لایه بینابینی تیتانیوم، چسبندگی پوشش نیتريد تیتانیوم پوشش دهی شده در دمای $400^\circ C$ را افزایش داد. در یک مطالعه ای برای بهبود چسبندگی پوشش TiN به بررسی لایه های بینابینی فلزی از قبیل تنگستن (W)، مولیبدن (Mo)، نئوبیوم (Nb)، کروم (Cr)، تیتانیوم (Ti)، نقره (Ag)، و آلومنیوم (Al) بعنوان بینابینی، بین پوشش و زیرلایه فولاد دایزار (HSS) پرداختند. نتایج نشان داد که لایه های مولیبدن و نئوبیوم بیشترین چسبندگی را بعد از پوشش های بینابینی متداول مانند تیتانیوم و کروم از خود داشتند [۳۰]. همچنین پوشش تیتانیوم بهترین پیوند را با زیرلایه و پوشش نیتريد تیتانیوم برقرار کرد. نتایج نشان داد که شدت چسبندگی پوشش (TiN) در دمای اتاق با حضور لایه TiO_2/Ti افزایش می یابد. پوشش های $TiO_2/Ti/TiN$ و TiO_2/TiN در دمای (زیرلایه) $300^\circ C$ و $400^\circ C$ دارای چسبندگی بهتری نسبت به پوشش (TiN) تک لایه در این دما بود. بهبود چسبندگی ممکن است به دلیل تغییر ترکیبات فصل مشترک باشد و انتظار می رود که هم پیوندی شیمیایی و هم مکانیکی (TiN) را افزایش دهد [۳۲].

چندین روش برای بهبود چسبندگی استفاده می شود. که می توان به سه دسته تقسیم کرد:

(الف) پیش اصلاح و تمیزکاری^۱ سطح زیرلایه قبل از قرار دادن در محفظه لایه نشانی

(ب) پیش گرمایش و اچینگ^۲

(ج) لایه ی بینابینی^۳، یک لایه نازک از مواد، معمولاً یک فلز، بین زیرلایه و پوشش قرار داده

¹Pretreatment-cleaning

²In-situ treatment-preheating

³Intermediate layer

می‌شود.

دلیل استفاده از الف) و ب)، برای حذف آلاینده‌ها از قبیل گریس، ناخالصی اکسیدی و غیره از سطح زیرلایه برای افزایش واکنش پذیری سطح است، که باعث تشکیل پیوندهای شیمیایی قوی می‌شود. همچنین هدف از ج) به حداقل رساندن تنش در فصل مشترک می‌باشد [۳۰].

۶.۲ تاثیر پارامتر دمای زیرلایه

دمای انباشت تاثیر عمیقی بر ریزساختار و همچنین بر خواص مکانیکی پوشش دارد. بطوریکه در طی پوشش دهی نیتريد تیتانیوم^۱ در دمای انباشت زیر ۲۰۰°C دارای ساختار ستونی متراکم، در نزدیکی ۴۰۰°C یک ساختار یکنواخت و در ۷۰۰°C دوباره یک ساختار ستونی دارد؛ بنابراین، بیشترین سختی و چسبندگی هر دو در حدود دمایی ۴۰۰°C حاصل می‌شود. همچنین رشد دانه در دمای بالای انجماد نیز باعث آسیب خواص مکانیکی پوشش می‌شود.

پیشرفت‌های جدید در پوشش TiN را می‌توان در سه جنبه خلاصه کرد: فرایند، کامپوزیت، و ساختار. با توجه به روند تحقیقات، مسیر توسعه ی پوشش TiN در جهت کاهش دمای فرآیند است و بنابراین تاثیر منفی پوشش دهی در دمای بالا بر زیرلایه را کاهش می‌دهد و گستره‌ی مواد و قطعات قابل پوشش دهی را گسترش می‌دهد. با این حال، به دلیل ماهیت تریبولوژیک ابزار، همه تحقیقات در فرایندهای جدید باید چالش چسبندگی را مد نظر قرار دهند: دمای پایین، باعث کاهش چسبندگی می‌شود. چسبندگی خوب و دمای انباشت پایین هدف تحقیقات اخیر می‌باشد [۱۲].

۷.۲ استوکیومتری

در پوشش نیتريد تیتانیوم ($TiNx$) زمانیکه استوکیومتری برابر یک است. ($x = 1$) یک تغییر رنگ شدیدی بوجود می‌آید، و پوشش رنگ طلایی به خود می‌گیرد. زمانیکه x اصطلاحاً زیر استوکیومتری است ($x < 1$) رنگ نقره‌ای و زمانیکه بالای استوکیومتری باشد ($x > 1$) رنگ مسی خواهد داشت. تنوع استوکیومتری نیتريد تیتانیوم باعث ایجاد خواص متنوع می‌شود [۱۲].

افزایش آهنگ شارش گاز نیتروژن تاثیر قابل توجهی در میزان نیتروژن لایه TiN ندارد، بلکه بیانگر این نکته‌ی مهم است که تغییرات نسبت N/Ti ناشی از تغییر مولفه‌ی تیتانیوم در لایه می‌باشد. و همچنین نرخ انباشت نیز مربوط به شمار اتم‌های تیتانیوم رسنده به سطح زیرلایه است. پس نرخ پایین تر انباشت نشان می‌دهد که اتم‌های تیتانیوم کمتری به زیرلایه می‌رسند و در نتیجه نسبت N/Ti افزایش می‌یابد [۱۴]. تنظیم رنگ نیتريد تیتانیوم تابعی از

¹Titanium Nitride

شار نیتروژن می‌باشد. با افزایش شار نیتروژن شدت طلایی و زردی رفته رفته افزایش پیدا می‌کند. در استوکیومتری درست نسبت اتمی تیتانیوم به نیتروژن یک به یک می‌باشد [۱۲].

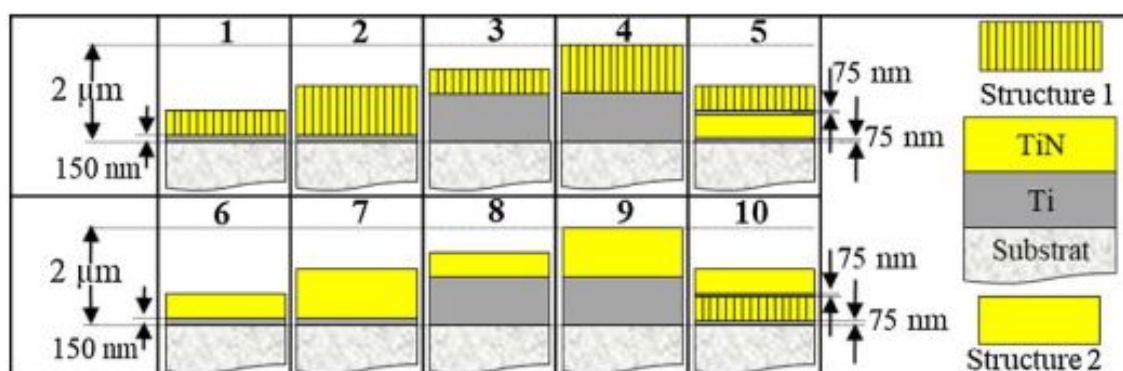
۸.۲ زمان و ضخامت

واضح است که با سپری شدن زمان، ضخامت لایه بیشتر می‌شود. همچنین با افزایش ضخامت پوشش نیتريد تیتانیوم سختی و مدول الاستیک هم افزایش می‌یابد [۳۳]. ضخامت لایه‌های TiN در روش CVD روی فولاد ابزار معمولاً ۷ تا ۹ میکرومتر در حالی که برای پوشش‌های PVD باریک تر و ۳ تا ۵ میکرومتر می‌باشد. ضخامت پوشش تاثیر بسزایی روی طول عمر ابزار دارد [۱۲].

۹.۲ مروری بر پژوهش‌های انجام شده تاکنون

در این قسمت به مرور تحقیقات صورت گرفته توسط محققین که به روش اسپاترینگ انجام شده اند پرداخته و نتایج حاصل تحلیل گردید و سپس اعمال پوشش‌های TiN ، TiC و $TiBN$ مطالعه و بررسی می‌گردد.

در تحقیقی که در سال ۲۰۱۸ توسط جی. وگا^۱ و همکاران انجام شد، تاثیر لایه‌های بینابینی^۲ تیتانیوم بر مقاومت خوردگی^۳ TiN به روش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم بررسی شد. لایه‌های Ti با ضخامت‌های متفاوت ولی با ترکیب یکسان و پارامترهای لایه نشانی ثابت و همچنین لایه‌های TiN با ساختار و ضخامت‌های متفاوت که بصورت شماتیک در شکل (۱.۲) مورد مطالعه قرار گرفتند.



شکل ۱.۲: تصویر شماتیکی از ضخامت پوشش‌ها، لایه‌های بینابینی و ساختار پوشش‌ها [۳۴]

برای کندوپاش از هدف تیتانیوم با درصد خلوص ۹۹/۸ استفاده شد. توان مورد استفاده

^۱J. Vega

^۲interlayers

^۳corrosion resistance

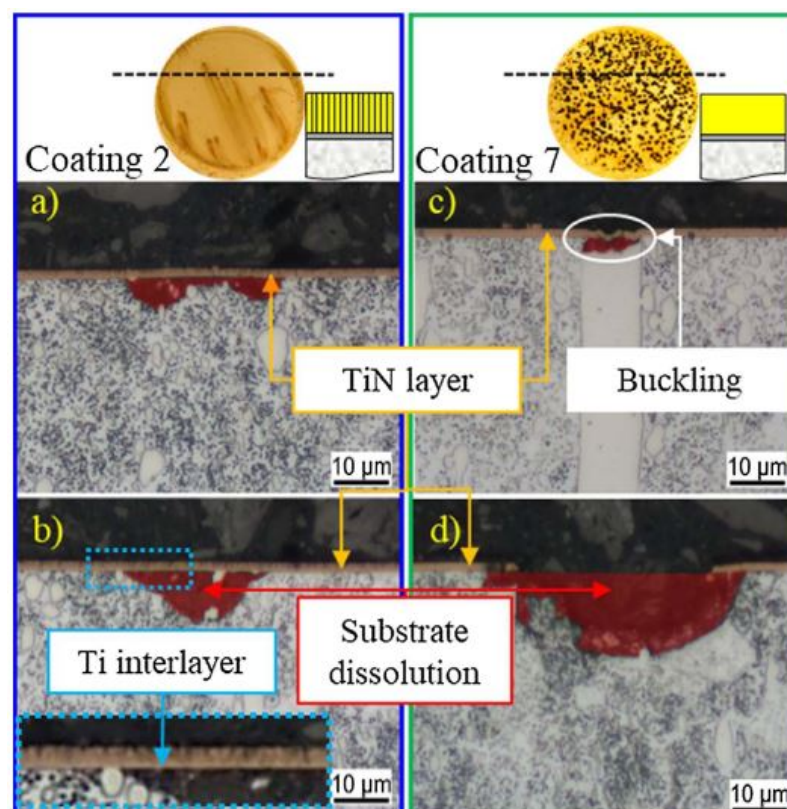
برای لایه نشانی ۲۰۰۰ وات تعیین شد و به زیرلایه ولتاژ بایاس ۴۰۰ ولت اعمال گردید. ولی لایه‌های TiN با ولتاژ بایاس ۷۵ و ۱۵۰ ولت پوشش دهی شدند.

پوشش دهی در دمای ۴۵۰°C و در اتمسفر مخلوط گازهای آرگون و نیتروژن و با فشار کل ۳۵۰ میلی پاسکال انجام شد. ضخامت لایه‌های بینابینی ۷۵ نانومتر و ۱۵۰ نانومتر و ۱ میکرومتر بودند. و پوشش‌های TiN تقریباً ۵/۰ میکرومتر و ۱ میکرومتر ضخامت داشتند. اندازه گیری الکتروشیمیایی روبشی SECM^۱ نواحی واکنش روی زیرلایه را به وضوح نشان می‌دهد. این نواحی در نقایص مربوط به ضخامت^۲ قرار دارند و هیچ توزیع یکنواخت در کل سطح وجود ندارد. بخاطر همین نقص، محلول به سرعت به زیرلایه می‌رسد. یک سلول گالوانیک بین زیرلایه و پوشش ایجاد شده و زیرلایه شروع به حل شدن می‌کند و مقاومت در برابر خوردگی به شدت کاهش می‌یابد. نتایج حاکی از بهبود مقاومت در برابر خوردگی با استفاده از لایه‌های ضخیم Ti است. همچنین با توجه به آنالیزها، افزایش ضخامت لایه TiN باعث افزایش مقاومت در برابر خوردگی شد. با این حال، افزایش ضخامت لایه Ti و ساختار لایه TiN تأثیر بیشتری در مقاومت در برابر خوردگی داشت. بهترین محافظت در برابر خوردگی با ترکیبی از لایه ضخیم Ti و لایه ضخیم و متراکم TiN بدست آمد. مشاهده شد که مقاومت در برابر خوردگی نه تنها به تراکم پوشش، بلکه به پایداری مکانیکی آن نیز بستگی دارد. همانطور که مشاهده می‌شود (شکل ۲.۲ a و b) پوشش شماره ۲ با لایه کم تراکم TiN قادر به حفظ یکپارچگی خود بدون حفاظت مکانیکی از زیرلایه است. در پوشش شماره ۷، لایه متراکم TiN حتی با خوردگی کمتر (زیرلایه) نسبت به پوشش شماره ۲، وجود کماتش^۳ در لایه را نشان می‌دهد (شکل ۲.۲ c). پس از کماتش، پوشش تخریب می‌شود و قسمت‌های بزرگی از زیرلایه را در معرض الکترولیت قرار می‌دهد (شکل ۲.۲ d).

¹Scanning electrochemical microscopy

²trough-thickness defects

³buckling



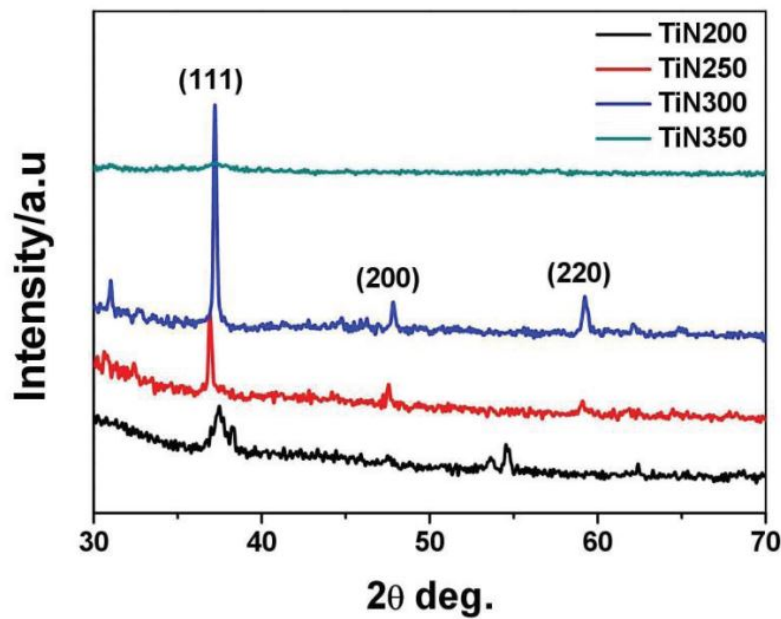
شکل ۲.۲: سطح مقطع زیرلایه های پوشش داده شده با TiN [۳۴]

مشاهده شد که پس از قطبش پتانسیودینامیکی، این پدیده در پوشش‌هایی با لایه‌های بینابینی ضخیم‌تر Ti به دلیل برهمکنش کم بین الکترولیت و زیرلایه رخ نداد. لایه‌های بینابینی Ti همچنین امکان تغییر شکل پلاستیک گسترده‌ای در بهبود مقاومت به شکست را فراهم کردند [۳۴].

در سال ۲۰۱۶ چاودا و همکارانش^۱ به مطالعه‌ی خواص تریبولوژی پوشش TiN ایجاد شده به روش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم پرداختند. برای لایه نشانی از هدف تیتانیوم خالص (۹۹.۹۹۹) استفاده شد و توان کندوپاش ۲۰۰ تا ۳۵۰ وات بود که در هر گام ۵۰ وات افزایش داشت. پوشش دهی در اتمسفری از مخلوط گازهای آرگون و نیتروژن با نسبت ۱۲/۸ انجام شد. زیرلایه‌های انتخابی فولاد، آلومنیوم و برنج بودند و دمای زیرلایه در هنگام لایه نشانی ۵۰۰°C تعیین شد. هدف از این پژوهش بررسی تاثیر توان کندوپاش بر ساختار و مورفولوژی سطحی پوشش‌ها بود.

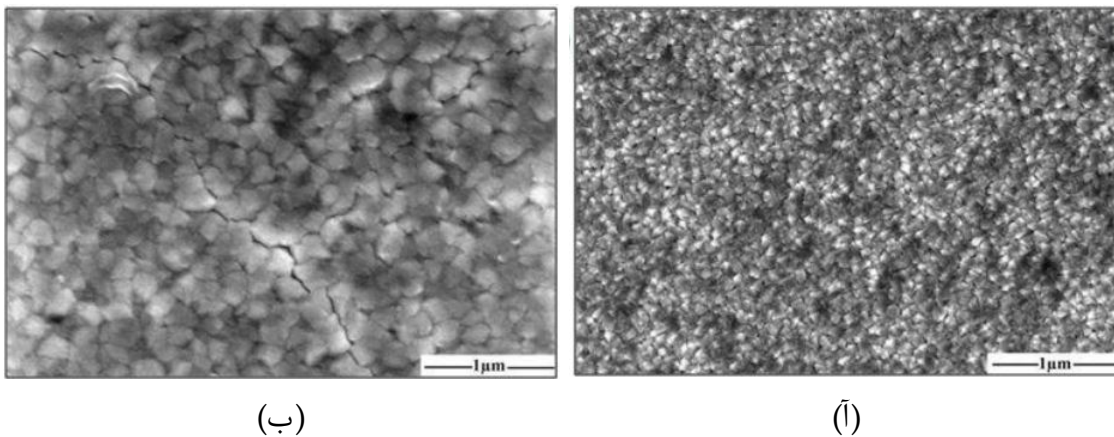
شکل (۳.۲) الگوهای پراش اشعه ایکس پوشش‌ها در توان‌های مختلف را نشان می‌دهد. با افزایش توان کندوپاش از ۲۰۰ تا ۳۰۰ وات شدت پیک‌ها با جهت گیری‌های (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) تقویت شدند. همچنین قویترین پیک (۱۰۰) در این توان بود. ولی تمام پیک‌ها در ۳۵۰ وات حذف شدند.

¹Mahesh R. Chavda



شکل ۳.۲: نمودارهای XRD پوشش‌های TiN در توان‌های مختلف کندوپاش [۳۵]

توپوگرافی سطحی پوشش TiN توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. تصاویر پوشش‌های TiN لایه نشانی شده در توان‌های ۲۰۰ و ۳۰۰ در شکل (۴.۲) نشان داده شده است. مشاهده شد که برحسب افزایش توان پوشش دهی، مورفولوژی سطحی پوشش TiN تغییر کرده و اندازه بلورک‌ها افزایش یافت.

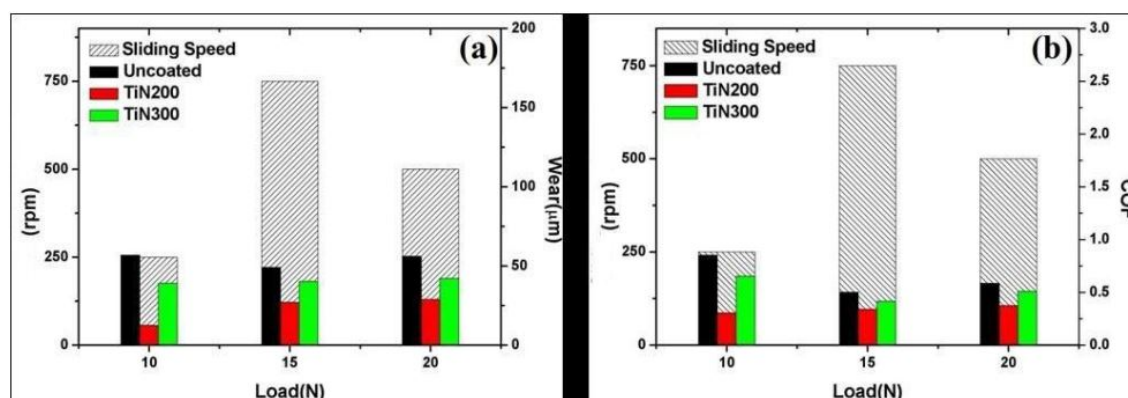


شکل ۴.۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش TiN در (A) توان ۲۰۰ وات ، (B) توان ۳۰۰ وات [۳۵]

نمونه‌های پوشش دار مقاومت سایشی بالا و ضریب اصطکاک پایینی در مقایسه با نمونه‌های بدون پوشش از خود نشان دادند. کمترین ضریب اصطکاک در توان ۲۰۰ وات مشاهده شد. تاثیر توان پلاسما روی خواص تریبولوژی بوسیله تریبومتر^۱ پین روی صفحه^۱ تحت

¹Pin on Disc

بارهای مختلف و شرایط چرخش متفاوت، در شکل (۵.۲) آورده شده است، که نشان دهنده ی میزان سایش و ضریب اصطکاک پوشش TiN روی زیرلایه آلومنیوم و زیرلایه ی بدون پوشش آورده شده است. همچنین بطور واضح می توان دریافت که بیشترین مقدار سایش را در مقابل $TiN_{۳۰۰}$ در rpm^۱ های مختلف ($۲۵۰rpm, ۵۰۰rpm, ۷۵۰rpm$) و بار عمودی ($۱۰N, ۱۵N, ۲۰N$) را دارا می باشد. ضریب اصطکاک نمونه های $TiN_{۲۰۰}$ کمتر از $TiN_{۳۰۰}$ می باشد [۳۵].



شکل ۵.۲: تاثیر توان روی زیرلایه فولاد بدون پوشش و با پوشش TiN (a) میزان سایش (b) ضریب اصطکاک [۳۵]

در سال ۲۰۱۳ مارتینز^۲ و همکاران پوشش های TiN با ضخامت متفاوت از ۲۰ تا ۱۲۰ نانومتر بوسیله سیستم کندوپاش را روی زیرلایه سیلیکون (۱۰۰) انباشت کردند. تاثیر ضخامت پوشش روی ساختار و تنش پسماند بصورت دقیق بررسی شد. پوشش های نانوبلوری TiN در جهت گیری (۱۱۱) ایجاد شدند. تنش فشاری در سراسر فصل مشترک پوشش - زیرلایه وجود داشت. آزمایشات نشان داد که تنش فشاری نسبتاً بالایی در سراسر فصل مشترک پوشش - زیرلایه (حدود ۳/۱۵ گیگاپاسکال) مخصوصاً برای لایه ی نازکتر ۲۰ نانومتری وجود داشت. استوکیومتری پوشش $[Ti]/[N]$ برای ضخامت های ۲۰ تا ۱۲۰ نانومتر ۱/۰۴ تا ۰/۹۷ بود پوشش با جهت گیری (۱۱۱) سختی ۶/۳۰ گیگاپاسکال و مدول الاستیک ۱۲۵ گیگاپاسکال از خود نشان داد.

نتایج نشان داد که با افزایش ضخامت پوشش TiN سختی و مدول الاستیک هم افزایش می یابد که در جدول زیر آورده شده است.

^۱rate per minute

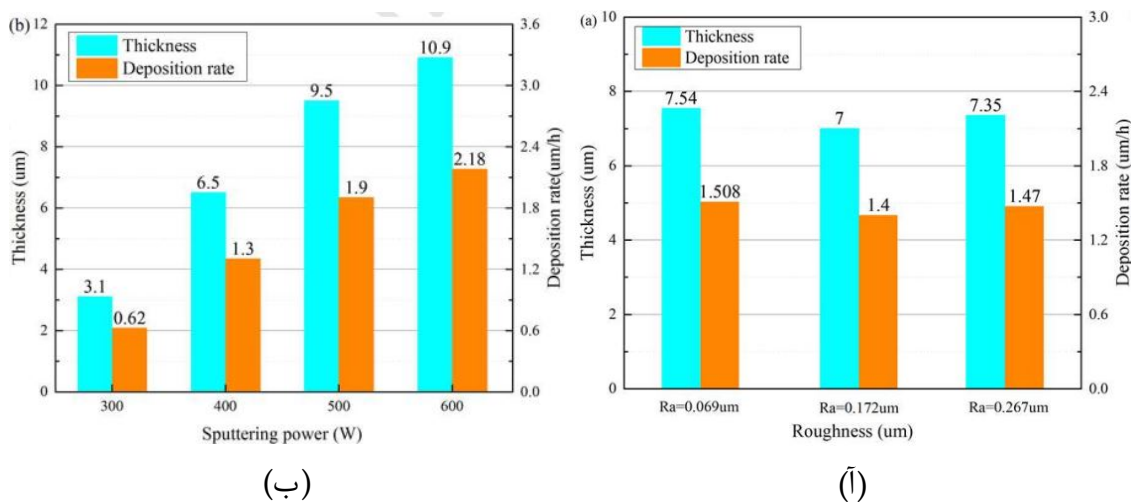
^۲G. Martinez

جدول ۱.۲: خواص مکانیکی پوشش‌های TiN [۳۳]

ضخامت نمونه (nm)	مدول الاستیک (GPa)	سختی (GPa)	زبری میانگین (nm)	بیشینه بار اعمالی (μN)
۱۲۰	۱۲۵	۶/۲۴	۰/۷	۴۲.۲۳
۴۸	۱۲۰	۶/۳۰	۱/۲	۹۷۴
۳۱	۱۱۴	۵/۸۲	۱/۲	۷۲۸

آنالیز XRD نشان داد که پوشش‌های TiN ساختار مکعبی با جهت گیری (۱۱۱) و (۰۰۲) از خود نشان دادند. و با افزایش ضخامت از ۲۰ تا ۱۲۰ نانومتر شدت پیک قویتر شد. و همچنین میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها نیز افزایش یافت [۳۳].

در سال ۲۰۱۸ وی وی ژیاو^۱ و همکاران پوشش TiN را با روش کندوپاش مغناطیسی روی زیرلایه آلایژ زیرکونیومی لایه‌نشانی کردند. سپس تاثیر زبری زیرلایه و توان کندوپاش را روی خواص مکانیکی و تریبولوژیکی از قبیل میکروساختار، ضخامت، آهنگ لایه‌نشانی و چسبندگی پوشش‌ها را مطالعه کردند. شکل (۶.۲) نشان می‌دهد که زبری سطح زیرلایه رابطه واضحی با ضخامت پوشش ندارد. و همچنین با توجه به شکل (۶.۲) واضح است که نرخ لایه‌نشانی با افزایش توان کندوپاش افزایش می‌یابد. که آن را اینگونه می‌توان توجیه کرد که با افزایش توان کندوپاش ذرات بیشتری در واحد زمان می‌توانند یونیزه شوند. بنابراین ذرات بیشتری می‌توانند روی زیرلایه انباشت شوند [۱۳].



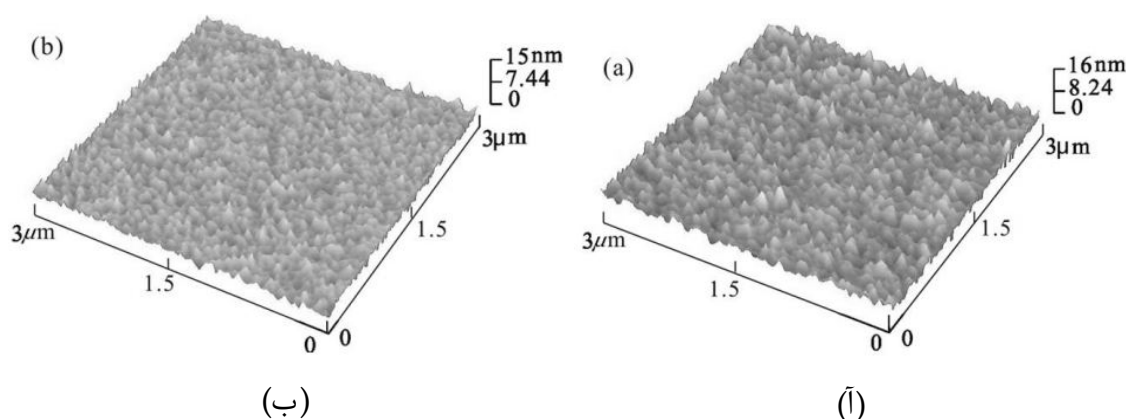
شکل ۶.۲: ضخامت و آهنگ انباشت پوشش‌های TiN با (آ) زبری سطح زیرلایه متفاوت (ب) توان کندوپاش متفاوت [۱۳]

در سال ۲۰۰۱ چاکرابارتی^۲ و همکارانش تاثیر شارش نیتروژن روی مورفولوژی فیلم $TiAlN$

¹Weiwei Xiao

²K. Chakrabarti

که به روش کندوپاش مغناطیسی فرکانس رادیویی لایه نشانی شد را بررسی کردند. لایه های $TiAlN$ با ضخامت $4/5-0/5$ میکرومتر با استفاده از هدف $TiAl$ و تحت شارش مختلف نیتروژن انباشت شد. در این مطالعه شارش آرگون ثابت (25 sccm) و شارش نیتروژن 10° تا 25 sccm متغیر تعیین شد. نتایج تصویر سطح مقطع SEM نشان داد که پوشش ها ساختار ستونی هستند و با افزایش شارش نیتروژن ساختار ستونی متراکم تر شد. که افزایش تراکم باعث مقاومت در برابر اکسیدشدگی پوشش می شود. با توجه به شکل (۷.۲) زبری سطحی با افزایش میزان نیتروژن بصورت جزئی کاهش یافت که ناشی از افزایش تراکم پوشش بود [۳۶].



شکل ۷.۲: تصویر AFM فیلم لایه نشانی شده با (آ) 10 sccm (ب) 20 sccm N_2 [۳۶]

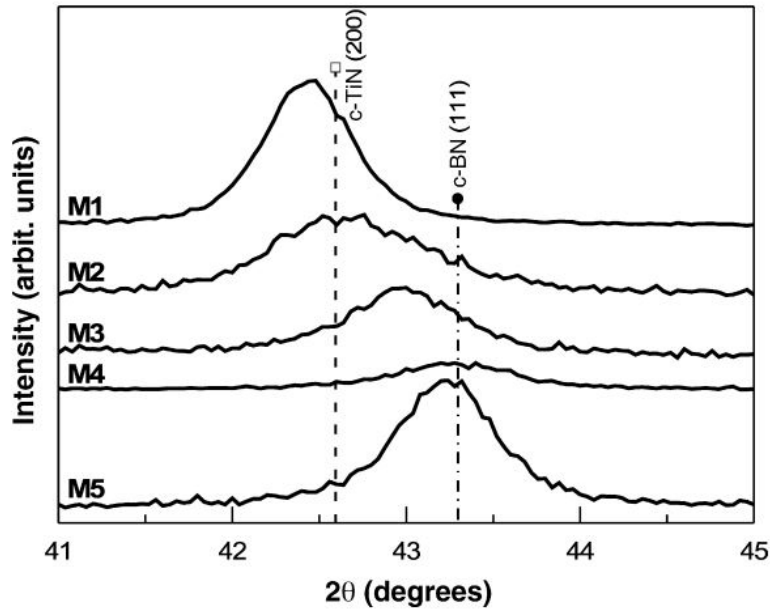
در سال 2008 چن^۱ و همکارانش پوشش های $TiAlN$ را روی زیرلایه سیلیکون به روش کندوپاش مغناطیسی با هدف کنترل حرارتی برای کاربرد در ماهواره ها بررسی کردند. برای لایه نشانی این پوشش ها از دو هدف Ti و Al بصورت همزمان برای کندوپاش استفاده شد. برای تشکیل پلاسما و پوشش دهی در محفظه گازهای نیتروژن و آرگون با نسبت های متفاوت وجود داشت، نسبت ترکیب گازها 60° و 100° N_2/Ar بودند بطوریکه در نسبت 60° درصد پوشش $TiAlN$ با ساختار مکعبی و جهت گیری (220°) و در ترکیب گازها بانسبت 100° درصد ترکیبی از دو فاز AlN هگزاگونال و $TiAlN$ مکعبی تشکیل شد. در حالت بیشینه نیتروژن ساختار پوشش فشرده تر و سطحی صاف تر بدست آمد. نتایج آزمون XPS نشان داد که نیتریدها (AlN_x, TiN) و اکسید نیتریدها (TiN_xO_y) و اکسیدهای (TiO_2, Al_2O_3) در سطح پوشش حضور داشتند. همچنین بررسی ها نشان داد که پوشش با استوکیومتری $Ti_{0.57}Al_{0.43}N$ بهترین تحمل حرارتی را برای سطوح با هدف کاربرد در ماهواره از خود نشان داد [۳۸].

در سال 2007 گنزالز^۲ و همکارانش ساختار و خواص مکانیکی پوشش های $TiBN$ را به روش کندوپاش مغناطیسی DC مستقیم بررسی کردند. برای پوشش دهی از دو هدف پودری با درصد وزنی 90° درصد تیتانوم و 10° درصد نیتريد بور استفاده شد. شار نیتروژن از 0 تا 20 sccm

¹J.T. Chen

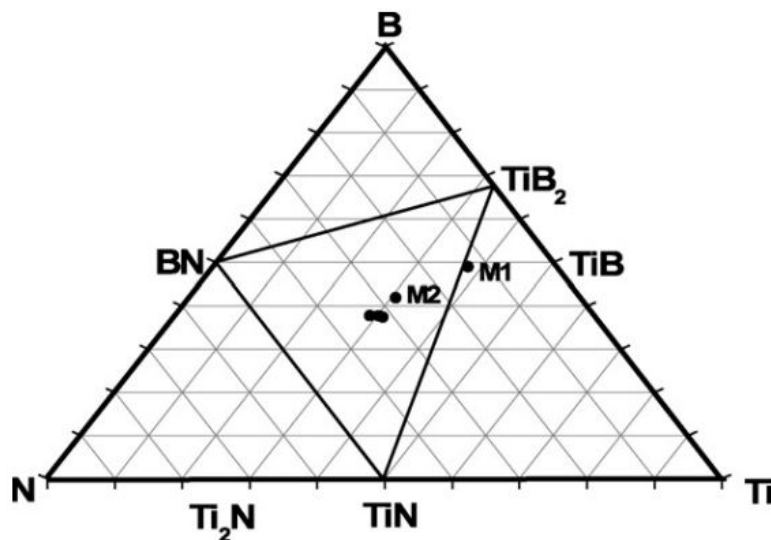
²L. Garcia-Gonzalez

متغیر بود در حالیکه شار آرگون 25 sccm و ثابت گرفته شد. تاثیر شار نیتروژن روی ساختار و خواص مکانیکی این پوشش‌ها مطالعه شد. نتایج پراش اشعه ایکس تشکیل سه فاز TiN ، BN و TiB_2 را نشان داد. با افزایش شار نیتروژن خواص مکانیکی تضعیف شدند. که ناشی از کاهش فاز TiB_2 (تا ۲۵ درصد) و تبدیل فاز بلوری TiN به فاز آمورف می‌باشد.



شکل ۸.۲: الگوی پراش اشعه ایکس برای کل نمونه‌ها [۴۷]

بیشترین میزان سختی برای نمونه‌های M_1 و M_2 بدست آمد. که می‌تواند ناشی از فاز بلوری TiN و فاز آمورف TiB_2 و سپس بخاطر کاهش اندازه‌ی بلورک BN باشد [۴۷].

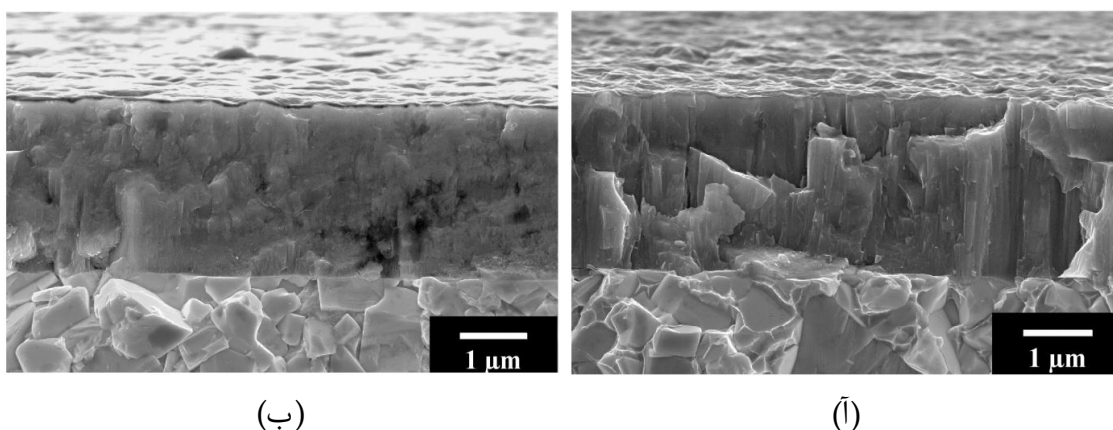


شکل ۹.۲: نمودار فاز سه تایی پوشش TiBN [۴۷]

در سال ۲۰۱۴ حکمت سیسک^۱ و همکارانش تاثیر شار نیتروژن را روی پوشش های $TiBN$ لایه نشانی شده روی فولاد ابزار سردکار به روش کندوپاش مغناطیسی بررسی کردند. پوشش ها ساختار ستونی و متراکم داشتند ماکزیمم ضخامت پوشش های $TiBN$ در شرایط R_1 ، $1/8$ میکرومتر و کمترین ضخامت برای نمونه R_3 ، $1/5$ میکرومتر بدست آمد. که یک کاهش ضخامت در پوشش با افزایش شار نیتروژن، افزایش بایاس ولتاژ و افزایش فشار کاری مشاهده شد. برحسب نتایج پراش اشعه ایکس پوشش ها شامل فازهای بلوری TiB_2 ، TiN ، $h-BN$ بودند. بیشترین سختی مربوط به زیرلایه ی فولاد ابزار D2 در شرایط R_1 که کمترین شار گاز نیتروژن را داشت. که مشاهده شد در بایاس ثابت با افزایش شار نیتروژن سختی کاهش می یابد. باتوجه به نتایج آزمون فروروندگی با افزایش شار نیتروژن چسبندگی پوشش افزایش یافت [۲۷].

در سال ۱۹۹۹ ماتیاس برگر^۲ و همکارانش پوشش TiB_2 را برای کاربردهای تریبولوژیکی به روش کندوپاش مغناطیسی روی زیرلایه سیمان کربنی^۳ بررسی کردند. همچنین از دو گاز آرگون و زنون برای کندوپاش استفاده کردند. آزمون پراش اشعه ایکس فاز TiB_2 هگزاگونال با جهت گیری قوی (۰۰۱) را نشان داد. پوشش ها دارای تنش پسماند فشاری بالایی بودند که با افزایش بایاس ولتاژ زیرلایه بوجود آمدند. ولی متقابلاً یک افت شدیدی در تنش پسماند بدلیل تغییر گاز کندوپاش از آرگون به زنون مشاهده شد. چسبندگی پوشش ها تقریباً خوب بود، در حالی که پیوستگی خوبی نداشت که ناشی از تنش فشاری در پوشش ها بود. همانطور که انتظار می رفت تمام پوشش ها مقاومت سایشی خوبی داشتند.

پوشش های اعمال شده با بیشترین ولتاژ بایاس همانطور که در شکل (۱۰.۲) مشخص است ساختار ستونی خیلی متراکم با لبه های تیز بین ستون ها از خود نشان دادند. و با کاهش ولتاژ بایاس تراکم پوشش کم شد و حالت ستونی از بین رفت.



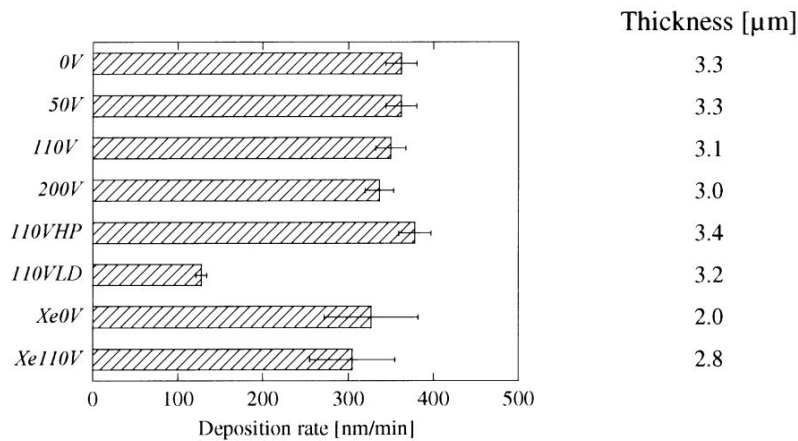
شکل ۱۰.۲: تصویر SEM از سطح مقطع پوشش TiB_2 (ا) ولتاژ بایاس ۲۰۰V (ب) ولتاژ بایاس ۷۰V [۳۹]

¹Hikmet Cicek

²Mattias Berger

³cemented carbide

تمام پوشش‌ها ضخامتی در حدود ۳ میکرومتر داشتند بجز پوشش نمونه Xe با ولتاژ بایاس ۰ ولت که ضخامتی در حدود ۲ میکرومتر داشت. با افزایش ولتاژ بایاس نرخ لایه‌نشانی کاهش یافت. همچنین دریافتند که آهنگ لایه‌نشانی تا حدی با افزایش فشار گاز آرگون افزایش می‌یابد. ضمن اینکه افزایش فاصله هدف تا زیرلایه باعث کاهش نرخ لایه‌نشانی می‌شد.



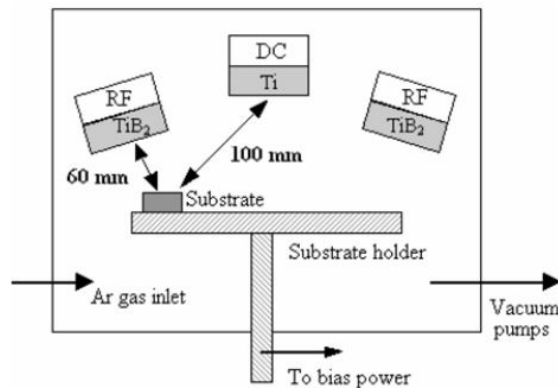
شکل ۱۱.۲: رنج انباشت برحسب ولتاژ بایاس و ضخامت نهایی لایه‌ها [۳۹]

تمام پوشش‌ها سختی بالایی از خود نشان دادند. چسبندگی پوشش‌ها نیز ارزیابی شد. همچنین مقاومت سایشی پوشش‌ها نیز عالی بدست آمد. خیلی بیشتر از TiB_2 .

این تحقیق نشان داد که شار یونی، یون‌های گاز مورد استفاده در پلاسما، بیشترین عامل تنش در سطح فیلم در حال رشد می‌باشد. بنابراین یک راه برای کاهش این تنش لایه‌نشانی روی زیرلایه با بایاس مثبت است، تا اجازه بمباران به یون‌ها برای فیلم در حال رشد ندهد، که در این حالت نیز نتایج با تئوری سازگار است [۳۹].

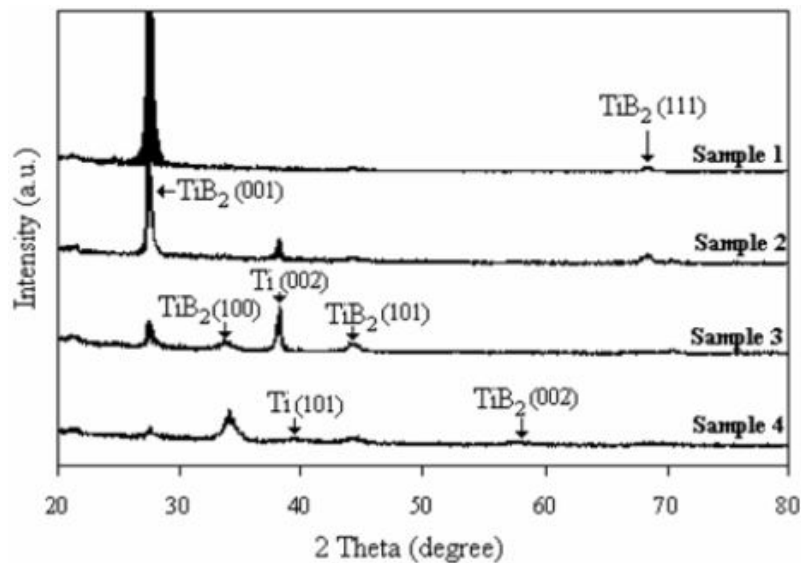
در سال ۲۰۰۶ پانیچ^۱ و همکاران خواص تریبولوژی و مکانیکی پوشش‌های چندلایه TiB_2 را مطالعه کردند. برای این کار به روش کندوپاش پوشش‌های چند لایه فوق سخت بر روی زیرلایه‌ی HSS اعمال کرده و خواص مقاومت سایشی و ویژگی‌های سطحی را بررسی کردند. پوشش‌ها توسط سیستم کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم و فرکانس رادیویی با استفاده از هدف‌های Ti و TiB_2 با توجه به شکل (۱۲.۲) روی زیرلایه HSS لایه‌نشانی کردند. نتایج آزمایشات نشان داد که پوشش‌های چند لایه‌ی TiB_2 سختی بالا و چسبندگی خوبی داشتند

¹N.Panich



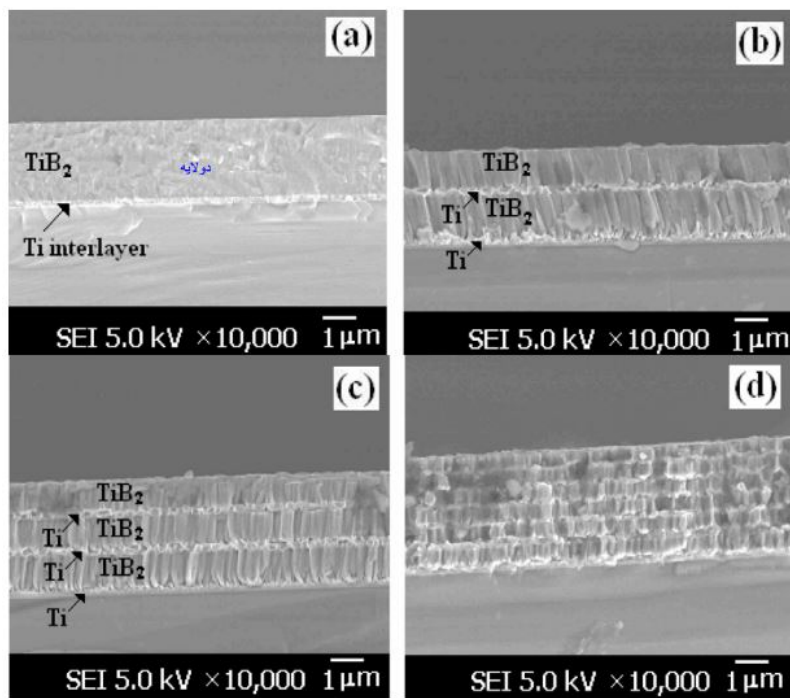
شکل ۱۲.۲: نحوه چیدمان و نوع هدف های مورد استفاده [۴۰]

الگور پراش اشعه ایکس برای نمونه‌ها در شکل (۱۳.۲) آورده شده است. تمام نمونه‌ها ساختار هگزاگونال با جهت گیری (۰۰۱) را نشان دادند ولی برای نمونه‌ی اول این جهت گیری شدت بیشتری داشت. همچنین مشاهده شد که با افزایش تعداد لایه‌ها این قله تضعیف شده و در مقابل قله (۱۰۰) تقویت گردید.



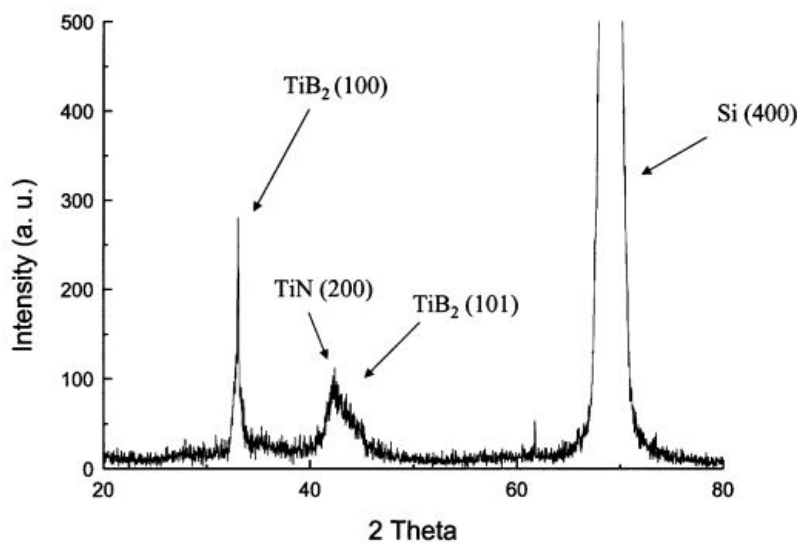
شکل ۱۳.۲: الگوی پراش پوشش‌های چندلایه TiB_2 [۴۰]

انتظار می‌رفت نمونه اول که دارای قویترین قله (۰۰۱) است سخت‌ترین لایه باشد. در این مطالعه مشاهده شد که پوشش ۶ لایه متناوب Ti/TiB_2 قویترین سختی را داشت (۳۶ گیگاپاسگال). همچنین تمام نمونه‌ها مقاومت سایشی خوبی داشتند و مقاومت زیرلایه را افزایش دادند. در شکل (۱۴.۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان می‌دهند که بجز نمونه‌ی اول سایر نمونه‌ها، ساختار ستونی از خود نشان دادند [۴۰].



شکل ۱۴.۲: تصاویر FESEM از سطح مقطع نمونه‌های (a)، (b)، (c) و (d) [۴۰]

در سال ۲۰۰۲ اعوادی^۱ و همکاران فیلم‌های $TiBN$ را به روش انباشت پرتو یونی^۲، لایه نشانی و ساختار و خواص مکانیکی و سطحی آنها را بررسی کردند. نتایج XRD برای پوشش‌های $TiBN$ که در شکل زیر قابل مشاهده است حضور فازهای TiB_2 با جهت گیری‌های (۱۰۰) و (۱۰۱) و TiN با جهت گیری (۲۰۰) را نشان داد.



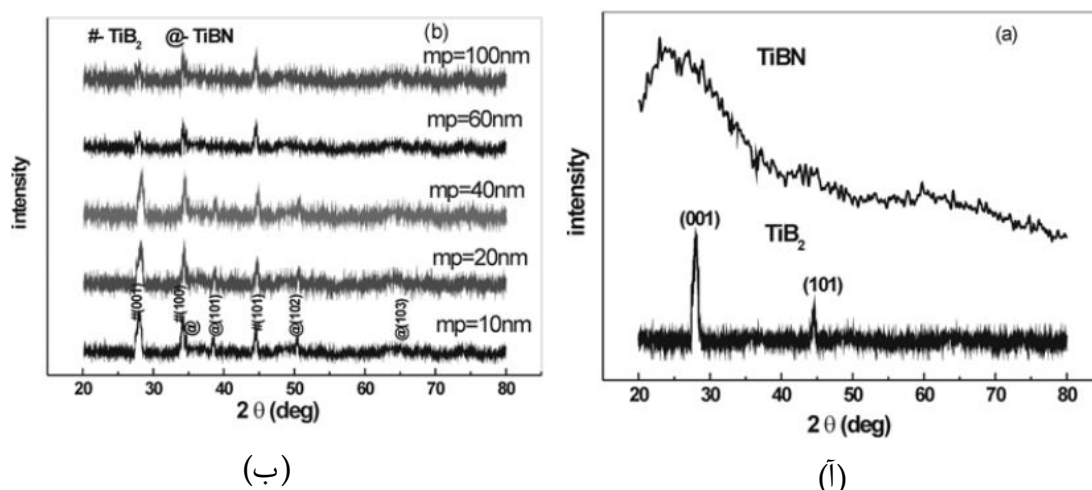
شکل ۱۵.۲: الگوی پراش اشعه ایکس پوشش‌های $TiBN$ [۴۱]

¹S.M. Aouadi

²ion beam assisted deposition

همچنین آنالیز طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) ترکیب شیمیایی فیلم‌ها را تعیین کرد و حضور سه فاز TiB_2 ، TiN و BN را تایید کرد و نشان داد که ترکیبات شامل ۷۶ درصد TiB_2 بلوری و ۹ درصد BN آمورف و بقیه از TiN تشکیل شده بودند. در نهایت سختی و مدول یانگ پوشش به ترتیب ۴۲ و ۳۲۵ گیگاپاسکال بدست آمد [۴۱].

در سال ۲۰۱۶ لین^۱ و همکاران پژوهشی با عنوان بررسی ساختاری و مشخصه‌یابی سطحی پوشش‌های چند لایه $TiB_2/TiBN$ را انجام دادند. پوشش‌ها با روش کندوپاش مغناطیسی روی زیرلایه‌ی سیلیکون اعمال شدند. در این کار برای افزایش چسبندگی از لایه بینابینی Ti بین زیرلایه و لایه‌ی TiB_2 استفاده شد. نتایج XRD نشان داد (۱۶.۲) پوشش تک لایه TiB_2 دارای فاز TiB_2 - هگزاگونال با بافت (۰۰۱) ولی پوشش $TiBN$ دارای بافتی آمورف بود.



شکل ۱۶.۲: الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های دی بورید تیتانیوم و نیتريد بورید تیتانیوم (آ) تک لایه (ب) چند لایه [۴۲]

$TiBN$ در حالت چند لایه دارای ساختار بلوری بود. ولی با افزایش ضخامت، تنش در لایه کاهش یافت و لایه $TiBN$ به آمورف تبدیل شد.

کوچکترین ضریب اصطکاک و بهترین مقاومت سایشی در پوشش‌های چند لایه $TiBN/TiB_2$ مشاهده شد. در دوره مدولاسیون^۲ کوچکتر بخاطر نفوذ لایه‌ها در (بدلیل کاهش تیزی فصل مشترک لایه‌ها میکروسختی سختی با کاهش روبرو شد. و همچنین کاهش سختی در دوره مدولاسیون بزرگتر احتمالاً به دلیل کاهش تنش در فصل مشترک ناپیوسته بوده است [۴۲].

¹W. S. Lin

²Modulation period

جدول ۲.۲: نتایج آنالیزهای مکانیکی [۴۲]

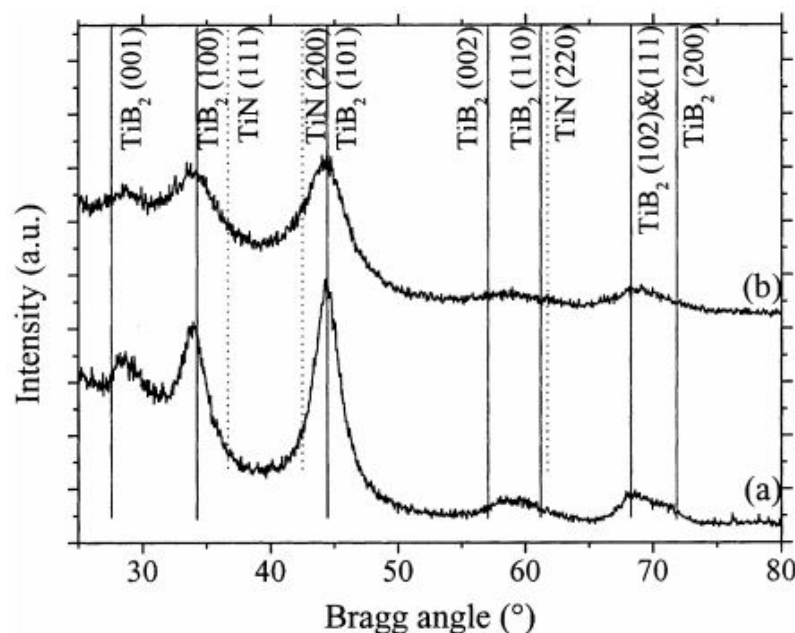
Modulation period(nm)	Hardness (GPa)	Critical load	Friction coefficient	Wear rate (mg/Nm)
singleTiB2	۱۶/۴	۷۵	۰/۶۶	۳/۱۲
single TiBN	۱۲/۰	۷۸	۰/۴۰	۳/۵۸
۱۰	۱۷/۲	۸۹	۰/۴۷	۱/۴۵
۲۰	۱۸/۵	۹۲	۰/۴۱	۱/۴۳
۳۰	۱۸/۱	۸۸	۰/۳۵	۱/۱۷
۴۰	۱۸/۲	۸۵	۰/۴۶	۱/۳۲
۶۰	۱۶/۸	۷۹	۰/۴۹	۱/۵۴
۸۰	۱۶/۱	۷۵	۰/۴۸	۱/۷۸
۱۰۰	۱۵/۰	۷۴	۰/۵۵	۱/۸۶

میاکه و همکاران^۱ در سال ۲۰۰۱ پوشش‌های نیتريد بورید تیتانیوم را با روش کندوپاش به کمک پرتوهای یونی سنتز کردند. تجزیه و تحلیل ساختاری نشان داد که پوشش‌ها دارای ساختار کامپوزیتی شامل بلورهای $TiB_2 - TiN$ و لایه‌ی نازک BN شش وجهی بودند. اگر چه سختی این پوشش‌های $Ti - B - N$ به طور کلی کمتر از TiB_2 خالص بود، عملکرد ضد سایش بهبود یافت. این بهبود با پیکربندی مفید نانوذرات سختی که در یک ماتریس روانکاری نرم می‌شود، توضیح داده شد، که قابلیت پوشش را برای از بین بردن تنش بدون شکنندگی افزایش می‌دهد. اثرات پارامترهای فرآیند مانند انرژی بمباران و جریان نیتروژن نیز مورد بررسی قرار گرفت. اگر چه سختی فیلم‌های $TiBN$ به طور کلی در مقایسه با TiB_2 خالص کاهش می‌یابد، ضریب اصطکاک کم (۰/۲) و خواص تریبولوژیکی بهبود یافته مشاهده شد. خواص فیلم به شدت تحت تأثیر انرژی بمباران قرار داشت. هنگامی که انرژی بمباران حدود 200 eV بود، بهبود قابل ملاحظه‌ای در مقاومت سایشی (دو مرتبه کمتر) تایید شد. سختی و ضریب اصطکاک، که از یک معماری چند فاز منحصر به فرد شامل فازهای سخت نانومقیاس (TiB_2, TiN) در داخل یک بافت روانکار توضیح داده شد [۴۳].

در سال ۲۰۰۱ پیرسون^۲ و همکاران پوشش‌های $TiBN$ را به روش کندوپاش لایه نشانه کرده و ساختار و خواص آنها را بررسی کردند. این پوشش‌ها روی زیرلایه فولاد و شیشه و با استفاده از هدف دی بورید تیتانیوم (TiB_2) در حضور مخلوطی از گازهای آرگون و نیتروژن اعمال شدند. نتایج نشان دادند که بهترین بلورینگی TiB_2 در کمترین حجم نیتروژن بوجود آمد. و همچنین بهترین ساختار بلوری در بیشترین مقدار نیتروژن حاصل شد. و نیتريد بور نیز بصورت آمورف تشکیل شد. همچنین میانگین اندازه بلورک با افزایش شار نیتروژن بزرگتر

¹J.L. He , S. Miyake

²J.F. Pierson



شکل ۱۷.۲: نتایج الگوی پراش اشعه ایکس (GIXRD) پوشش‌های $TiBN$ [۴۴]

در سال ۲۰۱۰ نیدهاردت^۱ و همکاران پژوهشی با عنوان مقاومت سایشی پوشش‌های نانوکامپوزیتی $TiBN$ سنتز شده به روش قوس کاتدی واکنشی^۲ انجام دادند. که با استفاده از دو کاتد Ti و TiB_4 و در حضور ترکیبی از گازهای آرگون و نیتروژن لایه نشانی شد. افزایش شار نیتروژن منجر به ایجاد فاز نانوبلور پایدار TiN شد که در داخل آمورف BN جای گرفته بود، این فرایند باعث تشکیل فاز نانوکامپوزیتی $TiN - BN$ شد. همچنین این پژوهشگران نتایج تحقیق خود را موفق اعلام کردند بطوریکه با انجام آنالیزهای مکانیکی، بیشترین سختی پوشش‌ها (4 GPa) بدست آمد که در عین حال بهترین مقاومت سایشی را نیز از خود نشان داد، که می‌تواند ناشی از حل شدن محلول جامد بور در TiN با ساختار $F.C.C.$ بود که منجر به تشکیل نانوکامپوزیت $TiN - TiB_x$ شد که در مقدار کمینه نیتروژن حاصل گردید. قابل ذکر است که تغییرات ولتاژ بایاس زیرلایه نیز در این کار بی‌تاثیر نبود بگونه‌ای که با افزایش آن از (-20°) تا (-140°) مورفولوژی سطحی نیز افزایش یافت [۴۵].

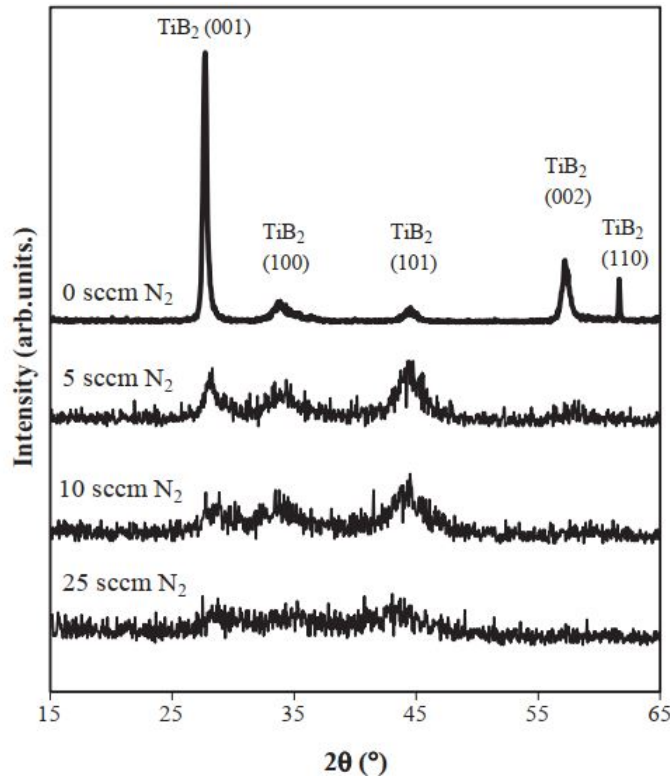
در سال ۲۰۰۵ گارسیا لوئیز^۳ و همکاران طی پژوهشی پوشش‌های نانوبلوری نیتريد بورید تیتانیوم را به روش کندوپاش مغناطیسی DC با استفاده از ماده هدف TiB_4 و در حضور مخلوطی از گازهای آرگون و نیتروژن روی زیرلایه‌ی HSS لایه نشانی کردند، و تاثیر پارامترهای لایه نشانی اعم از آهنگ شار نیتروژن و ولتاژ بایاس بر سختی و چسبندگی را بررسی نمودند. آهنگ شار گاز نیتروژن از 0.25 ssm تا 25 ssm و ولتاژ بایاس اعمالی بین -45° و -8° ولت متغیر بود.

¹Jörg Neidhardt

²Reactive Cathodic Arc Evaporation

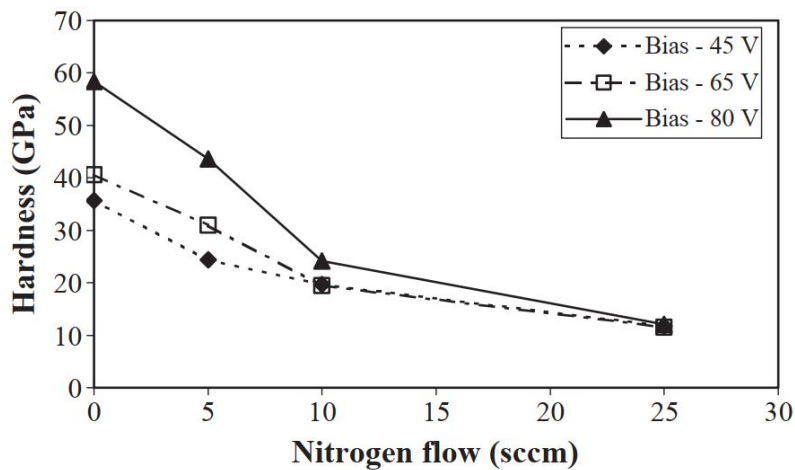
³García-Luis

بر حسب نتایج پراش اشعه ایکس تنها فاز بلوری ایجاد شده در این پوشش TiB_2 هگزاگونال بود که در شکل (۱۸.۲) نشان داده شده است. اندازه بلورک‌های TiB_2 برحسب شرایط پوشش دهی از ۲ تا ۱۵ نانومتر متغیر بود. که با افزایش اندازه بلورک افزایش تدریجی در سختی پوشش مشاهده شد.



شکل ۱۸.۲: الگوهای پراش اشعه ایکس پوشش‌های $TiBN$ با شار نیتروژن متفاوت [۴۶]

نتایج حاکی از آن بود که افزودن گاز نیتروژن به فرایند پوشش دهی باعث کاهش شدید سختی پوشش‌ها شد که می‌توان آنرا به آمورفی شدن پوشش مخصوصاً BN نسبت داد.



شکل ۱۹.۲: تاثیر آهنگ شار متفاوت گاز نیتروژن بر سختی پوشش‌ها [۴۶]

با بهینه کردن پارامترهای پوشش دهی در پوشش های بدون نیتروژن در ولتاژبایاس 80° - به سختی ۵۸ گیگاپاسکال دست یافتند. این درحالیست که بهترین چسبندگی روی فولاد در سختی ۳۵ تا 40° گیگاپاسکال بدست آمد و با افزایش ولتاژ بایاس تا 80° - اندکی با کاهش روبرو شد [۴۶].

گارسیا گنزالس و همکاران در تحقیقی دیگر در سال 2007 ساختار و خواص مکانیکی پوشش های $TiBN$ را با کندوپاش واکنشی از دوهدف Ti و BN ایجاد کرده بودند را مورد بررسی قرار دادند. جایی که قدرت دستگاه $200v$ دمای زیرلایه 150° درجه بود و جریان آرگون در مقدار $25sccm$ ثابت شده بود و جریان نیتروژن بین $2^\circ sccm$ تا $2^\circ sccm$ متغیر بود. پوشش ها بر روی زیرلایه هایی بانام های M_1 تا M_5 ایجاد شدند. محاسبات استوکیومتری و آنالیز XRD یک ریز ساختار از مواد کامپوزیتی شامل ترکیبی از فازهای (TiN) ، BN و TiB_2 هستند که در آنها TiB_2 آمورف است. وقتی که جریان نیتروژن از $5^\circ sccm$ تا $5^\circ sccm$ افزایش یافت از مقدار فاز بلوری TiN کاسته شده و به فاز آمورف تغییر حالت داد، و فاز BN مکعبی $(c - BN)$ ^۱ شروع به شکل گیری کرد. آنها متوجه شدند که یک رفتار مشابه در سختی و مدول یانگ با افزایش جریان نیتروژن برای تمام نمونه ها وجود دارد. حداکثر مقدار سختی و مدول یانگ به ترتیب $23/52$ گیگاپاسکال و $217/82$ گیگاپاسکال برای نمونه M_1 مشاهده شد. این مقادیر باتوجه به حضور فاز آمورف TiB_2 به نولن فاز غالب و فاز نانوبلوری TiN در جهت گیری بلوری (۱۱۱) است. با این حال وقتی جریان نیتروژن $5sccm$ است سختی و مدول یانگ به ترتیب $6/61$ و $116/31$ کاهش یافت. پس از افزایش جریان نیتروژن به $1^\circ sccm$ و $15sccm$ افزایش سختی و مدول یانگ مشاهده شد. حتی وقتی که فاز TiN کاملاً از بین می رود. برای نمونه M_3 این افزایش بخاطر حضور فاز های TiN و BN با جهت گیری مشابه (200) است. برای نمونه M_4 زمانی که همه دانه ها جهت گیری (200) دارند و اندازه دانه ها مقدار بهینه چند ده نانومتر را دارند حداکثر سختی دوباره به دست می آید. در نهایت برای نمونه M_5 با مقدار جریان نیتروژن $2^\circ sccm$ کاهش در سختی و مدول یانگ مشاهده گردید. این موضوع به علت افزایش دانه فاز BN و اینکه فاز TiN بطور کامل از بین رفته و باقیمانده تنها فاز TiN آمورف بود [۴۷].

در سال 2016 ساولا^۲ و همکاران تاثیر ولتاژ بایاس روی ساختار و خواص مکانیکی فیلم های $TiCN$ به روش کندوپاش مغناطیسی فرکانس رادیویی بررسی کردند. برای اینکار از هدف تیتانیوم خالص و با ترکیب گازهای آرگون، متان و نیتروژن استفاده شد. آزمایشات نشان دادند که افزایش ولتاژ بایاس منفی از 0° تا 100° نرخ انباشت از 31 به 9 نانومتر بر دقیقه کاهش یافت. فیلم های لایه نشانی شده با ولتاژ بایاس 0° ولت آمورف بودند، ولی فیلم های با بایاس های متفاوت ساختاری fcc با جهت گیری (100) داشتند. همچنین با افزایش بایاس، تیتانیوم از 38 به 52 درصد و کربن از 25 به 36 درصد افزایش یافتند. نتایج نشان دادند که فیلم های $TiCN$

¹cubic - BoronNitride

²N. Saoula

پوشش داده شده در بایاس ولتاژ زیرلایه ° تا ۷۰- ولت بیشترین سختی تا ۳۹ گیگاپاسکال، و مقاومت سایشی خوبی و کمترین ضریب اصطکاک را از خود نشان داد. با افزایش بایاس ولتاژ از ° تا ۷۰- سختی قویاً از ۱۶ تا ۳۹ گیگاپاسکال افزایش یافت و با افزایش بایاس تا ۱۰۰- به ۳۸ گیگاپاسکال کاهش یافت. کمترین جریان خوردگی نیز $2.5 mA/cm^2$ برای فیلم لایه نشانی شده با بایاس ۷۰- بود که پنج برابر کمتر از زیرلایه فولادی بدون پوشش بود ($114 mA/cm^2$). شدت، فرکانس و عرض قله‌های رامان به چندین پارامتر وابسته است (به عنوان مثال ترکیب شیمیایی، تقارن بلور، جرم اتمی، ترتیب پیوند، هندسه مولکولی، اختلال ساختاری، کشش یا فشارهای داخلی) که می‌توانند تأثیر بگذارند. ثابت نیروی ارتعاش، که به نوبه خود انرژی لرزش را دیکته می‌کند. شکل (۲۰.۲) طیف رامان به دست آمده برای زیرلایه‌های بدون بایاس و با بایاس را نشان می‌دهد که در آنها TiC_xN_y بصورت مشخص شده است. دو رنج برای طیف رامان بدست آمد. همانطور که انتظار می‌رود، در محدوده اول، از $150 cm^{-1}$ تا $800 cm^{-1}$ قله‌های رامان $TiCN$ ناشی از مدهای آکوستیک عرضی (TA) ^۱ آکوستیک طولی (LA) ^۲، آکوستیک مرتبه دوم (۲A) ^۳ و نوری عرضی (TO) ^۴ است و شدت آنها به تدریج با افزایش بایاس زیرلایه افزایش یافت افزایش می‌یابد. به منظور درک بهتر ساختار پوشش‌های آماده شده، طیف‌های رامان با چهار قله گاوسی در محدوده $100 - 800 cm^{-1}$ مرتب شده‌اند. طول موج‌های بدست آمده برای حالت‌های TA، LA، TO، یا LO پوشش‌های TiC_xN_y را نشان می‌دهد که هنگامی که ولتاژ بایاس زیرلایه افزایش می‌یابد، قله‌های رامان در یک موقعیت به سمت طول موج‌های پایین تغییر می‌کنند و بیانگر این است که تنش از نوع کششی ^۵ است. در این کار، همچنین مشاهده شد که با افزایش بایاس زیرلایه، شدت حالت‌های TA، LA، TO و LO افزایش می‌یابد، که در نتیجه نشانگر بهبود کیفیت بلوری است. علاوه بر این در ناحیه دوم در بازه‌ی ۱۱۰۰ تا $1800 cm^{-1}$ مشخصه فاز کربن آمورف است که با افزایش ولتاژ بایاس آشکار شد. همچنین طیف‌های مهم D (بی‌نظمی ^۶، 1350 تا $1380 cm^{-1}$) و G (”نشانگر گرافیت” ^۶، 1530 تا $1580 cm^{-1}$) برای ۷۰- و ۱۰۰- را نشان داد. این نشان دهنده حضور فاز کربن آمورف در پوشش‌های $TiCN$. حضور این دو باند از این فرضیه پشتیبانی می‌کند که پوشش‌های لایه‌نشانی شده مواد کامپوزیتی تشکیل شده از دانه‌های بلوری و فاز a-C هستند [۲۹].

¹Transverse acoustic

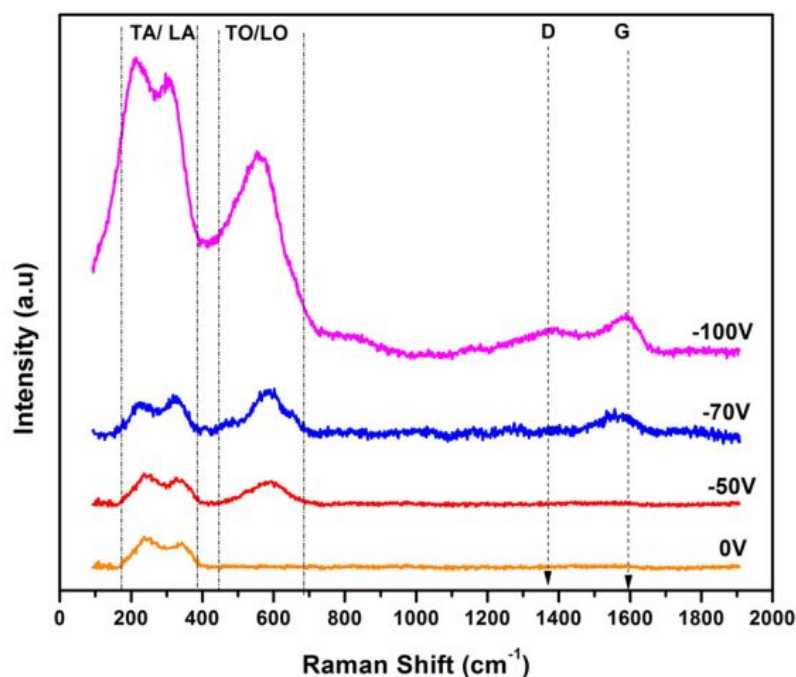
²Longitudinal acoustic

³Second-order acoustic

⁴Transverse optical

⁵Tensile nature

⁶Disorder



شکل ۲۰.۲: طیف های رامان پوشش های با ولتاژ بایاس و بدون بایاس $TiCN$ [۲۹]

در سال ۲۰۱۴ ایت دجافار^۱ و همکاران تاثیر ولتاژ بایاس اعمال شده به زیرلایه و فشار کاری روی فیلم های TiC را بررسی کردند. در این پژوهش از دو ماده هدف Ti و TiC خالص استفاده شد که به روش کندوپاش مغناطیسی رو زیرلایه های سیلیکون و شیشه و فولاد اعمال شد. و فشار کاری ۱۰ تا ۶۰ $mtorr$ تعیین گردید. در این تحقیق بصورت جداگانه برای تشکیل پوشش TiC یکبار از هدف Ti و یکبار دیگر از هدف TiC بصورت مقایسه ای استفاده شد. برای تعیین کیفیت ساختار بلوری TiC از طیف سنجی رامان در محدوده ی ۲۰۰ تا cm^{-1} ۱۸۰۰ استفاده گردید. در تمام نمونه ها طیف های رامان فیلم های TiC روی هر بلور کاربرد تیتانیوم مشابه شناسایی شدند: همچنین در محدوده ی ۱۱۰۰ تا cm^{-1} ۱۸۰۰ فاز آمورف کربن ظاهر شد.

پراکندگی رامان مرتبه اول^۲ در استوکیومتری TiC با ساختار سنگ نمک^۳ به دلیل مرکز تقارن وارونگی^۴ و اصل طرد پائولی ممنوع است، بنابراین قله رامان مشاهده نمی شود. ولی در پراکندگی مرتبه دوم به دلیل تشکیل بلور کامل^۵ قله ضعیفی مشاهده شد. شدت، فرکانس و عرض قله رامان قویاً به ترکیب شیمیایی، نقایص، ساختار بلوری و تنش داخلی در مواد پراکنده در رنج آکوستیک (LA،TA) عمدتاً توسط یون های سنگین تیتانیوم (معمولاً ۱۵۰ تا ۳۵۰ بر سانتی متر) تعیین می شود. درحالیکه قله های نوری رنج (۴۰۰ تا ۶۵۰ بر سانتی متر) به

¹Amina Zouina Ait Djafer

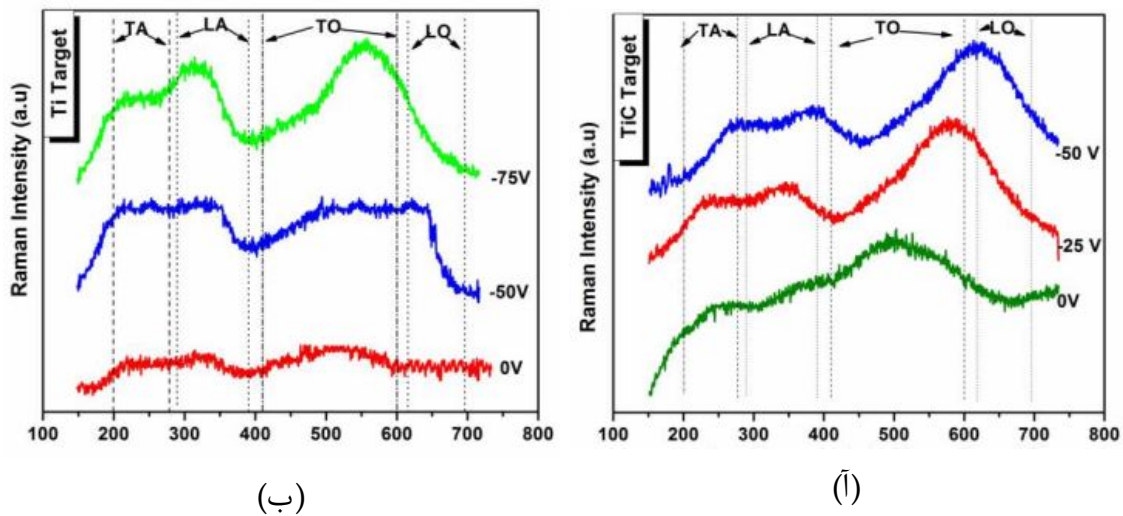
² First-order Raman scattering

³ Rocksalt structure

⁴Center of inversion symmetry

⁵Well crystalline

یون‌های سبک و سنگین کربن (LO،TO) نسبت داده می شود.



شکل ۲۱.۲: طیف های رامان پوشش TiC برحسب تغییرات ولتاژ بایاس با استفاده از (آ) هدف TiC و (ب) هدف Ti [۲۲]

برای پوشش های TiC لایه نشانی شده با هدف Ti ، طیف رامان چهار قله مشخصه نشان می دهد که نشانگر مشخصه TiC غیر استوکیومتری می باشد. که در شکل (ب) آورده شده است. موقعیت و شدت این قله ها با افزایش ولتاژ بایاس تغییر کرد که نشان دهنده بهبود کیفیت بلور است. وضعیت برای طیف رامان لایه TiC لایه نشانی شده با هدف TiC (شکل آ) هم مشابه بود. طیف رامان با استفاده از نوار مرکزی^۱ در محدوده 600 cm^{-1} توسط نقص جای خالی^۲ کربن برای نمونه های با بایاس، و ناحیه ی با فرکانس پایین نشان داده شده با نوار مرکزی 210 cm^{-1} غالب بود.

فیلم های لایه نشانی شده بصورت متراکم و همچنین یکنواختی خوب به دست آمدند. الگوی پراش نمونه های ایجاد شده با هدف TiC جهت گیری (۱۱۱) داشتند که می تواند ناشی از میزان کمبود انرژی سطحی در حالت تنش باشد. در واقع می توان گفت افزایش تحرک در طی انباشت ساختار فیلم را به سطح پایین انرژی با تشکیل بافت (۱۱۱) هدایت کرد. همچنین ساختار بلوری فیلم های لایه نشانی شده با هدف Ti با افزایش ولتاژ بایاس جهت گیری 200 از خود نشان داد و همچنین در زوایای پایین XRD در ولتاژ بایاس بالا قله 220 ظاهر شد. برای هدف های با افزایش ولتاژ بایاس از 0 تا 70 - سختی از 15 تا 30 گیگاپاسکال افزایش یافت. در لایه های ایجاد شده با هدف TiC با افزایش فشار از 10 میلی تور تا 60 میلی تور سختی به ترتیب از $20/45$ به $10/28$ گیگاپاسکال کاهش یافت. به این دلیل که با افزایش فشار تعداد برخوردها افزایش می یابد، و باعث کاهش انرژی آنها و بنابراین کاهش بمباران یونی می شود. برای پوشش های لایه نشانی شده با تیتانیوم، سختی از $11/95$ گیگاپاسکال در 16 میلی تور به

¹Band centered

²Vacancies

۳۰/۹۵ گیگاپاسکال در ۵۰ میلی تور و سپس با افزایش فشار به ۶۰ میلی تور سختی تا ۲۵/۷۸ گیگاپاسکال کاهش یافت. برای هدف‌های TiC با افزایش بایاس منفی از ۰ تا ۷۰- سختی از ۱۵/۲۷ به ۳۰ گیگاپاسکال افزایش یافت. سختی پوشش‌های با هدف Ti از ۸ گیگاپاسکال در ۰ ولت به ۲۰ گیگاپاسکال در ۲۵- ولت افزایش یافت. تاثیر بایاس زیرلایه این است که باعث افزایش شمار ذرات یونیزه‌ی رسنده به زیرلایه شده که باعث می‌شود تعداد برخوردها توسط آرگون و یون‌های متان می‌شود [۲۲].

۱۰.۲ مطالعه و بررسی پتنت‌ها، در راستای پروژه

یکی از آخرین پتنت‌ها در این حوزه پتنتی است که هدف آن بهبود عمرکاری ابزار با افزایش مقاومت سایشی و اکسید شدگی قطعه به کمک پوشش سخت نیتريد آلومنیوم تیتانیوم می‌باشد. مخترعین در این پروژه به دنبال یک روشی کاربردی برای بهبود پوشش‌های نیتريد آلومنیوم تیتانیوم ($TiAlN$) و سایر پوشش‌های سخت بودند. در این پتنت برای دستیابی به پوشش سخت و محافظ برای ابزار، کامپوزیت سه جزئی $TiAlN$ به روش انباشت بخار شیمیایی (CVD) روی زیرلایه کاربید تنگستن در دمای ۸۵۰ درجه پوشش داده شد. پوشش $TiAlN$ در این پتنت با ساختار بلوری ستونی و شامل $TiAlN$ با بیشینه Al دارای ساختار fcc ، که دارای کامپوزیت بصورت $(Ti_{x_1}Al_{y_1})N$ که نسبت اتمی x_1 و y_1 به ترتیب برابر است با $x_1 = 0.05$ و $y_1 = 0.995$ و همچنین برای $TiAlN$ با مقدار بیشینه Ti نیز دارای ساختار ستونی fcc دارای کامپوزیت بصورت $(Ti_{x_2}Al_{y_2})N$ که نسبت اتمی x_2 و y_2 به ترتیب $x_2 = 0.5$ و $y_2 = 0.5$ می‌باشد. بررسی‌ها نشان دادند که هر یک از لایه‌های بیرونی $TiAlN$ با مقدار بیشینه Ti و مقدار بیشینه Al هنگام کارکرد قطعه با حرارت بالا با تغییر فاز از fcc به hcp مواجه می‌شوند که باعث افزایش مقاومت سایشی و مقاومت اکسیداسیون شد [۴۸].

این پتنت مربوط به پوشش دهی ماکرو ذرات با روش قوس کاتدی با هدف سختی سطحی است. در این پروژه مخترعین دریافته‌اند که از روش قوس کاتدی می‌توان برای بهبود تشکیل ماکرو-ذرات، اندازه بلورک، تغییرات کامپوزیت و خواص پوشش استفاده کرد. بهبود خواص روغنکاری، آبدوستی، آبریزی، مقاومت خوردگی، مقاومت فرسایشی، بافت سطح، مقاومت الکتریکی و سایر از جمله خواص قابل وصول با روش قوس کاتدی می‌باشند. مواد کاتدی مناسب برای این کار عبارتند از تیتانیوم، آلومنیوم، کروم و ترکیب آنها هستند که در بین آنها تیتانیوم و آلومنیوم بیشتر ترجیح داده می‌شوند. که برای ایجاد کاربیدها و نیتريد‌ها به کار می‌روند. گازهای مناسب برای این کار نیتروژن، آرگون و در بعضی موارد استیلن و اکسیژن نیز استفاده می‌شود که نیتروژن و آرگون برگزیده شدند. در نهایت پوشش $TiAlN$ به حالت ماکروذره با خواص مکانیکی خوب ایجاد شد [۴۹]. نتیجه اینکه روش قوس کاتدی یک روش پلاسمایی مناسب برای پوشش دهی مواد سرامیکی سخت می‌باشد. که به عنوان یک روش مناسب در مقیاس نیمه صنعتی با توجه به امکانات موجود در کشور در مراحل آتی پروژه می‌توان

از این روش بهره برد.

در این پتنت مقاومت سایشی پوشش سخت بصورت عالی بهبود پیدا کرد، لایه اول TiAlN سخت و لایه دوم شامل گروهی از لایه‌های زیرین می‌باشد. هر یک از گروه لایه‌های زیرین شامل لایه‌ی زیرین اول نیتريد سيليكون تیتانیوم و لایه‌ی زیرین دوم نیتريد آلومنیوم تیتانیوم می‌باشد. در نهایت سختی لایه با استفاده از روش نانوسختی سنجی آزمون شد. که میانگین سختی لایه‌ها ۳۰ گیگاپاسکال بدست آمد [۵۰].

پوشش‌های سخت و روش‌های پوشش‌دهی آنها از جمله TiAlN که در پوشش‌دهی ابزارآلات برشکاری کاربرد دارد، همچنین تاثیر اندازه بلورک‌ها در خواص نهایی پوشش، همچنین تاثیر درصد اجزاء ترکیب در این پتنت بررسی گردید. پوشش‌های شامل حداقل تک لایه TiAlN، ۲ تا ۱۵ درصد وزنی با فاز هگزاگونال و بصورت کامپوزیت $(Al_xTi_{1-x})N$ ، مقدار مولفه‌ی x رنجی از ۵۳.۰ تا ۵۸.۰ مول دارد. پوشش‌های TiAlN نیز از پوشش‌های سه جزئی تیتانیوم دار می‌باشند و در بیشتر موارد خواص مکانیکی قویتر و مقاومت بیشتری در برابر سایش از خود نشان می‌دهد. از این پوشش‌ها بیشتر در پوشش‌دهی ابزارآلات برشکاری و سوراخکاری می‌توان به عنوان مرحله نهایی در صنعت قطعه سازی استفاده کرد [۵۱].

در این پتنت مقاومت سایشی و فرسایشی پوشش تیتانیوم نایترايد غير استوكيومتری با درصد‌های نیتروژن ۳۲/۵ تا ۴۷ روی زیرلایه پوشش داده شده با تیتانیوم بررسی شده است. همانطور که می‌دانیم در پوشش‌دهی تاثیر استوكيومتری روی ساختار و بخصوص خواص مکانیکی معنی دار است و ما با استفاده در این پتنت تاثیر استوكيومتری روی مقاومت سایشی پوشش نیتريد تیتانیوم بررسی کردیم [۵۲].

در این پتنت روش ساخت هدف نیتريد تیتانیوم برای سیستم کندوپاش بیان شده است. روش پرسکاری مورد استفاده در این پتنت ایزواستاتیک گرم می‌باشد. به این صورت که پودر نیتريد تیتانیوم در اندازه ۱ میکرومتر داخل محفظه‌ی فولادی سیستم ایزواستاتیک گرم ریخته شد و در اثر ارتعاش و فشار به اندازه ۱۰ تا ۱۰۰ میکرومتر درآمد، سپس تحت دما و فشار بهینه شده قرار گرفت تا استحکام مناسب را داشته باشد. در نهایت از هدف به دست آمده تحت آزمون‌های مکانیکی و آزمون خلاء قرار گرفت، که برآورده کننده‌ی ویژگی‌های مورد نظر بود. این هدف برای لایه نشانی کندوپاش استفاده شد و نرخ انباشت ۳ تا ۴۰ آنگسترون در ثانیه بود که می‌تواند در مدت زمان کمی ضخامت قابل ملاحظه‌ای را ایجاد کند. با توجه به این که برای ایجاد پوشش نیتريد تیتانیوم (در روش‌های فیزیکی) از هدف تیتانیوم به همراه گاز واکنشی نیتروژن استفاده می‌شود و رسیدن به استوكيومتری بهینه یکی از چالش‌های این تکنولوژی می‌باشد استفاده از این نوع هدف می‌تواند تسهیل کننده روند پژوهش در این حوزه باشد [۵۳].

فصل ۳

معرفی روش های سنتز و آنالیزهای مورد نیاز

۱.۳ پوشش دهی نمونه‌ها به روش کندوپاش

۱.۱.۳ مواد اولیه و آماده‌سازی نمونه‌ها

۱.۱.۱.۳ انتخاب زیرلایه‌ها

آلیاژی که پایه آن از آهن است و کمتر از ۲ درصد کربن دارد استیل یا فولاد نامیده می‌شود. بسته به نوع و مقدار دیگر عناصر موجود در آن خواص مکانیکی نظیر سختی و شکل پذیری تعیین می‌شود. فولاد ۳۰۴ پرمصرف ترین نوع فولاد زنگ نزن در بین تمام فولادهای ضد زنگ می‌باشد. فولاد ۳۰۴ و تعداد دیگری از فولادهای این سری شامل ۱۸ درصد کروم و ۸ درصد نیکل هستند و به همین دلیل به نام فولاد ۸-۱۸ هم شناخته می‌شوند. علاوه بر این کربن این فولادها کمتر از ۰/۰۸ درصد است و خاصیت مغناطیسی ندارند. تحمل حرارتی آن بالاست (تا ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد) و همچنین به دلیل گستره‌ی وسیع کاربرد آن از صنعت قطعه سازی گرفته تا لوازم خانگی، صنایع غذایی و تجهیزات پزشکی. به همین دلیل است که از آن به عنوان زیرلایه در این پروژه انتخاب شد. آماده سازی زیرلایه: بعد از تهیه ورق فولاد ۳۰۴ به ضخامت ۲ میلی متر، در ابعاد $1/5 \times 1/5$ سانتی متر، برش داده شد. سپس برای راحتی کار و جلوگیری از اتلاف زمان با چسب دوطرفه روی یک نگهدارنده چسبانده شد تا همزمان ۵ یا ۶ نمونه پولش شوند و با سمباده‌های در نرخ‌های ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰، ۲۴۰۰ و ۴۰۰۰ هر کدام به مدت حدوداً ۵ دقیقه پولیش شدند. و سپس برای افزایش یکنواختی و صافی سطح نمونه‌ها به همراه دوغاب آلومینا روی صفحه‌ی مخصوص پولیش نهایی انجام شد. برای تهیه دوغاب با پودر آلومینا (با اندازه ۱ میکرومتر) در آب مقطر حل شد که غلظت آن بطور تجربی تعیین گردید. در نهایت به مدت ده دقیقه در محلول اتانول، آب مقطر و استون، داخل التراسونیک قرار گرفت تا هرگونه آلودگی و ناخالصی از سطح زیرلایه زدوده شود.



شکل ۱.۳: زیرلایه های پولیش شده قبل لایه نشانی

۲.۱.۱.۳ آماده سازی نمونه‌ها برای تصویر میکروسکوپ الکترونی

برای ایجاد تصویر FESEM از سطح مقطع نمونه‌های فولادی باید سطح مقطع آن پولیش شود، به همین دلیل برای راحتی کار و کاهش خطای پولیش کاری نمونه‌ها مانت شدند. به این صورت که پراکسی و رزین با هم مخلوط شدند تا محلول یکنواخت و بدون حباب حاصل شود، سپس با قطره چکان به مقدار یک و نیم قطره پلی استیلن (به عنوان کاتالیزور) به محلول اضافه گردید. در این حالت نمونه‌ها به صورت عمود بر سطح داخل محلولی که در حال سخت شدن بود قرار گرفتند و بعد از گذشت ده دقیقه مانت‌ها سخت شده و آماده پولیش کاری بودند.



شکل ۲.۳: نمونه‌های مانت سرد شده برای FESEM



شکل ۳.۳: نمونه های مانت گرم شده برای آنالیز FESEM

۲.۱.۳ جنس هدف

برای پوشش دهی TiN از هدف Ti با قطر ۲ اینچ و ضخامت ۳ میلیمتر استفاده شد. درصد خلوص آن ۹۹.۹۹ به عنوان تامین کننده تیتانیوم و از گاز واکنشی N_2 برای تامین مولفه نیتروژن استفاده شد.

سپس هدف های تیتانیوم و کربن با درصد خلوص ۹۹.۹۹ بصورت کندوپاش همزمان برای لایه نشانی TiC بدون استفاده از گاز واکنشی مورد استفاده قرار گرفتند.

و در آخر برای ایجاد پوشش سه جزئی $TiBN$ از هدف دوجزئی TiB_2 استفاده شد. دارای خلوص ۹۹/۵ درصد و ابعاد آن، دایره ای به قطر ۲ اینچ و به ضخامت ۳ میلی متر بود. همچنین از هدف تیتانیوم با درصد خلوص ۹۹.۹۹ با ابعاد ذکر شده برای افزایش چسبندگی (لایه رابط) استفاده گردید.



(آ) هدف کربن (ب) هدف تیتانیوم (ج) هدف دی بورید تیتانیوم

شکل ۴.۳: هدف های مورد استفاده در این پژوهش

۳.۱.۳ روش لایه نشانی کندوپاش مغناطیسی

مقدمه

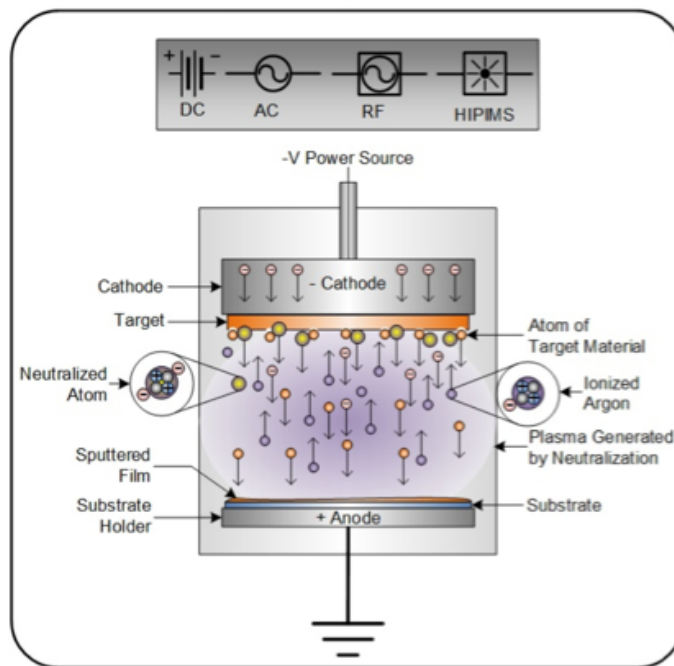
پیشرفت های گسترده ای در فناوری لایه های نازک روی داده است که در بخش های مختلف صنعت کاربرد گسترده ای دارد. تا به امروز روش های مختلفی برای ساخت لایه های نازک معرفی شده است که روش کندوپاش^۱ یکی از انواع روش های لایه نشانی فیزیکی از فاز بخار (PVD) محسوب می شود که لایه نشانی فیزیکی از فاز بخار نیز به نوبه خود جز روش های لایه نشانی در خلأ است. مانند سایر روش های لایه نشانی فیزیکی تحت شرایط خلأ، روش کندوپاش نیز شامل (الف) تبخیر ماده منبع؛ (ب) انتقال بخار از منبع به زیرلایه و (ج) تشکیل لایه نازک روی زیرلایه با انباشت بخار منبع مورد نظر است. در روش کندوپاش، برای این که ماده منبع به فاز بخار خود منتقل شود، از برهم کنش فیزیکی ذره هایی که به ماده منبع یا هدف^۲ برخورد می کنند استفاده می شود. ماده هدف که به ولتاژ منفی متصل است، نقش

¹Sputtering

²target

کاتد را دارد. با بمباران و برخورد ذرات پراثری به سطح هدف، اتم‌ها یا مولکول‌های آن از سطح جدا شده و به بیرون پرتاب می‌شوند و در میدان ایجاد کننده پلاسما شتاب می‌گیرند. زیرلایه به ولتاژ مثبت متصل است و در واقع آند است و لایه‌ای از جنس هدف روی آن انباشت می‌شود. این روش برای ایجاد پوشش و ساخت لایه‌های نازکی که کاربردهایی مانند اپتیکی و ذخیره‌سازی مغناطیسی دارند، استفاده می‌شود [۱]. با استفاده از ذرات با انرژی حدود ۵۰ تا ۱۰۰۰ الکترون‌ولت، سطح هدف بمباران می‌شود که با برخورد ذرات پراثری به هدف، اتم‌های هدف به بیرون از آن پرتاب می‌شوند. این فرایند، کندوپاش نامیده می‌شود. کاتد یا هدف که از جنس ماده پوشش دهنده است، به ولتاژ منفی متصل می‌شود. زیرلایه نیز در موقعیت آند قرار می‌گیرد. ابتدا فشار اولیه محفظه کندوپاش به 10^{-6} تا 10^{-9} تور می‌رسد (البته در حالت ایده‌آل) و از آنجایی که متداول‌ترین شیوه برای فراهم کردن یون و تولید پلاسما، عبور مداوم گازی مانند آرگون است، با ورود این گاز به محفظه، فشار به ۱ تا ۱۰۰ تور افزایش می‌یابد و در دمای نزدیک یا بالاتر از انرژی یونیزاسیون اتمی، با برخورد الکترون به اتم‌های گاز، این اتم‌ها به الکترون‌ها با بار منفی و یون‌ها با بار مثبت تجزیه می‌شوند که به همین ترتیب الکترون اولیه و الکترون‌های ثانویه‌ای که در اثر یونیزاسیون تولید شده‌اند، دوباره در یونیزه کردن سایر اتم‌های گاز شرکت می‌کنند و پلاسما یا قوس درخشان که همان گاز یونیزه شده‌ای است که همه یا بخش قابل توجهی از اتم‌های آن یک یا چند الکترون از دست داده‌اند و به یون‌های مثبت تبدیل شده باشند، شکل می‌گیرد. پتانسیل منفی که به کاتد یا هدف اعمال می‌شود، ۵ تا ۵۰ کیلوولت است. گاز یا مخلوطی از گازهای مختلف با فشاری حدود چند تا چند صد میلی‌تور به داخل محفظه کندوپاش وارد می‌شود. از آن جایی که آرگون نسبت به سایر مواد کندوپاش کننده نسبتاً سنگین‌تر است، ضریب نشر ثانویه بزرگتری دارد (میتواند اتم‌ها یا مولکول‌های بیشتری را از سطح هدف جدا کند)، از این‌رو متداول‌ترین گازی است که برای تولید پلاسما در روش کندوپاش به کار برده می‌شود. در این روش استفاده از سایر گازهای نجیب مانند هلیوم یا نئون نیز امکان‌پذیر است. در صورت نیاز به واکنش حین کندوپاش می‌توان از گازهای اکسیژن و نیتروژن با نسبت‌های مشخص نسبت به گاز خنثی نیز استفاده کرد که در این صورت مشکلات مربوط به استوکیومتری در کندوپاش واکنشی^۱ یا کندوپاش ترکیبات مختلف کاهش می‌یابد. شکل (۵.۳) طرحواره سیستم کندوپاش را نشان می‌دهد.

^۱Reactive Sputtering



شکل ۵.۳: شماتیک پدیده کندوپاش

یون های شتابدار، انرژی جنبشی بسیار بالایی دارند که رسیدن به این انرژی با حرارت دادن امکان پذیر نیست. از طرفی، زیرلایه در معرض برخورد ذرات گوناگون مانند اتم های هدف یا یون های با انرژی کمتر قرار می گیرد. بنابراین اندرکنش میان یون ها و سطح فقط برای سطح هدف مطرح نیست و این اندرکنش ها در سینماتیک جوانه زنی و رشد لایه ایجاد شده بر روی زیرلایه نیز اثرگذار است. کنترل بمباران یونی هدف، خواص و ریزساختار لایه تشکیل شده را تعیین می کند [۵۴].

فرایند کندوپاش

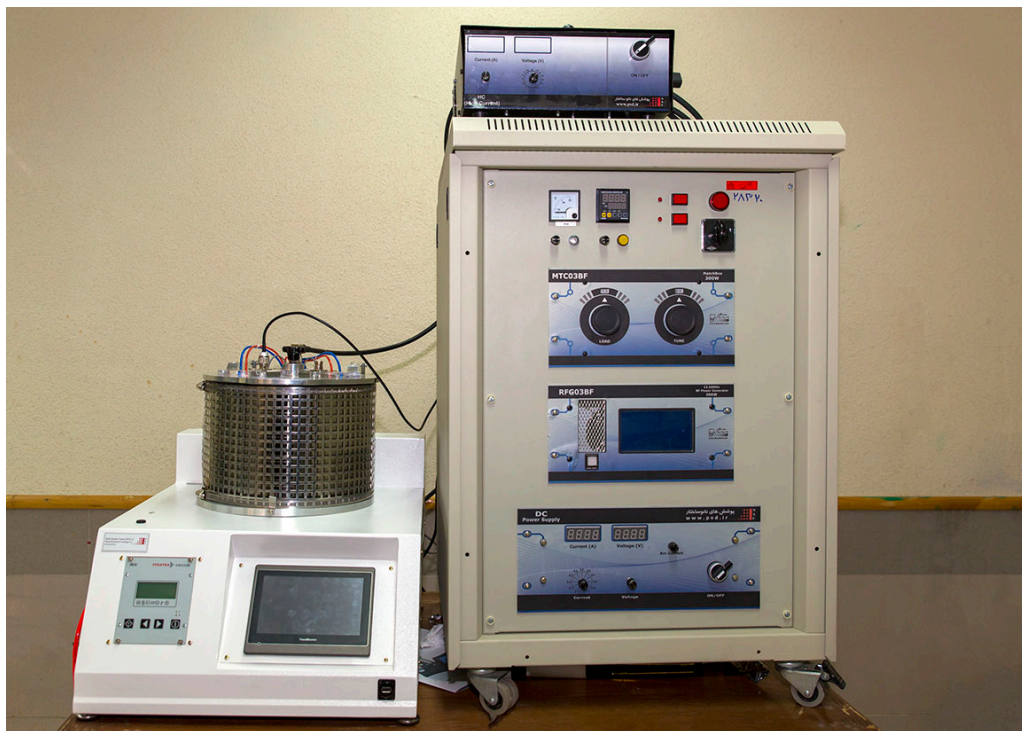
در فرایند کندوپاش، در اثر تخلیه الکتریکی و یونیزاسیون گازی که به داخل محفظه کندوپاش وارد شده است، یون های مثبت ایجاد می شوند. این یون ها به سطح هدف برخورد و با انتقال انرژی و تکانه به آن، اتمهایی را از سطح هدف جدا می کنند که هدف را با مقادیر مشخصی از انرژی ترک می کنند. سپس این اتمها در محیط خلأ به سمت زیرلایه حرکت کرده و بر روی آن جمع می شوند و در نتیجه یک لایه نازک ایجاد میشود. حد کندوپاش^۱ بیانگر نسبت اتم های جدا شده از هدف به ازای هر یون برخوردی به سطح است که به عنوان مقیاسی برای بازده فرایند کندوپاش در نظر گرفته می شود [۵۵].

انواع مدهای کندوپاش

متداول ترین روش کندوپاش، کندوپاش مغناطیسی است که در آن میدان مغناطیسی به موازات سطح کاتد اعمال می شود که باعث می شود در حالت پلاسما، الکترون ها به جای طی مسیر به صورت مستقیم، به صورت مارپیچی حرکت کنند و علاوه بر این که الکترون ها پرا انرژی تر

^۱Sputter Yield

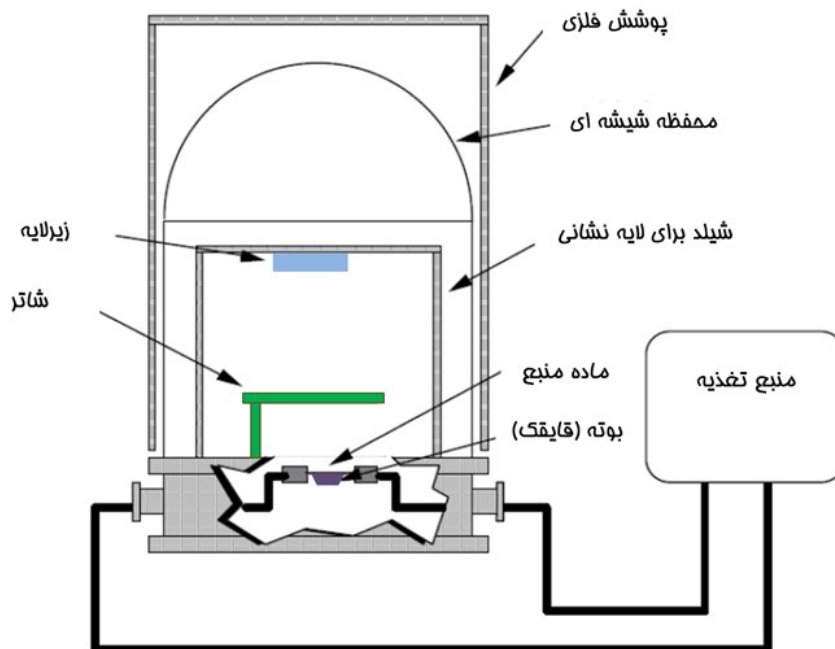
می‌شوند، مسیر بیشتری را طی می‌کنند و اتم‌های بیشتری را یونیزه می‌کنند. بنابراین میدان مغناطیسی، پلاسما را در اطراف سطح هدف محدود می‌کند که این دام الکترونی آهنگ برخورد بین الکترون‌ها و مولکول‌های گاز را که مسئول کندوپاش هستند، افزایش می‌دهد و سبب می‌شود که لایه نشانی در فشارهای پایین تر قابل انجام شود. میدان مغناطیسی با افزایش چگالی پلاسما، چگالی جریان در هدف یا کاتد را افزایش می‌دهد و در نتیجه آهنگ کندوپاش افزایش می‌یابد. به دلیل پایین بودن فشار گاز، ذرات کنده شده فضای محفظه را بدون برخورد طی می‌کنند که منجر به افزایش آهنگ لایه‌نشانی می‌شود. به منظور افزایش آهنگ لایه نشانی از کندوپاش مغناطیسی استفاده می‌شود. چنانچه ولتاژ منبع تغذیه DC باشد، کندوپاش مستقیم نام دارد و معمولاً برای لایه نشانی فلزات به کار گرفته می‌شود. برای لایه نشانی مواد عایق و نیمه رسانا از پتانسیل فرکانس رادیویی (RF)^۱ استفاده می‌شود. برای برخی کاربردها به جای این که پلاسما، هدف را کاملاً احاطه کند، استفاده از پرتو یونی راحت تر است که کندوپاش پرتو یونی نامیده می‌شود. در کندوپاش واکنشی از گازهایی مانند O_2 ، N_2 و H_2S استفاده می‌شود [۵۶].



شکل ۶.۳: دستگاه کندوپاش مورد در این پژوهش

^۱Radio Frequency

۲.۳ لایه نشانی TiN به روش تبخیر حرارتی



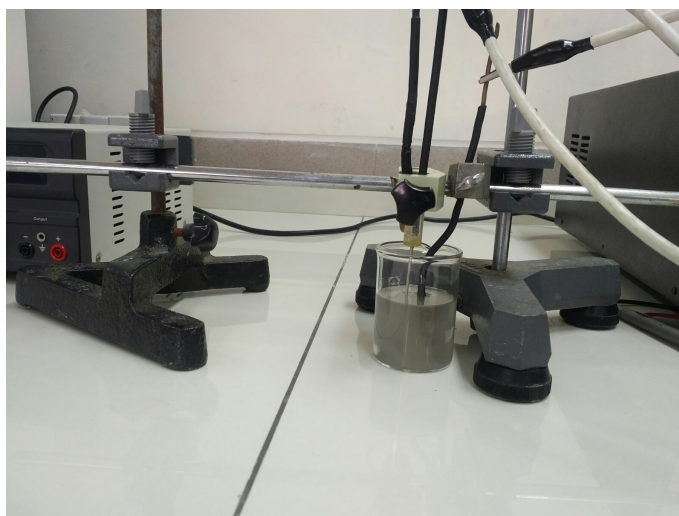
شکل ۷.۳: شماتیک اجزاء محفظه خلا سیستم تبخیر حرارتی

برای ایجاد پوشش‌هایی با کیفیت بالا از روش‌های لایه نشانی در خلا می‌توان استفاده می‌شود. از جمله این روش‌ها؛ روش‌های انباشت فیزیکی بخار (*PVD*) است که تبخیر حرارتی مبتنی بر مقاومت الکتریکی یکی از انواع این روش‌ها محسوب می‌شود. لایه نشانی به روش تبخیر حرارتی فرآیندی است که در محیط خلاء و به کمک اعمال جریان الکتریکی برای تبخیر ماده منبع صورت می‌گیرد و هدایت و انتقال ماده تبخیر شده به سمت زیرلایه بر اساس اختلاف فشار میان محلی که ماده منبع و زیرلایه قرار دارد، اتفاق می‌افتد. این روش لایه نشانی یکی از رایج‌ترین انواع لایه نشانی‌ها در ساخت لایه‌های نازک به شمار می‌رود. پارامترهایی که در این نوع لایه نشانی بایستی کنترل شوند، فشار محفظه و دمای بوته‌ای است که ماده منبع در آن قرار می‌گیرد. در این روش، ماده منبع که به عنوان پوشش استفاده می‌شود (مانند یک قطعه فلز) در یک ظرف (بوته) که با نام قایقک یا فیلامان نیز شناخته می‌شود و از جنس فلزات مقاوم (مانند تنگستن و مولیبدن) است، قرار می‌گیرد. با عبور جریان برق از قایقک یا بوته و داغ شدن ماده مورد نظر به عنوان ماده منبع و تبخیر آن در محیط خلاء، به دلیل اختلاف فشاری که بین محل بوته و محل زیرلایه وجود دارد (به شکل ۷.۳ توجه شود)، یک لایه بسیار نازک بر روی زیرلایه قرار می‌گیرد. این روش بیشتر در اوایل قرن بیستم به منظور ساخت آینه‌های فلزی از آلومینیوم یا نقره یا قطعات ماشین آلات مورد استفاده قرار می‌گرفت.



شکل ۸.۳: دستگاه لایه نشانی تبخیر حرارتی استفاده شده در این تحقیق

۳.۳ لایه نشانی به روش الکتروفورتیک



شکل ۹.۳: سلول الکتروفورتیک

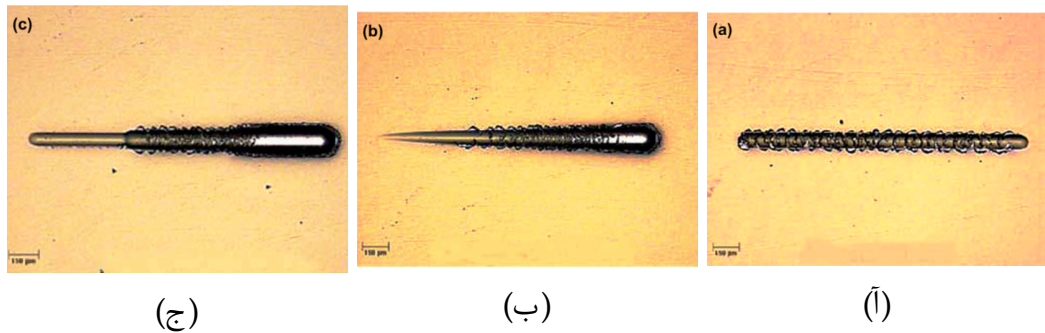
الکتروفورتيك^۱ یکی از فرایندهای کلوتیدی است که برای ایجاد پوشش های سرامیکی استفاده می شود. از مزیت های این روش می توان به عدم محدودیت به شکل هندسی زیرلایه و آسان و کم هزینه بودن روش اشاره کرد [۶۲].

مکانیسم عمل به اینصورت است که نانوذرات باردار پودری معلق در مایع، به حالت سوسپانسیون در می آیند و با اعمال میدان الکتریکی DC ذرات به سمت الکتروود با بار مخالف حرکت می کنند و در سطح آن تجمع می یابند. در این حالت یک پوشش نسبتاً یکنواخت ایجاد می شود. مکانیسم رسوب در این روش شامل دو مرحله است. در مرحله اول یک میدان الکتریکی DC بین دو الکتروود و ذرات باردار معلق در محلول ایجاد می شود که باعث انتقال ذرات باردار به سمت الکتروود با بار مخالف می شود. در مرحله دوم، ذرات در الکتروود مقابل لایه نشانی می شوند و یک لایه (رسوب) نسبتاً یکنواخت ایجاد می کنند. به منظور استفاده مؤثر از این روش، تولید یک سیستم سوسپانسیون پایدار حاوی ذرات باردار که در میدان الکتریکی آزادانه قادر به حرکت باشند، ضروری است. [۶۳]. این روش تا حدودی مشابه روش الکترولیتی است، ولی تفاوت میان الکتروفورتيك و فرایند رسوب دهی الکترولیتی این است که سیستم اول بر اساس سوسپانسیونی از ذرات در حلال انجام می شود درحالیکه در روش دوم در محلولی از نمک ها مانند مواد یونی انجام می شود.

۴.۳ آزمون نانو خراش

در پروسه آزمون خراش، یک فرورونده (سوزن) الماسی با سرعت ثابت سطح نمونه پوشش داده شده را در یک فاصله مشخص با نیروی عمودی تعیین شده خراش می دهد. نیروی عمودی بر حسب مدل آنالیز می تواند ثابت، پیشرونده و یا افزایشی باشد. در آزمون خراش با بار ثابت (a) نیروی عمودی با بار ثابت (در طول مسیر خراش) حفظ می شود. برای تعیین بار بحرانی متناظر با تخریب سطحی مشخص، با افزایش بار برای هر خراش بعدی یک نقشه خراش ایجاد می شود. در آزمون خراش پیشرونده (b)، قلم در سطح نمونه کشیده می شود در حالی که نیروی عمودی تا بیشینه مقدار تعیین شده افزایش می یابد. بار بحرانی با نیروی عمودی اولیه در هر تخریب مطابق است. در آزمون خراش با بار افزایشی (c)، بار بصورت پله ای در هر جزء به یک مقدار ثابت افزایش می یابد این روش برای پوشش های با ناحیه محدود خیلی مفید است.

¹Electrophoretic Deposition



شکل ۱۰.۳: انواع حالت های بارگذاری نیرو در آزمون خراش (آ) نیرو ثابت (ب) نیرو پیش رونده (ج) نیروافزایشی [۵۷]

قلم الماس استفاده شده در آزمون خراش عموماً مشابه شکل راکول C^1 با زاویه 120° درجه و شعاع کره نوک تیپ 200 میکرون می باشد. مقدار نیروی عمودی که باعث گسیختگی پوشش می شود بعنوان بار بحرانی L_c^2 شناخته می شود این بار با قدرت چسبندگی و مقاومت تخریبی پوشش - زیرلایه در ارتباط است. بعد از اتمام خراش، مسیر خراش داده شده را می توان بصورت میکروسکوپی مواردی از قبیل فروشکست 3 ، تغییر شکل 4 ، خمیدگی 5 ، پراش 6 و یا تورق 7 بررسی کرد. مزیت اصلی آزمون خراش سادگی آمادگی نمونه است. این روش، در حال بهبود برای تبدیل شدن به یک روش موثر بررسی چسبندگی پوشش های شکننده و پلیمری است. این ابزار اطلاعات ارزشمندی از توپوگرافی خواص مکانیکی، حالت تورق و تغییر شکل سطح به ما می دهد. بررسی سختی پوشش و خواص الاستیک نیز از کاربردهای قلم بعنوان فرورونده است. از معایب آزمون خراش محدود بودن برای پوشش های سخت و شکننده است و برای پوشش های نرم مناسب نیست. بررسی استفاده از این روش به دو پارامتر داخلی و خارجی بستگی دارد. پارامترهای داخلی مربوط به آزمون خراش شامل سرعت خراش، نرخ بارگذاری، شعاع سوزن خراشنده، و میزان سایش سوزن می باشد. پارامترهای خارجی دمای زیرلایه، فرایند پیش گرمادهی، لغزندگی سطح، سختی زیرلایه ضخامت پوشش زبری زیرلایه و پوشش، ضریب اصطکاک می باشند [۵۷].

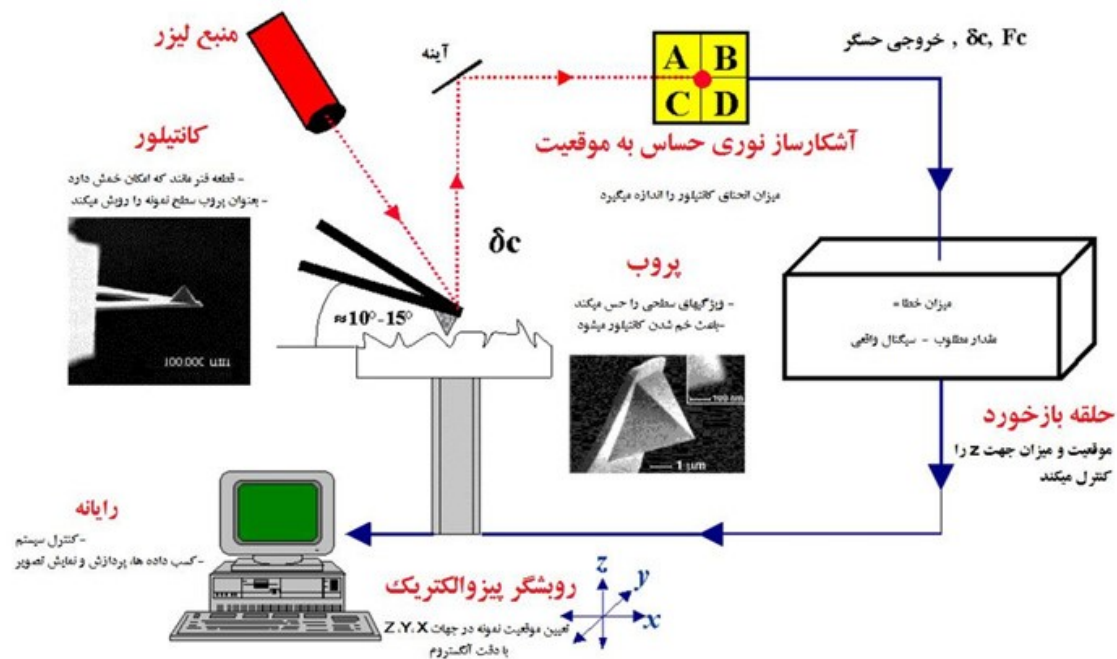
¹Rockwell C
²Critical Load
³cracking
⁴deformation
⁵buckling
⁶spallation
⁷delamination

۱.۴.۳ زبری و مورفولوژی سطح با استفاده از میکروسکوپ AFM



شکل ۱۱.۳: میکروسکوپ نیروی اتمی مورد استفاده

سیستم کار میکروسکوپ روبشی نیروی اتمی به این شکل است که میکروسکوپ سطح نمونه را توسط یک سوزن^۱ تیز، به طول ۲ میکرون و غالباً قطر نوک کمتر از ۱۰ نانومتر آنالیز می کند. سوزن در انتهای آزاد یک کانتیلور^۲ به طول حدود ۱۰۰ تا ۴۵۰ میکرون متصل است. شکل زیر تصویر شماتیک AFM را نشان می دهد.

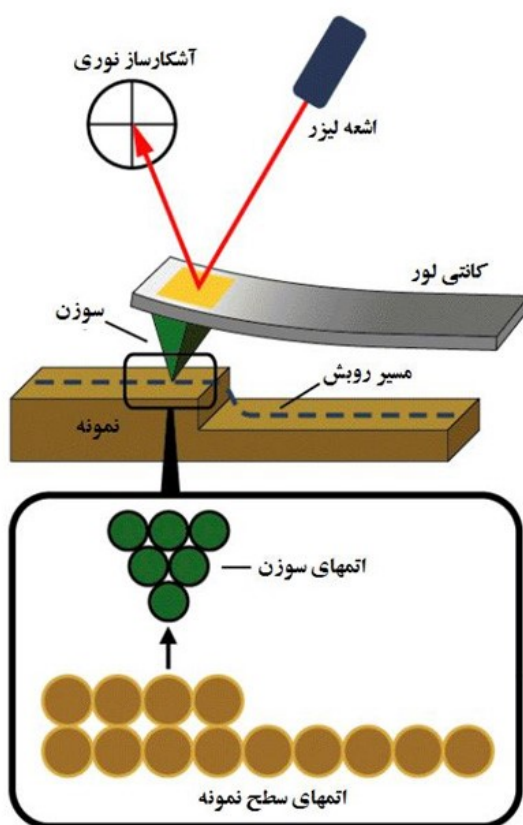


شکل ۱۲.۳: اجزاء کلی میکروسکوپ نیروی اتمی و عملکرد آنها [۵۸]

¹Tip

²cantilever

نیروهای بین سوزن و سطح نمونه باعث خم شدن یا انحراف کانتیلور شده و یک آشکارساز میزان انحراف کانتیلور را در حالیکه سوزن سطح نمونه را روبش می کند اندازه می گیرد. اندازه گیری انحرافات کانتیلور به کامپیوتر امکان تولید تصویر توپوگرافی سطح را می دهد. این میکروسکوپ ها با دو حالت کاری استاتیکی (تماسی) و دینامیکی (غیر تماسی) کار می کنند. در حالت استاتیکی، کانتیلور در فاصله کم از سطح نمونه قرار دارد که هنگام روبش سوزن روی سطح نمونه، نیروی استاتیکی باعث خم شدن کانتیلور می شود. در این حالت نیروی بین کانتیلور و نمونه، نیروی دافعه است. حالت استاتیکی با دو حالت کاری ارتفاع ثابت و نیرو ثابت کار می کند. در حالت دینامیکی، فرکانس رزونانس کانتیلور می تواند به عنوان معیار تغییر نیرو (یا تغییر فاصله سوزن تا نمونه) استفاده شود. در این حالت نیروی اتمی بین کانتیلور و نمونه، از نوع جاذبه است. در این حالت بعلت عدم تماس با نمونه های نرم، تخریبی ایجاد نمی شود اما نسبت به حالت تماسی، سرعت روبش کمتری دارد [۵۸].

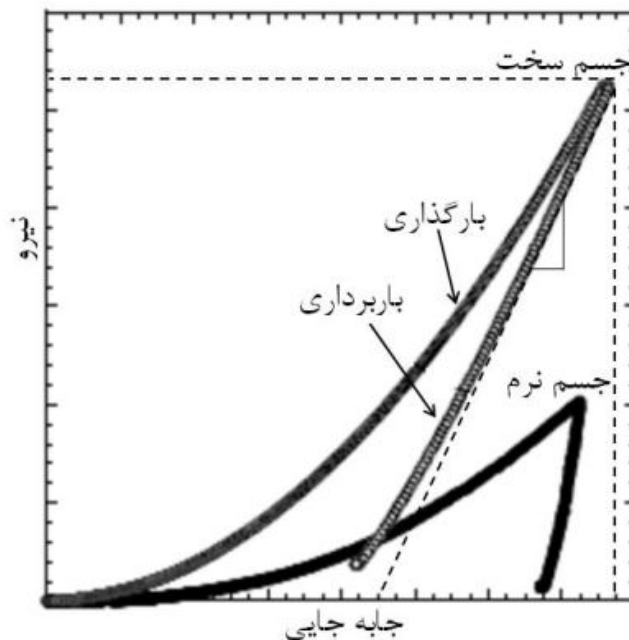


شکل ۱۳.۳: نحوه آشکارسازی موقعیت کانتیلور در میکروسکوپ نیروی اتمی [۵۸]

برای بررسی ریخت شناسی سطحی بصورت سه بعدی از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) شرکت آرا پژوهش استفاده شد.

۵.۳ آزمون نانو سختی سنجی

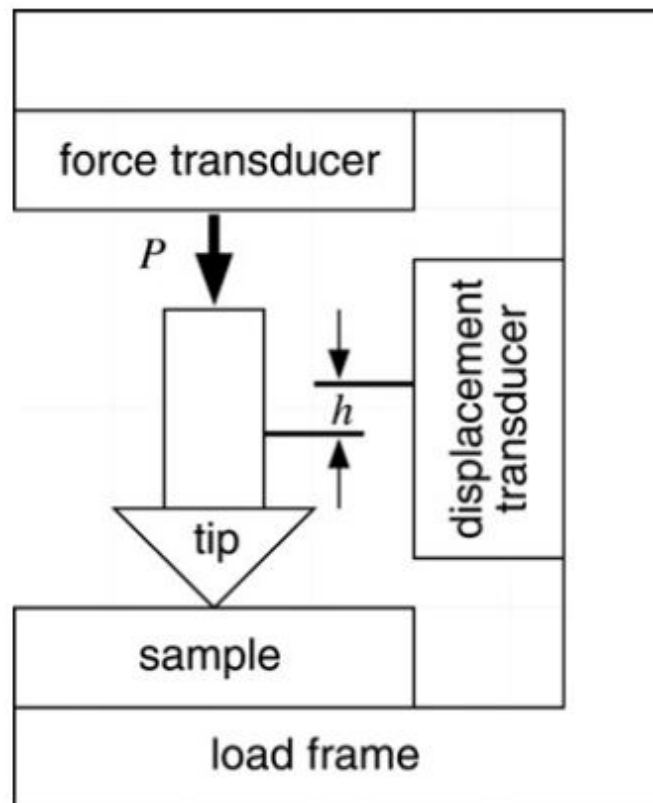
آنالیز نانو سختی سنجی به این صورت است که فرورونده در سطح جسم فرو می‌رود و از طریق محاسبه عمق نفوذ آن میزان سختی سطحی و مدول الاستیک (یانگ) نمونه به دست می‌آید. برای افزایش دقت آزمون، در آزمون نقطه آزمون انجام شده و میانگین گرفته می‌شود. از این ۵ نقطه مقدار متوسط مدول یانگ را نیز می‌توان به دست آورد. فاصله‌ی این نقاط از هم ۶۰۰ میکرومتر در نظر گرفته می‌شود. عمق نفوذ تیپ معمولاً کمتر از ۱۰ درصد ضخامت لایه‌ها تعیین می‌شود. آنالیز نانوسختی سنجی در واقع تغییر فرم الاستیک و پلاستیک پوشش را بصورت منحنی نشان می‌دهد. که در شکل (۱۴.۳) برای دو نمونه سخت و نرم نشان داده شده است [۵۹].



شکل ۱۴.۳: تصویر شماتیک نمودار نیرو-جابجایی حاصل از آنالیز نانو سختی سنجی، شامل دو مرحله بارگذاری و باربرداری برای اجسام سخت و نرم [۵۹]

نیرو یا اصطلاحاً بارگذاری بعد از اینکه به بیشینه مقدار خود می‌رسد باربرداری می‌شود و بازیابی الاستیک نمونه موجب برگرداندن فرورونده به بالا می‌شود. بنابراین نتایج شامل دو بخش بارگذاری و باربرداری است. با اندازه‌گیری مقدار جابجایی در باربرداری، خواص الاستیک نمونه به دست می‌آید [۶۰].

سطح سخت تر تغییر شکل کمتری از خود نشان می‌دهد و انرژی الاستیک بیشتری در خود ذخیره می‌کند (مقاومت بیشتر) و برای سطح نرم تر این قضیه برعکس است. این نتایج از منحنی باربرداری استنتاج می‌شود، به اینصورت که سطح سخت تر مسیری نزدیکتر به منحنی بارگذاری را طی می‌کند در حالیکه جسم نرم تر به خط عمود نزدیک تر است [۵۹].



شکل ۱۵.۳: شماتیک سیستم نانوآیندنتیشن، بطوریکه نیرو بصورت عمودی به تیپ یا فرورونده وارد می شود (p) و فرورونده بار را به نمونه منتقل می کند. و مقدار تغییرات ارتفاع تیپ اندازه گیری می شود می شود (h) [۶۱]

۱.۵.۳ شاخص‌های تاثیرگذار روی دقت سختی سنجی

شرایط فرورونده

آسیب دیدن یا آلوده شدن نوک فرورونده باعث اشتباه در عدد سختی می شود. بدلیل اینکه فرورونده خیلی کوچک و حساس است حتی با چسبیدن ماده ناخالصی به نوک آن می تواند باعث کاهش دقت و یا حتی از رده خارج شدن فرورونده شود.

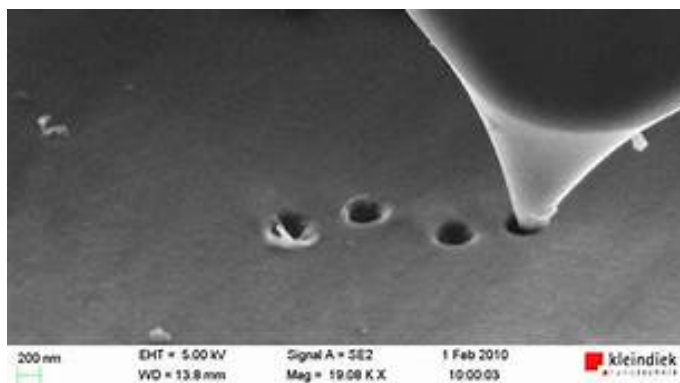
انتخاب دقیق نیرو یا بار اعمال شده

کاربر باید بار اعمالی را به درستی انتخاب کند که معمولا کمتر یا برابر یک دهم ضخامت لایه نازک انتخاب می شود.

شرایط سطح نمونه

شرایط سطحی نمونه می تواند روی نتایج آزمون نانوسختی تاثیر بگذارد. یک سطح معمولی ممکن است زبر، دارای آب یا سایر مواد شیمیایی و یا ذرات جذب شده در سطح باشد، یا اینکه سختی حالت توده‌ای نمونه با لایه نازکش بدلیل فرایند لایه نشانی متفاوت باشد و یا یک لایه سطحی شیمیایی متفاوت مانند لایه‌ی اکسیدی تشکیل شده باشد. روش ۵ بار نفوذ، می تواند اثرات مضر آلودگی سطح را به مقدار قابل توجهی کاهش دهد و در نتایج محاسبات تاثیر گذار

باشد، و باعث کاهش سختی و مقادیر مدول با کاهش عمق می شود [۶۱].



شکل ۱۶.۳: تصویر SEM از فرورونده نانوسختی سنج

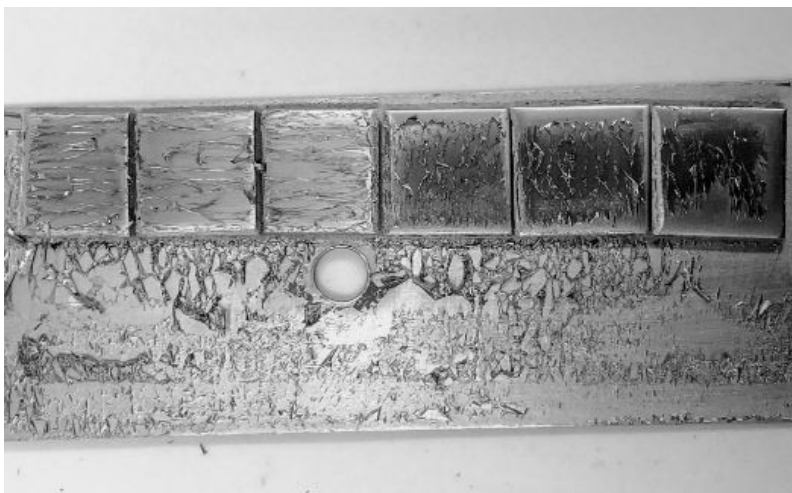
فصل ۴

نتایج و بحث

۱.۴ نتایج لایه نشانی TiN به روش تبخیر حرارتی

نمونه‌ها قبل از لایه نشانی، در نرخ‌های مختلف، همانطور که در قسمت آماده سازی (فصل سوم) توضیح داده شد پولیش شدند. برای رفع آلودگی‌های سطحی و چربی زدایی به مدت ۱۰ دقیقه داخل محلول اتانول و آب مقطر التراسونیک گردید. فلز تیتانیوم گرید ۳ با ابعاد $۱ \times ۲ \times ۸$ میلی متر به عنوان منبع تیتانیوم در داخل بوتله تنگستنی قرار گرفت. در این مرحله زیرلایه‌ها بر روی نگه دارنده چسبانده شدند و در محفظه قرار گرفتند. فشار محفظه $۵/۸ \times ۱۰^{-۶} \text{ mbar}$ تنظیم گردید تا ناخالصی‌های (گازهای اتمسفر) موجود در محفظه تخلیه شوند. فاصله بوتله تبخیر تا زیرلایه ۲۰ سانتی متر تنظیم شد. برای تبخیر جریان عبوری از بوتله تنگستنی حدوداً تا ۲۵۰ آمپر رسید که در نهایت تبخیر در دمای ۱۶۵۵°C انجام شد. در مرحله بعد پوشش ایجاد شده در داخل کوره تیویی در معرض نیتروژن در دمای ۶۰۰°C درجه به مدت ۱ ساعت و با نرخ گرمایش و سرمایش ۵ درجه بر دقیقه نیتراسیون شد. نتیجه حاصل بصورت تجربی، مقاومت سایشی خوبی از خود نشان داد. برای افزایش ضخامت لایه‌ها، دوبار لایه نشانی انجام شد و مراحل بالا تکرار شدند.

ضخامت لایه به دست آمده (بوسیله‌ی *AFM*، به روش ایجاد پله) حدوداً ۳۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. برای افزایش ضخامت لایه‌ها، دوبار لایه نشانی انجام شد و مراحل بالا تکرار شدند. نتیجه نهایی در شکل (۱.۴) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود پوشش حالت تورق به خود گرفت و چسندگی مناسبی نداشت.

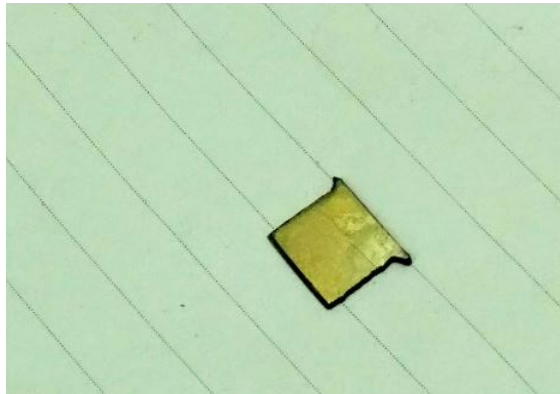


شکل ۱.۴: نمونه پوشش داده شده به روش تبخیر حرارتی

۲.۴ نتایج لایه نشانی TiN به روش الکتروفوریتیک

روند کار به این صورت است که نانو پودر تجاری TiN با اندازه ذرات متوسط 300nm تهیه گردید. سپس با سیستم آسیا سیاره‌ای پر قدرت ساخت شرکت نانوشرق ابزار توس به اندازه‌های 40nm و 50nm رسانده شد (اندازه گزارش داده شده در مقالات) و برای تهیه سوسپانسیون‌ها مورد استفاده قرار گرفت. از فلز تیتانیوم گرید ۳ (میزان خلوص) با ابعاد $8 \times 8\text{mm}$ و با ضخامت 2mm که به عنوان زیرلایه و الکتروود کار استفاده شد. سوسپانسیون نیتريد تیتانیوم (1g/L) با استفاده از ایزوپروپیل الکل به عنوان حلال و $1/5$ درصد وزنی از پلی اتیلن گلیکول به عنوان تثبیت کننده تهیه شد. از هیتر مغناطیسی و التراسونیک به عنوان روش‌های پراکننده برای شکستن آگلومره‌های نانوذرات TiN استفاده شد. الکتروود شمارنده در سلول الکتروفوریتیک از جنس تیتانیوم در ابعاد $2 \times 2\text{cm}$ بود، که از الکتروود کار با فاصله ۲ سانتی متری جدا شده بود.

پس از لایه‌نشانی پوشش‌ها در شرایط اتاق خشک شدند. سپس در دمای 1000 درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت با نرخ گرمایش و خنک سازی ۵ بر دقیقه در محیط خلاء سینتر شدند. همانطور که در شکل (۲.۴) مشخص است رنگ زرد طلایی نشانگر ایجاد پوشش نانو ذرات نیتريد تیتانیوم روی زیرلایه ی تیتانیوم است. در نهایت به دلیل چند مرحله بودن لایه‌نشانی و بالا بودن هزینه تامین مواد اولیه جهت تهیه محلول، این روش ادامه داده نشد و نمونه پوشش داده شده آنالیز نشد.

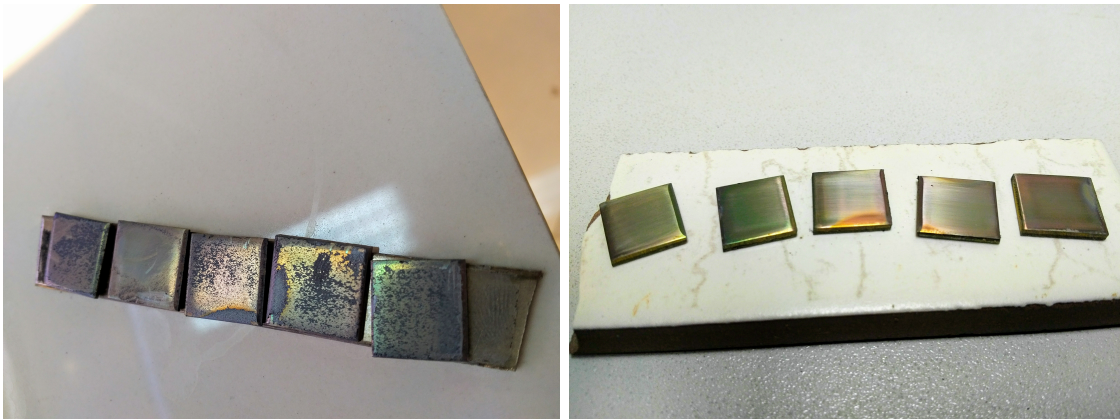


شکل ۲.۴: پوشش دهی TiN به روش الکتروفوریتیک

۳.۴ نتایج لایه نشانی TiN به روش سل ژل

بعد از تمیزکاری زیرلایه‌ها و آماده سازی محلول، نمونه‌ها به روش غوطه‌وری پوشش دهی شدند به اینصورت که یک دقیقه داخل محلول نگه داشته شد و بعد از پوشش دهی نمونه‌ها به مدت یک ساعت در مجاورت هوا خشک شد و سپس در داخل کوره با دمای 400 درجه با

نرخ گرمایش ۵ درجه بر دقیقه بازپخت شد. نمونه‌های لایه نشانی شده در شکل (۳.۴.آ) نشان داده شده‌اند. باتوجه به این که هدف تشکیل پوشش TiN بود به همین دلیل داخل کوره‌ی تیوپی در مجاورت گاز نیتروژن، به مدت یک ساعت تحت حرارت قرار گرفت. همانطور که در شکل (۳.۴.ب) مشخص است، پوشش پایداری خود را از دست داد. و مناسب آنالیزهای ساختاری و مکانیکی تشخیص داده نشد.



(ب) نیتراسیون پوشش TiO_2

(آ) پوشش دهی TiO_2 به روش سل ژل

شکل ۳.۴: پوشش TiO_2 (آ) باز پخت شده در مجاورت هوا (ب) بازپخت شده در معرض نیتروژن

۴.۴ نتایج لایه‌نشانی کاربید تیتانیوم (TiC) به روش کندوپاش مغناطیسی

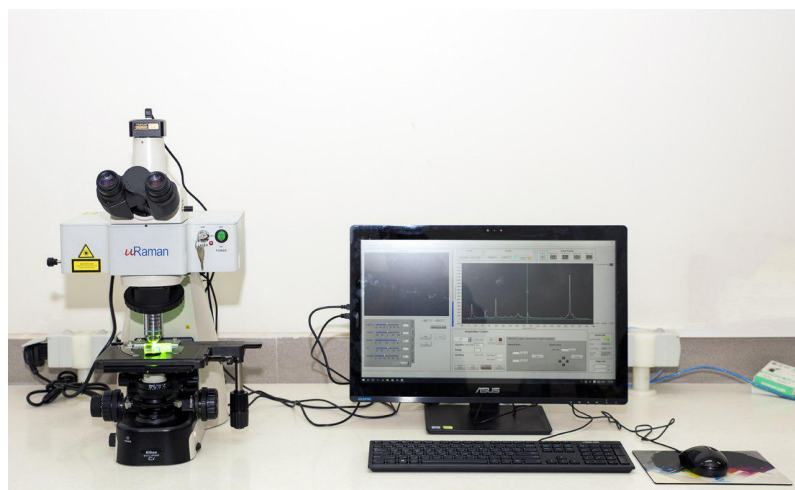
در این پروژه‌ی تحقیقاتی برای لایه‌نشانی (TiC) از سیستم لایه نشانی کندوپاش مغناطیسی مدل $DST3 - A$ استفاده شد. پوشش دهی در دمای اتاق و روی زیرلایه فولاد ۳۰۴ انجام شد. هدف مورد استفاده برای لایه نشانی تیتانیوم با خلوص ۹۹.۹۹ به قطر ۵ اینچ و به ضخامت $3mm$ استفاده شد. خلا اولیه دستگاه $10^{-5} \times 6/73$ برای حذف ناخالصی‌های محفظه لایه نشانی ایجاد شد. محفظه دستگاه قبل از لایه نشانی پولیش و سپس با اتانول تمیز شد. برای پوشش دهی از دو کاتد با حالت DC برای هدف کربن و حالت RF برای هدف تیتانیوم استفاده شد (می‌دانیم که برای هدف‌های فلزی باید از حالت DC استفاده شود ولی به دلیل محدودیت در تعداد کاتد DC دستگاه، از حالت RF استفاده شد). همچنین برای تشکیل پلاسما $22 sccm$ گاز آرگون خالص به محفظه شارش شد. توان اعمالی برای کاتد DC در این نمونه ۱۴۰ وات بود که برای نمونه‌های دیگر تا ۲۰۰ وات متغیر بود، که این نیز به دلیل ناپایدار بودن جریان منبع تغذیه در این حالت بود که از چالش‌های کندوپاش هدف کربن می‌باشد. توان RF که پارامتر متغیر مورد بررسی در این پروژه بود، برای نمونه اول ۱۲۰ وات تعیین شد که برای نمونه‌های بعدی، در بازه‌ی ۱۰ تا ۱۲۰ وات اعمال گردید. نمونه پوشش دهی شده با شرایط فوق C_{12}

نامگذاری شد، شرایط لایه نشانی نمونه‌های دیگر در جدول (۱.۴) آورده شده است. نتایج این پوشش‌ها با آنالیز رامان بررسی شدند.

جدول ۱.۴: پارامترهای تمام نمونه‌های پوشش TiC

نمونه	بایاس (V)	توان (W)	فشار کاری (torr)	زمان (min)	Ar (sccm)
C _{۱۲۰}	۰	۱۲۰	$6/73 \times 10^{-3}$	۹۰	۲۲
C _{۸۰}	۰	۸۰	$1/60 \times 10^{-3}$	۹۰	۲۴
C _{۴۰}	۰	۴۰	$6/80 \times 10^{-3}$	۹۰	۲۴
C _{۴۰}	۰	۲۰	$9/50 \times 10^{-2}$	۹۰	۳۵
C _{۱۰}	۰	۱۰	$9/80 \times 10^{-2}$	۹۰	۳۵

نتایج طیف سنجی رامان پوشش‌های کاربید تیتانیوم



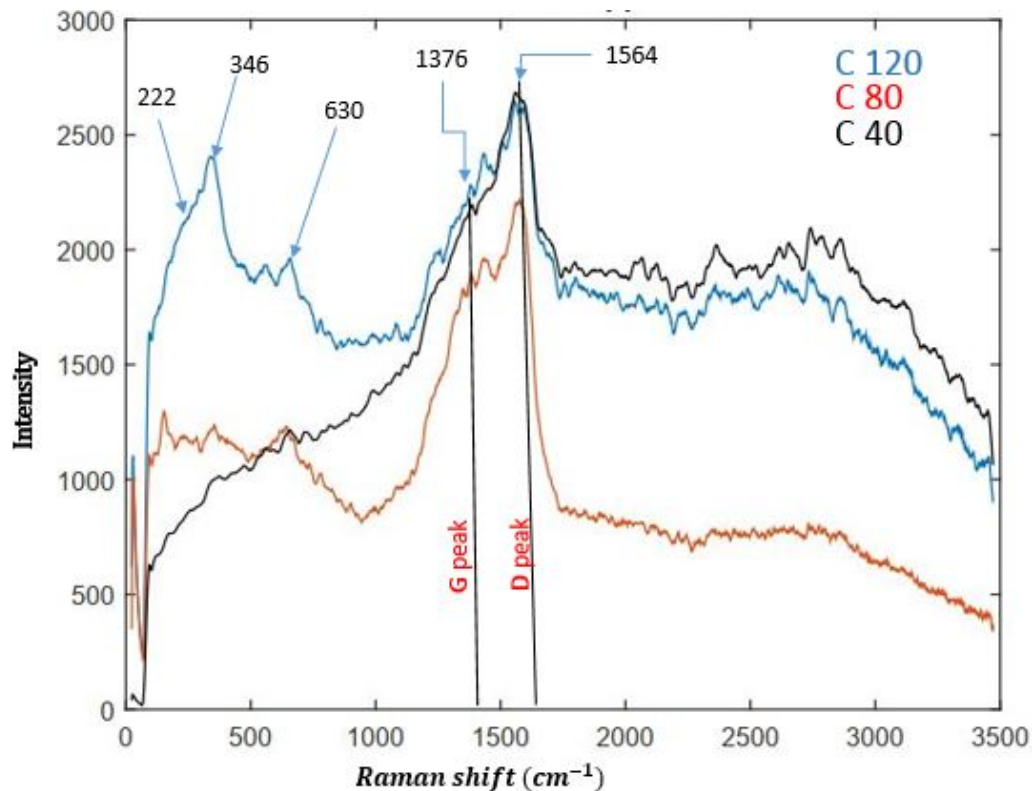
شکل ۴.۴: دستگاه طیف سنجی رامان دانشگاه صنعتی شاهرود

برای طیف سنجی رامان پوشش‌های TiC از دستگاه میکرو رامان *ci* - ۵۳۲ - *uRaman* ساخت شرکت Avantes کشور هلند، در طول موج $535nm$ استفاده شد. توان خروجی لیزر $100mW$ بود.

پوشش‌های TiC سنتز شده دارای پنج پیک در $1564cm^{-1}$ و 1376 ، 630 ، 346 ، 221 و $1376cm^{-1}$ هستند. پیک‌های مشخصه TiC در موقعیت 221 ، 346 و $630cm^{-1}$ قرار دارند. پیک D واقع در $1376cm^{-1}$ و پیک G در حدود $1564cm^{-1}$ از ویژگی‌های بارز کربن آمورف می‌باشند، پیک G ناشی از جفت اتم‌های sp^3 در هر دو حلقه سرچشمه می‌گیرد، و پیک D ناشی از حالت های اتم های sp^2 در حلقه ها است. که هم‌خوانی خوبی با کار شیانگ-هو ژو^۱ و همکاران

¹Xiang-Hu Gao

دارد [۶۴].



شکل ۵.۴: طیف‌های رامان نمونه‌های C_{120} ، C_{80} و C_{40} بصورت مقایسه‌ای

۵.۴ نتایج لایه نشانی نیتريد تیتانیوم (TiN) به روش کندوپاش مغناطیسی واکنشی

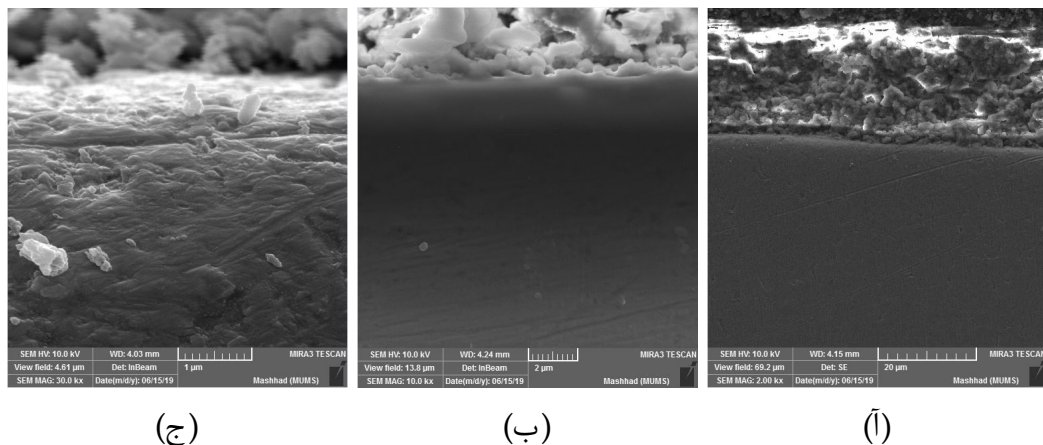
برای لایه نشانی (TiN) در این بخش از پژوهش از سیستم لایه نشانی کندوپاش مغناطیسی مدل $DST3 - A$ استفاده شد. زیرلایه از نوع فولاد زنگ نزن ۳۰۴ انتخاب شد. هدف مورد استفاده برای لایه نشانی تیتانیوم با خلوص ۹۹.۹۹ به قطر ۲ اینچ و به ضخامت ۳ میلی متر استفاده شد. خلا اولیه دستگاه $5/90 \times 10^{-5} \text{ torr}$ برای حذف ناخالصی‌های محفظه لایه نشانی ایجاد شد. برای لایه نشانی از توان پلاسمای ۱۵۵ وات استفاده شد. فشار کاری $9/5 \times 10^{-3}$ ثابت نگه داشته شد. زمان ۹۰ دقیقه تعیین شد. بر اساس مقالات مرور شده ولتاژ بایاس زیرلایه باعث جهت گیری یون‌ها و ذرات پلاسما به سمت زیرلایه می‌شود و بصورت پارامتر متغیر از منفی ۱۰۰ تا منفی ۲۰۰ ولت تعیین شد. پارامتر ترکیب گاز ورودی بصورت نسبت ۲/۱ آرگون به نیتروژن تعیین شد. همچنین دمای لایه نشانی از پارامترهای مهم و تاثیر گذار در چسبندگی پوشش به زیرلایه می‌باشد که 400°C انتخاب گردید و در طی لایه نشانی ثابت نگه داشته شد.

جدول ۲.۴: سایر پارامترهای نمونه‌های پوشش *TiN* به روش کندوپاش

نمونه	بایاس (-V)	توان (W)	فشار کاری (torr)	زمان (min)	Ar : N _۲ (sccm)
B _{۵۰}	۵۰	۱۵۵	۹/۵۴ × ۱۰ ^{-۳}	۹۰	۲:۱
B _{۱۰۰}	۱۰۰	۱۵۶	۹/۰۸ × ۱۰ ^{-۳}	۹۰	۲:۱
B _{۱۵۰}	۱۵۰	۱۵۵	۹/۲۵ × ۱۰ ^{-۳}	۹۰	۲:۱
B _{۲۰۰}	۲۰۰	۱۵۶	۹/۲۰ × ۱۰ ^{-۳}	۹۰	۲:۱

۱.۵.۴ نتایج میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع پوشش‌های TiN

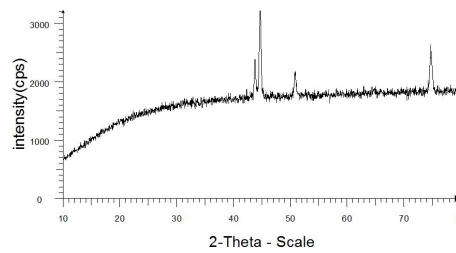
تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) مدل TESCAN – Mira پژوهشکده بوعلی مشهد که در شکل (۶.۴) مشخص است، نشان داد که سطح مقطع نمونه‌ها خوب آماده سازی نشده‌اند و فصل مشترک پوشش با زیرلایه قابل تشخیص نیست.



شکل ۶.۴: تصاویر FESEM از پوشش‌های TiN با بزرگنمایی‌های (آ) ۲۰۰۰ برابر (ب) ۱۰۰۰۰ برابر (ج) ۳۰۰۰۰ برابر

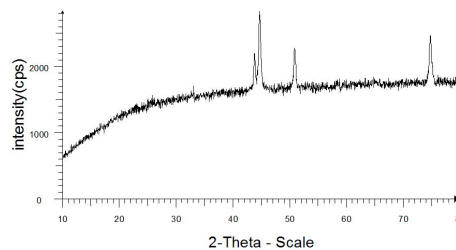
۲.۵.۴ نتایج پراش اشعه ایکس پوشش‌های (TiN)

در این بخش به بررسی نتایج بدست آمده از آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه‌های مختلف می‌پردازیم. در شکل (۷.۴) الگوی پراش مربوط به نمونه *TiN* با ولتاژ بایاس ۵۰ ولت نشان داده شده است. باتوجه به شکل پیک‌های شناسایی شده حضور فازهای *TiN* مکعبی را تأیید می‌کند. شدت پیک در زاویه ۷۵ و ۴۳ درجه مربوط به نیتريد تیتانیوم می‌باشد، که بیانگر تشکیل *TiN* با ساختار کریستالی مکعبی می‌باشد. همچنین پیک‌های در زوایای ۴۵ و ۵۲ مربوط به پیک زیر لایه (فولاد ۳۰۴) می‌باشند، که به دلیل ضخامت کم پوشش‌ها ظاهر شده‌اند.

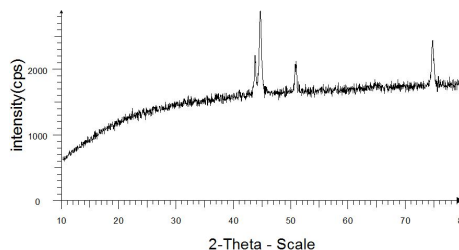


شکل ۷.۴: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه با کد $B_{5.0}$

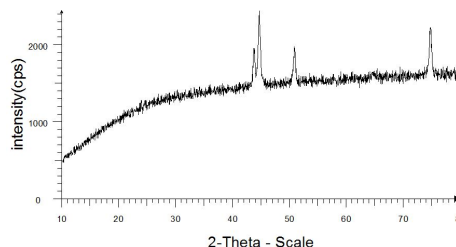
با مشاهده الگوهای نمونه‌های مختلف در شکل‌های (۸.۴) ، (۹.۴) و (۱۰.۴) که مربوط به الگوی پراش نمونه‌های با ولتاژ بایاس ۱۰۰ ، ۱۵۰ و ۲۰۰ ولت می‌باشند، تشکیل نیتريد تیتانیوم کریستالی در تمام نمونه‌ها اثبات می‌گردد.



شکل ۸.۴: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه با کد $B_{8.0}$



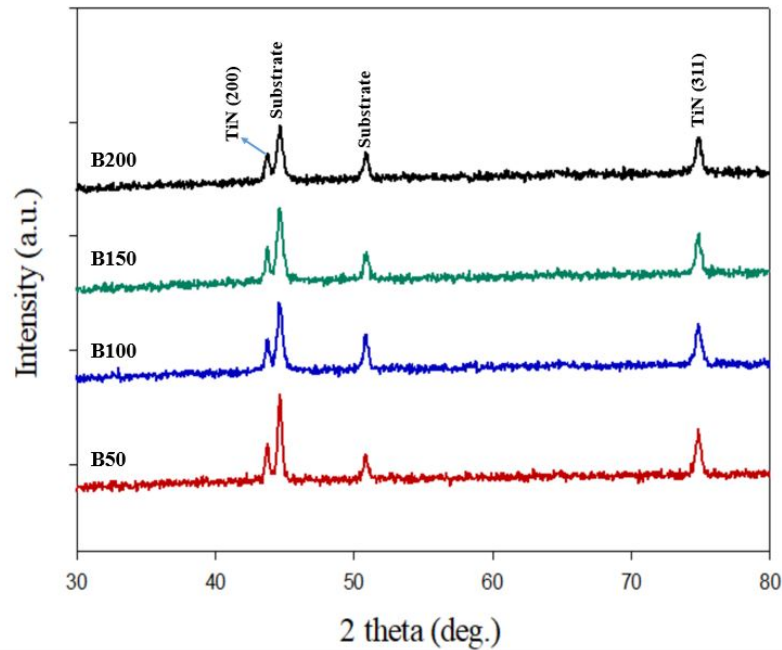
شکل ۹.۴: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه با کد $B_{9.0}$



شکل ۱۰.۴: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه با کد $B_{10.0}$

نمودار پراش اشعه ایکس نمونه‌های TiN برحسب تغییرات ولتاژ بایاس زیرلایه در شکل (۱۱.۴) بصورت مقایسه‌ای در بازه‌ی ۳۰ تا ۸۰ درجه نرمالیزه شده‌اند. همانطور که از شکل

مشخص است، پیک‌های واقع در زوایای ۴۳ و ۷۵ درجه به ترتیب مربوط به TiN با جهت گیری (۲۰۰) و (۳۱۱) می‌باشند.



شکل ۱۱.۴: نمودار پراش اشعه ایکس نمونه های TiN برحسب تغییرات ولتاژ بایاس زیرلایه

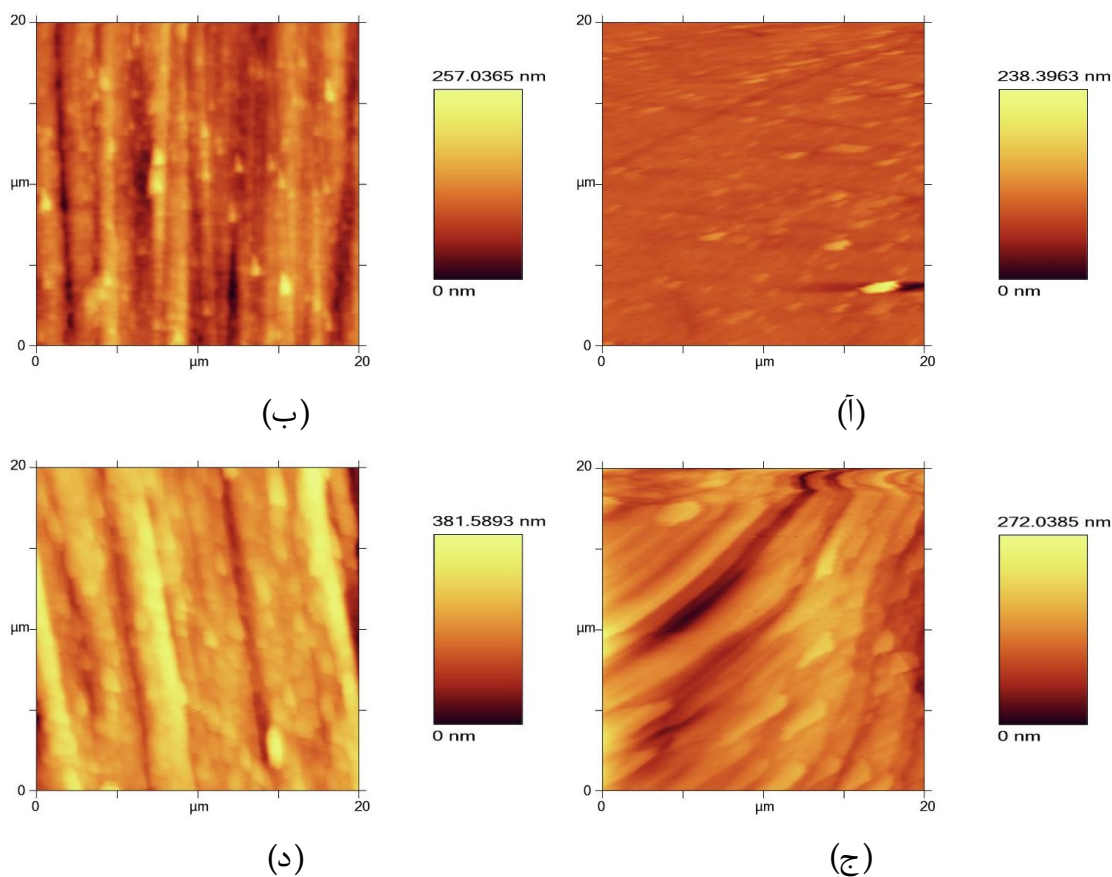
در جدول زیر اندازه بلورک‌های TiN با جهت گیری (۲۰۰) با استفاده از نرم‌افزار محاسبه شده و برای نمونه‌های مختلف لیست شده است. برحسب جدول مشاهده می‌شود که اندازه بلورک‌ها با افزایش ولتاژ بایاس از ۵° تا ۱۵° تغییرات قابل ملاحظه‌ای نداشته، ولی از بایاس ۱۵° به ۲۰۰ ولت اندازه بلورک‌ها از ۳۰/۵۰ به ۲۱/۶۴ نانومتر کاهش یافت. که می‌تواند ناشی از افزایش برخوردهای الاستیک یون‌ها و ذرات با زیرلایه دانست.

جدول ۳.۴: اندازه بلورک‌های پوشش‌های TiN با جهت گیری (۲۰۰)

sample	D
B۲۰۰	۲۱/۶۴۵۱
B۱۵۰	۳۰/۵۰۶۰
B۱۰۰	۲۹/۰۰۰۳
B۵۰	۳۲/۲۸۶۲

۳.۵.۴ نتایج مورفولوژی سطح پوشش‌های TiN با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی

مساحت تحت روبش 20° میکرومتر مربع تعیین شد، تا دید کلی از سطح پوشش به دست دهد شکل دوبعدی با راهنمای توزیع پستی بلندی در شکل (۱۲.۴) آورده شده‌اند. تصاویر نشان دهنده‌ی این است که با افزایش ولتاژ بایاس از منفی 5° به منفی 200° توپوگرافی سطح به ترتیب از 238 تا 381 نانومتر افزایش را نشان می‌دهد. که به دلیل افزایش سایز مرز دانه‌ها توجیه می‌گردد.



شکل ۱۲.۴: پوشش TiN در ولتاژ بایاس‌های مختلف : (آ) ولتاژ بایاس 5° ، (ب) ولتاژ بایاس 100° ، (ج) ولتاژ بایاس 150° ، (د) ولتاژ بایاس 200°

۶.۴ نتایج لایه‌نشانی نیتريد بورید تیتانیوم (TiBN) به روش کندوپاش مغناطیسی واکنشی

در این پژوهش برای لایه‌نشانی TiBN از سیستم لایه‌نشانی کندوپاش مغناطیسی استفاده شد. زیرلایه از نوع فولاد زنگ نزن 304 انتخاب شد. هدف مورد استفاده برای لایه‌نشانی (TiB_2)

با خلوص ۹۹/۹۵ به قطر ۵ اینچ و به ضخامت ۳ میلی متر استفاده شد. خلا اولیه دستگاه $5 \times 10^{-5} \text{ torr}$ برای حذف ناخالصی‌های محفظه لایه‌نشانی ایجاد شد. برای لایه‌نشانی از توان پلاسما 230 W استفاده شد. فشار کاری $1/65 \times 10^{-2} \text{ torr}$ ثابت نگه داشته شد. زمان ۹۰ دقیقه تعیین شد. بر اساس مقالات مرور شده ولتاژ بایاس زیرلایه باعث جهت‌گیری یون‌ها و ذرات پلاسما به سمت زیرلایه می‌شود که در این بخش (-80°) ولت تعیین شد. پارامتر ترکیب گاز ورودی به عنوان پارامتر متغیر بررسی گردید که از نسبت سه به یک (۳/۱) تا یک به یک (۱/۱) متغیر بود. همچنین دمای لایه‌نشانی از پارامترهای مهم و تاثیر گذار در چسبندگی پوشش بر سطح زیرلایه می‌باشد که 300° درجه انتخاب گردید و در طی لایه‌نشانی ثابت نگه داشته شد.

۱.۶.۴ نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی TiBN

۱.۱.۶.۴ بررسی ریزساختار سطح مقطع پوشش‌های TiBN

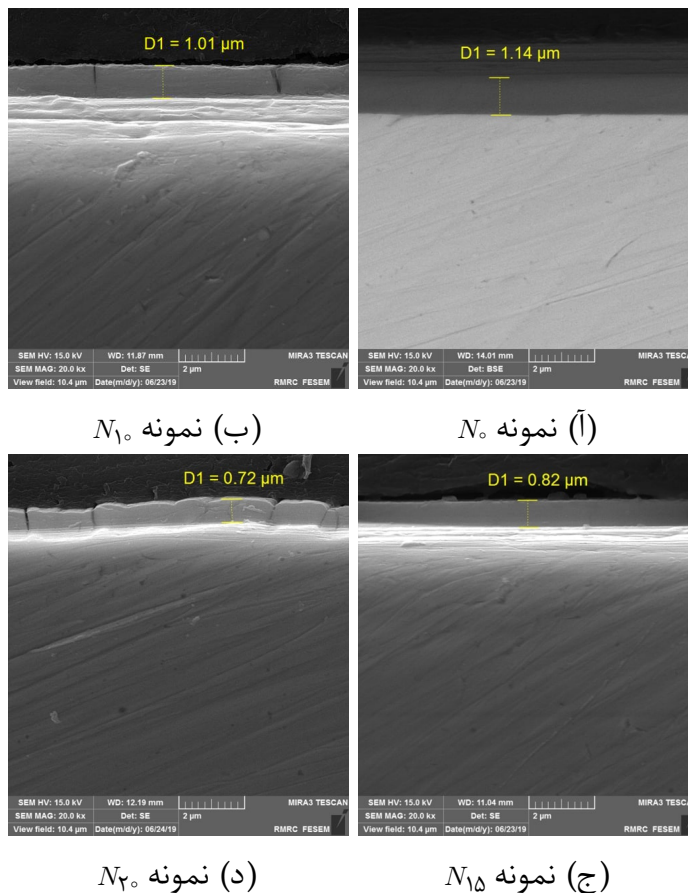
برای تهیه تصاویر از سطح مقطع نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی *TESCAN* ساخت کشور جمهوری چک، واقع در پژوهشکده مواد متالورژی رازی استفاده شد.



شکل ۱۳.۴

شکل‌های (۱۴.۴) ریزساختار سطح مقطع پوشش‌های (*TiBN*) را روی زیر لایه فولاد ۳۰۴ در شار متفاوت نیتروژن نشان می‌دهد. پوشش‌های مذکور از طریق هدف TiB_2 بوسیله سیستم اسپاترینگ در اتمسفر مخلوطی از گازهای آرگون و نیتروژن ایجاد شد. هدف از افزودن گاز نیتروژن ایجاد ترکیبات نیتريدی در پوشش و بررسی تاثیر آن روی سختی پوشش بود. همانطور که در شکل مشخص است برحسب تغییر شار نیتروژن پوشش‌ها ضخامت متفاوتی

داشتند. در نمونه‌ی بدون گاز نیتروژن از گاز آرگون استفاده شد که در نهایت ضخامت ۱/۱۴ میکرومتر بدست آمد. و در شار $1^{\circ} sccm$ نیتروژن ضخامت ۱/۰۱ میکرومتر و همچنین در شارهای $15^{\circ} sccm$ و $2^{\circ} sccm$ به ترتیب ضخامت‌های 0.82° و 0.72° میکرومتر حاصل شد. با توجه به اینکه زمان لایه نشانی برای تمام پوشش‌ها یکسان (۹۰ دقیقه) گرفته شد، پس تغییرات شار نیتروژن را می‌توان عامل کاهش ضخامت پوشش‌ها توجیه کرد. با ثابت بودن پارامتر زمان و کاهش ضخامت می‌توان دریافت که کاهش نرخ انباشت دلیل کاهش ضخامت است. با توجه به اینکه گاز آرگون عامل اصلی ایجاد پلاσμα و در نتیجه آن کندوپاش می‌باشد می‌توان اینگونه استنباط کرد که با افزایش شار نیتروژن و اینکه حجم کل گاز محفظه ثابت بود ($3^{\circ} sccm$)، شار گاز آرگون با کاهش روبرو شده و به همین خاطر میزان کندوپاش هدف کاهش یافته و باعث افت آهنگ انباشت شده است.

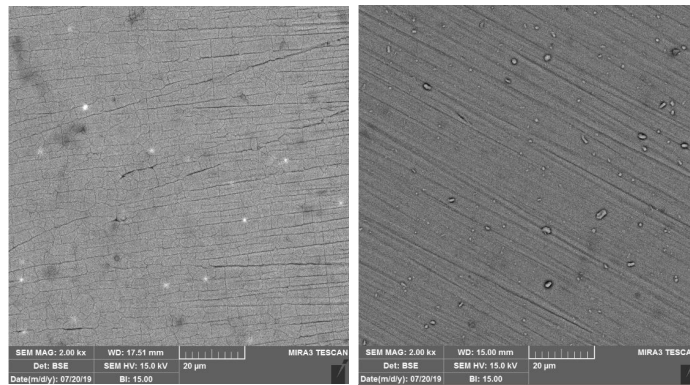


شکل ۱۴.۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه‌های $TiBN$ در بزرگنمایی ۲۰۰۰۰

۲.۱.۶.۴ بررسی مورفولوژی سطحی پوشش‌های $TiBN$

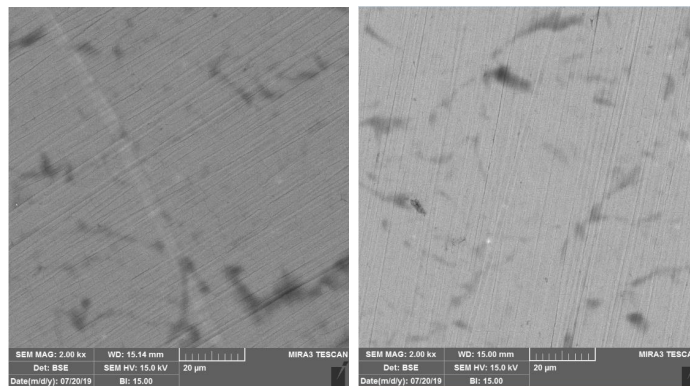
برای بررسی ریزساختار و مورفولوژی سطحی پوشش‌ها آنالیز میکروسکوپ الکترونی از سطح نمونه‌های $TiBN$ انجام شد. برای راحتی معرفی و بررسی، نمونه‌ها با کد N نامگذاری گذاری

شدند، به اینصورت که نمونه بدون شار نیتروژن را N_0 و نمونه با شار $1^\circ sccm$ نیتروژن را N_1 و به ترتیب نمونه‌های با $15 sccm$ و $2^\circ sccm$ با N_{15} و N_2 نامگذاری شدند. باتوجه به شکل (آ.۱۵.۴) نمونه N_0 دارای تراکم بالا و یکنواختی خوبی است، که به دلیل تشکیل فاز TiB_2 می‌باشد. خط‌های روی سطح پوشش به دلیل مورفولوژی زیرلایه بدون پوشش می‌باشد. همچنین ذراتی که در سطح نمونه دیده می‌شود احتمالاً میکروذرات TiB_2 حاصل از هدف TiB_2 می‌باشد، باتوجه به بالا بودن توان پلاسما (23° وات) و همچنین اتمسفر گاز آرگون خالص که انرژی لازم برای کندوپاش بصورت ذره‌ای را فراهم می‌کند. در نمونه‌ی N_1 با ورود گاز نیتروژن به محفظه‌ی لایه نشانی، نیتريد بورون (BN) و نیتريد تیتانیوم (TiN) بصورت آمورف شروع به تشکیل شدن می‌کند که نسبت به TiB_2 فاز غالب هستند ولی باتوجه به اینکه (BN) فازی نرم و گرافیت مانند است. ترک‌های موجود در سطح ناشی از آن توجیه می‌گردد. در نمونه‌های N_2 و N_{15} با افزایش شار نیتروژن و بیشتر شدن مولفه‌ی نیتروژن در پوشش این ترک‌ها کمتر شدند.



(ب) نمونه N_1

(آ) نمونه N_0

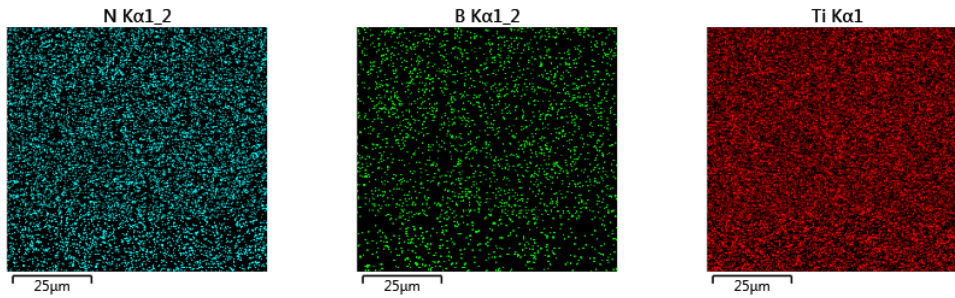


(د) نمونه N_2

(ج) نمونه N_{15}

شکل ۱۵.۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه‌های $TiBN$.

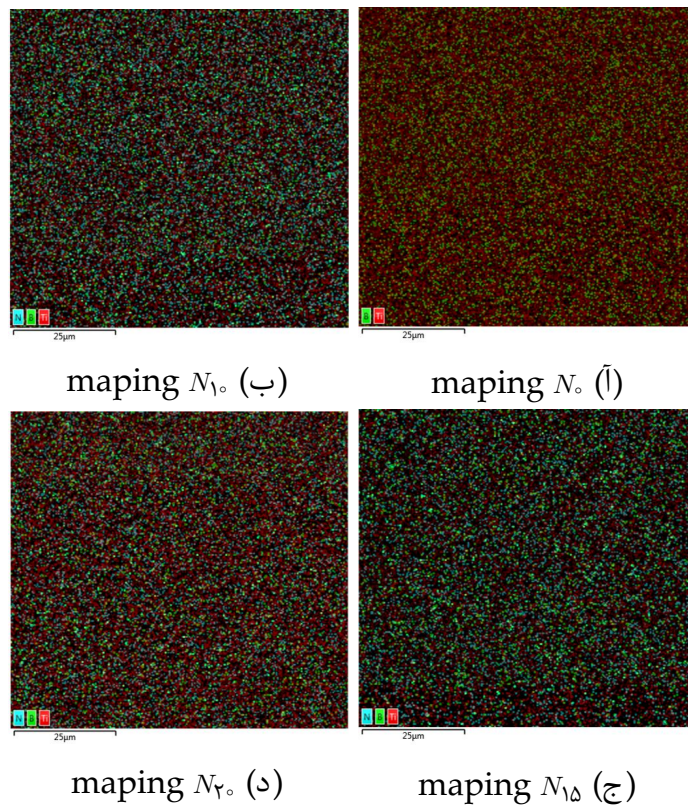
۳.۱.۶.۴ بررسی کمی عناصر تشکیل دهنده‌ی پوشش‌های TiBN با آنالیز مپ



(آ) مشخصه عنصر تیتانیوم (ب) مشخصه عنصر بورون (ج) مشخصه عنصر نیتروژن

شکل ۱۶.۴: مشخص کننده‌ی رنگ عناصر

آنالیز مپ برای نمونه‌های N_0 ، N_{10} ، N_{15} و N_{20} انجام شد. شکل‌های زیر حضور نیتروژن با درصد‌های مختلف در تمام نمونه‌ها (بجز TiB_2) را تایید می‌کند.



شکل ۱۷.۴: آنالیز مپ نمونه‌های TiBN

۲.۶.۴ شرایط و پارامترهای لایه‌نشانی پوشش‌های TiBN

در این پروژه از سیستم کندوپاش مدل $DST\text{A} - 3$ استفاده شد. در روند پوشش دهی از هر دو مد فرکانس رادیویی (RF) و جریان مستقیم (DC) استفاده شد.

برای شروع سطح داخلی محفظه ابتدا پولیش و بعد با اتانول تمیز شد، تا آلودگی‌های احتمالی رفع شود. در این مرحله هدف‌های Ti و TiB_2 در نگهدارنده قرار داده شدند. به اینصورت که هدف Ti به نگهدارنده‌ی RF (البته این کار به دلیل محدودیت در تعداد کاتد DC بود و هدف فلزی باید به نگهدارنده‌ی DC وصل شود) و هدف TiB_2 به کاتد DC متصل شد. زیرلایه‌ها روی نگهدارنده‌ی با قابلیت کنترل دما قرار داده شدند و به آن دمای 300°C گراد و ولتاژ بایاس منفی 80° ولت اعمال شد. فاصله بین دو هدف و زیرلایه 8 سانتی متر تعیین شد. در این حالت دستگاه آماده پوشش دهی بود. قبل از تشکیل پلازما فشار اولیه برای حذف ناخالصی‌های (گازهای متفرقه) اتمسفر محفظه پوشش دهی، تا نرخ $5 \times 10^{-5} \times 7/50^\circ$ تور برده شد. سپس با ورود گازهای آرگون و نیتروژن فشار کاری (فشار مورد نیاز در حین پوشش دهی) روی $2 \times 10^{-2} \times 6/50^\circ$ تور تنظیم گردید (این کار با کنترل دور توربو موتور خلاء بهینه شد). برای شروع پوشش دهی منبع RF روشن شد و در توان کاری 80° وات و توان مرجع 1° وات تنظیم گردید در این مرحله گاز ورودی فقط آرگون بود و به مدت 10° دقیقه کندوپاش انجام شد. هدف Ti فقط به عنوان یک لایه بافر برای افزایش چسبندگی و کاهش ضریب انبساط حرارتی پوشش و زیرلایه استفاده شد.

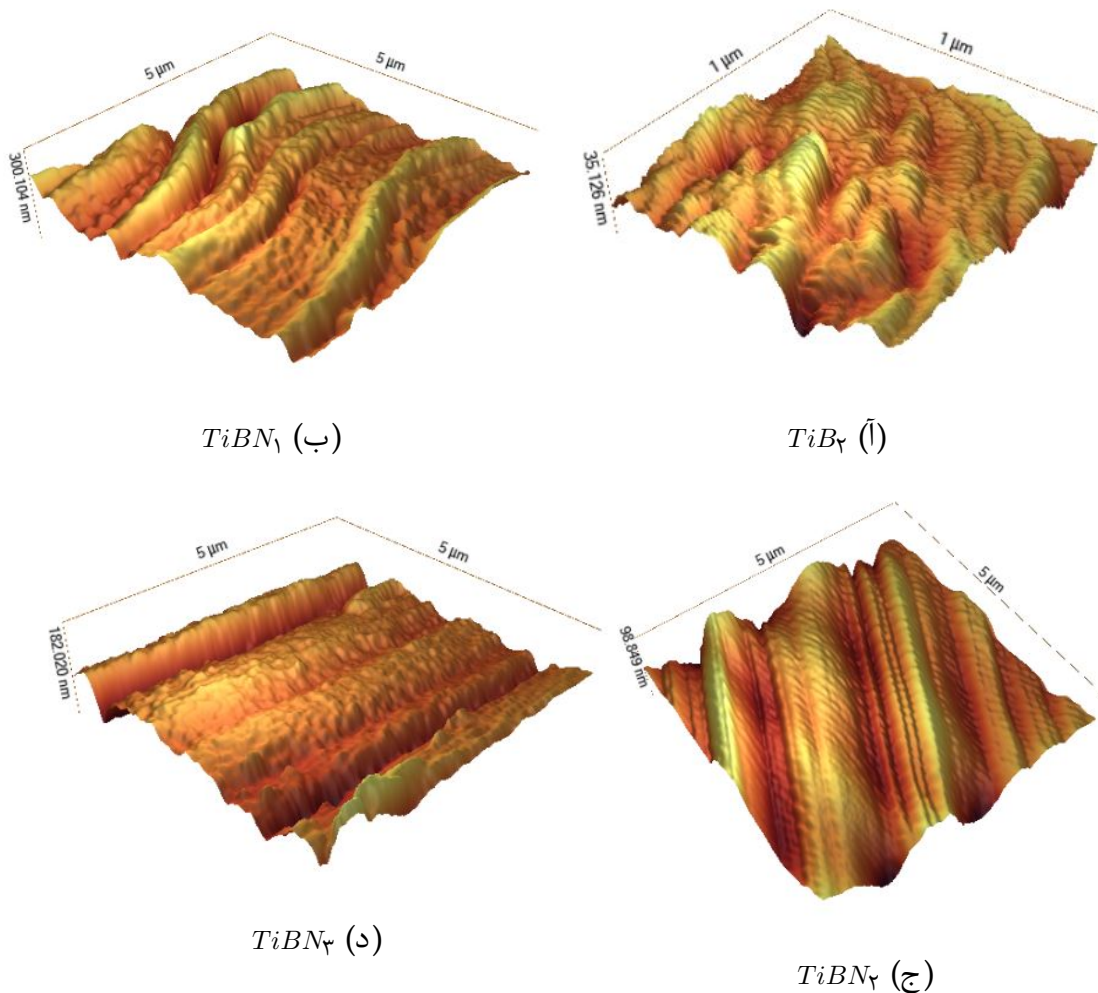
سپس منبع DC روشن و RF خاموش شد و گاز نیتروژن به عنوان گاز واکنشی $1^\circ sccm$ و $3^\circ sccm$ گاز آرگون برای تشکیل پلازما به محفظه تزریق گردید و حجم کل مخلوط گازها در $4^\circ sccm$ ثابت نگهداشته شد. توان کندوپاش پلازما روی 23° وات تنظیم گردید. در این حالت تمام پارامترها ثابت و پایدار بودند و به مدت 80° دقیقه پوشش دهی انجام شد. نمونه‌های بدست آمده در این مرحله N_1 نامگذاری شد. شرایط و پارامترهای پوشش دهی بجز میزان نیتروژن ورودی برای تمام نمونه‌ها یکسان بود. که در جدول زیر آورده شده‌اند.

جدول ۴.۴: پارامترهای تمام نمونه‌های پوشش $TiBN$

نمونه	بایاس ($-V$)	توان (W)	فشار کاری ($torr$)	زمان (min)	$Ar : N_2 (sccm)$
N_0	80°	23°	$1/20 \times 10^{-2}$	90°	$4:0$
N_{10}	80°	23°	$1/60 \times 10^{-2}$	90°	$3:1$
N_{15}	80°	23°	$1/65 \times 10^{-2}$	90°	$5:3$
N_{20}	80°	23°	$1/65 \times 10^{-2}$	90°	$1:1$

۳.۶.۴ مورفولوژی سطح پوشش‌های TiBN

برای بررسی ریخت‌شناسی سطحی بصورت سه بعدی از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) شرکت آرا پژوهش استفاده شد. مساحت تحت روبش ۵ میکرومتر مربع تعیین شد، که در شکل (۱۸.۴) آورده شده‌اند. توپوگرافی سطح نمونه‌های N_{15} ، N_{10} و N_{20} به ترتیب ۳۰۰، ۱۲۸ و ۹۶ نانومتر را نشان می‌دهد. این کاهش در مورفولوژی را می‌توان با افزایش تشکیل نیتريد بورون توجیه کرد. نمونه‌ی (آ) تقریباً هموار بوده و یکنواختی خوبی دارد و به وضوح پایین بودن مورفولوژی نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها مشخص است.



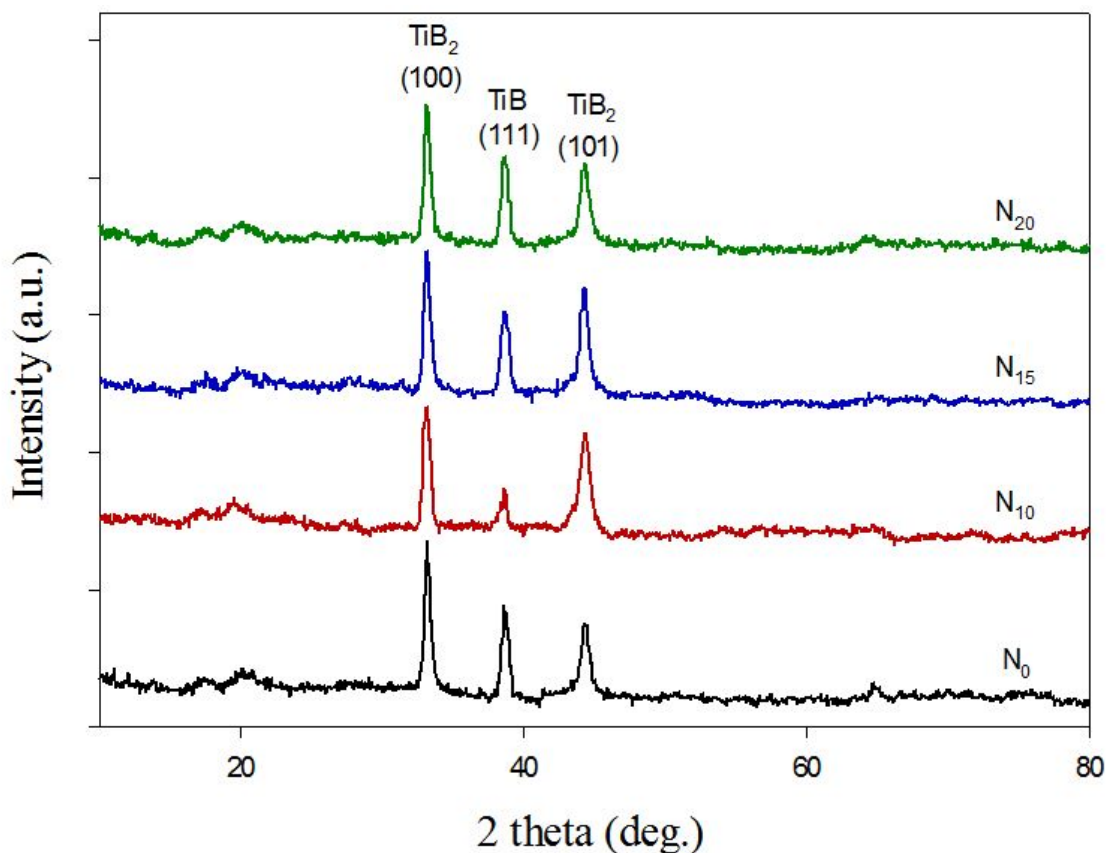
شکل ۱۸.۴: آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی برای نمونه‌های TiBN

۴.۶.۴ نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس از سطح پوشش‌های TiBN

نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس (GIXRD)، از سطح پوشش‌های TiBN اعمال شده در شار متفاوت گاز نیتروژن در شکل (۱۹.۴) در بازه ۰ تا ۹۰ درجه نشان داده شده است. بررسی

نتایج برای فاز های تشکیل شده نشان می‌دهند که ساختار کریستالی پوشش‌های TiBN در این کار عموماً TiB_2 هستند. در واقع همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، TiB_2 هگزاگونال تنها فاز کریستالی است که در تمام پوشش‌های اعمال شده در شرایط مختلف شناسایی شد. همچنین، ورود جریان N_2 باعث ایجاد حالت آمورف پوشش‌ها شد. علاوه بر آن، پوشش‌های اعمال شده در شار گاز Ar خالص نیز ساختار بلوری TiB_2 با همان جهت گیری رشد را نشان می‌دهد. [۴۶].

بیشترین شدت پیک مربوط به فاز TiB_2 (۱۰۰) است، که می‌توان به استفاده از هدف TiB_2 نسبت داد.

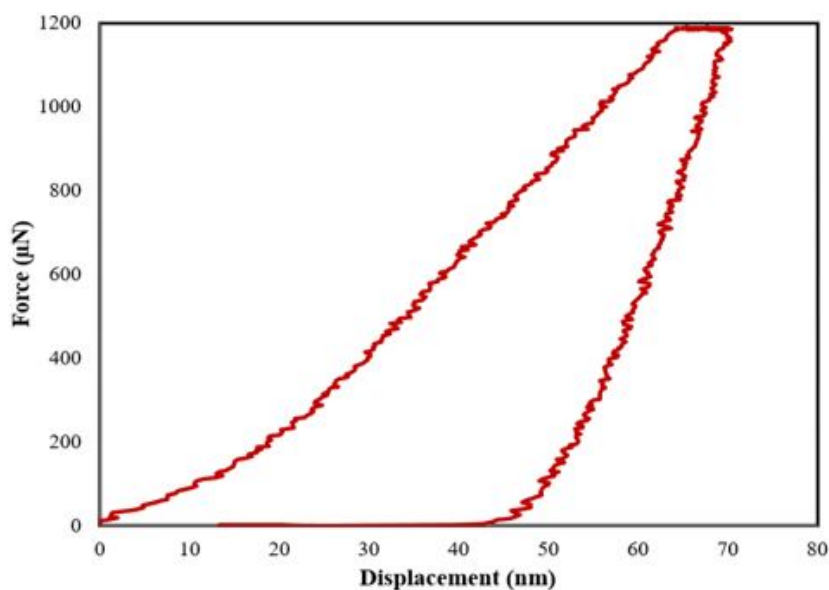


شکل ۱۹.۴: نتایج آنالیز $GIXRD$ برای پوشش‌های $TiBN$ بصورت مقایسه‌ای

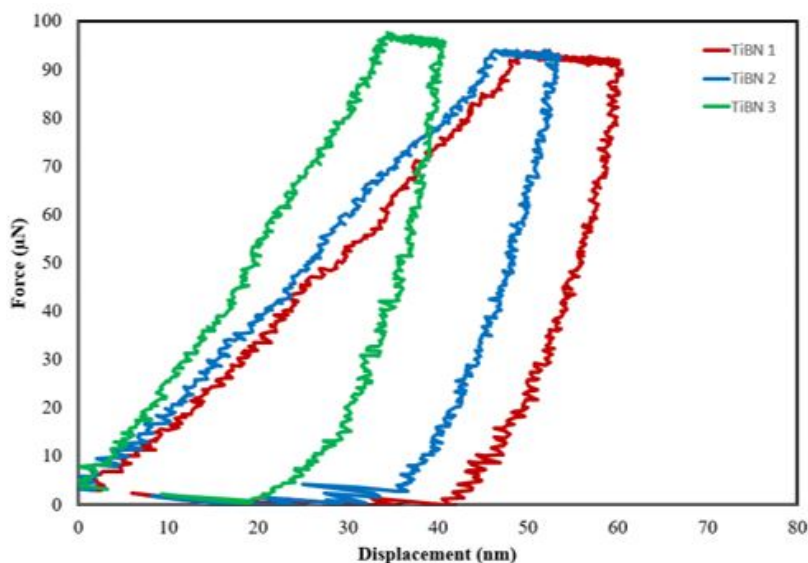
۵.۶.۴ نتایج آزمون نانوسختی سنجی پوشش‌های TiBN

نتایج مربوط به سختی، مدول یانگ و مشخصات بیشینه نیروی اعمالی و عمق فرورندگی برای پوشش‌های سری N در جدول‌های شماره (۵.۴) تا (۸.۴) ارائه شده است. آزمون نانو فرورندگی برای هر پوشش در ۵ مرحله انجام شد که میانگین مراحل به عنوان سختی و مدول یانگ پوشش گزارش می‌شود. مقایسه پارامترهای بدست آمده از پوشش‌ها نشان می‌دهد اختلاف زیادی بین سختی و مدول یانگ در پوشش‌های N_0 نسبت به پوشش‌های دیگر وجود

دارد. دلیل سختی پایین پوشش‌های N_{10} تا N_{20} می‌تواند مربوط به شکل‌گیری BN آمورف باشد. ساختار و خواص نیتريد بور مشابه گرافیت می‌باشد که شدیداً تأثیر نامطلوبی روی سختی و مدول یانگ پوشش $TiBN$ دارد. نمودار نیرو بر حسب جابجایی در آزمون نانو فروروندگی برای پوشش‌ها در شکل شماره (۲۰.۴) و (۲۱.۴) ارائه شده است. اختلاف در ماکزیمم نیرو در عمق فروروندگی تقریباً یکسان برای پوشش‌ها نشان دهنده خواص مکانیکی ضعیف پوشش‌های N_{10} ، N_{15} و N_{20} نسبت به پوشش‌های N_0 می‌باشد.



شکل ۲۰.۴: تغییرات نیرو بر حسب جابجایی در آزمون نانو فروروندگی برای پوشش N_0



شکل ۲۱.۴: تغییرات نیرو بر حسب جابجایی در آزمون نانو فروروندگی برای پوشش‌های $TiBN$ (N_{10} ، N_{15} و N_{20})

در هر سه نوع پوشش ایجاد شده عدد سختی و مدول یانگ تا حدودی نزدیک به یکدیگر بوده و اختلاف زیادی در این پارامترها مشاهده نمی‌گردد. این موضوع تایید کننده عدم تاثیر پارامتر انتخابی روی خواص مکانیکی پوشش می‌باشد.

جدول ۵.۴: پارامترهای تمام نمونه‌های پوشش N_{10}

N_{10}	نانو سختی (GPa)	مدول یانگ (GPa)	عمق بیشینه (μN)	بیشینه نیرو (μN)
۱	۰/۷	۲۱	۵۴/۴	۹۲/۶
۲	۰/۶۹	۲۵/۲	۵۳/۶	۹۲/۵
۳	۱/۰۹	۲۲	۳۶/۲	۹۵/۹
۴	۰/۷۴	۱۷/۱	۵۳/۷	۹۱/۲
۵	۰/۶۱	۲۲/۲	۶۰/۵	۹۱/۲

جدول ۶.۴: پارامترهای تمام نمونه‌های پوشش N_{15}

N_{15}	نانو سختی (GPa)	مدول یانگ (GPa)	عمق بیشینه (μN)	بیشینه نیرو (μN)
۱	۰/۹۵	۲۶	۴۰	۹۵/۸
۲	۰/۸۲	۲۶/۳	۴۵/۹	۹۳/۷
۳	۰/۷۴	۲۲/۷	۵۰/۹	۹۳
۴	۰/۷	۲۲/۹	۵۳/۶	۹۲
۵	۰/۶۷	۲۲/۳	۵۵/۷	۹۲/۵

جدول ۷.۴: پارامترهای تمام نمونه‌های پوشش N_{20}

N_{20}	نانو سختی (GPa)	مدول یانگ (GPa)	عمق بیشینه (μN)	بیشینه نیرو (μN)
۱	۰/۷۳	۲۷/۱	۵۰/۴	۹۵/۸
۲	۰/۸۹	۳۱/۹	۴۰/۸	۹۳/۷
۳	۰/۶۵	۲۱/۹	۵۸/۶	۹۳
۴	۰/۵۵	۱۸/۲	۶۶/۷	۹۲
۵	۰/۶۹	۱۸/۹	۵۵/۵	۹۲/۵

جدول ۸.۴: پارامترهای تمام نمونه های پوشش N_0

N_0	نانو سختی (GPa)	مدول یانگ (GPa)	عمق بیشینه (μN)	بیشینه نیرو (μN)
۱	۷/۴	۱۶۰/۶	۷۰/۵	۱۱۸۲/۵
۲	۷/۴۵	۱۸۳/۳	۶۸/۶	۱۱۸۲/۸
۳	۶/۰۲	۱۶۰/۸	۸۴/۲	۱۱۸۰/۲
۴	۸/۱۹	۱۷۹/۹	۶۳/۵	۱۱۸۵/۴
۵	۹/۹۲	۱۰۸/۱	۵۹/۸	۱۱۸۴/۵
۶	۶/۱۹	۱۶۶/۱	۸۱/۸	۱۱۸۱/۵

جدول ۹.۴: خواص مکانیکی نمونه های سری N

نمونه	نانو سختی (GPa)	مدول یانگ (GPa)
N_0	۷/۵۲	۱۵۹/۸
N_{10}	۰/۷۶	۲۱/۵
N_{15}	۰/۷۷	۲۴/۲
N_{20}	۰/۷	۲۳/۶

۷.۴ بررسی پوشش های ایجاد شده با هدف دکوراتیو

پوشش های تزئینی با استفاده از روش های آبرکاری و اسپری روی وسایل تشریفاتی برای همه شناخته شده است. از این پوشش ها بیشتر در صنایع لوازم آشپزخانه و یراق آلات و لوازم لوکس از جمله شیرآلات بهداشتی، لوستر، ساعت، گوشی موبایل و غیره پوشش دهی می شوند. ولی نانو پوشش های دکوراتیو علاوه بر داشتن ویژگی های فوق دارای خواصی از قبیل مقاومت بالا در برابر خوردگی و اکسید شدگی و خط و خش و همچنین پایداری شیمیایی به سرعت در حال تصرف جایگاه پوشش های سنتی می باشد.

در این پروژه ی تحقیقاتی از سیستم لایه نشانی کندوپاش مغناطیسی استفاده شد. پوشش ها روی زیرلایه فولاد ۳۰۴ انتخاب شد که دلیل انتخاب آن تنوع کاربرد در طیف وسیعی از صنایع می باشد. هدف مورد استفاده برای لایه نشانی (TiB_2) و (Ti) تیتانیوم با خلوص ۹۹.۹۹ به قطر ۲ اینچ و به ضخامت ۳ میلی متر استفاده شد. خلا اولیه دستگاه 10^{-5} torr $\times 5/20$ برای حذف ناخالصی های محفظه لایه نشانی ایجاد شد. برای لایه نشانی از توان پلاسمای ۸۰ استفاده شد. فشار کاری محفظه لایه نشانی روی 10^{-2} torr $\times 1/65$ تنظیم گردید. زمان لایه نشانی ۹۰ دقیقه تعیین در نظر گرفته شد. بر اساس مقالات مرور شده ولتاژ بایاس زیرلایه باعث

جهت گیری یون‌ها و ذرات پلاسما به سمت زیرلایه می‌شود که برای این کار منفی ۸۰ ولت به زیرلایه اعمال گردید. دما از پارامترهای مهم و تاثیر گذار در چسبندگی پوشش بر سطح زیرلایه می‌باشد که ۴۰۰°C انتخاب گردید و در طی لایه نشانی ثابت نگه داشته شد. پارامتر متغیر در یک سری از نمونه‌ها ولتاژ بایاس بود که از ۰ تا ۱۰۰ ولت و در سری دیگر شار نیتروژن بود که از ۱۵ sccm تا ۳۰ sccm تعیین شد برای کاربردهای دکوراتیو پوشش‌های مقاوم و با چسبندگی خوب در طیف رنگ‌های طلایی براق، آبی کم رنگ، آبی تیره، سبز، قهوه‌ای و سیاه همان‌طور که در شکل (۲۲.۴) مشخص است، به دست آمد. رنگ پوشش‌ها منطبق با رنگ کاتالوگ استاندارد نانوپوشش‌ها می‌باشد.

جدول ۱۰.۴: سایر پارامترهای نمونه‌های پوشش داده شده با هدف دکوراتیو

نمونه	دما (°C)	توان (W)	فشار کاری (torr)	زمان (min)
D۱	۴۰۰	۸۰	$2/25 \times 10^{-2}$	۶۰
D۲	۴۰۰	۸۰	$2/30 \times 10^{-2}$	۶۰
D۳	۴۰۰	۸۰	$2/12 \times 10^{-2}$	۱۲۰
D۴	۴۰۰	۶۰	$2/20 \times 10^{-2}$	۶۰
D۵	۴۰۰	۸۰	$9/25 \times 10^{-3}$	۴۰
D۶	۴۰۰	۸۰	$1/65 \times 10^{-2}$	۹۰



شکل ۲۲.۴: طیف رنگ‌های پوشش‌های بدست آمده با هدف دکوراتیو

Grey	Black	Gold	Red	Others
Stainless Steel	Anthracite	Gold 24K	Copper Rose	Dark Flat earth
Nickel	Black	Gold 18K	Bronze	Sand
Smoked Grey	Black	French Gold	Brass	Rainbow
colouring attribute	TiN TiCN TiAlN AlTiN AlCrN AlTiSiN	gold red-copper red-violet black-blue blue-grey antracite-black	TiCrN AlTiCrN TiAlCN CrN DLC	metal-silver grey-silver grey-silver silver-grey black

شکل ۲۳.۴: تنوع رنگ‌های پوشش‌های تزئیناتی [۱۱]

۸.۴ نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۱.۸.۴ نتیجه‌گیری

در این پژوهش پوشش‌های TiN ، TiC و $TiBN$ به روش کندوپاش مغناطیسی واکنشی لایه‌نشانی شدند. اثر پارامترهای ولتاژ بایاس؛ تغییرات شار نیتروژن و تغییرات توان پلاسما روی نمونه‌های مختلف بررسی شدند. نتایج حاصل از آنالیزهای پراش اشعه ایکس و رامان تشکیل نانوپوشش‌های $TiBN$ ، TiB_2 ، TiN ، TiC را تایید کردند. نمونه‌های TiN ، TiC و TiB_2 سختی مناسبی داشتند. برای پوشش‌دهی از روش‌های لایه‌نشانی تبخیر حرارتی، الکتروفورتیک، روش غوطه‌وری و کندوپاش مغناطیسی بهره برده شد، که در بین روش‌های بررسی شده، کندوپاش مغناطیسی در این پژوهش مناسب‌ترین روش برای پوشش‌های مقاوم انتخاب شد. پوشش‌های سرامیکی برپایه تیتانیوم بخصوص TiN با هدف دکوراتیو و کاربرد در پوشش‌دهی وسایل تجملاتی، پتانسیل بالایی از خود نشان داد و پوشش‌های مقاوم با رنگ‌های براق طلایی، سیاه، آبی و سبز با موفقیت پوشش‌دهی شدند.

۲.۸.۴ پیشنهادهایی برای پژوهش‌های آینده

- استفاده از روش اسپری پلاسمایی برای پوشش‌دهی
- استفاده از روش قوس کاتدی برای پوشش‌دهی
- استفاده از روش CPED برای پوشش‌دهی

- بررسی تاثیر ولتاژ بایاس در پوشش های $TiBN$
- کاهش فشار داخل محفظه برای کنترل فرایند انباشت
- ایجاد پوشش نیتريد بورون مکعبی ($c - BN$) به عنوان پوشش فوق سخت و مقاوم

مراجع

- [1] Ohring, M. (1992), "The material science of thin films", Edition published by ACADEMIC PRESS LIMITED, London. UK : 742 pages
- [۲] علم خواه. ح. (۱۳۹۷) "مهندسی نانوپوشش‌های سخت و مقاوم (خواص، کاربردها، فناوری پوشش دهی)" مرکز نشر دانشگاه بوعلی سینا
- [3] Inspektor, A. and Salvador, P.A., 2014. Architecture of PVD coatings for metalcutting applications: A review. Surface and Coatings Technology, 257, pp.138-153.
- [۴] مجموعه گزارش‌های صنعتی فناوری نانوپوشش: «کاربرد نانوپوشش‌های سخت و مقاوم در صنعت» - گزارش شماره ۱، ویرایش سوم، صفحه ۳
- [۵] سوالونی. ه. ۱۳۸۳، مبانی علم سطح در نانوفناوری، انتشارات دانشگاه تهران
- [6] Nalwa, H.S. ed., 2001. Handbook of surfaces and interfaces of materials, five-volume set. Elsevier.
- [7] Davis, J.R. ed., 2001. Surface engineering for corrosion and wear resistance. ASM international.
- [۸] ریکربی. دی. اس، ماتیوس. ای، (۱۳۹۱). "پوشش‌های پیشرفته در مهندسی سطح" مترجمین: کریم زنگنه مدار، مهشید طاهری، ویرایش اول، انتشارات دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران: ۶۱۴ صفحه
- [۹] مجموعه گزارش‌های صنعتی فناوری نانوپوشش: کاربرد نانوپوشش‌های سخت و مقاوم در صنعت قالب - گزارش شماره ۹، صفحه ۳، (۱۳۹۴)
- [۱۰] مجموعه گزارش‌های صنعتی فناوری نانوپوشش، «کاربرد نانوپوشش‌های سخت و مقاوم در صنایع پزشکی و دارویی» - گزارش شماره ۴، صفحه ۴ و ۶، (۱۳۹۴)
- [۱۱] مجموعه گزارش‌های صنعتی فناوری نانوپوشش: «مروری بر کاربردهای نانوپوشش‌های سخت و مقاوم در صنایع ساختمان، لوازم خانگی، تزئینی و صنایع وابسته» - گزارش شماره ۶، صفحه ۴

-
- [12] Zhang, S. and Zhu, W., 1993. "TiN coating of tool steels: a review". *Journal of Materials Processing Technology*, 39(1-2), pp.165-177.
- [13] Xiao, W., Deng, H., Zou, S., Ren, Y., Tang, D., Lei, M., Xiao, C., Zhou, X. and Chen, Y., 2018. Effect of roughness of substrate and sputtering power on the properties of TiN coatings deposited by magnetron sputtering for ATF. *Journal of Nuclear Materials*, 509, pp.542-549.
- [14] Huang, J.H., Lau, K.W. and Yu, G.P., 2005. Effect of nitrogen flow rate on structure and properties of nanocrystalline TiN thin films produced by unbalanced magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 191(1), pp.17-24.
- [15] Chavda, M.R., Dave, D.P., Chauhan, K.V. and Rawal, S.K., 2016. Tribological characterization of TiN coatings prepared by sputtering. *Procedia Technology*, 23, pp.36-41.
- [16] Van Bui, H., Kovalgin, A.Y. and Wolters, R.A., 2013. On the difference between optically and electrically determined resistivity of ultra-thin titanium nitride films. *Applied surface science*, 269, pp.45-49.
- [17] Kowstubhan, M.V. and Philip, P.K., 1991. On the tool-life equation of TiN-coated high speed steel tools. *Wear*, 143(2), pp.267-275.
- [18] Jacobson, B.E., Deshpandey, C.V., Doerr, H.J., Karim, A.A. and Bunshah, R.F., 1984. Microstructure and hardness of Ti (C, N) coatings on steel prepared by the activated reactive evaporation technique. *Thin Solid Films*, 118(3), pp.285-292.
- [19] Wang, H., Zhang, S., Li, Y. and Sun, D., 2008. Bias effect on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered nanocrystalline titanium carbide thin films. *Thin Solid Films*, 516(16), pp.5419-5423.
- [20] Boving, H.J. and Hintermann, H.E., 1990. Wear-resistant hard titanium carbide coatings for space applications. *Tribology International*, 23(2), pp.129-133.
- [21] Rawat, R.S., Lee, P., White, T., Ying, L. and Lee, S., 2001. Room temperature deposition of titanium carbide thin films using dense plasma focus device. *Surface and Coatings Technology*, 138(2-3), pp.159-165.

- [22] Djafer, A.Z.A., Saoula, N., Madaoui, N. and Zerizer, A., 2014. Deposition and characterization of titanium carbide thin films by magnetron sputtering using Ti and TiC targets. *Applied Surface Science*, 312, pp.57-62.
- [23] Katipelli, L.R., Agarwal, A. and Dahotre, N.B., 2000. Laser surface engineered TiC coating on 6061 Al alloy: microstructure and wear. *Applied Surface Science*, 153(2-3), pp.65-78.
- [24] Gabriel, H.M. and Kloos, K.H., 1984. Morphology and structure of ion-plated TiN, TiC and Ti (C, N) coatings. *Thin Solid Films*, 118(3), pp.243-254.
- [25] Georgiev, G., Feschiev, N., Popov, D. and Uzunov, Z., 1986. Titanium carbide thin films obtained by reactive magnetron sputtering. *Vacuum*, 36(10), pp.595-597.
- [26] Agarwal, A. and Dahotre, N.B., 1999. Pulsed electrode surfacing of steel with TiC coating: microstructure and wear properties. *Journal of materials engineering and performance*, 8(4), p.479.
- [27] Cicek, H., Baran, O., Demirci, E.E., Tahmasebian, M., Totik, Y. and Efeoglu, I., 2014. The effect of nitrogen flow rate on TiBN coatings deposited on cold work tool steel. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 28(12), pp.1140-1148.
- [28] Heau, C., Guillon, N., Fillit, R.Y. and Machet, J., 1997. Ultra-hard Ti-B-N coatings obtained by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 97(1-3), pp.60-65.
- [29] Saoula, N., Madaoui, N., Tadjine, R., Erasmus, R.M., Shrivastava, S. and Comins, J.D., 2016. Influence of substrate bias on the structure and properties of TiCN films deposited by radio-frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 616, pp.521-529.
- [30] Gerth, J. and Wiklund, U., 2008. The influence of metallic interlayers on the adhesion of PVD TiN coatings on high-speed steel. *Wear*, 264(9-10), pp.885-892.
- [31] Jones, A.M., McCabe, A.R., Bull, S.J. and Dearnaley, G., 1993. The effects of deposition temperature and interlayer thickness on the adhesion of ion-assisted titanium nitride films produced with yttrium metal interlayers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 80, pp.1397-1401.

-
- [32] Othman, M.F., Bushroa, A.R. and Abdullah, W.N.R., 2015. Evaluation techniques and improvements of adhesion strength for TiN coating in tool applications: a review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 29(7), pp.569-591.
- [33] Martinez, G., Shutthanandan, V., Thevuthasan, S., Chessa, J.F. and Ramana, C.V., 2014. Effect of thickness on the structure, composition and properties of titanium nitride nano-coatings. *Ceramics International*, 40(4), pp.5757-5764.
- [34] Vega, J., Scheerer, H., Andersohn, G. and Oechsner, M., 2018. Experimental studies of the effect of Ti interlayers on the corrosion resistance of TiN PVD coatings by using electrochemical methods. *Corrosion Science*, 133, pp.240-250.
- [35] Chavda, M.R., Dave, D.P., Chauhan, K.V. and Rawal, S.K., 2016. Tribological characterization of TiN coatings prepared by sputtering. *Procedia Technology*, 23, pp.36-41.
- [36] Chakrabarti, K., Jeong, J.J., Hwang, S.K., Yoo, Y.C. and Lee, C.M., 2002. Effects of nitrogen flow rates on the growth morphology of TiAlN films prepared by an rf-reactive sputtering technique. *Thin Solid Films*, 406(1-2), pp.159-163.
- [37] Bernal, A.N.D.R.E.S., 2006. Investigation on Nitriding with Emphasis in Plasma Nitriding Process, Current Technology and Equipment. *Materials Processing*, Royal Institute of Technology, KTH, Stockholm.
- [38] Berger, M., Larsson, M. and Hogmark, S., 2000. Evaluation of magnetron-sputtered TiB₂ intended for tribological applications. *Surface and Coatings Technology*, 124(2-3), pp.253-261.
- [39] Berger, M., Larsson, M. and Hogmark, S., 2000. Evaluation of magnetron-sputtered TiB₂ intended for tribological applications. *Surface and Coatings Technology*, 124(2-3), pp.253-261.
- [40] Panich, N., Wangyao, P., Hannongbua, S., Sricharoenchai, P. and Sun, Y., 2006. Tribological study of nano-multilayered ultra-hard coatings based on TiB₂. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 13(2), pp.117-124.
- [41] Aouadi, S.M., Namavar, F., Gorishnyy, T.Z. and Rohde, S.L., 2002. Characterization of TiBN films grown by ion beam assisted deposition. *Surface and Coatings Technology*, 160(2-3), pp.145-151.

- [42] Lin, W.S., Chen, J. and Zhou, J., 2009. Structure and Tribological Characterization of TiB₂/TiBN Multilayer Coatings Deposited by Magnetron Sputtering. In *Advanced Tribology* (pp. 651-653). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [43] He, J.L., Miyake, S., Setsuhara, Y., Shimizu, I., Suzuki, M., Numata, K. and Saito, H., 2001. Improved anti-wear performance of nanostructured titanium boron nitride coatings. *Wear*, 249(5-6), pp.498-502.
- [44] Pierson, J.F., Bertran, F., Bauer, J.P. and Jolly, J., 2001. Structural and electrical properties of sputtered titanium boronitride films. *Surface and Coatings Technology*, 142, pp.906-910.
- [45] Neidhardt, J., Czigány, Z., Sartory, B., Tessadri, R. and Mitterer, C., 2010. Wear-resistant Ti–B–N nanocomposite coatings synthesized by reactive cathodic arc evaporation. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28(1), pp.23-31.
- [46] García-Luis, A., Brizuela, M., Onate, J.I., Sánchez-López, J.C., Martínez-Martínez, D., López-Cartes, C. and Fernández, A., 2005. Mechanical properties of nanocrystalline Ti–B–(N) coatings produced by DC magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 200(1-4), pp.734-738.
- [47] García-González, L., Hernández-Torres, J., García-Ramírez, P.J., Martínez-Castillo, J., Saucedo, A., Herrera-May, A.L. and Espinoza-Beltrán, F.J., 2007. Structure and mechanical properties of TiBN coatings fabricated by dc reactive sputtering technique. *Journal of materials processing technology*, 186(1-3), pp.362-366.
- [48] Y. Fukunaga, TITANIUM ALUMINUM NITRIDE HARD FILM, HARD FILM COATED TOOL, METHOD FOR PRODUCING, WO 2017/090540 ,October 03.2018
- [49] S. DURHAM, S. TZANEV, M. MENDEZ, S. GUETRE, "COATING CONTAINING MACROPARTICLES AND CATHODIC ARC PROCESS OF MAKING THE COATING" WO 2015/024098 A1, August,18,2014
- [50] R. M. PENICH, Y. LIU, W. NI, M. GREENFIELD, "MULTILAYER NITRIDE HARD COATINGS", WO 2011/149580 A1, March,21,2011

- [51] W. Ni, R. M. Penich, Y. Liu, M. F. Beblo "ALUMINUM TITANIUM NITRIDE COATING AND METHOD OF MAKING SAME ", US 2011/0081539 A1, Octobr. 2.2009
- [52] J.A. Sue, H.H. Troue, " NON-STOICHIOMETRIC TITANIUM NITRIDE COATING", US 5185211 A, July.11.1991
- [53] T.E. Brat, C.E. Wickersham, "TITANIUM NITRIDE SPUTTER TARGETS" ,US 4820393A, May. 11.1987
- [54] Simon, A.H., 2018. Sputter processing. In Handbook of Thin Film Deposition (pp. 195-230). William Andrew Publishing.
- [55] Wasa, K., 2012. Sputtering phenomena. Handbook of Sputtering Technology, 2nd ed.; William Andrew Publishing: Norwich, NY, USA, pp.41-75.
- [56] Wang, Z.L., Liu, Y. and Zhang, Z. eds., 2003. Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials: Materials systems and applications I (Vol. 3).
- [57] Stallard, J., Poulat, S. and Teer, D.G., 2006. The study of the adhesion of a TiN coating on steel and titanium alloy substrates using a multi-mode scratch tester. Tribology International, 39(2), pp.159-166.
- [58] Vilalta-Clemente, A., Gloystein, K. and Frangis, N., 2008. Principles of Atomic Force Microscopy (AFM). Proceedings of Physics of Advanced Materials Winter School.
- [59] Prorok, B.C., Zhu, Y., Espinosa, H.D., Guo, Z. and Bazant, Z.P., 2004. Micro-and nanomechanics Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology.
- [60] Ranjbartoreh, A.R., Wang, B., Shen, X. and Wang, G., 2011. Advanced mechanical properties of graphene paper. Journal of Applied Physics, 109(1), p.014306.
- [61] Baker, S.P., Liu, J., (2016) "Nanoindentation Techniques" Cornell University, Ithaca, NY, USA Dublin City University, Dublin, Ireland
- [62] Asgarian, R. and Doost-Mohammadi, A., 2016. Evaluation of corrosion behavior, bioactivity and cytotoxicity of nanostructured hardystonite coating on Ti-6Al-4V substrate.
- [63] Corni, I., Ryan, M.P. and Boccaccini, A.R., 2008. Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology. Journal of the European Ceramic Society, 28(7), pp.1353-1367.

- [64] Gao, X.H., Guo, Z.M., Geng, Q.F., Ma, P.J., Wang, A.Q. and Liu, G., 2016. Structure, optical properties and thermal stability of SS/TiC–ZrC/Al₂O₃ spectrally selective solar absorber. RSC Advances, 6(68), pp.63867-63873.

Aabstract

Ceramic coatings specially nanostructured ceramic coatings have widespread application in surface physics and engineering. These coatings are applied to improve surface performance of pieces. The ceramic nanocoatings use to creation or reinforcement of sort of surface property without weaken other. In this project, titanium based ceramic nanocoatings were investigated to achieve the protective coatings (wear resistance and anti-scratch) on stainless steel for workpieces as well as decorative applications. TiN, TiC and TiBN coatings are the commercial coatings in this field which deposited by reactive magnetron sputtering on 304 steel substrate. Grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) used to phase study, microstructure and surface morphology measured by Field Emission Scanning Electron microscopy (FESEM), and atomic force microscopy (AFM). The mechanical properties measured by Nanoindentation and Nano scratch testers. The thickness of the coatings are indicated approximately $1\mu m$. Hardness of the TiBN coating degreased significantly with expose of the nitrogen. For decorative application have been made attractive colors (gold, blue , green and black).

Keywords: Ceramic Nanocoatings, Hardness, Magnetron sputtering, Decorative



Faculty Of Physics

MSc Thesis in Nanophysics

Investigation of Mechanical Properties and Wear Resistance of Titanium-based Ceramic Nanocoating

By: Rasoul Ahadi Hadibeyglu

Supervisors:

Dr. Hamid Haratizadeh

Dr. Majid Mohammadi

September 2019