





دانشکده مهندسی شیمی و مواد
پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی سرامیک

بررسی تأثیر زیرلایه نانو ساختار فولاد زنگ نزن AISI 301
بر خواص مکانیکی، تریبولوژیکی و خوردگی پوشش TiN

نگارنده: سیده مهلاسیف زاده عمرانی

اساتید راهنما:

دکتر محسن کریمی

دکتر منصور بزرگ

بهمن ۱۳۹۸

تقدیم به:

تقدیم به مادر و پدر عزیز و مهربانم

که در زندگی همیشه پشتیبانی محکم و مطمئن برایم بوده‌اند.

تقدیر و تشکر

اکنون که به یاری خداوند این دوره را به پایان رسانیده‌ام بر خود واجب می‌دانم از اساتید راهنمای بزرگوارم جناب آقای دکتر محسن کریمی و دکتر منصور بزرگ به پاس زحمات بی‌شائبه‌شان در طی انجام این پروژه سپاسگزاری نمایم و از خداوند منان برای این عزیزان موفقیت و سربلندی را مسئلت دارم.

تعهدنامه

این‌جانب سیده مهلا سیف زاده عمرانی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد گرایش سرامیک دانشکده مهندسی شیمی و مواد دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه بررسی تأثیر زیرلایه نانو ساختار فولاد زنگ‌نزن AISI۳۰۱ بر خواص مکانیکی، تریبولوژیکی و خوردگی پوشش TiN تحت راهنمایی دکتر محسن کریمی و دکتر منصور بزرگ متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط این‌جانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورداستفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود است و مقالات مستخرج بانام "دانشگاه صنعتی شاهرود" و یا "Shahrood University of Technology" به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود است. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی گروه پرکاربردی از آلیاژهای مهندسی هستند که امروزه در بسیاری از زمینه‌ها مانند صنعت هوایی، صنایع شیمیایی و نفت و گاز کاربرد دارند. اما مشکل این فولادها خواص تریبولوژیکی ضعیف و مقاومت به خوردگی کم آن‌ها در بعضی محیط‌ها است. یکی از راه‌های معمول برای بهبود خواص ذکر شده، پوشش‌دهی سطح این فولادها است. هدف از این تحقیق، بررسی تأثیر ریزساختار زیرلایه بر خواص مکانیکی، خوردگی و تریبولوژیکی پوشش TiN اعمال شده روی فولاد زنگ‌نزن AISI ۳۰۱ بود. برای تحقق این امر، لایه TiN با استفاده از روش تبخیر قوس کاتدی روی زیرلایه‌های درشت‌دانه و فوق ریزدانه اعمال شد. برای شناسایی فازهای تشکیل‌شده در پوشش از پراش اشعه ایکس (GIXRD) استفاده شد و ریزساختار و ضخامت نمونه‌های پوشش داده شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی توپوگرافی و زبری سطح، آنالیز (AFM) روی سطوح پوشش‌ها انجام شد. مقاومت به خوردگی با استفاده از آزمون‌های خوردگی (پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی) مورد بررسی قرار گرفت و مقاومت سایشی و ضریب اصطکاک پوشش توسط آزمون پین روی دیسک بررسی شد. با بررسی‌های FESEM و XRD مشخص شد که در شرایط یکسانی از اعمال پوشش، ضخامت پوشش تشکیل شده روی نمونه‌ی فوق ریزدانه بیشتر است. مشخص شد که با اعمال پوشش TiN روی نمونه‌ها، مقاومت به خوردگی بهبود پیدا کرده است؛ اما مقاومت به خوردگی نمونه فوق ریزدانه بسیار بهتر از درشت‌دانه بود. از طرفی خواص سایشی نمونه‌ها نیز با اعمال پوشش بهبود یافت و نمونه فوق ریزدانه با پوشش TiN، کاهش ضخامت کمتری نسبت به نمونه درشت‌دانه نشان داد.

کلید واژگان: فولاد زنگ‌نزن AISI ۳۰۱، تبخیر قوس کاتدی، نیتريد تیتانیوم (TiN)، مکانیکی،

تریبولوژیکی، خوردگی

فهرست مطالب

۱- فصل اول: مقدمه	۱
۱-۱- مقدمه	۲
۲- فصل دوم: مروری بر منابع	۵
۱-۲- مروری بر منابع	۶
۱-۱-۲- فولادهای زنگ‌نزن	۶
۲-۱-۲- انواع فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی	۷
۳-۱-۲- ریزساختار فولاد زنگ‌نزن آستنیتی	۸
۴-۱-۲- ویژگی خوردگی فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی	۸
۵-۱-۲- خواص مکانیکی فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی	۸
۲-۲- پوشش نانو ساختار TiN	۹
۱-۲-۲- ویژگی‌های TiN	۱۰
۲-۲-۲- خواص خوردگی و سایشی پوشش‌های TiN	۱۱
۳-۲- روش‌های تولید پوشش TiN	۱۲
۱-۳-۲- روش رسوب‌گذاری از فاز بخار (PVD)	۱۳
۲-۳-۲- روش رسوب‌گذاری از فاز بخار (CVD)	۱۴
۴-۲- بررسی اثر زیرلایه روی ساختار و خواص پوشش	۱۷
۵-۲- بررسی اثر پوشش TiN روی خواص خوردگی	۲۱
۶-۲- بررسی اثر پوشش TiN بر خواص تریبولوژیکی	۳۸
۷-۲- بررسی اثر پوشش TiN بر خواص مکانیکی	۴۳
۸-۲- جمع‌بندی	۵۳
۳- فصل سوم: روش انجام پژوهش	۵۵
۱-۳- تهیه نمونه آزمایشگاهی	۵۶
۱-۱-۳- آلیاژ استفاده‌شده	۵۶
۲-۱-۳- تولید نمونه فوق ریزدانه	۵۶
۳-۱-۳- مراحل آماده‌سازی	۵۶
۴-۱-۳- متالوگرافی	۵۶
۵-۱-۳- فرآیند پوشش دهی به روش Arc-PVD	۵۷
۲-۳- روشهای آنالیز و شناسایی	۵۷
۱-۲-۳- تعیین اندازه دانه	۵۷
۲-۲-۳- آنالیز XRD	۵۷

۵۷SEM روشی روبشی
۵۸AFM آنالیز
۵۸آزمایش چسبندگی
۵۹پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی
۶۰آزمون سایش
۶۱ فصل چهارم: نتایج و بحث
۶۲ ۱-۴- مقدمه
۶۲ ۲-۴- مواد زیرلایه
۶۳ ۳-۴- آنالیز FE-SEM
۶۸ ۴-۴- آنالیز XRD
۷۱ ۵-۴- آنالیز توپوگرافی سطح
۷۳ ۶-۴- بررسی چسبندگی پوشش‌ها
۷۷ ۷-۴- آزمون پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی
۸۴ ۸-۴- آزمون سایش
۸۷ فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات
۸۸ ۱-۵- نتیجه‌گیری
۸۹ ۲-۵- پیشنهادات
۹۰ ۶- مراجع
I ABSTRACT

فهرست جداول

جدول ۱-۲- خواص TiN	۱۱
جدول ۲-۲- خواص مکانیکی پوشش های TiN با ضخامت های مختلف روی زیرلایه های مختلف [۱۴]	۱۹
جدول ۳-۲- خواص مکانیکی مختلف روی زیرلایه های متفاوت [۱۵]	۲۰
جدول ۴-۲- نتایج ارزیابی الکتروشیمیایی پوشش های TiN برای نمونه های مختلف [۱۹]	۲۶
جدول ۵-۲- نتایج آزمون پلاریزاسیون برای نمونه ها M1 تا M3 و پوشش TiN/Ti [۲۳]	۳۱
جدول ۶-۲- ترکیب لایه های پوشش داده شده [۲۸]	۳۶
جدول ۷-۲- سختی و مدول یانگ نمونه های پوشش داده شده [۲۸]	۳۷
جدول ۸-۲- نتایج آزمون پلاریزاسیون نمونه پوشش داده شده در pH ۴-۱۷، کلرید سدیم ۳/۵ درصد [۲۸]	۳۷
جدول ۹-۲- تعداد سیکل های شکست (NF) در مقابل حداکثر تنش متناوب (S) برای نمونه های پوشش داده نشده [۳۷]	۴۸
جدول ۱۰-۲- تعداد سیکل های شکست (NF) در مقابل حداکثر تنش متناوب (S) برای نمونه های پوشش داده شده [۳۷]	۴۸
جدول ۱-۳- ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۱ (درصد وزنی)	۵۶
جدول ۱-۴- ضخامت نمونه های پوشش داده شده بر روی فولاد زنگ نزن AISI ۳۰۱	۶۴
جدول ۲-۴- درصد اتمی مربوط به آنالیز EDS برای نمونه های پوشش داده شده	۶۶
جدول ۳-۴- نتایج AFM نمونه فوق ریز دانه و درشت دانه	۷۱
جدول ۴-۴- آنالیز میکروگراف اختلاف بیشترین و کمترین ارتفاع قله ها و دره ها	۷۳
جدول ۵-۴- اطلاعات حاصل از منحنی های امپدانس الکتروشیمیایی	۷۹
جدول ۶-۴- نتایج حاصل از تحلیل منحنی هی پلاریزاسیون الکتروشیمیایی	۸۳

فهرست اشکال

- شکل ۱-۲- عملیات ترمومکانیکی مورد استفاده برای تولید فولاد زنگ‌زن آستنیتی فوق ریزدانه [۶]. ۹
- شکل ۲-۲- نمایی از دستگاه PVD [۱۱]. ۱۴
- شکل ۳-۲- نمایی از دستگاه CVD [۱۱]. ۱۷
- شکل ۴-۲- میکرو گراف‌های SEM از مسیر سایش پس از ۲۵۰۰ متر اصطکاک تحت بار ۱۰ نیوتن به دست آمده برای LVM ۳۱۶ [۱۳]. ۱۸
- شکل ۵-۲- ضریب اصطکاک و جابجایی در نمونه به عنوان تابعی از بار اعمال شده در پوشش TiN روی زیرلایه مس [۱۵]. ۲۰
- شکل ۶-۲- میکروسختی سنجی پوشش TiN روی زیرلایه با Ti تحت بار ۹/۸ نیوتن [۱۵]. ۲۱
- شکل ۷-۲- نمودار پلاریزاسیون فولاد زنگ‌زن و نمونه پوشش داده شده TiN/Ti [۱۶]. ۲۲
- شکل ۸-۲- نتایج منحنی پلاریزاسیون تغییرات خوردگی بر حسب ضخامت [۱۷]. ۲۴
- شکل ۹-۲- منحنی پلاریزاسیون برای پوشش TiN، $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ با نرخ اسکن 0.2 mV/s در 200 mV و 250 mV به بالا [۱۸]. ۲۵
- شکل ۱۰-۲- (منحنی الف) پلاریزاسیون (ب) امیدانس نمونه‌ها بدون پوشش و پوشش داده شده در شرایط شبیه‌سازی شده بدن در دمای 37 درجه سانتیگراد [۲۰]. ۲۷
- شکل ۱۱-۲- منحنی پلاریزاسیون در نمونه TiN و فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ در محلول O_2 و H_2 [۲۱]. ۲۸
- شکل ۱۲-۲- (الف) منحنی پلاریزاسیون برای پوشش‌ها مختلف Ti/TiN در محلول $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ M KSCN}$ (ب) تأثیر ضخامت لایه و چگالی جریان که نشان دهنده تأثیر چسبندگی بر رفتار خوردگی است [۲۲]. ۲۹
- شکل ۱۳-۲- منحنی پلاریزاسیون پوشش تک لایه TiN بر روی فولاد زنگ‌زن در آب شبیه‌سازی شده دریا با $3/5$ درصد NaCl [۲۳]. ۳۰
- شکل ۱۴-۲- الگو پراش اشعه ایکس برای نمونه‌ها پوشش داده شده با TiN و Ti-Si-N [۲۴]. ۳۲
- شکل ۱۵-۲- منحنی پلاریزاسیون پوشش TiN و پوشش کامپوزیتی Ti-Si-N [۲۴]. ۳۲
- شکل ۱۶-۲- (منحنی الف) پلاریزاسیون (الف) TiZr (ب) نمونه TiN/ZrN (ج) فولاد 304SS در محلول $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ در 3 ppm NaF در دما 25 درجه سانتیگراد [۲۵]. ۳۴
- شکل ۱۷-۲- منحنی پلاریزاسیون برای نمونه‌ها پوشش داده شده با TiN و Ti/TiN روی فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ AISI [۲۶]. ۳۵
- شکل ۱۸-۲- حالت پایدار ضریب سایش برای سه ماده: (۱) فولاد ۳۱۶ L (۲) پوشش TiN در ضخامت $1/6 \mu\text{m}$ (۳) پوشش TiN در ضخامت $2/4 \mu\text{m}$ تحت شرایط سایش خشک و روان کاری شده [۲۹]. ۳۸
- شکل ۱۹-۲- تصویر سطح مقطع از پوشش چند لایه $\text{Ti}_{10.45}\text{Al}_{10.55}\text{N} / \text{Ti}_{10.45}\text{Al}_{10.55}\text{N}$ [۳۰]. ۳۹
- شکل ۲۰-۲- ردیف اول مسیر سایش فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ LMV در 2500 متر و بار 10 نیوتن ۴۰
- شکل ۲۱-۲- (منحنی رفت و برگشتی پوشش TiN (a) بدون اعمال گاز آرگون (b) با اعمال گاز آرگون [۳۲]. ۴۱
- شکل ۲۲-۲- سیر تکامل سختی پوشش TiN در چرخه کاری مختلف [۳۲]. ۴۲
- شکل ۲۳-۲- تأثیر دمای باز پخت بر غلظت متوسط عناصر موجود $\text{O}_2\text{N}_2\text{Ti}$ در پوشش [۳۳]. ۴۳
- شکل ۲۴-۲- تصاویر SEM از سطح مقطع (a) TiN (b) TiN/Ti (c) 4 TiN/Ti (d) 16 TiN/Ti [۳۴]. ۴۴
- شکل ۲۵-۲- (الف) سختی (ب) مدول الاستیک پوشش‌های چندلایه Ti/TiN با ضخامت لایه Ti از 0 ، 25 ، 50 ، 100 ، 150 نانومتر روی فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ [۳۵]. ۴۵

شکل ۲-۲۶- تصاویر سه بعدی مسیرسایش نمونه با پوشش TiN و فولاد A ۴۴۰ با ضخامت لایه Ti از ۲۰ تا ۱۵۰ نانومتر در فاصله کششی ۳۰۰ متر [۳۵]. ۴۵

شکل ۲-۲۷- طیف GIXRD در ولتاژ بایاس منفی [۳۶]. ۴۶

شکل ۲-۲۸- الف) منحنی تغییرات تنش پسماند بر حسب ولتاژ ب) منحنی تغییرات سختی بر حسب ولتاژ [۳۶]. ۴۷

شکل ۲-۲۹- تصاویر SEM از سطح مقطع عرضی (a) روش CVD و روش PVD [۳۸]. ۴۹

شکل ۲-۳۰- تصاویر سه بعدی از توپوگرافی سطح در دو روش CVD و PVD ستون سمت چپ) توپوگرافی پوشش بعد از رسوب ستون سمت راست) توپوگرافی پوشش بعد از پولیش [۳۸]. ۵۰

شکل ۲-۳۱- تغییرات سختی بر حسب کسر حجمی [۳۹]. ۵۱

شکل ۲-۳۲- XRD نمونه‌های پوشش داده شده [۳۹]. ۵۱

شکل ۲-۳۳- رابطه بین سختی سطح و سایش نمونه‌ها [۴۰]. ۵۲

شکل ۳-۱- کلاس بندی چسبندگی پوشش در استاندارد VDI 3198 [۴۳]. ۵۹

تصاویر میکروسکوپی از دو ماده انتخاب شده به عنوان زیرلایه در شکل ۴-۱ آورده شده است. ۶۲

شکل ۴-۲- الف) تصویر میکروسکوپ نوری از زیرلایه درشت دانه ب) تصویر میکروسکوپ SEM از زیرلایه فوق ریزدانه. ۶۲

شکل ۴-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده به همراه نتایج EDS از سطح مقطع برای نمونه الف) فوق ریزدانه ب) درشت دانه. ۶۵

شکل ۴-۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه‌های پوشش داده شده به همراه نتایج آنالیز عنصری خطی نمونه‌ها با استفاده از طیف سنج پراش انرژی اشعه ایکس الف) فوق ریزدانه ب) درشت دانه. ۶۷

شکل ۴-۵- نتایج مربوط به آنالیز XRD برای نمونه‌های فوق ریزدانه و درشت دانه پوشش داده شده با TiN. ۶۹

شکل ۴-۶- نتایج مربوط به آنالیز GIXRD برای نمونه‌های فوق ریزدانه و درشت دانه پوشش داده شده با TiN. ۷۰

شکل ۴-۷- اسکن سطح نمونه‌ها در ابعاد ۵×۵ میکرومتر الف) نمونه فوق ریزدانه ب) نمونه درشت دانه. ۷۲

شکل ۴-۸- تصاویر SEM آزمون راکول برای ارزیابی چسبندگی پوشش‌ها الف) نمونه فوق ریزدانه ب) نمونه درشت دانه. ۷۴

شکل ۴-۹- تصاویر SEM آزمون راکول برای ارزیابی چسبندگی پوشش‌ها پس از قرارگیری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد به مدت ۷ روز الف) نمونه فوق ریزدانه ب) نمونه درشت دانه. ۷۶

شکل ۴-۱۰- منحنی‌های نایکوئیست الکتروشیمیایی نمونه‌های بدون پوشش و درشت دانه و فوق ریزدانه در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد. ۷۷

شکل ۴-۱۱- مدار مورد استفاده شده جهت شبیه سازی نتایج امپدانس الکتروشیمیایی نمونه الف) فولاد زنگ نزن ۳۰۱ و ب) نمونه‌ها با پوشش TiN. ۷۸

شکل ۴-۱۲- شبیه سازی نتایج امپدانس الکتروشیمیایی نمونه بدون پوشش با مدار معادل رندلز. ۸۰

شکل ۴-۱۳- شبیه سازی نتایج امپدانس الکتروشیمیایی نمونه با پوشش TiN با زیرلایه نانوسایز. ۸۰

شکل ۴-۱۴- منحنی‌های نایکوئیست الکتروشیمیایی در بازه زمانی‌های مختلف روی نمونه‌ی فوق ریزدانه. ۸۱

شکل ۴-۱۵- تغییرات مقاومت پلاریزاسیونی پوشش TiN بر حسب زمان. ۸۲

شکل ۴-۱۶- منحنی‌های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی نمونه‌ها در محلول کلرید سدیم. ۸۳

شکل ۴-۱۷- تغییرات کاهش ضخامت زیرلایه‌های درشت دانه و فوق ریزدانه با پوشش TiN بر حسب مسافت لغزش در دمای محیط. ۸۵

فصل اول: مقدمه

۱-۱- مقدمه

امروزه علیرغم ظهور مواد جدید با ویژگی‌های منحصر به فرد، هنوز هم می‌توان ادعا کرد که پایه‌های جامعه بر فولاد بنا شده است، در واقع به کارگیری مواد جدید با خواص مکانیکی بهتر همیشه مورد توجه مهندسين مواد و متالورژی بوده و به دلیل نیازی که در این زمینه احساس می‌شود، توجه خاصی به آن شده است. به طوریکه میزان تولید فولاد و پیشرفت در صنعت فولاد، معیاری برای سنجش توسعه اقتصادی کشورها به حساب می‌آید. یکی از انواع فولادها، فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی هستند که این فولادها مقاومت عالی در برابر خوردگی، استحکام و چقرمگی مکانیکی بالا، مقاومت عالی در برابر سایش، شکل‌پذیری مناسب و پایداری ابعادی خوبی بعد از عملیات حرارتی دارند و کاربرد فراوانی در زمینه‌های صنعت شیمیایی و هوایی، نفت و گاز دارند. تحقیقات زیادی در زمینه بهبود خواص گوناگون این فولادها انجام شده است. ساختار این فولادها در دمای اتاق و در تمام محدوده معمول عملیات حرارتی آستنیتی است. با این حال، در بعضی از انواع این فولادها (مثلاً نوع AISI ۳۰۱) به دلیل کم بودن عناصر پایدارکننده آستنیتی، این فاز در دمای اتاق از نظر ترمودینامیکی نیمه‌پایدار است. اگر چنین آلیاژی در دمای اتاق یا دماهای کمتر تغییر شکل پیدا کند، مقداری از فاز آستنیتی به مارتنزیت تبدیل می‌شود. در سال‌های اخیر از فرآیند ترمومکانیکی نورد سرد سنگین-آنیل برای فوق ریزدانه کردن این فولادها استفاده شده است. با اعمال نورد سرد سنگین، تقریباً تمام آستنیت به مارتنزیت تبدیل شده و در فرایند آنیل بعدی مارتنزیت به آستنیت فوق ریزدانه بازگشت پیدا می‌کند. پوشش‌دهی فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی با TiN به دلیل سختی بالا، ضریب اصطکاک پایین و مقاومت به خوردگی و مقاومت در برابر سایشی که دارند؛ یکی از راه‌های بهبود خواص خوردگی و تریبولوژیکی آنها است. محصولات تولید شده پتانسیل استفاده در بسیاری از کاربردها مانند صنعت هوایی، صنایع شیمیایی، پزشکی و نفت و گاز دارند. یکی از روش‌های پوشش‌دهی TiN، روش لایه نشانی تبخیر فیزیکی با قوس کاتدی (Arc-PVD) است. به دلیل انجام فرآیند در دمای پایین، در دسترس بودن، هزینه مناسب و اعمال پوشش به صورت یکنواخت روشی

مناسب نسبت به دیگر روش‌های اعمال پوشش است.

هدف از این تحقیق، بررسی تأثیر نانو ساختار زیرلایه فولاد زنگ‌نزن ۳۰۱ AISI بر خواص مکانیکی، تریبولوژیکی و خوردگی پوشش TiN است. به همین منظور، فولاد ۳۰۱ اولیه با اندازه دانه نسبتاً درشت و فولاد ۳۰۱ AISI که تحت عملیات ترمومکانیکی نانو ساختار شده است آماده شده و در ادامه پوشش TiN با روش Arc-PVD روی دو زیرلایه فولادی با اندازه دانه‌های مختلف اعمال و خواص آن بررسی شد. مشخصه‌یابی پوشش‌ها به وسیله آنالیزهای میکرو ساختاری، خوردگی و تریبولوژیکی انجام شد. در این راستا آزمون‌های XRD، GIXRD، SEM، توپوگرافی سطح (AFM)، آزمون چسبندگی بین پوشش و زیرلایه و پلاریزاسیون و امپدانس و همچنین آزمون سایش روی پوشش‌ها انجام شده و نتایج برای دو زیرلایه مقایسه و مورد تحلیل قرار گرفت.

در این پژوهش فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۰۱ AISI که به صورت دو مورفولوژی متفاوت درشت دانه و فوق ریزدانه را با TiN پوشش داده و خواص تریبولوژیکی و خوردگی و مکانیکی آن را در این نوع فولاد که کار نشده مورد تحلیل و بررسی قرار دادیم. هر چند تأثیر اندازه دانه نسبتاً درشت زیرلایه بر ساختار و خواص پوشش‌ها در مواد دیگر بررسی شده است، اما در مورد تأثیر ساختار زیرلایه فولاد زنگ‌نزن آستنیتی روی خواص پوشش TiN مطالعه‌ای انجام نشده است.

فصل دوم شامل مبانی علمی تحقیق و مروری بر پژوهشی‌های صورت گرفته، روش انجام آزمایش‌ها در فصل ۳، نتایج و بحث در فصل ۴ و نتیجه‌گیری و پیشنهادات در فصل ۵ ارائه شده است.

فصل دوم: مروری بر منابع

۱-۲- مروری بر منابع

۱-۱-۲- فولادهای زنگ‌نزن

فولادهای زنگ‌نزن بیشتر با مقاومت به خوردگی، استحکام و انعطاف‌پذیری بالا و درصد کروم بالا شناخته می‌شوند. برای اینکه فولاد مقاومت به خوردگی در محیط و مواد خورنده را داشته باشد، حداقل درصد کروم آن باید ۱۰٪ تا ۱۲٪ وزنی باشد. در این بین تنها تعداد کمی از فولادهای زنگ‌نزن شامل بیش از ۳۰٪ کروم یا کمتر از ۵۰٪ آهن هستند. در فولادهای زنگ‌نزن علاوه بر کروم عناصر آلیاژی دیگری نیز وجود دارد که عبارت‌اند از: نیکل، مولیبدن، مس، تیتانیوم، سیلیکون، منگنز، کلمبیم، آلومینیوم، نیتروژن و گوگرد. هرچه درصد کربن بیشتر باشد، مقاومت به خوردگی در فولادهای زنگ‌نزن کمتر است [۱].

فولادهای زنگ‌نزن به دلیل تشکیل لایه اکسیدی بر روی سطح، می‌توانند مقاومت بسیار خوبی در برابر خوردگی از خود نشان دهند. خاصیت این فولادها به دلیل شکل گرفتن یک لایه اکسیدی، غیرفعال^۱ بر روی سطح‌شان که به شدت به ماده زیرین پیوند خورده، می‌باشد که از تماس بیشتر ماده به محیط اطراف جلوگیری می‌کند. برای اینکه این پدیده غیرفعال سازی به‌طور پایدار در فولاد اتفاق بیفتد نیاز است که حداقل ۱۰/۵٪ از ماده را کروم تشکیل دهد. با داشتن چنین سطحی از کروم حتی اگر خراشی بر روی سطح فولاد ایجاد شود و این لایه از بین برود، فولاد می‌تواند خودش را ترمیم کند و اگر خانواده‌ی استاندارد^۲ درستی برای محیط کاری انتخاب شده باشد؛ این لایه غیرفعال اکسیدی دوباره شکل می‌گیرد. در غیر این صورت شکست غیرفعالی رخ می‌دهد و فولاد زنگ‌نزن، زنگ‌زده و خورده می‌شود [۱،۲].

بر اساس تفاوت‌های ساختاری و ترکیب شیمیایی، فولادهای زنگ‌نزن به گروه‌های مختلف

^۱ Passive

^۲ Steel Grid

آستنیته، فریتی، مارتنزیتی، دوفازی و رسوب سخت شده تقسیم می‌شوند.

۲-۱-۲- انواع فولادهای زنگ‌نزن آستنیته

فولاد زنگ‌نزن آستنیته بیشترین استفاده را در بین انواع فولادهای زنگ‌نزن داشته و تقریباً ۸۰٪ بازار جهان را به خود اختصاص داده است. در ساختار آن حداقل ۷٪ عنصر نیکل قرار دارد؛ بنابراین مشخصه اصلی این طبقه از فولادهای زنگ‌نزن، سهولت در جوشکاری و مقاومت به خوردگی عالی- نرم و انعطاف‌پذیر بودن برای کار سرد و غیر مغناطیس بودن آنها است. فولادهای زنگ‌نزن را برای استفاده در محیط‌های اتمسفری، آب دریا و انواع مختلف محیط‌های شیمیایی انتخاب می‌کنند. اما، بستگی به نوع محیط باید فولاد با ترکیب شیمیایی مناسب انتخاب شود. به‌جز مقاومت در برابر محیط‌های خورنده خاص، فولادهای زنگ‌نزن آستنیته دارای خواص متالورژیکی زیر هستند:

- تبدیل آستینت به مارتنزیت در اثر کار سرد در انواع: ۳۰۱، ۳۰۲، ۳۰۴

- کاهش کربن و عنصر آلیاژی کروم برای حذف امکان تشکیل کاربید کروم و جلوگیری از

خوردگی بین‌دانه‌ای در انواع: ۳۴۷، ۳۲۱، ۳۱۶L، ۳۰۴L

- آلیاژ کردن با مولیبدن برای افزایش مقاومت در برابر خوردگی حفره‌ای در انواع: ۳۱۶

- استفاده از درصد‌های بالای عناصر آلیاژی کروم و نیکل برای افزایش استحکام در دمای بالا

(فولادهای نسوز) و مقاومت در برابر پوسته‌شدن نیز در انواع: ۳۰۹ و ۳۱۰ [۳].

فولادهای زنگ‌نزن آستنیته برای مخازن نگهدارنده مواد شیمیایی، لوازم آشپزخانه، لوله‌های صنعتی، نمای خارجی بناها نیز کاربرد دارند. این فولادها دارای یک میکرو ساختار آستنیته هستند که ساختار کریستال مکعبی وسط-وجهی^۱ دارند. این ریزساختار با آلیاژ کردن، نیکل و یا منگنز و

^۱ Face Centered

نیترژن کافی برای حفظ ریزساختار آستنیتی در تمام دماها از ناحیه کریوژنیک^۱ تا نقطه ذوب حاصل می‌شود. از این رو فولاد زنگ‌نزن آستنیتی قابل سخت‌کاری از طریق عملیات حرارتی نیست، چرا که در همه دماها دارای یک نوع ریزساختار یکسان است [۴،۵].

۲-۱-۳- ریزساختار فولاد زنگ‌نزن آستنیتی

در بعضی از فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی (مثلاً نوع ۳۰۱) به علت کم بودن عناصر پایدارکننده آستنیت، این فاز در دمای اتاق از نظر ترمودینامیکی نیمه‌پایدار است. اگر چنین آلیاژی در دمای اتاق یا کمی کم‌تر از آن تغییر شکل پیدا کند، مقداری از آستنیت به مارتنزیت تبدیل می‌شود. اثر کارسرد بر ایجاد مارتنزیت در قسمت بعد مورد بررسی قرار می‌گیرد [۱،۶].

۲-۱-۴- ویژگی خوردگی فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی

به‌طور کلی فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی بیشترین مقاومت به خوردگی را در بین فولادهای زنگ‌نزن دارند و بهترین مقاومت را در محیط‌های شیمیایی و صنعتی و محلول‌های اسیدی از خود نشان می‌دهند که خوردگی این فولادها دو نوع است: ۱- خوردگی حفره‌ای ۲- خوردگی بین‌دانه‌ای [۱].

۲-۱-۵- خواص مکانیکی فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی

فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی اگرچه مقاومت به خوردگی، چقرمگی و جوش‌پذیری خوبی دارند، با این حال استحکام تسلیم این فولادها در حالت آنیل کم و حدود ۲۰۰-۳۰۰ MPa است که عیب بزرگ آن‌ها محسوب می‌شود.

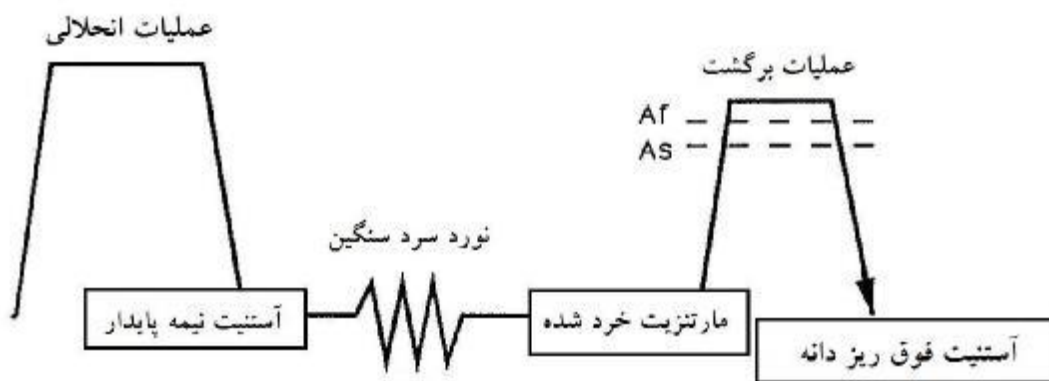
یکی از روش‌های افزایش استحکام این فولادها، استحکام‌بخشی اندازه دانه است. در واقع در میان مکانیزم‌های مختلف استحکام‌دهی، ریز کردن دانه روشی است که هم‌زمان با افزایش استحکام، شکل‌پذیری فولاد را به مقدار زیادی حفظ می‌کند.

^۱ Cryogenic

۲-۱-۵-۱- استحکام بخشی اندازه دانه

در فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی، ریز کردن دانه با استفاده از عملیات ترمومکانیکی همانند فولادهای فریتی مقدور نیست. زیرا هیچ تغییر فازی از آستینت به فریت اتفاق نمی‌افتد و تبلور مجدد آستینت کارسرد شده نیز در دمای بالا اتفاق می‌افتد و دانه‌ها به مقدار زیادی ریز نمی‌شوند. چندین گزارش توسط محققین ژاپنی [۶-۹] وجود دارد که روش ترمومکانیکی به دست آوردن فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی شبه پایدار فوق ریزدانه را توضیح می‌دهند.

همان‌طور که در شکل ۱-۲ نشان داده شده، این روش شامل نورد سرد سنگین برای تشکیل مارتنزیت به وسیله کرنش و تغییر شکل این مارتنزیت تحت نورد و سپس عملیات آنیل برای بازگشت مارتنزیت تغییر شکل یافته به آستینت فوق ریزدانه است [۶].



شکل ۱-۲- عملیات ترمومکانیکی مورد استفاده برای تولید فولاد زنگ‌نزن آستنیتی فوق ریزدانه [۶].

۲-۲- پوشش نانو ساختار TiN

در اواخر دهه ۱۹۶۰ ماده‌ای تحت عنوان TiN معرفی شد که به خاطر دارا بودن خواص منحصربه‌فرد به سرعت جای خود را در مهندسی سطح پیدا کرد. از این ماده در مصارف هوافضا، تجهیزات پزشکی و دندان پزشکی، وسایل جراحی، قالب‌های پلاستیکی، قالب‌های اکستروژن، صنایع بسته‌بندی مواد غذایی، تجهیزات داروسازی، تیغ‌ها و چاقوها، قالب‌ها و سنبه‌ها، تجهیزات دوار،

خودروسازی، صنایع دریایی، اسلحه‌سازی، شافت‌ها و درزگیرها، ابزارهای برشی و صنایع تزئینی استفاده می‌شود [۱۰].

۲-۲-۱- ویژگی‌های TiN

پوشش‌های TiN در صنعت کاربردهای زیادی دارند. ویژگی‌های این پوشش عبارت‌اند از:

- ۱- سختی بالا،
- ۲- قابل‌اعمال بر روی گستره وسیعی از زیر لایه‌ها،
- ۳- ماده‌ای خنثی و پایدار،
- ۴- استحکام چسبندگی بسیار قوی (بسته به فرآیند پوشش دهی)،
- ۵- قابل‌اعمال با ضخامت‌های متنوع (معمولاً ضخامت ۳ میکرومتر)،
- ۶- پوشش یکنواخت بدون هیچ برآمدگی روی لبه‌ها،
- ۷- قدرت تحمل دماهای نسبتاً بالا،
- ۸- غیر سمی بودن (قابل‌استفاده برای تجهیزات پزشکی)،
- ۹- مقاومت به خستگی مطلوب (دارای تنش‌های فشاری خیلی بالا).

به دلیل خواص و ویژگی‌های منحصر به فرد نیتريدیتانیوم (TiN)، این ماده کاربردهای گسترده‌ای در صنعت یافته است. مثلاً در صنعت میکروالکترونیک به‌عنوان الکترودهای ترانزیستور استفاده می‌شود، یا به سبب مقاومت بالا در برابر سایش در قطعات از آن بهره گرفته می‌شود. از دیگر ویژگی‌های آن خواص زینتی است. کاربردهای دیگری نیز از جمله استفاده در سلول‌های خورشیدی دارد. به‌بیان دیگر، خواص ویژه نیتريدیتانیوم (TiN) سبب کاربردهای گسترده‌ای می‌شود. در جدول ۱-۲ برخی خواص نیتريدیتانیوم (TiN) در حالت کلی آورده شده است [۱۰].

جدول ۱-۲- خواص TiN

ویژگی	مقدار
دمای ذوب	۳۲۰۰ درجه سلسیوس
انبساط حرارتی	۸×۱۰^{-۶} بر درجه سلسیوس
سختی	۱۷۷۰ کیلوگرم بر میلی‌متر مربع
چگالی	۵/۴ گرم بر سانتیمتر مربع
مقاومت الکتریکی	۳۰×۱۰^{-۶} اهم در سانتیمتر

به‌طور خلاصه با داشتن خواص منحصر به فرد نیتريد تیتانیوم (TiN) و اعمال آن به‌عنوان پوشش بر روی سطح قطعات، انتظار داریم خواص ذیل را داشته باشیم:

- ضریب اصطکاک پایین،
- سختی بالا،
- مقاومت به درجه حرارت بالا،
- چسبندگی خوب با ماده زیرلایه،
- مناسب برای ابزارهای فولادی برش سریع،
- مقاومت به خوردگی بالا.

۲-۲-۲- خواص خوردگی و سایشی پوشش‌های TiN

اغلب پوشش‌ها معمولاً به‌منظور ایجاد لایه‌ای از مواد با خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی

مناسب بر روی سطح فلزات و آلیاژها استفاده می‌شوند. هدف از ایجاد این‌گونه پوشش‌ها، ایجاد و یا ارتقای خصوصیات سطح با کارایی و کیفیت مناسب است. یکی از کاربردهای پوشش‌ها این است که به‌عنوان لایه‌ای محافظ از ماده زیرلایه محافظت می‌کنند. به این نوع از پوشش‌ها، پوشش‌های محافظتی می‌گویند. بیشتر این پوشش‌ها جهت مصارف، مقاومت سایشی و استحکام الاستیکی بالا و همچنین مصارف محافظت شیمیایی در برابر خوردگی و حل شدن، ایجاد می‌شوند. به‌طور کلی ابزارها و قطعات در هنگام سایش در معرض نیروهای حرارتی و مکانیکی قرار می‌گیرند که باعث سایش، اکسیداسیون و خستگی سطح شده و منجر به کاهش طول عمر ابزار می‌شوند. هنگامی که ابزارها در شرایط خشک با مواد دیگر تماس لغزشی داشته‌باشند، تولید گرمای اصطکاک در منطقه تماس می‌کنند و می‌توانند تغییرات عمده‌ای در سرعت و مکانیزم سایش به وجود آورند. ضریب اصطکاک کم می‌تواند دمای تماس در طی لغزش را کاهش داده و بنابراین رفتار تریبولوژیکی را بهبود ببخشد. در آینده‌ای نزدیک به پوشش‌هایی با مقاومت سایشی و خوردگی بالا نیاز بیشتری داریم تا قطعات مورد استفاده در صنعت طول عمر طولانی‌تری را در حین کار داشته‌باشند. پیشرفت‌های اخیر در فناوری‌های رسوب‌گذاری، لایه‌های نازک منجر به ساخت نسل جدیدی از پوشش‌های سازگار و خود روان‌ساز شده است [۱۰-۱۲].

۳-۲- روش‌های تولید پوشش TiN

به‌طور کلی می‌توان روش‌های مرسوم تولید لایه‌های نازک را که به گروه‌های زیر تقسیم می‌شوند برای ایجاد پوشش TiN به کار برد:

۱- رسوب فیزیکی از فاز بخار (PVD^۱) شامل تبخیر، کند و پاش^۲،

۲- رسوب شیمیایی از فاز بخار (CVD^۱) و روش‌های بهبود یافته آن (-LPCVD^۲-PACVD^۲)

^۱ Physical Vapor Deposition

^۲ Sputtering Methods

^۴(LECD)،

۳- آباری الکتریکی و غیر الکتریکی (فرآیندهای الکتروشیمیایی و شیمیایی)،

۴- فرآیندهای پاششی (تفنگ‌های احتراقی، پلاسمایی و انفجاری).

پوشش‌های TiN رسوب داده‌شده به وسیله PVD و CVD ضریب اصطکاکی، در گستره ۰/۶ تا ۰/۸ از خود نشان می‌دهند. با استفاده از روش رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاσμα ضریب اصطکاک پوشش TiN تا مقدار ۰/۱۷ کاهش داده می‌شود. علت کاهش در مقدار ضریب اصطکاک به مقدار درصد کلر در پوشش مربوط است که از طریق $TiCl_4$ وارد پوشش می‌شود [۱۰].

۲-۳-۱- روش رسوب‌گذاری از فاز بخار (PVD)

در رسوب‌گذاری به روش تبخیر فیزیکی یا PVD، پوشش‌ها روی سطوح جامد از طریق چگالش عنصرها و ترکیب‌ها از فاز گازی تولید می‌شوند. تبخیر در خلأ، عمومی‌ترین روش تهیه لایه‌های بسیار خالص و تحت شرایط نسبتاً کنترل‌شده هستند. اصول این روش عموماً بر اساس اثرهای کاملاً فیزیکی پایه‌ریزی می‌شود، اما PVD ممکن است در بعضی موارد با واکنش‌های شیمیایی نیز همراه باشد. بعضی از این واکنش‌های شیمیایی عمدتاً در فناوری انباشت لایه‌های خاص به کار می‌روند. رسوب‌گذاری به روش تبخیر فیزیکی شامل مراحل ذیل است:

الف) تبدیل ماده تبخیری به حالت گازی از طریق تبخیر یا تصعید و یا کندوپاش کاتدی،

ب) انتقال اتم‌ها (مولکول‌ها) از چشمه تبخیر به زیرلایه، در فشار کاهش‌یافته،

ج) رسوب این ذره‌ها روی زیرلایه،

¹ Chemical Vapor Deposition

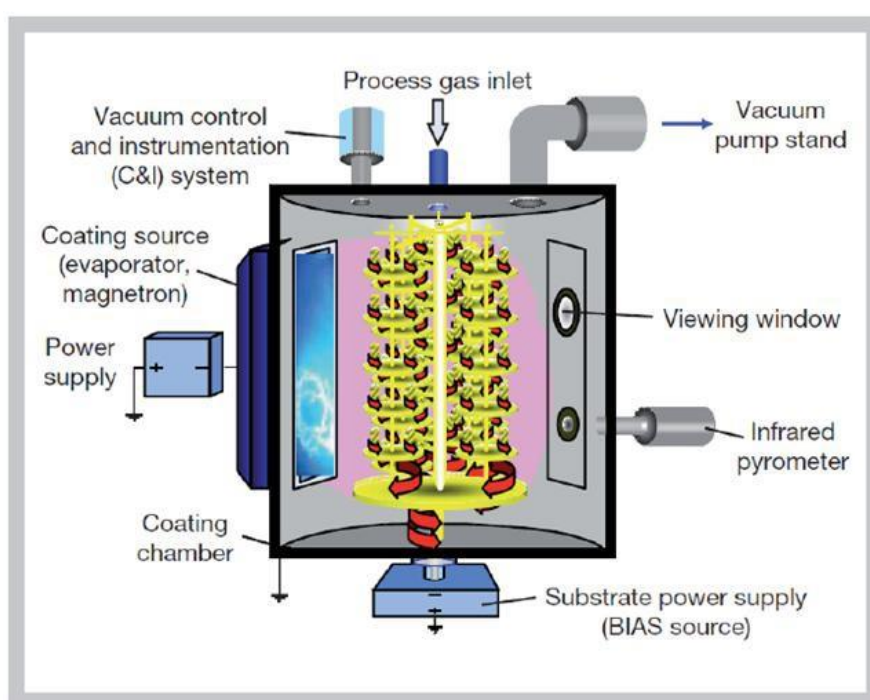
² Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition

³ Low Pressure Chemical Vapor Deposition

⁴ Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition

(د) بازآرایی پیوند اتم‌ها روی سطح زیرلایه،

در حالت کلی تر مکانیزیم‌های اصلی در فرآیند رسوب‌گذاری فیزیکی بخار، عبارتند از: جدا کردن اتم از سطح به طریقی (اشعه، باریکه الکترونی، حرارت و غیره) و یا اینکه یونی به سطح برخورد کرده و سبب پرتاب اتم از ماده هدف می‌شود، که در شکل ۲-۲ نشان داده شده است [۱۱].



شکل ۲-۲-نمایی از دستگاه PVD [۱۱].

۲-۳-۲- روش رسوب گذاری از فاز بخار (CVD)

رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار از ابتدا به عنوان یک راه مؤثر برای ساخت طیف وسیعی از قطعات و محصولات، به عنوان یک فرآیند تولید جدید در چندین بخش صنعتی شامل صنعت نیمه‌هادی، صنعت سرامیک و غیره توسعه داده شده است. از دلایل توسعه‌پذیر بودن روش‌های CVD می‌توان به توانایی تولید لایه‌هایی با تنوع زیاد، پوشش فلزات، نیمه‌رساناها و ساخت لایه‌هایی با ترکیبات آلی و غیرآلی اشاره کرد. لایه‌های ایجاد شده معمولاً در شکل بلوری یا شیشه‌ای (آمورف) و با

کنترل خواص مطلوب به دست می‌آیند. CVD جزء تکنیک‌هایی است که به طور نسبی پیشرفت زیادی داشته است. به طور کلی در روش CVD، یک ماده جامد از واکنش شیمیایی در فاز بخار (یا بر سطح بستر) به وجود می‌آید. در ۴۰ سال گذشته کاربردهای CVD به طور قابل ملاحظه‌ای با تکیه بر جنبه‌های رسوب‌گذاری (Deposition) رشد بسیار زیادی داشته است. با پیشرفت فرآیند CVD این تکنیک مهم در پوشش‌دهی، برای تولید لایه‌های نازک نیمه‌هادی‌ها و پوشش‌هایی با خصوصیات سطحی بهبود یافته استفاده شده است. بهبود در خصوصیات همچون محافظت در برابر سایش، خوردگی، اکسید شدن، واکنش‌های شیمیایی، تنش حرارتی و فرآیندهای جذب نوترون از این دسته‌اند. در ساده‌ترین صورت آن، CVD شامل جریان گاز یا گازهای پیش‌ماده در یک محفظه (Chamber) است. در محفظه فوق یک یا چند سطح گرم که قرار است پوشش‌دهی شوند، وجود دارد. در این روش، واکنش‌های شیمیایی بر روی (یا در نزدیکی) سطوح داغ رخ می‌دهد. در نتیجه رسوب به صورت یک فیلم نازک بر روی سطح به وجود می‌آید. این فرآیند منجر به تولید مواد شیمیایی می‌شود. همچنین مواد زائد و محصولات جانبی نیز به وجود می‌آیند که از محفظه، همراه با گازهای پیش‌ماده که واکنش نداده‌اند، خارج می‌شود. رسوب‌دهی به طور معمول در دماهای حدود ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد انجام می‌پذیرد. برخلاف رسوب‌دهی فیزیکی از فاز بخار (PVD) که فرایندهایی مانند تبخیر، پراکنش و تصعید را شامل می‌شود، روش CVD دربرگیرنده تغییرات (واکنش‌های) شیمیایی در پیش‌ماده (یا بین پیش‌ماده‌ها) است. بنابراین CVD یک نام عمومی برای گروهی از فرایندهاست که شامل ایجاد یک لایه نازک توسط واکنش شیمیایی و رسوب‌دهی لایه جامد بر روی بستر می‌شود. به طور کلی می‌توان گفت در حین فرایند CVD مراحل زیر اتفاق می‌افتند:

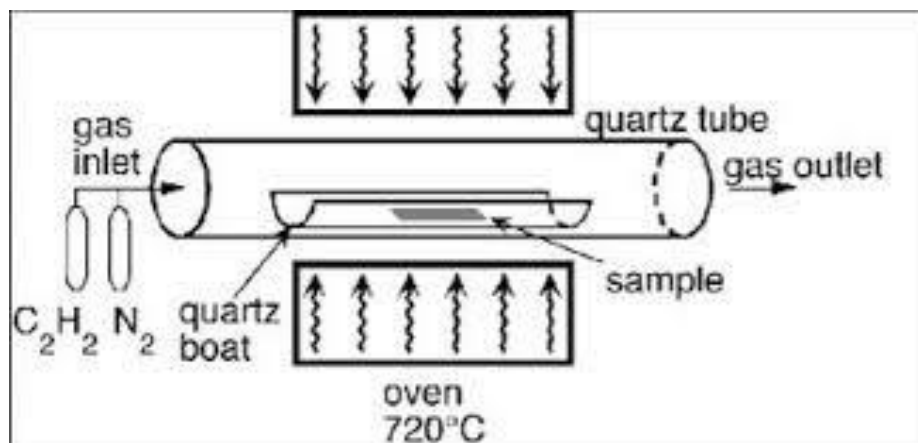
- ۱- حمل و نقل جرم‌گونه‌های گازی واکنش‌دهنده به مجاورت بستر،
- ۲- انتشار (Diffusion) گونه‌های واکنش‌دهنده از طریق لایه مرزی به سطح بستر یا واکنش‌های شیمیایی همگن برای تشکیل گونه‌های حد واسط،

- ۳- جذب گونه‌های واکنش‌دهنده یا حد واسط بر روی سطح بستر،
- ۴- مهاجرت سطحی، واکنش ناهمگن، ورود اتم (پوشش‌دهی) به سطح در حال رشد و تشکیل محصولات جانبی،
- ۵- دفع محصولات جانبی در واکنش سطحی،
- ۶- نفوذ محصولات جانبی به توده گاز،
- ۷- انتقال محصولات جانبی به خارج از محیط واکنش.

با استفاده از این روش می‌توان نانو ساختارهای متنوعی را مانند نقاط کوانتومی، نانوساختارهای سرامیکی، کاربیدها، نانو لوله‌های کربنی و حتی الماس ساخت و این موضوع، یکی از نقاط قوت این روش محسوب می‌شود. به دلیل سرعت بالای این روش، می‌توان با استفاده از آن، نانوساختارهای مختلف را به صورت صنعتی تهیه کرد. به طوری که حتی نانو لوله‌های تک دیواره را به صورت صنعتی از این روش تولید می‌کنند. به دلیل دمای بالای واکنش، می‌توان از پیش ماده‌های متنوعی استفاده کرد. یکی دیگر از مزایای این روش، نبود محصولات جانبی زیاد است که عموماً نیز گازی شکل هستند و به راحتی می‌توان محصولات اصلی را از محصولات جانبی جدا کرد. اگر از مواد اولیه بسیار خالص استفاده شود، محصولات خالصی نیز به دست خواهد آمد. به گونه‌ای که محصولات جانبی تشکیل شده کم بوده و به راحتی از محیط واکنش خارج می‌شود در نتیجه محصول اصلی از مواد جانبی و مواد اولیه به راحتی جدا می‌شود. اگر هدف تهیه مواد اکسیدی باشد می‌توان واکنش را در اتمسفر هوا انجام داد و در نتیجه دستگاه ساده‌تر و ارزان‌تری لازم خواهد بود. می‌توان با تغییر زیرپایه، واکنش، ساختار، شکل و ترکیب محصولات مورد نظر را کنترل کرد.

البته با توجه به اینکه از دماهای بسیار بالا در این روش استفاده می‌شود، ایجاد و کنترل دما مشکل به نظر می‌رسد. همچنین انرژی مصرفی در این روش بسیار زیاد است. به دلیل گرادیان دمایی در این روش، کنترل شکل و ساختار ذرات و یا فیلم تهیه شده، مشکل خواهد بود. همچنین فیلم‌های

ایجاد شده در این روش از کیفیت مطلوبی برخوردار نیست، مگر اینکه از تدابیر مختلفی مانند استفاده از لیزر به عنوان منبع حرارتی، تنظیم گرادیان دمایی مناسب، جلوگیری از واکنش‌های فاز گازی ناخواسته و غیره استفاده شود.



شکل ۲-۳-نمایی از دستگاه CVD [۱۱].

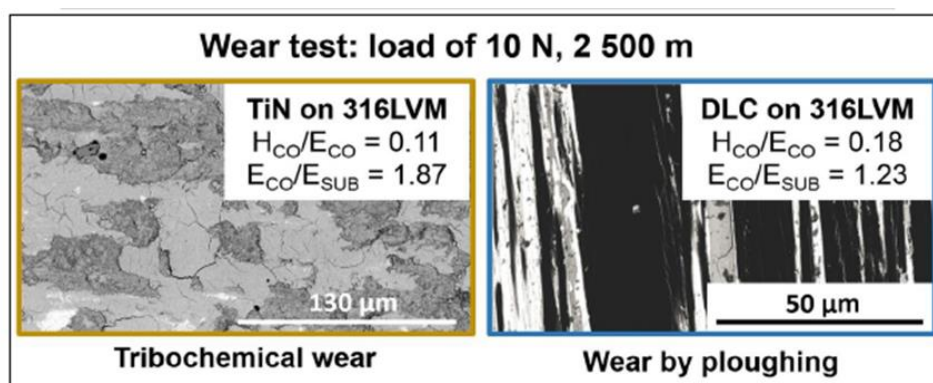
۲-۴- بررسی اثر زیرلایه روی ساختار و خواص پوشش

لپیکا^۱ و همکاران [۱۳] در سال ۲۰۱۷، به منظور بهبود خواص تریبولوژیکی فولاد زنگ‌نزن LVM ۳۱۶، آن را با TiN و DLC^۲ به روش Arc-PVD پوشش دادند و به بررسی خواص مکانیکی و زبری سطح و چسبندگی و مقاومت به سایش آن پرداختند. نتایج نشان داد که نسبت مدول‌یانگ به سختی به طور قابل توجهی بر عملکرد ضدسایش پوشش‌های نازک تأثیر می‌گذارد و الگوی سایش و ترک‌خوردگی کاملاً متفاوتی برای دو لایه نازک نشان داده شده است. در نهایت دریافتند پوشش TiN، خواص سایشی مطلوب‌تری از DLC دارد. همان‌طور که در تصاویر SEM در شکل ۲-۴ نشان داده شده است، پوشش DLC در اثر سایش از فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ جدا شده که به صورت لکه‌های سیاه دیده می‌شود؛ اما پوشش TiN تنها ترک‌های سطحی، روی زیرلایه خود ایجاد کرده که نشان از چسبندگی

^۱ Lepicka

^۲ Diamond-Like Carbon

خوب پوشش و زیرلایه دارد.



شکل ۲-۴- میکرو گرافهای SEM از مسیر سایش پس از ۲۵۰۰ متر اصطکاک تحت بار ۱۰ نیوتن به دست آمده

برای ۳۱۶ LVM [۱۳].

هان^۱ و همکاران [۱۴] در سال ۲۰۰۴ به بررسی اثر ضخامت پوشش و نوع زیرلایه روی خواص مکانیکی پوشش‌های سخت پرداختند. آن‌ها با تکنیک نانو فروروندگی^۲ جهت ارزیابی خواص مکانیکی پوشش‌های TiN که به روش کندوپاش مگنترونی^۳ با جریان مستقیم DC اعمال کرده بودند، استفاده کردند. یکی از ویژگی پوشش‌های سخت ضریب اصطکاک پایین و سختی بالا است و دریافتند که پوشش‌های TiN دارای خواص مکانیکی متفاوتی متناسب با تغییر در ضخامت و زیرلایه متفاوت می‌باشند. همچنین نتیجه گرفتند که پوشش‌های TiN بر روی لایه‌های سخت‌تر و با ضخامت بالاتر، سختی و مدول الاستیسیته^۴ بالاتری را نشان می‌دهند؛ که سبب بهبود مقاومت سایشی می‌شود. در جدول ۲-۲ خواص مکانیکی پوشش‌های TiN با ضخامت‌های مختلف و زیرلایه‌های مختلف نشان داده شده است. همانطور که در جدول مشاهده می‌کنیم با افزایش نیروی بار بر روی زیرلایه مقدار

¹ Han

² Nanoindentation

³ Magnetron Sputtering

⁴ Young's Modulus

سختی کل (Hu^1) آنچنان تغییری نمی‌کند اما با اعمال پوشش TiN روی زیرلایه و با ضخامت‌های مختلف باعث افزایش سختی 2 می‌شود که به همان نسبت تنش تسلیم 3 نیز افزایش پیدا کرده است.

جدول ۲-۲- خواص مکانیکی پوشش‌های TiN با ضخامت‌های مختلف روی زیرلایه‌های مختلف [۱۴].

No.	Specimen	Hu (GPa)	Y (GPa)	HV (GPa)
1	HSS	7.28	251.2	10.1
2	1.5 μ m TiN coating/HSS	12.6	336.3	22.8
3	3.0 μ m TiN coating/HSS	13.9	375.3	24.3
4	SS	2.10	215.7	2.09
5	1.5 μ m TiN coating/SS	11.8	314.5	21.8
6	3.0 μ m TiN coating/SS	12.6	340.5	23.0

هاینس‌ورس 4 و همکارش [۱۵] در سال ۲۰۰۳، با استفاده از آزمون‌های مکانیکی متنوعی (آزمون نانوفوروندگی 5 و میکروسختی‌سنجی 6 و سایش) به بررسی اثر زیرلایه با پوشش‌های TiN پرداختند. در این تحقیق پوشش TiN با استفاده از روش PVD روی تعدادی زیرلایه با ترکیب‌های مختلف که مدول و سختی متفاوتی دارند، اعمال شد. در آزمون میکروسختی‌سنجی و نانوفوروندگی به میزان زیادی ترک در اطراف زیرلایه مشاهده شد که نتایج آن در جدول ۲-۳ آمده است. همچنین در آزمون سایش تغییر شکل پلاستیک در زیرلایه و ضریب اصطکاک در نمونه افزایش یافت.

¹ Universal Hardness

² Vickers Hardness

³ Yield Stress

⁴ Hainsworth

⁵ Nanoindentation

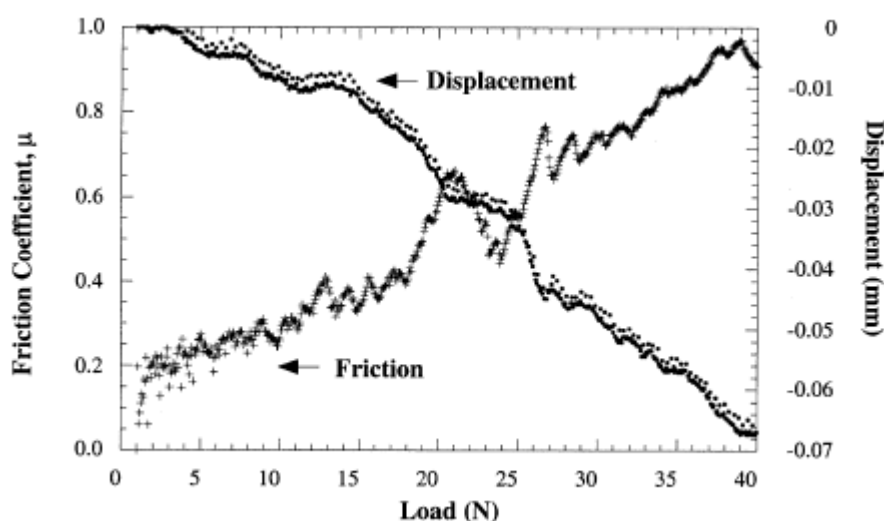
⁶ Microindentation

جدول ۲-۳- خواص مکانیکی مختلف روی زیرلایه‌های متفاوت [۱۵].

Material	Hardness (GPa)	Young's modulus (GPa)	E/Y ratio	L_c (N)	H_s (GPa)	H_f (GPa)
60/40 α/β brass	1.04	110	317	6.7	1.12	76.3
Copper	1.07	110	308	8.2	1.62	78.6
Stainless steel (304S12)	1.96	193	295	19.5	2.95	95.5
Steel (080A15)	2.87	207	216	8.6	2.44	79.1
Steel (817M40)	4.14	207	150	21.1	3.97	54.7
Titanium	4.42	120	81	19.2	5.04	51.1

آزمون سایش در شکل ۲-۵ نشان می‌دهد با تغییر شکل پلاستیک در زیرلایه و افزایش بار،

ضریب اصطکاک در نمونه افزایش می‌یابد.



شکل ۲-۵- ضریب اصطکاک و جابجایی در نمونه به عنوان تابعی از بار اعمال شده در پوشش TiN روی زیرلایه مس [۱۵].

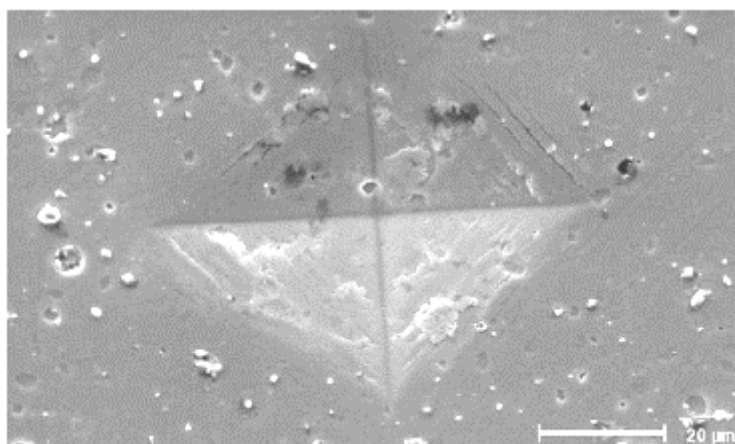
آزمون نانوفروروندگی، سطوح سختی متفاوتی را در پوشش‌ها نشان داد، درحالی‌که پاسخ

اندازه‌گیری شده به زیرلایه بستگی داشت؛ حال آن‌که پوشش TiN تاثیر زیادی در این آزمون نداشت.

با این وجود دریافتند که حالت ریزساختاری و تنش‌های پسماند در پوشش تأثیر دارد.

مقدار سختی به زیرلایه بستگی دارد و در آزمون میکروسختی‌سنجی ترک‌خوردگی در اطراف

فرورفتگی زیرلایه‌ها در شکل ۶-۲ مشاهده شد، که در محدوده نیروی ۴/۹ تا ۹/۸ نیوتن بود.



شکل ۶-۲- میکروسختی سنجی پوشش TiN روی زیرلایه با Ti تحت بار ۹/۸ نیوتن [۱۵].

۵-۲- بررسی اثر پوشش TiN روی خواص خوردگی

در سال ۲۰۱۴ نقیبی^۱ و همکاران [۱۶]، به بررسی مقاومت به خوردگی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ AISI با پوشش TiN پرداختند. آن‌ها در این تحقیق با استفاده از تکنیک رسوب فیزیکی بخار، پوشش TiN/Ti را روی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ با ضخامت ۲ میکرون اعمال کردند. تحلیل‌ها نشان‌دهنده تشکیل ساختار کریستالی مکعبی مرکز وجوه پر با ساختار بلوری TiN در جهت‌گیری ترجیحی (۲۲۰) و سختی ۲۶۰۰ VHN بود. همچنین دریافتند که پوشش TiN/Ti نه تنها مقاومت به خوردگی فولاد زنگ‌نزن در محلول شبیه‌سازی شده بدن^۲ را بهبود می‌بخشد، بلکه پتانسیل شکست^۳ را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهد.

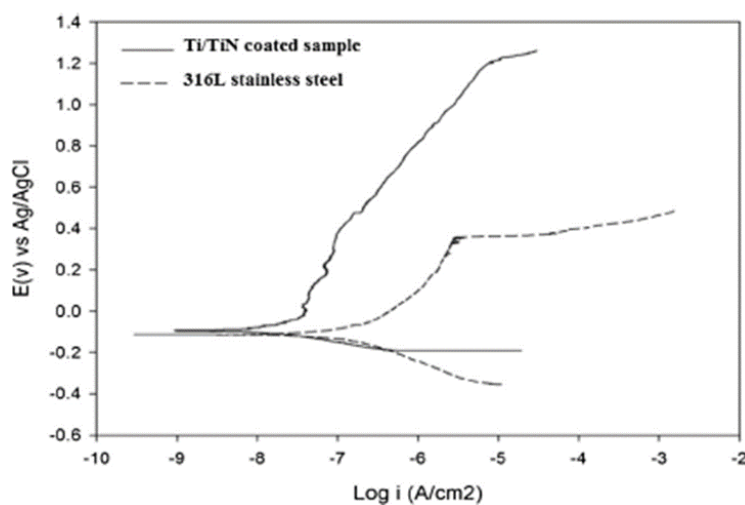
همان‌طور که در شکل ۷-۲ نشان داده شده است با ایجاد پوشش TiN روی فولاد زنگ‌نزن دانسیته جریان خوردگی به مقادیر کمتر کاهش یافته است و از سویی دیگر این پوشش موجب افزایش

¹ S.A.Naghibi

² Ringer's Solution

³ Breakdown Potential

پتانسیل شکست و افزایش ناحیه پسیواسیون فولاد شده است.



شکل ۲-۷- نمودار پلاریزاسیون فولاد زنگ‌نزن و نمونه پوشش داده شده TiN/Ti [۱۶].

در سال ۲۰۰۱ هوانگ^۱ و همکاران [۱۷] به بررسی رفتار خوردگی فولاد زنگ‌نزن AISI ۳۰۴ با پوشش TiN پرداختند. آن‌ها روی فولاد زنگ‌نزن AISI ۳۰۴ با استفاده از تکنیک پوشش‌دهی یونی^۲، TiN را پوشش دادند. رفتار خوردگی این فولاد با پوشش TiN با کنترل ضخامت لایه، مورد مطالعه قرار گرفت. نسبت‌های Ti/N با استفاده از اسپکترومتر^۳ RBS اندازه‌گیری شد. همچنین مقاومت به خوردگی با آزمون پاشش نمک استاندارد و پلاریزاسیون الکتروشیمیایی، در دو نوع محلول ۵ درصد کلرید سدیم و 0.05 M SCN+1 N H₂SO₄ ارزیابی شد.

این محققین دریافتند که مقاومت خوردگی با ضخامت فیلم مرتبط است و تطابق خوبی بین نتایج آزمون‌های اسپری نمک و پلاریزاسیون مشاهده شد. همان‌طور که در شکل ۲-۸ مشاهده می‌شود منحنی خوردگی بر حسب دانسیته (ضخامت در فاکتور انباشتگی^۴)، در محلول ۵ درصد کلرید

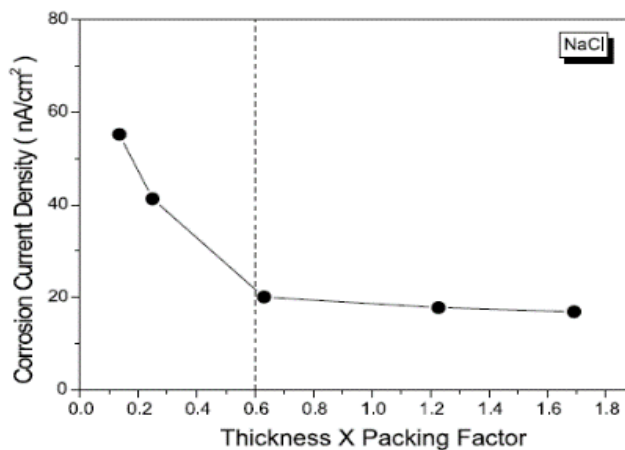
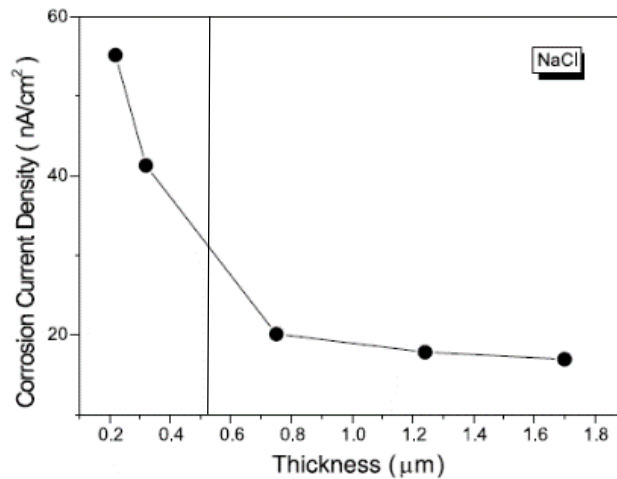
¹ Huang

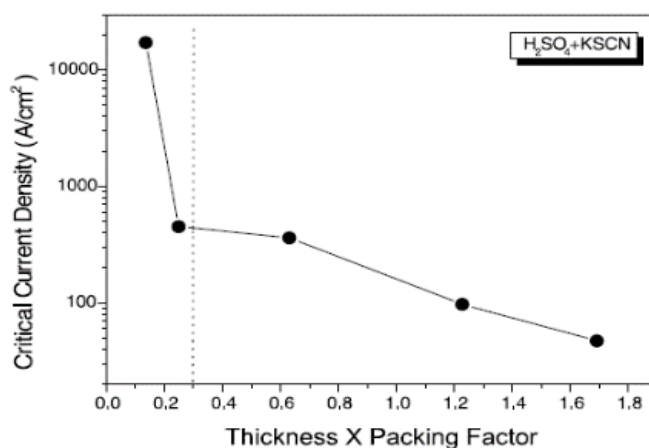
² Ion Planting Technique

³ Back Scattering Rutherford

⁴ Packing Factor

سدیم ضخامت لایه در حدود 0.7 میکرون است. درحالی که در محلول $0.05 \text{ M SCN} + 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ ، ضخامت لایه در حدود 0.3 میکرون بود؛ با کمتر شدن ضخامت لایه در دو محلول متفاوت، جریان خوردگی به طور ناگهانی افزایش می یافت. همچنین مشخص شد که وقتی مقدار ضخامت 0.6 میکرون باشد تنها افزایش جزئی در مقاومت به خوردگی برای نمونه در محلول 5 درصد NaCl وجود دارد که همین مقدار ضخامت برای نمونه در $0.05 \text{ M SCN} + 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ استفاده شده و همان نتیجه حاصل شد.

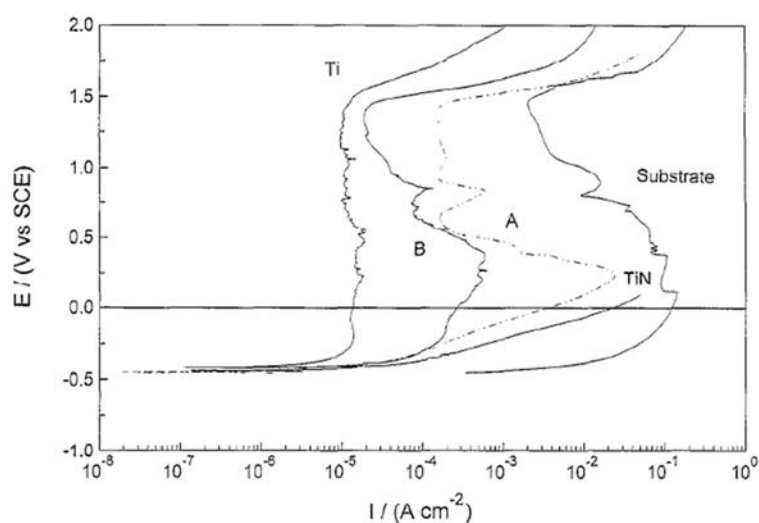




شکل ۲-۸- نتایج منحنی پلاریزاسیون تغییرات خوردگی بر حسب ضخامت [۱۷].

هررین^۱ و همکاران [۱۸] در سال ۱۹۹۷ به بررسی رفتار خوردگی فولاد ابزار روکش شده با پوشش TiN/Ti پرداختند. در این تحقیق رفتار خوردگی فولاد ابزار پوشش داده شده، با لایه TiN با استفاده از اندازه گیری پلاریزاسیون در محلول ۰/۱ M H₂SO₄، بررسی و با پوشش تک لایه Ti مقایسه شده است. تمام پوشش ها دارای ضخامت حدود ۱ میکرومتر بودند. نمونه های دولایه و سه لایه در ضخامت های ۰/۵ و ۰/۸ میکرومتر مورد بررسی قرار گرفتند. برای به دست آوردن حفاظت خوب از زیرلایه، باید از ساختار ستونی جلوگیری کرد. برای بهبود مقاومت خوردگی و جلوگیری از رشد ستونی می توان از چندلایه Ti ضخیم استفاده کرد. نتیجه آن شد که توانایی یک پوشش برای تأمین حفاظت از خوردگی زیرلایه کاملاً مربوط به ساختار آن است. البته نمونه پوشش داده شده با تعداد زیادی از لایه های نازک Ti برخی خواص مکانیکی را حفظ کرده و از ساختار ستونی که سبب کاهش مقاومت به خوردگی می شود جلوگیری می کند. در شکل ۲-۹ برای هر دو نمونه مشاهده شد که از ۲۰۰ میلی ولت به بالا به دلیل چگالی جریان بالا مقاومت خوردگی TiN از بین رفته و از ۲۵۰ mV به بالا پوشش از زیرلایه جدا شده است.

^۱ Herranen



شکل ۹-۲- منحنی پلاریزاسیون برای پوشش TiN، $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ با نرخ اسکن 0.2 mV/s در 200 mV و

250 mV به بالا [۱۸].

رودن جا^۱ و همکاران [۱۹] برای بهبود مقاومت به خوردگی، پوشش TiN را روی فولاد زنگ‌نزن AISI ۳۰۴ و داپلکس^۲ به روش رسوبدهی قوس یونی^۳ در سال ۱۹۹۹ اعمال کردند. قبل از پوشش نیتراسیون، زیرلایه با انرژی یونی ۵۰۰ تا ۷۰۰ الکترون ولت تحت رسوبدهی بخار فیزیکی انجام شد. عملکرد خوردگی پوشش‌های TiN دوتایی در محلول اسیدی با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی از قبیل پلاریزاسیون و امپدانس ارزیابی و با زیرلایه‌ها بدون پوشش برای مقایسه شد. در نیتروژن‌دهی به علت تشکیل یک لایه محافظ در سطح منجر به افزایش مقاومت خوردگی زیرلایه می‌شود. رفتار خوردگی پوشش‌های داپلکس تحت تأثیر پوشش TiN است. درحالی‌که نیتروژن دهی سطح نیز به مقاومت خوردگی کمک می‌کند، همان‌طور که در جدول ۲-۴ نشان داده شده است.

^۱ Rudenja

^۲ Duplex

^۳ Arc-ion plating

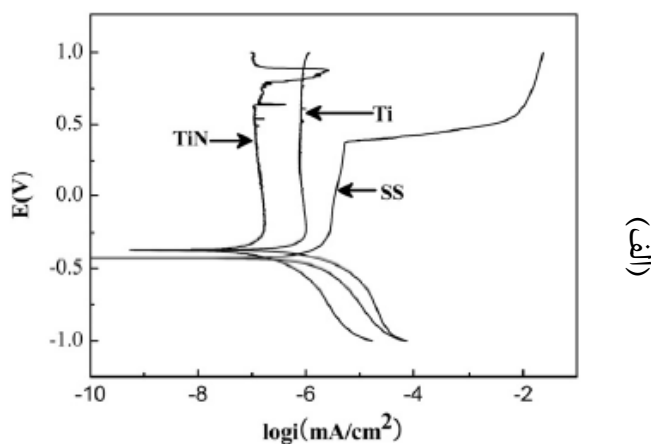
جدول ۲-۴- نتایج ارزیابی الکتروشیمیایی پوشش‌های TiN برای نمونه‌های مختلف [۱۹].

Specimen	Open circuit potential, E_{ocp} (V)	EIS			Breakdown potential, E_{bd} (V)
		R_p ($M\Omega cm^2$)	C_d ($\mu F cm^{-2}$)	n	
TiN regular	-0.21	0.269	134	0.92	1.2
Duplex TiN, prenitrided 500 V	0.29	1.65	90.4	0.96	1.2
Duplex TiN, prenitrided 700 V	0.36	2.67	74.6	0.95	1.2

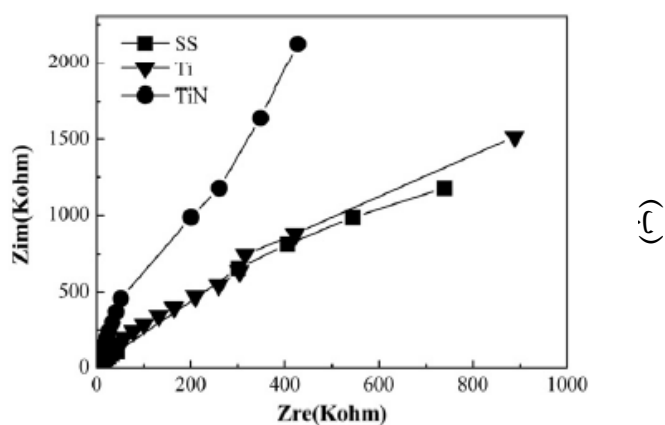
در سال ۲۰۱۴ وانگ^۱ و همکاران [۲۰] به بررسی عملکرد فولادهای زنگ‌نزن AISI ۳۱۶ با پوشش TiN به روش آلیاژسازی مکانیکی پرداختند و از آزمون‌های XRD، SEM برای شناسایی ترکیب و ساختار مورفولوژی استفاده کردند. آزمون خوردگی در محیط شبیه‌سازی شده بدن SBF^۲ مورد بررسی قرار گرفت. وانگ و همکاران دریافتند، که نمونه فولاد زنگ‌نزن با پوشش‌های TiN و Ti مطابق با شکل ۲-۱۰ در محیط‌های خورنده مقاومت بالاتری نسبت به فولادهای زنگ‌نزن بدون پوشش دارند. همچنین مقاومت سایشی و سختی بالا و پایداری شیمیایی مطلوب‌تری در طیف‌سنجی امپدانس از خود نشان می‌دهند.

¹ Wang

² Simulated Body Fluid



(الف)



(ب)

شکل ۲-۱۰- منحنی الف) پلاریزاسیون ب) امیدانس نمونه‌ها بدون پوشش و پوشش داده‌شده در شرایط

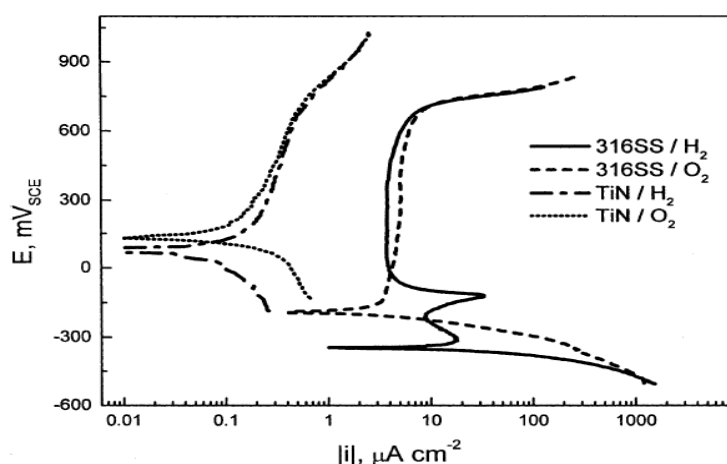
شبیه‌سازی شده بدن در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد [۲۰].

موجب‌گلی^۱ و همکاران [۲۱] در سال ۲۰۰۴ به بررسی رفتار خوردگی فولاد زنگ‌نزن AISI ۳۱۶ با پوشش TiN تحت عنوان صفحات دو قطبی پیل سوختی پلیمری تبادل پروتون در محیط شبیه‌سازی شده به غشا پیل سوختی^۲ در محلول $0.01\text{ M HCl} + 0.01\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ به ترتیب در اکسیژن خالص و گاز هیدروژن پرداختند که در آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون استفاده شد. زیرلایه فولاد زنگ نزن AISI ۳۱۶ می‌تواند به‌طور خودبه‌خود در محیط کاتدی شبیه‌سازی شده عمل کند. درحالی‌که در حالت فعال نیز در محیط آندی شبیه‌سازی شده، پتانسیل خوردگی وجود دارد. نمونه‌های پوشش داده

^۱ Mochengli

^۲ Simulated Proton Exchange Membrane Fuel Cell Environments

شده با TiN در حالت شبیه‌سازی شده مقاومت خوردگی بهتری نسبت به نمونه‌های بدون پوشش دارند. از دست‌دادن بخش کوچکی از پوشش‌ها در طول آزمایش غوطه‌وری پوشش‌های TiN در محیط اکسیژن به مدت ۱۰۰۰ ساعت و در محیط هیدروژنی برای ۲۴۰ ساعت اتفاق می‌افتد. همانطور که در شکل ۱۱-۲ مشاهده می‌کنیم از سمت چپ، نمونه پوشش داده شده با TiN در محیط اکسیژنی مقاومت به خوردگی بالا و رسانایی الکتریکی خوبی را از خود نشان می‌دهد.



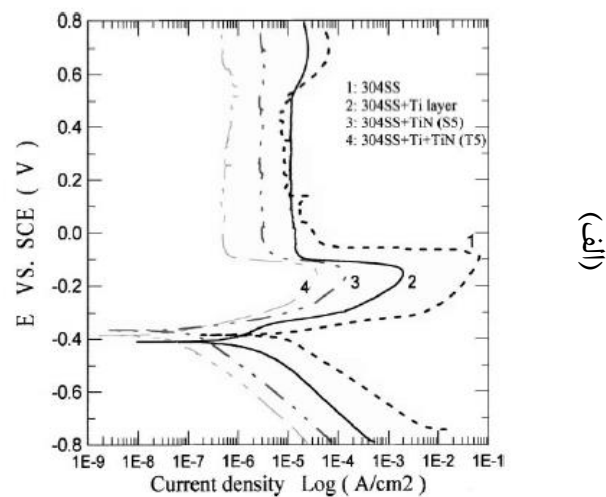
شکل ۱۱-۲- منحنی پلاریزاسیون در نمونه TiN و فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ در محلول O₂ و H₂ [۲۱].

پینگ‌یو^۱ و همکاران [۲۲] به بررسی مقاومت خوردگی لایه TiN ایجاد شده روی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ AISI با استفاده از تکنیک HCD^۲ در سال ۲۰۰۰ پرداختند. یک بررسی گسترده در مورد رفتار خوردگی و چسبندگی نمونه‌های پوشش‌دار انجام دادند. مقاومت خوردگی با انجام آزمون پلاریزاسیون در محلول 1N H₂SO₄ + 0.05M KSCN تحت شرایط، با استاندارد B-117 ارزیابی شد. برای بدست آوردن چسبندگی خوب لایه TiN به زیرلایه، یک‌لایه میانی Ti برای تشکیل یک ساختار TiN/Ti معرفی شد. نتایج تجربی نشان می‌دهد که خواص خوردگی نمونه فولادی پوشش داده‌شده به ضخامت پوشش بستگی دارد. با افزایش ضخامت لایه میانی همانطور که شکل ۱۲-۲ مشاهده می‌کنیم

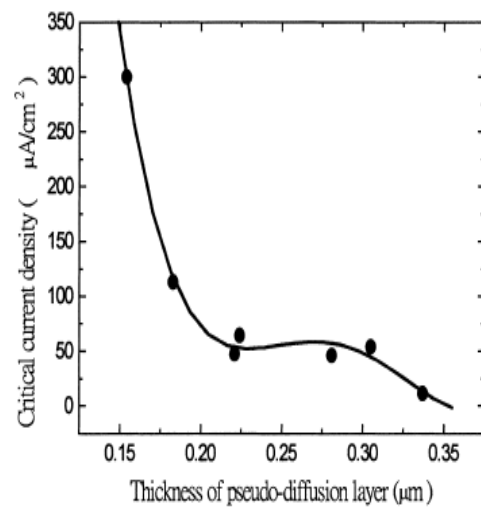
¹ Ping Yu

² Hollow-Cathode-Discharge

مقاومت خوردگی افزایش یافته، هم‌چنین لایه Ti سبب استحکام و چسبندگی پوشش‌های TiN/Ti شده است.



(الف)



(ب)

شکل ۱۲-۲-الف) منحنی پلاریزاسیون برای پوشش‌ها مختلف Ti/TiN در محلول $1N H_2SO_4 + 0.05M KSCN$

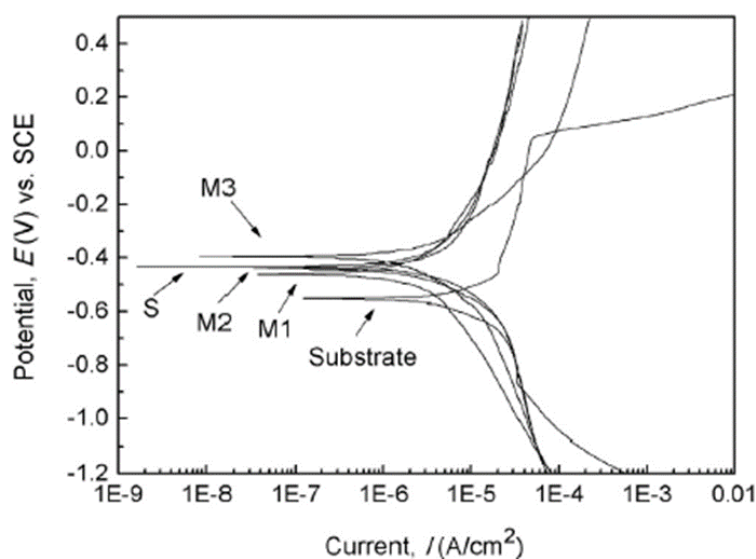
(ب) تأثیر ضخامت لایه و چگالی جریان که نشان دهنده تأثیر چسبندگی بر رفتار خوردگی است [۲۲].

ژو^۱ و همکاران [۲۳] در سال ۲۰۱۴ به بررسی خواص خوردگی و سختی پوشش‌های چندلایه TiN در

موتور توربین گازی پرداختند. در این مقاله سه نوع پوشش چندلایه TiN/Ti با نسبت ضخامت‌های

^۱Zhou

مختلف (M1:10-40nm/M2:20-80nm/M3:30-80nm) بر روی فولاد زنگ‌نزن $1Cr_{11}Ni_2W_2MoV$ با استفاده از روش رسوب‌دهی بخار فیزیکی با اشعه الکترونی^۱ پوشش داده شد و رفتار خوردگی پوشش‌های چندلایه TiN/Ti و پوشش تک‌لایه را مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش ضخامت لایه Ti ویژگی‌های ریزساختار لایه‌ای بیشتر آشکار شد. در واقع از بین پوشش‌های چندلایه، پوشش M3 (ضخامت ۸۰-۳۰ nm) با ۸۳٪ درصد بیشترین راندمان حفاظتی^۲ در مقاومت به خوردگی و مقدار ۳۴٪ گیگاپاسگال بالاترین سختی را نسبت به لایه‌ها روکش شده و تک لایه S (نمونه تک لایه) دارد. هم‌چنین نتایج آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی حاکی از آن است که با افزایش کسر حجمی Ti مطابق با شکل ۲-۱۳ و جدول ۲-۵ مقاومت به خوردگی بهبود یافته‌است.



شکل ۲-۱۳- منحنی پلاریزاسیون پوشش تک لایه TiN بر روی فولاد زنگ‌نزن در آب شبیه‌سازی شده دریا با ۳/۵ درصد NaCl [۲۳].

^۱ EB-PVD

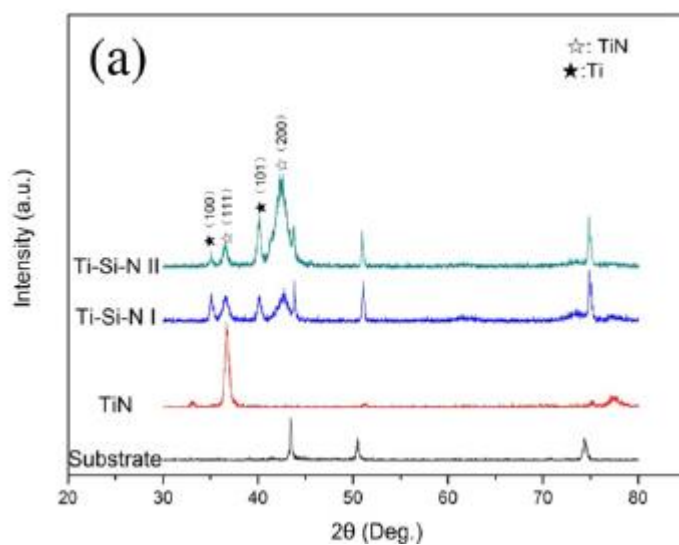
^۲ Protective Efficiency

جدول ۲-۵- نتایج آزمون پلاریزاسیون برای نمونه‌ها M1 تا M3 و پوشش TiN/Ti [۲۳].

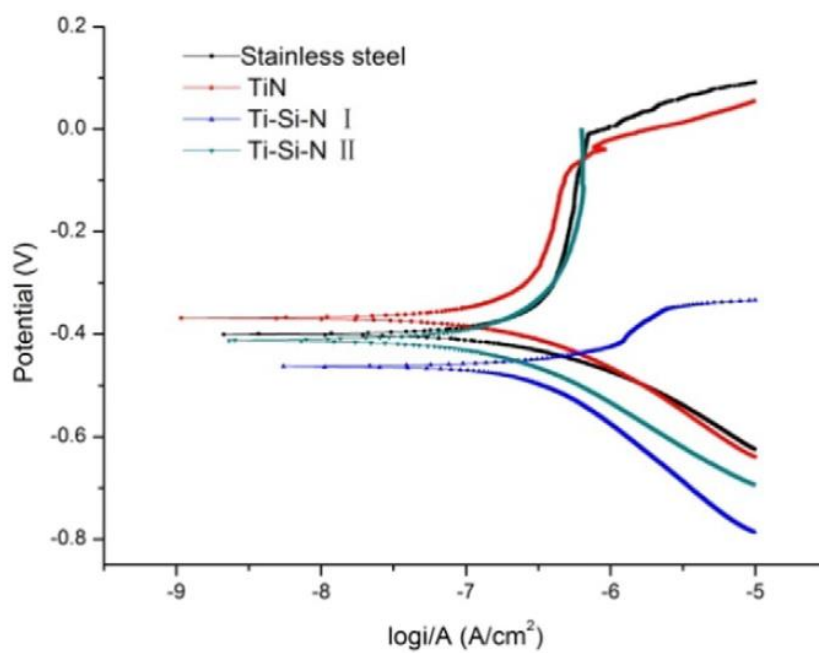
Samples	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	P (%)
Substrate	-0.55	$1.74 \cdot 10^{-5}$	-
S	-0.44	$6.78 \cdot 10^{-6}$	61.0
M1	-0.46	$5.95 \cdot 10^{-6}$	65.8
M2	-0.44	$4.13 \cdot 10^{-6}$	76.3
M3	-0.39	$2.93 \cdot 10^{-6}$	83.1

وان^۱ و همکاران [۲۴] در سال ۲۰۱۶ به بررسی رفتار خوردگی پوشش TiN و پوشش کامپوزیتی Ti-Si-N توسط آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی پرداختند. پوشش TiN و Ti-Si-N روی فولاد زنگ‌نزن، به روش رسوبدهی کاتدی با یون اعمال کردند. نتایج XRD در شکل ۲-۱۴ نشان می‌دهد به دلیل افزایش مقدار سیلیکون، جهت‌گیری ترجیحی بلورهای TiN در جهت (۲۰۰) بیشترین شدت پیک را دارا است. هم‌چنین پوشش TiN با نانو ساختار بلوری اندازه متوسط دانه ۱۸ نانومتر مشخص شد. در آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی در شکل ۲-۱۵ نیز به دلیل تشکیل فاز آمورف به‌عنوان لایه مانع مؤثر، در برابر نفوذ محلول فرسایشی است؛ که مقاومت به خوردگی پوشش TiN را افزایش داده‌است.

^۱ Wan



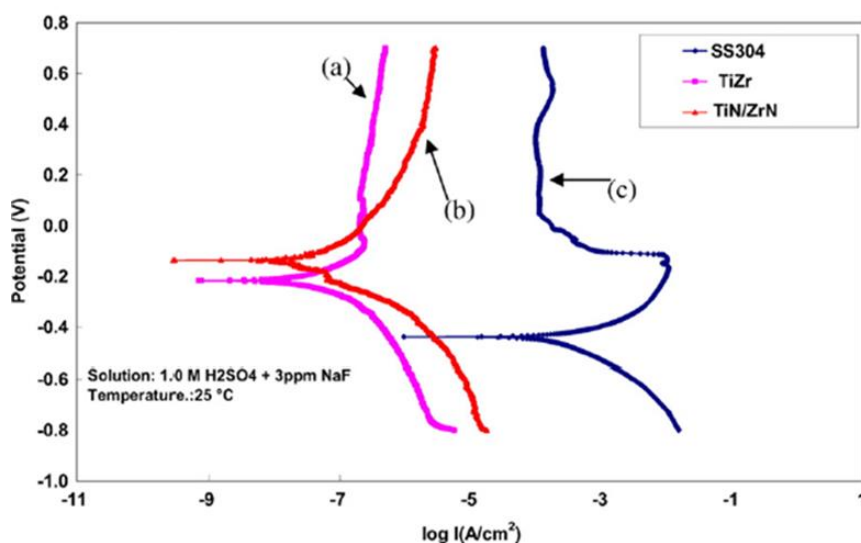
شکل ۲-۱۴- الگو پراش اشعه ایکس برای نمونه‌ها پوشش داده شده با TiN و Ti-Si-N [۲۴].



شکل ۲-۱۵- منحنی پلاریزاسیون پوشش TiN و پوشش کامپوزیتی Ti-Si-N [۲۴].

در سال ۲۰۱۷ لین^۱ و همکاران [۲۵] به تعیین مقاومت خوردگی بر روی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ AISI پرداختند. در این مطالعه یک لایه نانو ساختار تیتانیوم زیر کونیوم (TiZr) بر روی سطح فولاد زنگ‌نزن آستنیتی با استفاده از تکنیک تبخیر قوس کاتدی انجام شد. برای آزمون خوردگی در یک محیط اسیدی و بدون یون فسفر H_2SO_4 و محلول NaCl انجام شد. مقاومت به خوردگی TiZr با دولایه پوشش داده شده از ZrN/TiN مقایسه شد. نتایج نشان داد، که پوشش TiZr با ضخامت ۰/۶ میکرومتر یک ساختار نانو کامپوزیتی دارد که متشکل از دولایه Ti و Zr با آرایش فشرده به صورت شش ضلعی hcp است. نرخ خوردگی پوشش با لایه TiZr بسیار کم‌تر از نمونه‌های بدون پوشش و بدون یون و محلول نمک NaCl است، علاوه بر این مقاومت به خوردگی پوشش TiZr نسبت به پوشش‌های TiN/ZrN ، CrN ، TiN ، CrN ، TiN/CrN ، CrN/Ti و یک آلیاژ $Ti_{25}Zr_{75}$ همان‌طور که در شکل ۲-۱۶ نشان داده شده، بهتر است. مقاومت به خوردگی پوشش TiZr به ساختار نانو و Zr متناوب به آرایش hcp نسبت داده شده است، که مانع مؤثر برای فعال کردن یون‌های خوردگی در طول انحلال آندی است. علاوه بر این پوشش TiZr مقاومت تماسی سطحی کمتری نسبت به فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ AISI دارند. حتی پس از خوردگی، مقاومت سطحی کمتری نسبت به پوشش TiN/ZrN دارد. این امر باعث می‌شود پوشش TiZr ، پوشش محافظ بهتری برای ۳۰۴SS باشد.

¹ Lin

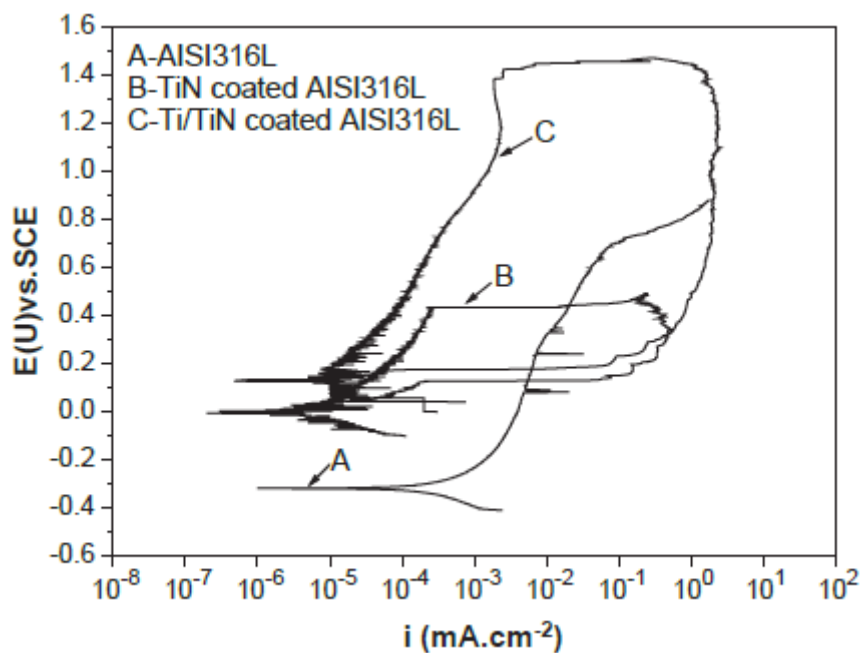


شکل ۲-۱۶- منحنی پلاریزاسیون الف) TiZr (ب) نمونه TiN/ZrN (ج) فولاد 304SS در محلول 1M H₂SO₄ در ۲۵ درجه سانتی‌گراد [۲۵].

چنگ‌لانگ^۱ و همکاران [۲۶] در سال ۲۰۰۵ به بررسی مقاومت خوردگی و سازگاری پوشش‌های TiN/Ti با استفاده از روش رسوبدهی قوس یونی^۲ روی فولاد زنگ‌نزن AISI ۳۱۶ پرداختند. کریستالوگرافی و مورفولوژی سطح با آزمون‌های XRD و SEM بررسی شد. مقاومت به خوردگی نمونه پوشش داده‌شده با آزمون پلاریزاسیون مورد ارزیابی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۲-۱۷ نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌های آغشته به لایه TiN و چندلایه، دارای تمایل کم‌تری به خوردگی و مقاومت به خوردگی بیشتری در مایع فیزیکی شبیه‌سازی شده بدن نسبت به لایه‌ی بدون پوشش دارد. علاوه بر این، برای رشد شیشه‌ای در نمونه چندلایه Ti/TiN با آزمایش چسبندگی دریافتند که برای نمونه TiN پوشش داده‌شده چسبندگی و برهم‌کنش روی سطح از بین رفته است. در نتیجه پوشش‌های چندلایه به‌عنوان لایه محافظ در محیط مایع شبیه‌سازی شده به بدن مقاومت خوردگی را بهبود داد؛ اما چگالی جریان پایینی دارند و میزان چسبندگی روی سطح بسیار ضعیف است.

¹ Cheglong

² Arc-Ion-Plating



شکل ۲-۱۷- منحنی پلاریزاسیون برای نمونه‌ها پوشش داده شده با TiN و Ti/TiN روی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ AISI [۲۶].

می‌آسانگ^۱ و همکاران [۲۷] یک روش جدید برای پوشش دهی TiN بر روی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ در دمای پایین در سال ۲۰۱۹ پیدا کردند. در واقع فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ با کیفیت بالا به سختی می‌تواند به وسیله بخار شیمیایی رسوب داده شود. یکی از معایب روش CVD تغییر فاز در دمای بالا آن است. می‌آ و همکارانش با TiCl₄ برای تولید پوشش TiN بر روی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ در اتمسفر N₂ در دمای پایین تحقیق کردند. اساس کار بدین صورت است که TiCl₄ ناپایدار با اتم‌های Ti واکنش داده و سپس اتم‌های Ti به راحتی با N₂ واکنش و بدون محصول جانبی TiN با اندازه دانه ۴۵ نانومتری و در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد که سختی و استحکام عالی دارد؛ تولید می‌شود.

در سال ۲۰۱۹ اولیا^۲ [۲۸] روی فولادهای زنگ‌نزن مارتنزیتی برای بهبود خواص خوردگی با استفاده از پوشش‌ها CrN، TiAlN، TiN به روش لایه نشانی تبخیر فیزیکی با قوس کاتدی پرداخت. در این مطالعه، پوشش‌های نیتريد شده چندلایه با استفاده از یک فرآیند رسوب‌گذاری بخار فیزیکی قوس

¹ Mia sang

² Olia

کاتدی به منظور بهبود مقاومت این فولاد زنگ‌نزن در محیطی با محلول خورنده، ۴-۱۷ pH مورد بررسی قرار داده‌شد. برای ارزیابی مقاومت خوردگی، آزمون‌های پلاریزاسیون و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد انجام شد. آزمون پلاریزاسیون نشان داد که E_{corr} پتانسیل مثبت بیشتری را در تمامی نیتريد آلومینیوم پوشش داده‌شده بر روی ساختار دارد. نمونه‌های پوشش چندلایه CrN / CrAlN مقاومت خوردگی بالاتری نسبت به پوشش لایه TiN / TiAlN نشان دادند. نتایج هم‌چنین نشان داد که محتوای آلومینیوم پوشش به دلیل توانایی آن برای تشکیل لایه میانی، نقش حفاظتی لایه را بهبود می‌بخشد. پراش اشعه ایکس نشان داد که پوشش‌های چندلایه نانو ساختار با اندازه دانه حدود ۳۲، ۵۳ و ۶۹ نانومتر برای پوشش ۱، ۲ و ۳ که در جدول ۲-۶ آمده است. اندازه دانه در سختی بسیار مؤثر است. پوشش چندلایه با پوشش CrN بالاترین مقاومت به خوردگی را در مقایسه با لایه ۲۱۰ نشان داد. حضور عنصر آلومینیوم، رفتار خوردگی پوشش را بهبود بخشید. حضور اکسیژن در الکترولیت باعث واکنش روی سطح و ایجاد یک‌لایه اکسید و یا هیدروکسید روی پوشش نیتريد شده از زیر لایه می‌شود. نتایج جدول ۲-۷ نشان می‌دهد که سختی پوشش فوقانی TiN^۱ ۳۸۴۰ VHN است که یکی از بالاترین مقادیر سختی را نشان می‌دهد. اندازه دانه و تعداد لایه‌ها در پوشش‌های چندلایه در سختی بسیار مؤثر هستند. با کاهش اندازه دانه، سختی افزایش یافته است.

جدول ۲-۶- ترکیب لایه‌های پوشش داده‌شده [۲۸].

Coating No.	First layer	Inter layer	Top coat
Coat 1	TiN	TiAlN	TiN
Coat 2	TiAlN	TiN	TiAlN
Coat 3	CrN	CrAlN	CrN

^۱ Vickers Hardness Newton

جدول ۲-۷- سختی و مدول یانگ نمونه‌های پوشش داده شده [۲۸].

coating	Young's modulus(GPa)	hardness
Coat1	273	3843±1
Coat2	254	3076±2
Coat3	218	2101±1

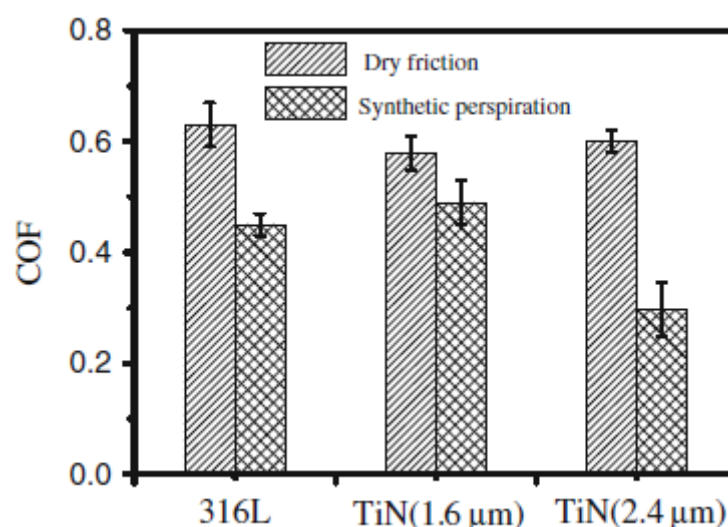
منحنی پلاریزاسیون همه نمونه‌ها، پس از یک ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد تثبیت شد. نمونه‌های پوشش دار E_{corr} کم‌تری داشتند. نتایج اندازه‌گیری پلاریزاسیون پتانسیل متغیر برای نمونه‌های پوشش دار و بدون پوشش در جدول ۲-۸ نشان داده شده است، که پوشش TiAlN پتانسیل مثبت بیشتری نسبت به پوشش TiN دارد و پتانسیل خوردگی پوشش CrN بالاترین میزان است. نیتريد‌های فلزی تحت تأثیر حملات شیمیایی قرار نمی‌گیرد؛ بدین ترتیب مقاومت به خوردگی در مقایسه با نمونه‌های بدون پوشش افزایش یافته است. نمونه با پوشش CrN مقاومت خوردگی بهتری نسبت به نمونه‌های دیگر نشان داد که این شاید به خاطر توانایی Cr برای ایجاد یک لایه غیرفعال در سطح است.

جدول ۲-۸- نتایج آزمون پلاریزاسیون نمونه پوشش داده شده در pH ۴-۱۷، کلرید سدیم ۳/۵ درصد [۲۸].

Specimen	Ecorr(mV vs SEC)	icorr($\mu A/cm^2$)	Rp($\Omega.cm^2$)
substrate	-334±16	16.3±0.6	1658.6
Coat1	-446±12	4.1±0.9	2276.1
Coat2	-462±21	2.7±4	3335.1
Coat3	-485±37	2.1±1.1	3734.3

۲-۶- بررسی اثر پوشش TiN بر خواص تریبولوژیکی

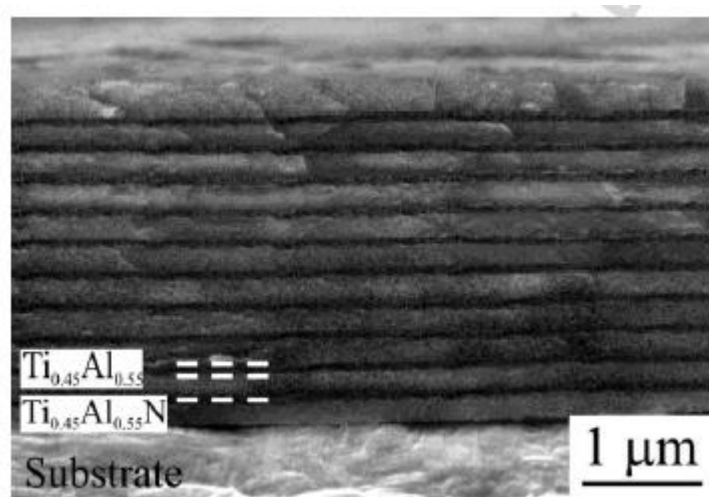
ژانگ^۱ و همکاران [۲۹] در سال ۲۰۱۳ به بررسی خواص تریبولوژیکی پوشش TiN روی فولاد زنگ‌نزن AISI ۳۱۶ تحت شرایط خشک و روان کاری شده در برابر گلوله سرامیکی Si₃N₄ پرداختند. نمونه‌ها مورد آزمایش فولاد ۳۱۶ در دو ضخامت ۱/۴ و ۲/۴ میکرومتر با TiN پوشش داده شدند. آن‌ها در این تحقیق انتظار داشتند، پوشش‌های TiN در شرایط روان کاری با ضخامت بیشتر دارای خواص سایشی بهتری نسبت به فولاد زنگ‌نزن در شرایط خشک داشته باشد. در شکل ۲-۱۸ مقادیر ضریب سایش برای نمونه بدون پوشش و نمونه با پوشش TiN با ضخامت‌ها مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل پیدا است، پوشش TiN در ۲/۴ میکرومتر کم‌ترین ضریب اصطکاک و مقاومت سایشی را دارا است.



شکل ۲-۱۸- حالت پایدار ضریب سایش برای سه ماده: (۱) فولاد ۳۱۶ L (۲) پوشش TiN در ضخامت ۱/۶ μm (۳) پوشش TiN در ضخامت ۲/۴ μm تحت شرایط سایش خشک و روان کاری شده [۲۹].

¹ Zhang

در سال ۲۰۱۸ شوگرو^۱ و همکاران [۳۰]، به بررسی خواص مکانیکی و رفتار تریبولوژیکی پوشش‌های TiAlN/TiAl پرداختند. خواص مکانیکی، ریزساختار، چسبندگی و مقاومت به سایش پوشش یک‌لایه Ti_{10.45}Al_{0.55}N و چندلایه Ti_{10.45}Al_{0.55}N / Ti_{10.45}Al_{0.55}N به روش مقایسه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. پوشش‌ها بر روی فولاد زنگ‌نزن به روش کندوکاش با جریان DC رسوب داده شدند. نتایج آزمون سایش پین روی دیسک نشان داد. پوشش‌های چندلایه سختی کمتر و مدول الاستیسیته کم‌تری دارند اما وجود لایه میانی سبب افزایش چقرمگی و مانع از انتشار ترک در سطح پوشش‌ها می‌شود.



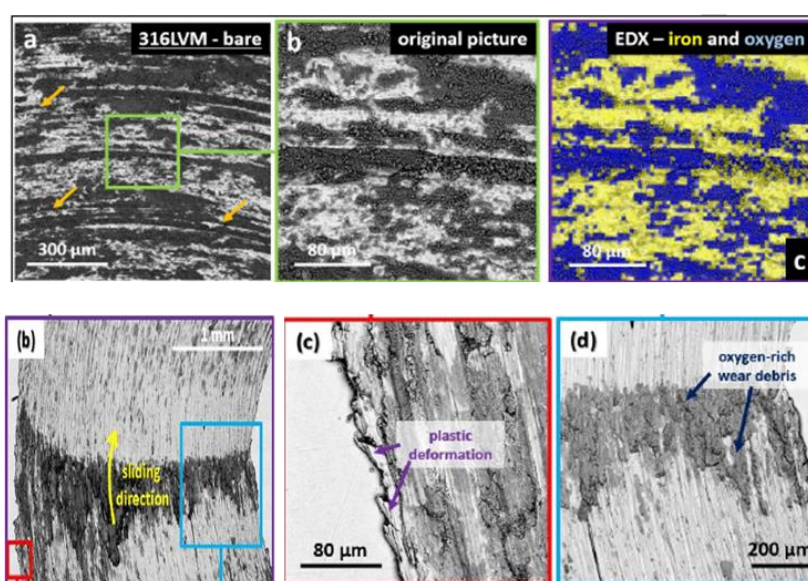
شکل ۲-۱۹- تصویر سطح مقطع از پوشش چند لایه Ti_{10.45}Al_{0.55}N / Ti_{10.45}Al_{0.55}N [۳۰].

مگدولنا لپیچکا^۲ و همکاران [۳۱] در سال ۲۰۱۹ به بررسی عملکرد پوشش‌های TiN روی فولاد زنگ‌نزن و فولاد آلیاژی پرداختند. در این مطالعه پوشش‌های TiN روی دو ماده فلزی-فولاد زنگ‌نزن LMV ۳۱۶ و آلیاژ Ti6Al4V به روش CAE-PVD اعمال شد. در این پژوهش زبری سطح، خواص مکانیکی، چسبندگی هم‌چنین عملکرد سایشی هردو نمونه مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج نشان داد عملکرد سایشی پوشش‌هایی که با CAE-PVD رسوب داده شده‌اند به شدت به خواص مکانیکی

¹ Shugurov

² Magdolena.Lepicka

ساختار زیرلایه بستگی دارد و عدم انطباق مدول الاستیک بین زیرلایه و پوشش یکی از مهم‌ترین عواملی است که عملکرد سایشی لایه‌های TiN را مشخص می‌کند. همچنین بررسی خواص مکانیکی زیرلایه و پوشش روی آزمون سایش تاثیر دارد. پوشش TiN روی هردو زیرلایه، فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ LMV و Ti6Al4V در طول آزمون سایش دچار فرسایش شده، اما عملکرد محافظتی خود را حفظ کرده است. همان‌طور که در شکل ۲-۲۰ مشخص است آلیاژ فلزی طی آزمون سایش به دلیل کاهش ضریب اصطکاک، مقاومت به سایشی خوبی ندارد.

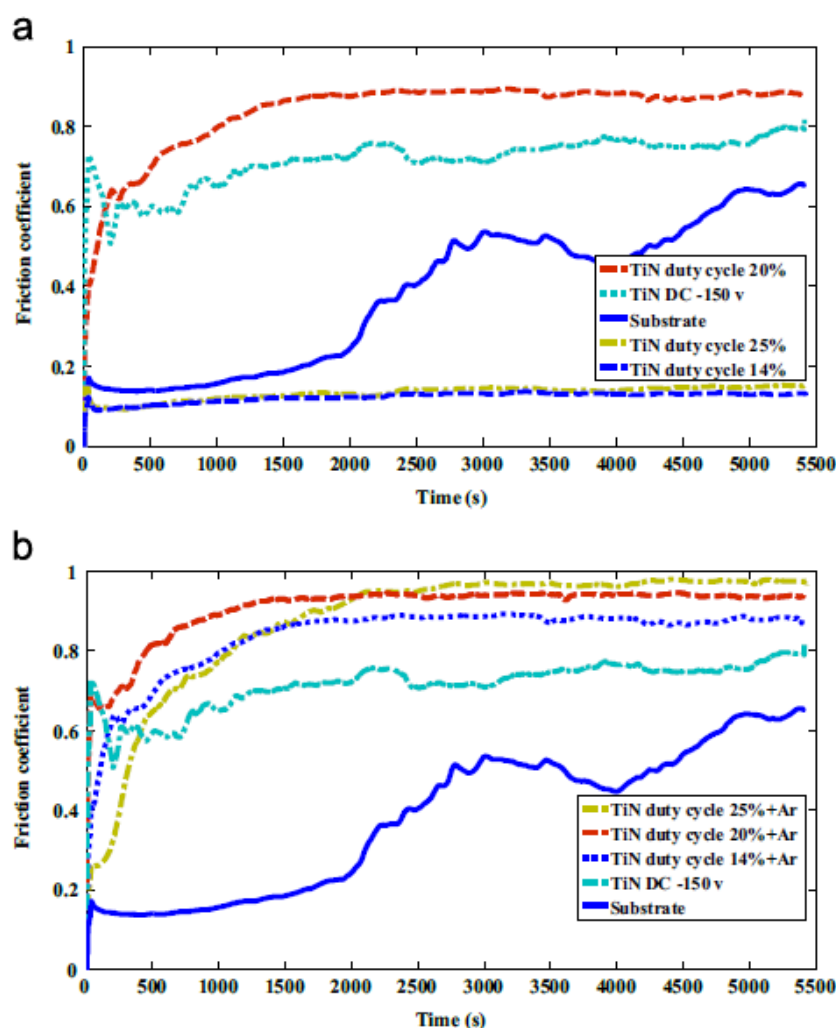


شکل ۲-۲۰- ردیف اول مسیر سایش فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ LMV در ۲۵۰۰ متر و بار ۱۰ نیوتون

ردیف دوم آلیاژ Ti6Al4V در ۱۲۵۰ متر و بار ۱۰ نیوتون [۳۱].

در سال ۲۰۱۵ امیر بحری و همکاران [۳۲] به بررسی عملکرد تریبولوژیکی پوشش TiN روی فولاد زنگ‌نزن آستنیتی برای استخراج روغن‌زیتون پرداختند. پوشش‌های TiN در کاربردهای تریبولوژیکی متعددی از جمله ماشین‌کاری، تولید و حمل‌ونقل مورد استفاده قرار می‌گیرند. در واقع از آنجا که جداسازی آب و فاز جامد زیتون همیشه در یک فرآیند پیوسته انجام می‌شود، در مدت زمان بسیار کوتاهی آسیب ناشی از سایش ابزار فلزی مورد استفاده در این فرآیند هنوز یک مشکل جدی است. هدف از مطالعه‌ی این تحقیق بررسی رفتار مکانیکی و تریبولوژیکی پوشش TiN تحت شرایط

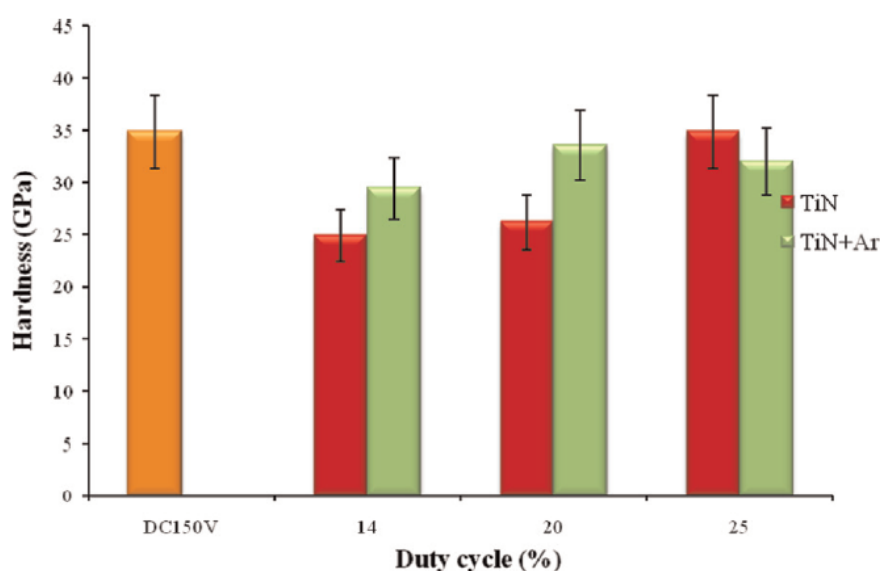
رسوب‌گذاری است. نتایج این مطالعه تایید کرده‌اند که پوشش داده‌شده با استفاده از بایاس جریان مستقیم (DC) چندین تغییر متمایز را در مقایسه با آن‌هایی که با بایاس پالس ایجاد شده‌اند دارند. در شکل ۲-۲۱ بسته به سیکل کاری اعمالی با گاز یا بدون گاز بی‌اثر، جهت‌گیری‌های مختلفی روی پوشش TiN شناسایی شده است. همچنین عملکرد تریبولوژیکی برای پوشش‌های TiN به دست آمده با استفاده از آرایش‌ها مختلف رفت و برگشتی و بین روی دیسک مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۲-۲۱- منحنی رفت و برگشتی پوشش TiN (a) بدون اعمال گاز آرگون (b) با اعمال گاز آرگون [۳۲].

پاسخ این پوشش‌ها از نظر ضریب اصطکاک و عمق فرسایش بررسی شدند. نتایج اصلی در هنگام لغزش بهبود قابل توجهی در خواص تریبولوژیکی با کاربرد ولتاژ بایاس مستقیم نشان داده شده است، علاوه بر این رفتار تریبولوژیکی با افزودن گاز آرگون تغییر نکرد.

در نهایت نتایج آزمون سختی در شکل ۲-۲۲ نشان داد که پوشش TiN ایجاد شده با ولتاژ بایاس مستقیم، سختی ۳۳/۵۵ GPa داشته که نسبت به پوشش ایجاد شده با ولتاژ بایاس پالس ۲۹/۴۴ GPa، افزایش سختی رخ داده است.

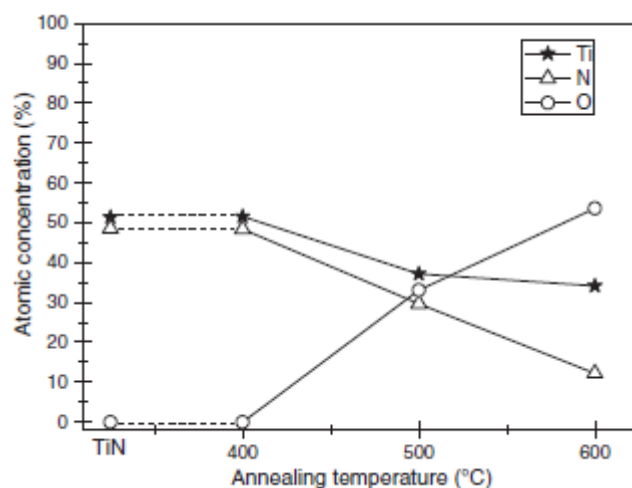


شکل ۲-۲۲- سیر تکامل سختی پوشش TiN در چرخه کاری مختلف [۳۲].

هسو^۱ و همکاران [۳۳] در سال ۲۰۱۴ به تأثیر عملیات آنیل روی خواص تریبولوژیکی لایه‌های TiN ایجاد شده، روی فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۱۶ پرداختند. در این تحقیق فیلم TiN را به روش تبخیر قوس کاتدی روی فولاد ۳۱۶ در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد پوشش دادند. بعد از عملیات آنیل، یک لایه خارجی از فیلم Ti-O-N روی سطح تشکیل شده است. نمونه‌ها در دماهای مختلف آنیل شدند و برای بررسی اثر دمای باز پخت روی ترکیب، ریزساختار و رفتار مکانیکی، آزمون سایش صورت

¹ Si.H.SHU

گرفته است. نتایج در شکل ۲-۲۳ نشان داد، نمونه‌های آنیل شده بالاترین مقدار سختی و مدول الاستیک را دارا هستند. در پی عملیات آنیل علاوه بر کاهش ضریب اصطکاک از ۰/۶۸ به ۰/۲۵، مقاومت به سایش نیز به طور قابل توجهی بهبود یافت.

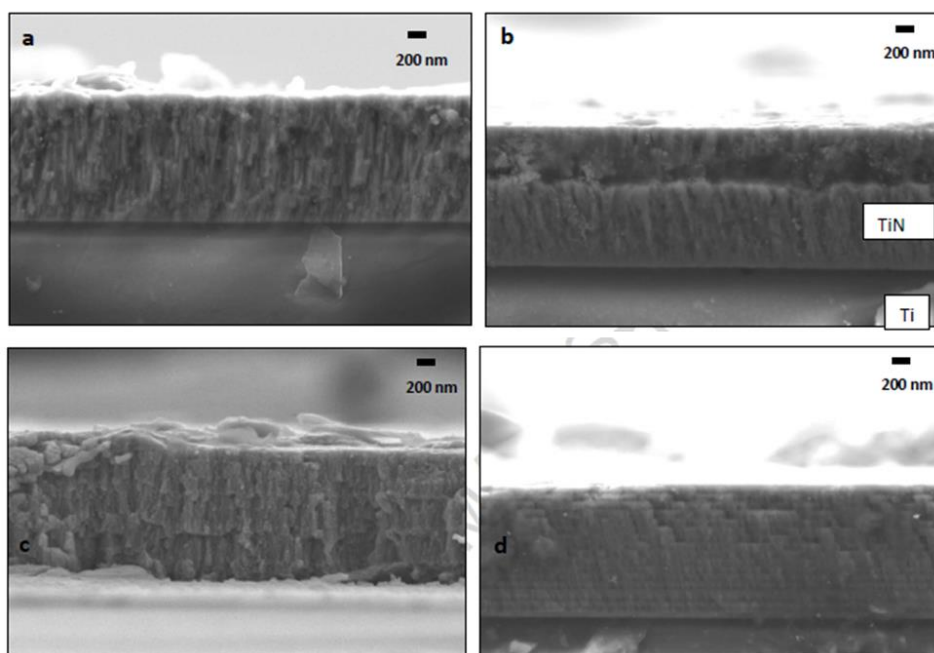


شکل ۲-۲۳- تأثیر دمای باز پخت بر غلظت متوسط عناصر موجود O,N,Ti در پوشش [۳۳].

۲-۷- بررسی اثر پوشش TiN بر خواص مکانیکی

در سال ۲۰۱۷ شوکلا^۱ و همکاران [۳۴] روی خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی فولاد زنگ‌نزن AISI ۳۱۶ مطالعه کردند. آن‌ها در این تحقیق لایه‌های Ti, TiN و TiN/Ti را روی فولاد زنگ‌نزن AISI ۳۱۶ به روش کند و کاش مغناطیسی پوشش دادند. خواص ساختاری، مکانیکی و مقاومت به خوردگی به طور سیستماتیک توسط انواع آزمون‌ها تجزیه و تحلیل شد. همان‌طور که شکل ۲-۲۴ نتایج حاصل از تصاویر SEM را نشان می‌دهد، پوشش‌های چندلایه در مقایسه با پوشش تک لایه متراکم‌تر و صاف‌تر هستند و سختی پوشش‌های چند لایه ۱۳ گیگا پاسکال است که با افزایش ضخامت پوشش، مقاومت به خوردگی افزایش یافت.

¹ Shukla



شکل ۲-۲۴- تصاویر SEM از سطح مقطع (a) TiN (b) TiN/Ti (c) ۴ لایه TiN/Ti (d) ۱۶ لایه TiN/Ti [۳۴].

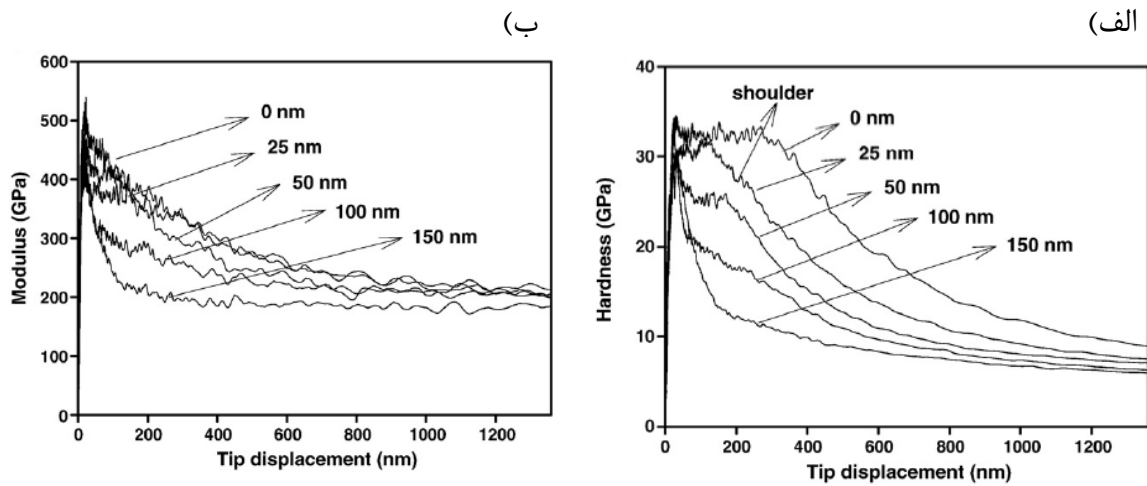
چنگ^۱ و همکاران [۳۵] در سال ۲۰۱۰، بر روی خواص مکانیکی و تریبولوژیکی پوشش‌های چندلایه TiN/Ti به روش پوشش دهی از تکنیک و فیلتراسیون رسوب قوسی^۲ در ضخامت‌های مختلف پرداختند. سختی، مدول الاستیک، انعطاف‌پذیری، ضریب و نرخ سایش پوشش‌های چندلایه اندازه‌گیری شد. از مطالعه خواص مکانیکی و سایشی پوشش بر روی ضخامت لایه میانی تیتانیوم به‌طور سیستماتیک مشخص شد که افزایش ضخامت لایه Ti، سختی و مدول الاستیک را کاهش و نرخ سایش و چقرمگی را افزایش داده‌است؛ لایه Ti با ضخامت ۰/۲۵ نانومتر و ۵۰ نانومتر ترکیب خوبی از سختی بالا (> ۲۰ گیگاپاسگال)، ضریب اصطکاک کم و مقاومت سایشی بالا دارد.

همان‌طور که شکل ۲-۲۵ نشان داده‌شده‌است، افزایش لایه Ti از ۰ تا ۱۵۰ نانومتر منجر به کاهش سختی از ۳۲ GPa تا ۱۶ GPa و مدول الاستیک از ۳۳۰ GPa تا ۲۴۰ GPa می‌شود، اما نرخ سایش

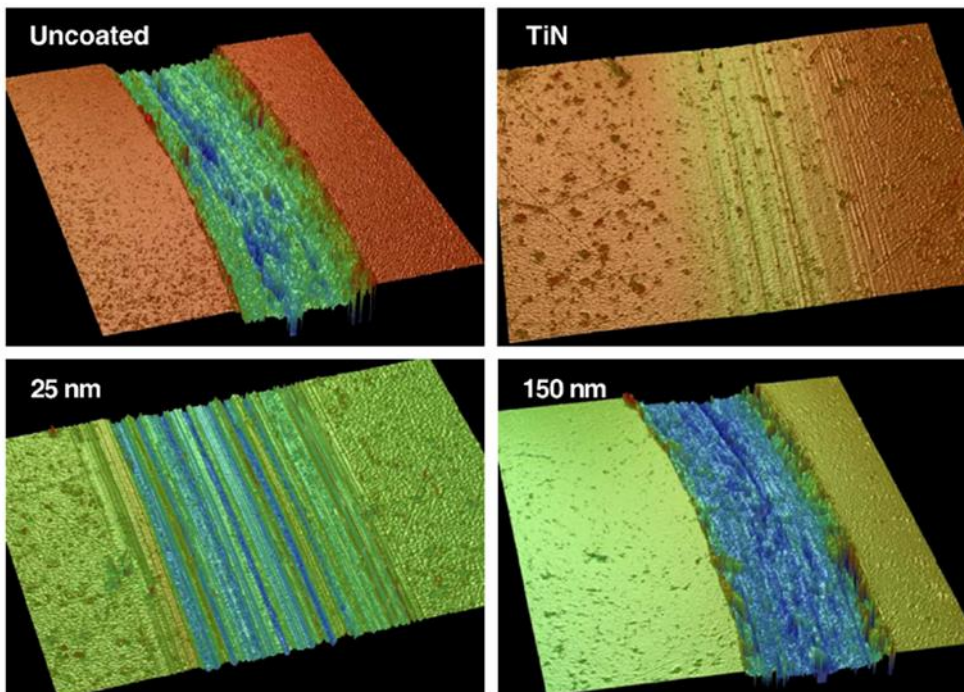
^۱ Cheng

^۲ LA-FAD

در شکل ۲-۲۶ پوشش‌های چندلایه از $2/2 \times 10^{-6} \text{ Nm}^2/\text{s}$ تا $8/1 \times 10^{-5} \text{ Nm}^2/\text{s}$ افزایش یافته است و پوششی با ضخامت لایه ۲۵ نانومتر کم‌ترین ضریب اصطکاک را دارا است.

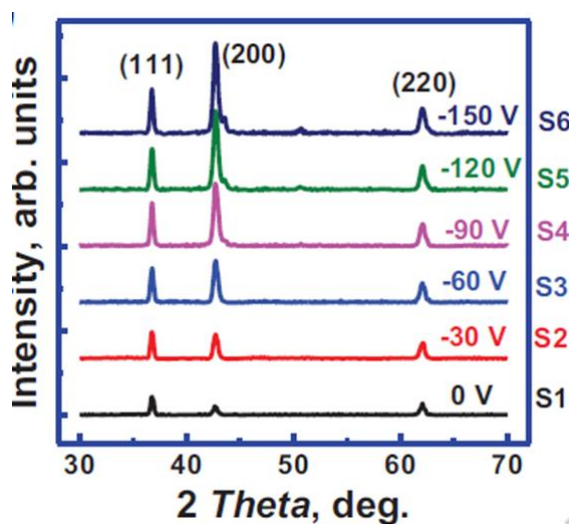


شکل ۲-۲۵ (الف) سختی (ب) مدول الاستیک پوشش‌های چندلایه Ti/TiN با ضخامت لایه Ti از ۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ نانومتر روی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ [۳۵].



شکل ۲-۲۶-تصاویر سه‌بعدی مسیرسایش نمونه با پوشش TiN و فولاد A ۴۴۰ با ضخامت لایه Ti از ۲۰ تا ۱۵۰ نانومتر در فاصله کششی ۳۰۰ متر [۳۵].

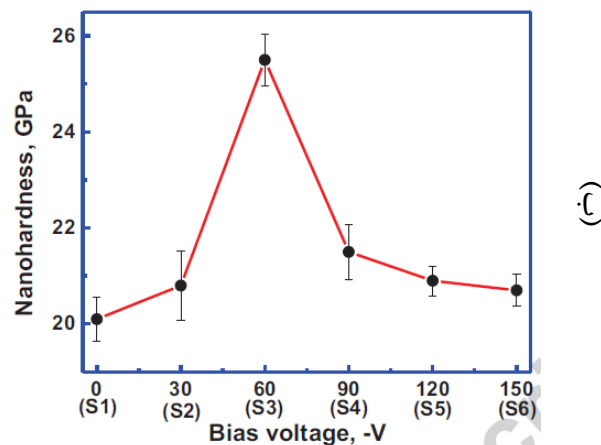
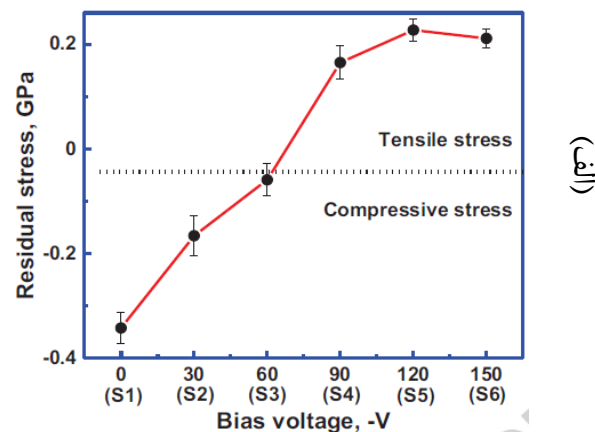
یتینگ‌شی^۱ و همکاران [۳۶] به بررسی تأثیر تنش گرمایی و ریزساختار بر خواص مکانیکی، سایشی و الکتریکی پوشش‌های TiN روی فولاد زنگ‌نزن AISI ۳۰۴ در سال ۲۰۱۸ پرداختند. ساختار، زبری سطح و جهت‌گیری ترجیحی پوشش‌ها توسط نانو فروروندگی^۲، SEM، AFM و XRD بررسی شد. در شکل ۲-۲۷ نشان داده شده است، که تنش در پوشش‌ها در یک دامنه نسبتاً باریک با استفاده از ولتاژ بایاس منفی در جهت‌گیری ترجیحی از (۲۰۰) به (۱۱۱) و (۲۲۰) تغییر کرده‌اند که روی ضخامت پوشش و ریزساختار بر تنش پسماند بر خواص پوشش TiN تأثیر دارد؛ که در نهایت سختی پوشش افزایش یافته است.



شکل ۲-۲۷-طیف GIXRD در ولتاژ بایاس منفی [۳۶].

^۱ Yeting.Xi

^۲ Nanoindentation



شکل ۲-۲۸-الف) منحنی تغییرات تنش پسماند بر حسب ولتاژ ب) منحنی تغییرات سختی بر حسب ولتاژ [۳۶].

پوچی کابرن^۱ و همکاران [۳۷] در سال ۲۰۰۳ به بررسی رفتار خستگی فولاد زنگ‌زن AISI ۳۱۶ در ضخامت تقریباً ۱/۴ میکرون به روش رسوب‌دهی فیزیکی از فاز بخار با پوشش TiN پرداختند. مشخص شد فولادهای پوشش داده‌شده با TiN نسبت به فولادهای بدون پوشش عمر خستگی بیشتری دارند. این افزایش عمر خستگی در فولادها به حداکثر تنش متناوب اعمالی روی فولاد بستگی دارد، که حد خستگی تا ۲۲ درصد افزایش می‌یابد. در جدول ۲-۹ و جدول ۲-۱۰ میزان تنش در طول آزمون خستگی در فولاد بدون پوشش حداکثر تنش متناوب ۴۶۰ مگاپاسگال است، اما

^۱Puchi.Kabrena

حداکثر تنش متناوب در فولادهای پوشش داده شده ۵۱۰ مگاپاسگال از زیرلایه است. همچنین مشخص شده است که شکست خستگی به شکست پوشش TiN تأثیر دارد. زیرا ترکها ابتدا در سطح پوشش ایجاد شده و سپس به سمت زیرلایه پخش می‌شوند که می‌توان دریافت، افزایش خواص خستگی زیرلایه پوشش دار اساساً با تنش‌های پسماند فشاری موجود در پوشش و چسبندگی خوب پوشش به زیرلایه مرتبط است که دامنه تنش متناوب مقدار ماکزیمم است.

جدول ۲-۹- تعداد سیکل‌های شکست (NF) در مقابل حداکثر تنش متناوب (S) برای نمونه‌های پوشش داده نشده [۳۷].

Stress, MPa	Cycles to fracture						Mean	S.D.
400	207 300	210 600	235 400	236 400	433 100	722 100	340 817	187 391
420	136 400	147 700	158 000	200 200	211 100	216 100	178 250	31 855
440	82 100	109 200	125 500	127 300	145 300	150 400	123 300	22 861
460	57 000	58 000	60 800	68 400	75 900	78 500	66 433	8475

جدول ۲-۱۰- تعداد سیکل‌های شکست (NF) در مقابل حداکثر تنش متناوب (S) برای نمونه‌های پوشش داده شده [۳۷].

Stress, MPa	Cycles to fracture						Mean	S.D.
480	196 700	198 600	202 700	284 800	403 200	443 000	288 167	100 756
490	148 300	169 200	169 800	192 500	219 900	453 400	225 517	104 316
500	93 900	98 100	117 900	127 800	147 600	177 500	127 133	28 835
510	67 000	104 000	107 200	109 100	119 200	152 600	109 850	25 143

در سال ۲۰۱۶ ساکتی^۱ و همکاران [۳۸] به مقایسه دو روش CVD^۲ و PVD^۳ برای ارزیابی چسبندگی و میکروتوپوگرافی سطح در تماس‌های لغزشی بین پوشش و زیرلایه، روی فولاد زنگ‌نزن AISI ۳۱۶ پرداختند. مواد پوشش داده شده CVD (C,N)-Al و PVD (Ti,Al)-N که قبل از عملیات، کاملاً صیقل

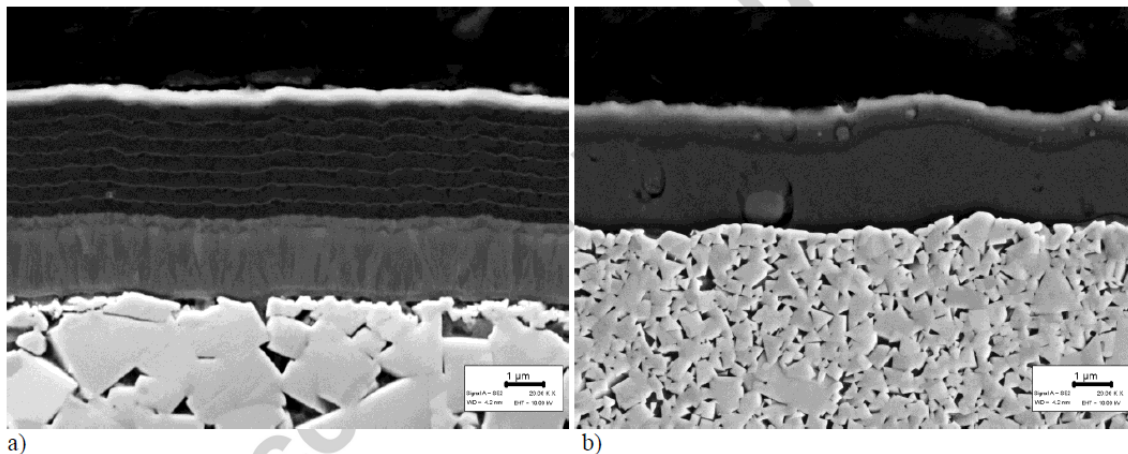
¹ Saketi

² Chemical vapor deposition

³ Physical vapor deposition

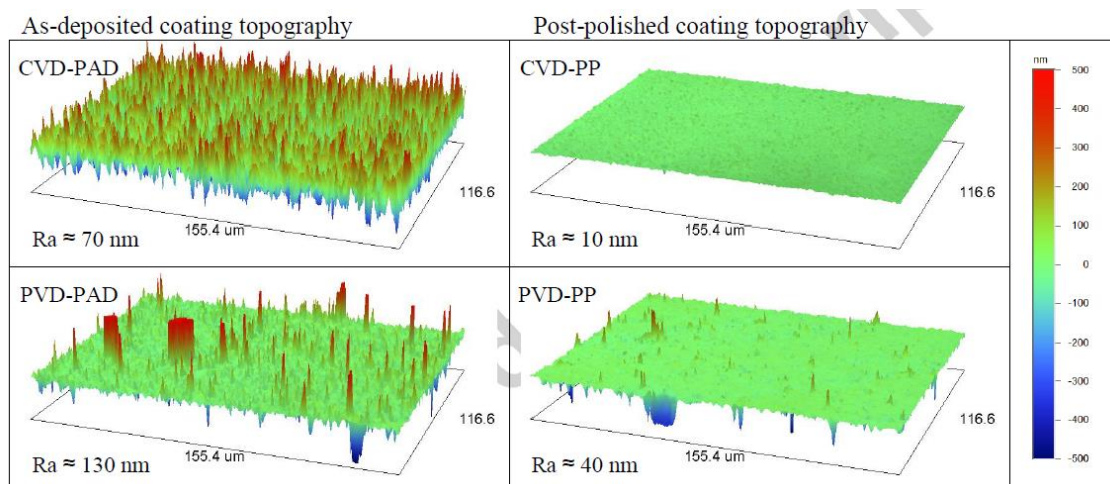
داده شده بودند برای به دست آوردن توپوگرافی سطوح مختلف استفاده شدند. مشخصه یابی قبل و بعد از آزمون سطوح با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۲-۲۹ و طیفسنجی اشعه ایکس و پروفیلومتری^۱ از سطح انجام گرفت.

همان طور که در شکل ۲-۳۰ دیده می شود توپوگرافی ذاتی پوشش های CVD و PVD انتقال مواد را افزایش می دهند. برای پوشش های CVD که در مقیاس نانو رسوب کرده بودند، توپوگرافی مقیاس نانو انتقال را کنترل می کند. در حالی که برای پوشش های PVD در مقیاس میکرو کنترل کننده است. پس از پولیش زدن پوشش، در قسمت قبل از ترکیب زیرلایه، توپوگرافی سطح به طور قابل توجهی بهبود یافته بود. ضریب اصطکاک و میزان انتقال مواد کاهش یافت. با این حال از روش PVD در مقیاس میکرو، برای صافی سطح و صیقلی بودن و از روش CVD برای دستیابی به مقاومت بالا و اصطکاک پایین استفاده می شود.



شکل ۲-۲۹- تصاویر SEM از سطح مقطع عرضی (a) روش CVD (b) روش PVD [۳۸].

¹ Profilometry



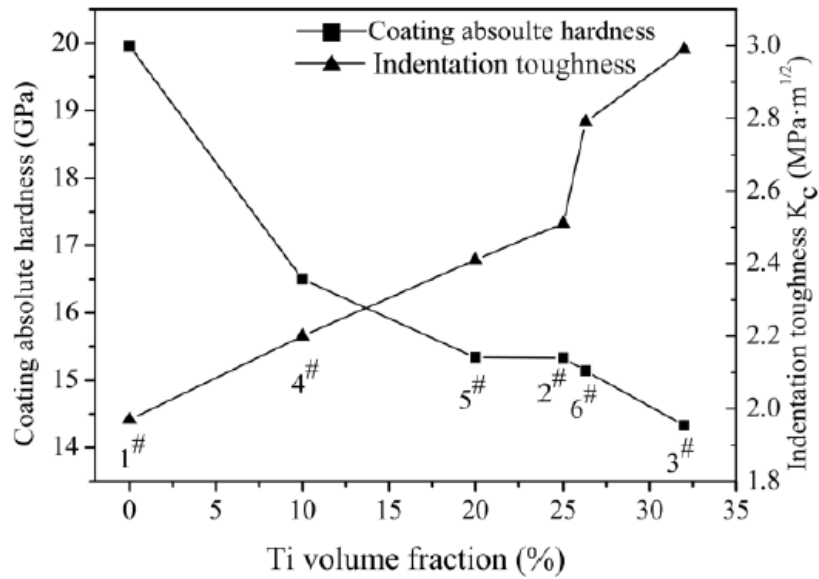
شکل ۲-۳۰- تصاویر سه بعدی از توپوگرافی سطح در دو روش CVD و PVD (ستون سمت چپ) توپوگرافی پوشش بعد از رسوب (ستون سمت راست) توپوگرافی پوشش بعد از پولیش [۳۸].

جی‌یانگ^۱ و همکاران [۳۹] در سال ۲۰۱۷ به تأثیر توزیع ضخامت لایه میانی تیتانیوم بر خواص مکانیکی پوشش‌های چندلایه TiN/Ti، روی فولاد زنگ‌نزن AISI ۳۰۴ در جهت‌گیری ترجیحی (۱۰۰) مطابق شکل ۲-۳۲، به‌وسیله آبکاری فلزی^۲ پرداختند. آزمون‌های XRD و SEM به ترتیب برای مشخصه یابی ساختار بلوری و مورفولوژی پوشش نمونه‌ها انجام شد. هم‌چنین خواص مکانیکی، سختی، چسبندگی و تنش پسماند مورد ارزیابی قرار داده شد. اثر توزیع ضخامت لایه میانی تیتانیوم بر روی اندازه دانه، سختی و فرورفتگی مشاهده شد. سایش و تنش پسماند وابستگی اندکی به توزیع ضخامت لایه میانی تیتانیوم نشان داد. هم‌چنین خواص مکانیکی پوشش مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که نتایج در شکل ۲-۳۱ نشان می‌دهد، توزیع ضخامت لایه میانی، سختی و فرورفتگی را تحت تأثیر قرار می‌دهد اما تنها تأثیر ناچیزی روی استحکام و تنش پسماند دارد. سختی با افزایش کسر حجمی تیتانیوم در محدوده عمق ۰/۸ میکرون نزدیک به سطح کاهش یافت. علاوه بر این، تأثیر ضخامت لایه میانی روی چقرمگی شکست با استفاده از روش آنالیز عنصری بررسی شد. این

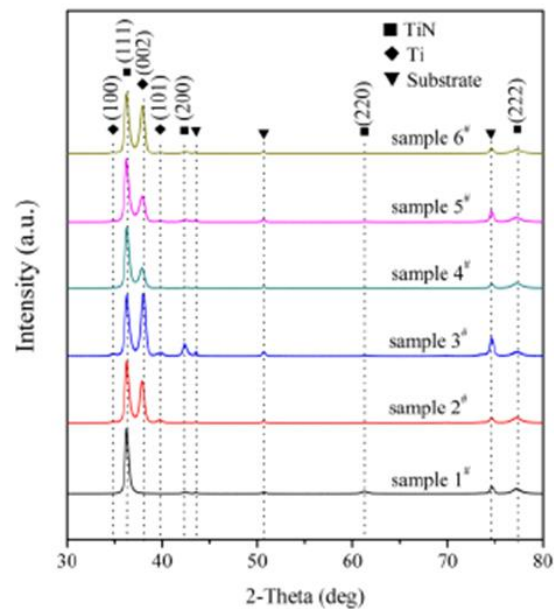
^۱ Ji.Yung

^۲ Arc-ion plating

روشی مؤثر برای سختی پوشش با تنظیم توزیع ضخامت لایه میانی برای پوشش‌های چندلایه فلزی/سرامیکی است.

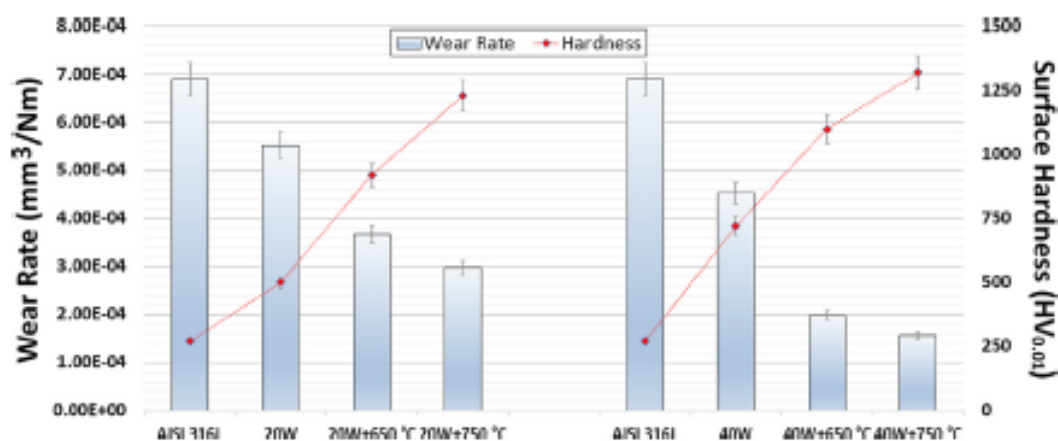


شکل ۲-۳۱- تغییرات سختی برحسب کسر حجمی [۳۹].



شکل ۲-۳۲- XRD نمونه‌های پوشش داده شده [۳۹].

یازجی^۱ و همکاران [۴۰] به بررسی خواص ساختاری و مکانیکی و تریبولوژیکی پوشش‌های Ti و TiN بر روی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ با استفاده از فرآیند اصلاح سطح دوتایی لیزر در حال ذوب و نیتروژن‌دهی پلاسمایی در سال ۲۰۱۸ پرداختند و ویژگی‌های سایشی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ را مورد بررسی قرار دادند. همان‌طور که در شکل ۲-۳۳ نشان داده شده، سختی و مقاومت سایشی نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده و پلاسمایی شده به دلیل تشکیل فاز TiN بیشتر از نمونه‌های بدون پوشش بوده و همچنین مقاومت سایشی نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده با افزایش دمای نیتروژن‌دهی پلاسمایی بهبود یافته است.



شکل ۲-۳۳- رابطه بین سختی سطح و سایش نمونه‌ها [۴۰].

¹ Yazici

۲-۸- جمع‌بندی

فولادهای زنگ‌زنن آستنیتی گروه پرکاربردی از آلیاژهای مهندسی هستند. تحقیقات زیادی در زمینه‌ی بهبود خواص گوناگون این فولادها انجام شده است. پوشش‌دهی فولادهای زنگ‌زنن آستنیتی با TiN یکی از راه‌های بهبود خواص تریبولوژیکی و خوردگی آنها است. همچنین در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی روی تولید فولادهای زنگ‌زنن آستنیتی نانوساختار و فوق‌ریز دانه به کمک فرایندهای تغییر شکل شدید یا فرایندهای ترمومکانیکی انجام شده است. محصولات تولیدشده، پتانسیل استفاده در بسیاری کاربردها مانند پزشکی دارند [۴۱].

هدف از پژوهش حاضر، بررسی تأثیر ریزساختار زیرلایه فولاد زنگ‌زنن روی ساختار و خواص پوشش TiN است. به همین منظور فولاد زنگ‌زنن آستنیتی AISI ۳۰۱ با دو مورفولوژی متفاوت درشت‌دانه و فوق ریزدانه را با TiN پوشش داده و خواص تریبولوژیکی و خوردگی و مکانیکی پوشش را مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت. هرچند تأثیر اندازه دانه نسبتاً درشت زیرلایه بر ساختار و خواص پوشش‌ها در مواد دیگر بررسی شده است، اما در مورد تأثیر ریزساختار زیرلایه فولاد زنگ‌زنن آستنیتی روی خواص پوشش TiN مطالعه‌ای انجام نشده است.

فصل سوم: روش انجام پژوهش

۳-۱-۱- تهیه نمونه آزمایشگاهی**۳-۱-۱-۱- آلیاژ استفاده شده**

در این پروژه از فولاد زنگ‌نزن آستنیتی نوع ۳۰۱ استفاده شد. ترکیب شیمیایی این فولاد با استفاده از روش کوانتومتری مشخص و در جدول ۳-۱ ارائه شده است.

جدول ۳-۱- ترکیب شیمیایی فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۰۱ (درصد وزنی)

C	Mn	Ni	Cr	Mo	Si	Cu	Al	Co	P	S	Nb	N
۰/۱۱	۰/۶۶	۶/۹۱	۱۶/۲	۰/۲۷	۰/۶۷	۰/۵۳	۰/۰۶	۰/۱	۰/۰۳	<۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۰۰۵

۳-۱-۲- تولید نمونه فوق ریزدانه

فولاد ۳۰۱ AISI درشت‌دانه، پس از عملیات نورد داغ و آنیل، ریخته‌گری شده و در دمای °C ۱۰۰۰ به مدت ۳۰ دقیقه تولید شد. میانگین اندازه دانه این نمونه ۱۱۲ μm به دست آمد. برای تولید نمونه فوق ریزدانه عملیات ترمومکانیکی نورد سرد سنگین و آنیل روی نمونه درشت‌دانه انجام شد. نورد سرد با کاهش سطح مقطع ۹۰٪ روی نمونه درشت‌دانه انجام و سپس نمونه نورد شده در دمای °C ۸۵۰ به مدت زمان کمتر از ۱ دقیقه آنیل شد.

۳-۱-۳- مراحل آماده‌سازی

فولاد زنگ‌نزن آستنیتی نوع ۳۰۱ درشت‌دانه و فوق ریزدانه با استفاده از دستگاه wirecut (شرکت توربو ژنراتور واقع در شهرک صنعتی شاهرود) به قطعاتی در ابعاد ۳۰×۷ mm² برش داده شد. در ادامه برای دستیابی به سطحی صاف و هموار فرآیند سنباده‌زنی و پولیش کاری روی نمونه انجام شد.

۳-۱-۴- متالوگرافی

سطح نمونه‌ها آنیل شده برای متالوگرافی به ترتیب با سنباده‌های ۱۲۰، ۴۰۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۴۰۰ آماده‌سازی شده و سپس پولیش نهایی نیز به صورت مکانیکی و با استفاده از پودر آلومینا بر

روی نمونه‌ها انجام شد. همچنین برای نمایان شدن بهتر ساختار، مراحل پولیش و اچ چند بار تکرار شد. برای آشکارسازی ساختار و مرزدانه‌ها، نمونه‌ها در محلول اسید نیتریک ۶۰٪ به مدت ۱۰-۳۰ ثانیه و با ولتاژ ۳/۵ ولت تحت الکترواچ قرار گرفتند.

۳-۱-۵- فرآیند پوشش دهی به روش Arc-PVD

فرآیند پوشش دهی TiN بر روی نمونه‌ها به روش رسوب‌گذاری از فاز بخار با قوس کاتدی توسط مرکز صنعتی سازی نانو فناوری و کاربردی با همکاری شرکت پوشش دهی PVD سخت آرا در تهران انجام شد. برای عملیات پوشش از جریان ۱۲۰ آمپر، ولتاژ بایاس ۱۰۰ ولت و فشار ۰/۰۰۱ torr در مدت زمان ۹۰ دقیقه و دمای ۳۵۰°C تا ۴۰۰°C استفاده شد.

۳-۲- روشهای آنالیز و شناسایی

۳-۲-۱- تعیین اندازه دانه

برای تعیین میانگین اندازه دانه از نرم‌افزار ImageJ و روش intercept استفاده شد. این نرم‌افزار حاوی برنامه‌ای برای تعیین اندازه دانه و میانگین قطر دانه‌ها می‌باشد، که برای اطمینان اندازه دانه‌ها به صورت دستی نیز محاسبه شد.

۳-۲-۲- آنالیز XRD

برای آنالیز فازهای تشکیل شده پس از پوشش دهی با استفاده از دستگاه XRD (ASENWARE) مدل AW-XDM300، شرکت مبین پرتو صنعتی اصفهان انجام شد. آزمون با استفاده از تابش CuK α و طول موج $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ، با طیف ثبت شده از ۲۰ تا ۸۰ درجه و با گام ۰/۰۵ درجه، تحت ولتاژ ۴۰ kV انجام شد. فازهای بلورین با استفاده از نرم‌افزار Xpert High Score Plus شناسایی شدند.

۳-۲-۳- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM^۱

به منظور بررسی دقیق ریزساختار و تغییرات فازی و تعیین ضخامت پوشش نیتریدی از

^۱ Scanning Electron Microscope

میکروسکوپ الکترونی مدل VEGA-TESCAN_LUM با وضوح و بزرگنمایی بالا واقع در مرکز پژوهش متالورژی رازی تهران استفاده شد.

۳-۲-۴- آنالیز AFM^۱

به منظور بررسی توپوگرافی سطح از دستگاه AFM دانشگاه صنعتی شاهرود در آزمایشگاه مرکزی استفاده شد. این دستگاه محصول شرکت Avantes مدل uRaman-532-Ci است.

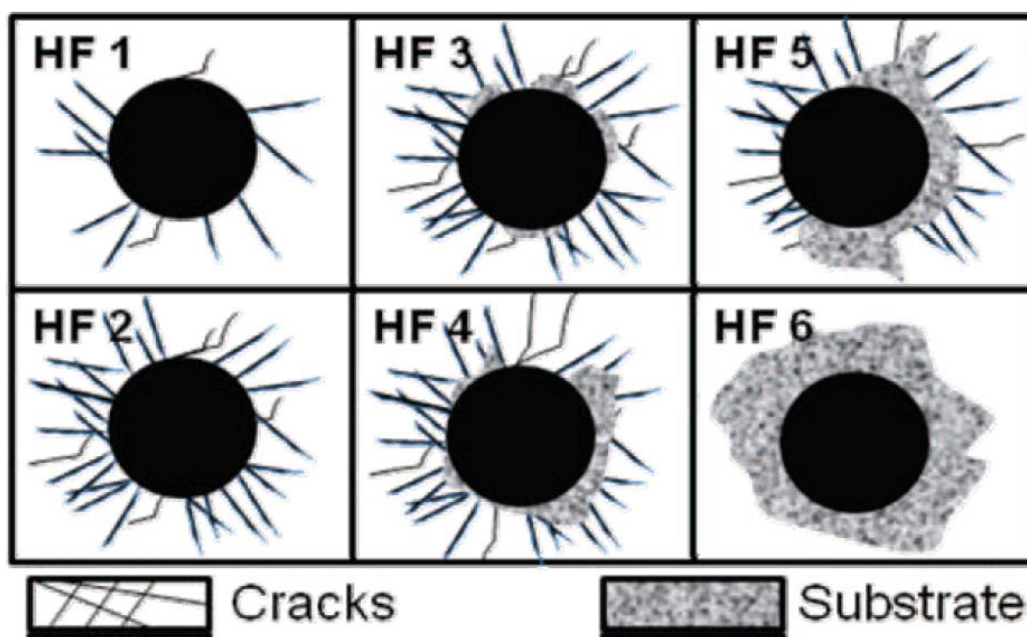
۳-۲-۵- آزمایش چسبندگی

برای بررسی چسبندگی بین پوشش و زیرلایه به وسیله از روش راکول یا آزمون دایملر-بنز^۲، از دستگاه KOOPA مدل UV1 در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شد. چسبندگی پوشش به وسیله ایجاد اثر فرورونده سختی راکول C روی سطح پوشش نمونه‌های فوق ریزدانه و درشت‌دانه توسط دستگاه سختی‌سنج مدل UVI ارزیابی شد. برای این منظور، فرورونده الماسی مخروطی مربوط به مقیاس سختی راکول C، تحت نیروی ۱۵۰ kg روی سطح پوشش داده شده هر دو نمونه درشت‌دانه و فوق ریزدانه فرو رفت. سپس از فرورفتگی ایجاد شده روی سطح، تصویر SEM گرفته شد. تصویر SEM حاصل با کلاس‌بندی استاندارد VDI^۳ 3198 مقایسه شد. در ارزیابی چسبندگی پوشش‌ها به روش راکول، فرورونده الماسی مخروطی به درون سطح پوشش فرو می‌رود. این سبب تغییر شکل پلاستیکی در زیرلایه و شکست پوشش می‌شود. نکته مهم در این آزمون آن است که ضخامت نمونه حداقل ده برابر عمق فرورفتگی باید باشد [۴۲].

¹ Atomic Force Microscopy

² Daimler-Benz Rockwell-C adhesion

³ Verein Deutscher Ingenieure (English: Association of German Engineers)



شکل ۳-۱- کلاس بندی چسبندگی پوشش در استاندارد VDI 3198 [۴۳].

در کلاس HF₁ این استاندارد ترک‌های کمی در اطراف فرورونده دیده می‌شود، در کلاس HF₂ میزان ترک‌ها بیشتر شده و در کلاس HF₃ قسمت‌های کوچکی از پوشش جدا می‌شود. در کلاس‌های HF₄ و HF₅ میزان کندگی پوشش افزایش می‌یابد و نهایتاً در کلاس HF₆ کل ماده پوشش در اطراف فرورفتگی جدا می‌شود [۴۲، ۴۳].

۳-۲-۶- پلاریزاسیون و امپدانس^۱ الکتروشیمیایی

جهت بررسی رفتار خوردگی فولاد زنگ‌نزن آستنیتی با پوشش TiN از آزمون پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. جهت انجام این آزمون از دستگاه Biologic آزمایشگاه مرکزی دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شد. برای انجام این آزمون از الکتروود مرجع کالومل و الکتروود کمکی پلاتین استفاده شد. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی با دامنه پتانسیل ۱۰ mV و در بازه فرکانسی ۱۰۰ Hz تا ۱۰ Hz و آزمون پلاریزاسیون در بازه پتانسیل ۲۵۰ mV تا ۲۷ نسبت به پتانسیل مدار باز با سرعت روبشی ۱ mV/s انجام شد.

¹ Electrochemical Impedance Spectroscopy

۳-۲-۷- آزمون سایش

برای بررسی رفتار سایشی پوشش‌ها، از آزمون پین روی دیسک^۱ با استفاده از دیسک از جنس آلومینا در دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شد. آزمون سایش بدون روان کار (خشک) در دمای محیط با سرعت 0.15 m/s طی مسافت 1000 m و با بار اعمالی 15 N انجام شد. برای هر دو نمونه با زیر لایه‌های متفاوت، ضریب اصطکاک و ضخامت کاهش‌یافته حین آزمون با توجه با نتایج به‌دست‌آمده محاسبه گردید. نتایج به‌صورت نمودار کاهش ضخامت برحسب مسافت و مقادیر میانگین ضریب اصطکاک برای سطوح مختلف رسم شد.

¹ Pin on Disk

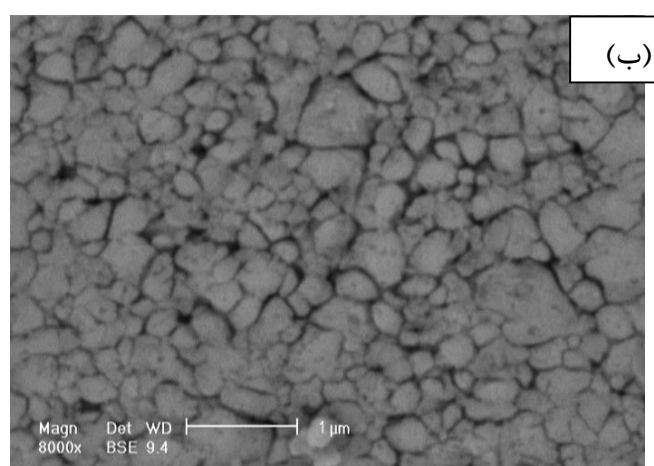
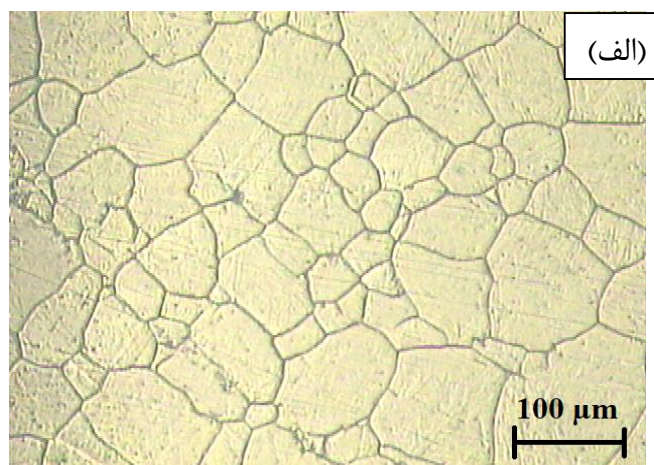
فصل چہارم: نتایج و بحث

۱-۴- مقدمه

در این فصل نتایج به دست آمده از تست‌ها و آزمون‌ها بر روی نمونه در ۵ مبحث مجزا مورد تحلیل و بحث قرار می‌گیرد.

۲-۴- مواد زیرلایه

تصاویر میکروسکوپی از دو ماده انتخاب شده به عنوان زیرلایه در شکل ۱-۴ آورده شده است. همان‌طور که در شکل ۱-۴ دیده می‌شود، فولاد درشت‌دانه ساختاری کاملاً تبلور مجدد یافته و شامل دانه‌های هم‌محور داشت. اندازه دانه متوسط این، ماده $112 \mu\text{m}$ به دست آمد.



شکل ۲-۴-الف) تصویر میکروسکوپ نوری از زیرلایه درشت‌دانه (ب) تصویر میکروسکوپ SEM از زیرلایه فوق‌ریزدانه.

تصویر SEM از فولاد فوق ریزدانه نیز نشان دهنده ساختار دانه تبلور مجدد یافته و هم محور با اندازه دانه متوسط ۲۸۰ nm بود که با نرم افزار Image.J و روش intercept انجام شد.

۳-۴- آنالیز FE-SEM

شکل ۳-۴ ریز ساختار سطح مقطع و ضخامت پوشش‌های ایجاد شده، بر روی زیرلایه فولاد زنگ‌نزن AISI ۳۰۱ را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۳-۴ مشاهده می‌شود؛ پوشش TiN بر روی نمونه‌های فوق ریزدانه و درشت‌دانه شکل گرفته‌است. لایه‌ای فشرده و با تخلخل کم بر روی زیرلایه تشکیل شده است و همچنین عیوب قابل توجهی چون حفره، ترک و غیره در پوشش‌ها وجود ندارد. ضخامت لایه پوشش داده‌شده بر روی نمونه‌های فوق ریزدانه و درشت‌دانه متفاوت بود اما با این حال به نظر می‌رسد چسبندگی بین پوشش و زیرلایه مناسب می‌باشد و ضخامت یکنواختی از پوشش بر روی زیرلایه، روی دو نمونه شکل گرفته است. ضخامت پوشش ایجاد شده بر روی نمونه فوق ریزدانه در شکل ۳-۴-الف، $1/81 \mu\text{m}$ برآورد شد. روش اعمال پوشش روی زیرلایه و تشکیل یکنواخت لایه TiN منجر به بهبود چسبندگی پوشش شده است. بررسی ریزساختار سطح مقطع پوشش در شکل ۳-۴-ج نشان می‌دهد در حین فرآیند پوشش‌دهی لایه TiN به صورت یکنواخت و با میزان تخلخل خیلی کم در ضخامت $0/245 \mu\text{m}$ روی زیرلایه نمونه درشت‌دانه شکل گرفته‌است. کاهش ضخامت در سطح مقطع این نمونه به وضوح به چشم می‌خورد. هر چند تغییر موقعیت نمونه درون محفظه دستگاه می‌تواند باعث تغییر ضخامت پوشش شود اما چنین اختلاف ضخامتی زیادی در دو پوشش نمونه‌های درشت‌دانه و فوق ریزدانه به نظر تنها ناشی از موقعیت متفاوت نمونه‌ها نیست. علت این امر با اسناد به مراجع [۴۴-۴۸] که پوشش TiN را به روش PVD پوشش داده‌اند می‌تواند، متاثر از وقوع اپیتکسی^۱ بین زیرلایه و لایه پوشش داده‌شده می‌باشد. در این حالت در هر دو نمونه رشد کامل اپیتکسی^۲ در پوشش اتفاق می‌افتد. در نمونه فوق ریزدانه به دلیل این که تعداد دانه‌ها زمینه بیشتر بوده است، تعداد

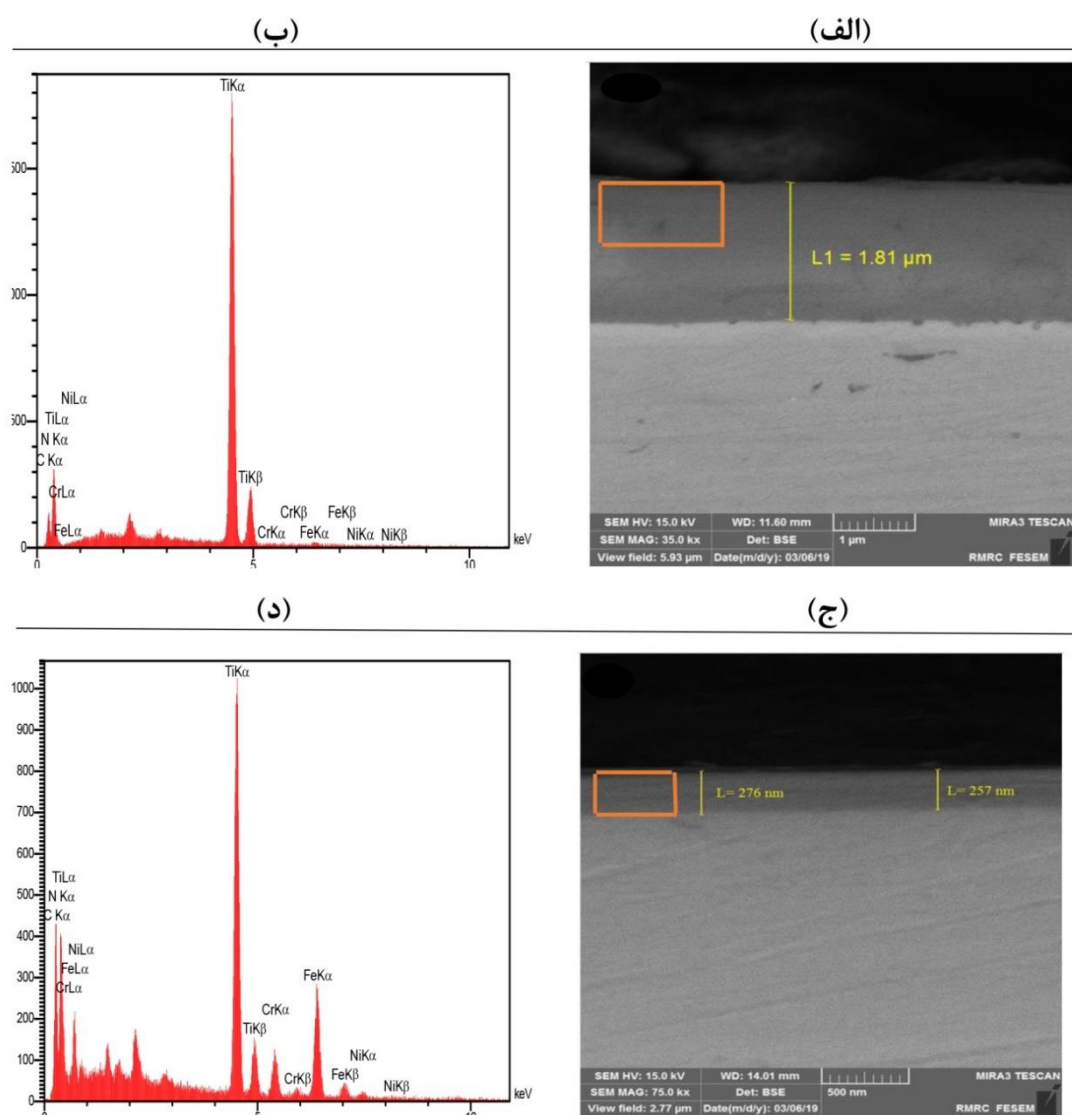
^۱ Epitaxy

^۲ Full Epitaxy

دانه‌هایی که در اثر پوشش بر روی مرزدانه و دانه‌ها قرار گرفته‌اند بیشتر بوده و در نهایت رشد و جوانه‌زنی با سرعت بیشتری رخ می‌دهد که مقدار ضخامت پوشش افزایش یافته‌است. در حالیکه در نمونه درشت‌دانه این تعداد دانه‌ها نسبت به نمونه فوق ریزدانه کم‌تر بوده و رشد و جوانه‌زنی در مرزها و دانه‌های زمینه با سرعت کم‌تری اتفاق افتاده است که سبب کاهش ضخامت در پوشش شده است. [۴۹]. البته یکی دیگر از دلایل تفاوت ضخامت در نمونه‌ها می‌تواند به فرآیند پوشش‌دهی مربوط باشد. قابل ذکر است که آنالیز شیمیایی EDS تهیه شده از سطح لایه پوشش داده‌شده در نمونه فوق ریزدانه و هم‌چنین برای نمونه درشت‌دانه در شکل ۳-۴ بیانگر تشکیل لایه TiN در سطح می‌باشد. عناصر تیتانیوم، نیتروژن، آهن و کربن در نتایج حاصل از آنالیز EDS از سطح پوشش در هر دو نمونه مشاهده شد. ضخامت پوشش‌های ایجاد شده بر روی فولاد زنگ‌نزن AISI ۳۰۱ در جدول ۴-۱ آورده شده‌است.

جدول ۴-۱- ضخامت نمونه‌های پوشش داده شده بر روی فولاد زنگ‌نزن AISI ۳۰۱

نمونه	فوق ریزدانه	درشت‌دانه
ضخامت پوشش (μm)	۱/۸۱	۰/۲۴۵



شکل ۳-۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده به همراه نتایج EDS از سطح مقطع برای نمونه الف) فوق ریزدانه ب) درشت‌دانه.

نتایج حاصل از آنالیز EDS و درصد اتمی عناصر موجود در سطح پوشش‌های ایجاد شده بر روی

نمونه‌های فوق ریزدانه و درشت‌دانه در جدول ۲-۴ ارائه شده است.

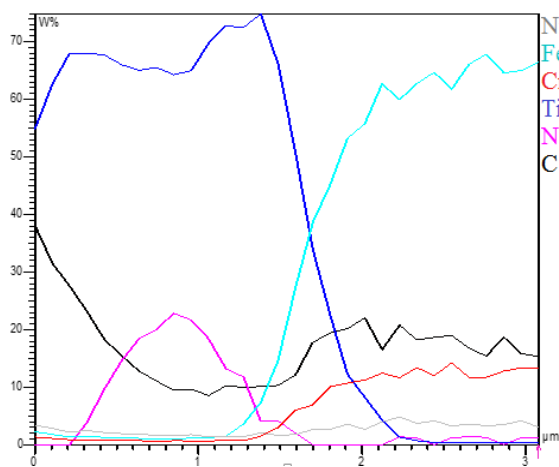
جدول ۴-۲- درصد اتمی مربوط به آنالیز EDS برای نمونه‌های پوشش داده شده

	Ti (at. %)	N (at. %)	Fe (at. %)	C (at. %)
فوق ریزدانه	۲۹/۸۳	۵۱/۳۱	۰/۱۶	۱۸/۵۷
درشت‌دانه	۸/۷۰	۵۳/۰۳	۴/۳۹	۳۲/۴۹

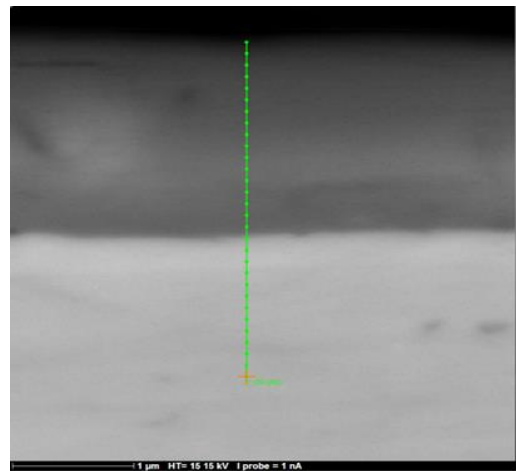
همان‌طور که از آنالیز عنصری خطی نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنج پراش انرژی اشعه ایکس^۱ (EDS) در شکل ۴-۴-ب و د مشاهده می‌شود، مقدار غلظت عناصر موجود در پوشش و زیرلایه در هر دو نمونه فوق ریزدانه و درشت‌دانه متفاوت است. در هر دو نمونه، غلظت زیاد عناصر تیتانیوم و نیتروژن در پوشش نشان‌دهنده تشکیل پوشش TiN است. نتایج آنالیز EDS نیز نشان دهنده ضخامت کمتر پوشش TiN در نمونه درشت‌دانه است. در هر دو مورد، با حرکت از سمت پوشش به سمت زیرلایه، غلظت تیتانیوم و نیتروژن کاهش می‌یابد. همان‌طور که مشاهده می‌شود کاهش غلظت در فصل مشترک، تدریجی بوده و این نشان‌دهنده نفوذ عناصر تیتانیوم و نیتروژن در زیرلایه است. از طرفی مشاهده می‌شود که غلظت عناصری چون آهن، نیکل و کروم در زیرلایه زیاد بوده و با حرکت به سمت فصل مشترک این غلظت به تدریج کاهش می‌یابد. از آنجایی که فرآیند پوشش‌دهی Arc-PVD و در دمای نسبتاً بالایی انجام می‌شود، بنابراین نفوذ عناصر زیرلایه به پوشش نیز اتفاق افتاده است. می‌توان گفت در هر دو نمونه، یکی از مکانیزم‌های مهم اتصال پوشش به زیرلایه، مکانیزم اتصال نفوذی است.

¹ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

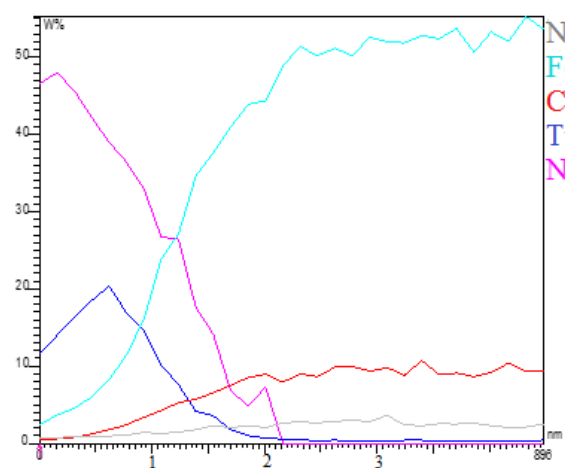
(ب)



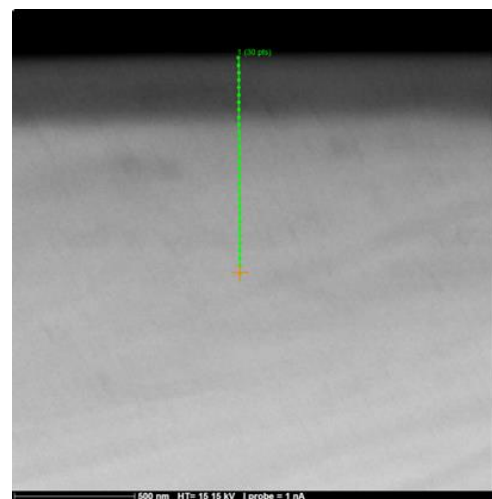
(الف)



(د)



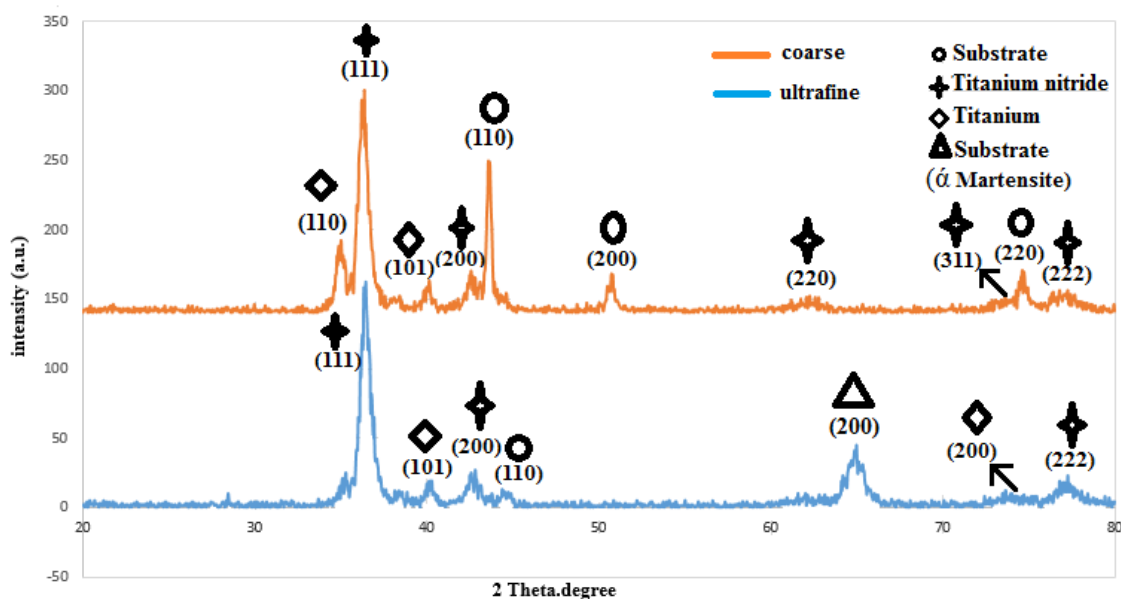
(ج)



شکل ۴-۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه‌های پوشش داده شده به همراه نتایج آنالیز عنصری خطی نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنج پراش انرژی اشعه ایکس (الف) فوق ریزدانه (ب) درشت‌دانه.

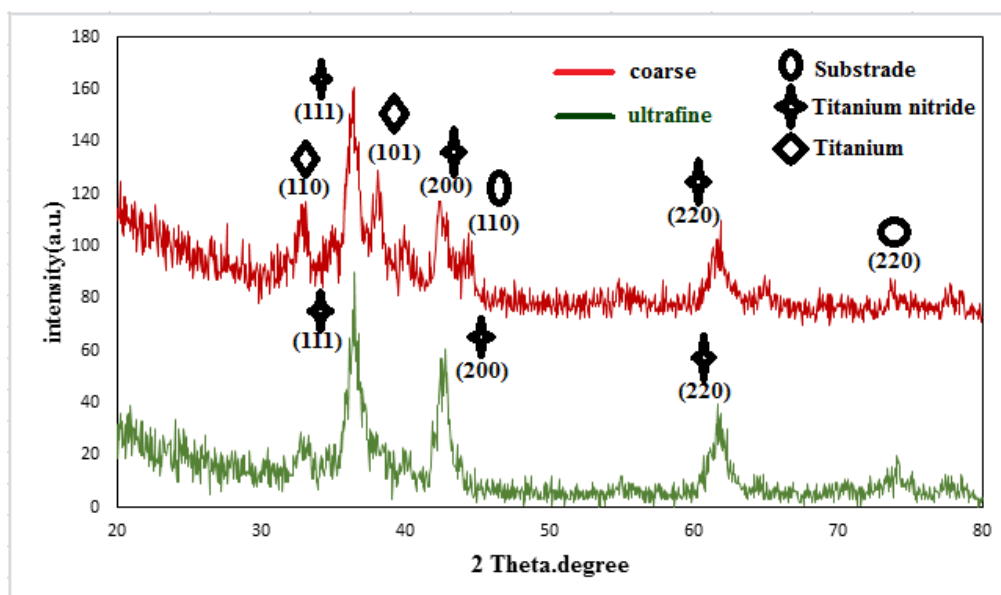
۴-۴- آنالیز XRD

نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه ایکس از پوشش TiN روی سطح نمونه‌های پوشش داده شده در شکل ۴-۵ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود برای نمونه فوق ریزدانه و نمونه درشت‌دانه پیک‌های شناسایی شده، حضور فاز تیتانیوم نیتريد را نشان می‌دهند به طوری که این فاز مربوط به لایه پوشش داده شده است. پیک‌های شاخص ترکیب پوشش تیتانیوم نیتريد در زوایای 2θ برای نمونه فوق ریزدانه $36/45$ و $42/84$ درجه و نمونه درشت‌دانه در زوایای $36/4$ و $42/59$ درجه هستند الگوی پراش به دست آمده برای فاز TiN با الگوی استاندارد JCPDS card: 03-065-5759 مطابقت داشت. همچنین الگوهای XRD نشان‌دهنده وجود فاز هگزاگونال فشرده Ti به عنوان یکی از فازهای تشکیل شده در نمونه‌ها است. در نمونه درشت‌دانه، پراش از صفحات بلوری (110) و (101) در زوایای $35/04$ و $40/17$ و در نمونه فوق‌ریزدانه، پراش از صفحات بلوری (101) و (200) در زوایای $40/27$ و $74/53$ مشاهده شد. تفاوت در شدت پیک‌های Ti می‌تواند به جهت‌گیری‌های بلوری متفاوت در نمونه‌های فوق‌ریزدانه و درشت‌دانه نسبت داده شود. از طرفی پیک‌های زمینه نیز در الگوی XRD هر دو نمونه مشاهده شدند. این پیک‌ها مربوط به صفحات (110) ، (200) و (220) و به ترتیب زوایای $43/28$ ، $50/78$ و $74/09$ هستند. نکته قابل توجه، شدت بیشتر پیک‌های زمینه در نمونه درشت‌دانه بوده که به دلیل ضخامت کمتر پوشش در این نمونه است. در نهایت با بررسی پیک‌های مشاهده شده می‌توان وجود تیتانیوم نیتريد را در پوشش تأیید کرد. جیانگ و همکاران پس از بررسی ریزساختار و پوشش TiN دریافتند که حضور فاز تیتانیوم نیتريد در جهت‌گیری ترجیحی (111) در همه نمونه‌ها وجود دارد [۳۹]. برای تبدیل نمونه‌ی درشت‌دانه به فوق ریزدانه در ابتدا مقداری از فاز آستنیت به مارتنزیت در دمای پایین تبدیل می‌شود که طی نورد سرد سنگین و آنیل مجدد به آستنیت تبدیل می‌شود که با توجه به این موضوع که در مبحث ۳-۱-۲ پرداختیم صفحه بلوری (200) فاز ثانویه مارتنزیت زیرلایه (α') در زاویه‌ی $64/73$ درجه می‌باشد که پیک زمینه در نمونه‌ی فوق ریزدانه است.



شکل ۴-۵- نتایج مربوط به آنالیز XRD برای نمونه‌های فوق ریزدانه و درشت‌دانه پوشش داده شده با TiN.

نتایج به دست آمده از آزمون GIXRD (شکل ۴-۵) تطابق خوبی با نتایج XRD نشان داد. پیک‌های (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) مربوط به TiN در زوایای $38/94$ و $43/64$ و $64/09$ در این آزمون نیز برای هر دو نمونه مشاهده شدند. تفاوت مهم نتایج دو آزمون در شدت پیک‌های زمینه است، به طوری که در آزمون GIXRD به دلیل زاویه بسیار کوچک تابش اشعه ایکس و عمق نفوذ بسیار کم آن، انتظار مشاهده پیک‌های زمینه، کمتر است. این موضوع، با مقایسه نتایج دو آزمون به خوبی قابل مشاهده است. با این وجود، با مقایسه الگوی به دست آمده از نمونه درشت دانه و فوق ریزدانه در شکل ۴-۶ مشخص است که زاویه کم تابش اشعه در نمونه فوق ریزدانه باعث حذف کامل پیک‌های زمینه شده است اما در نمونه درشت دانه به دلیل ضخامت کم پوشش، پیک‌های ضعیفی از زمینه مشاهده می‌شود.



شکل ۴-۶- نتایج مربوط به آنالیز GIXRD برای نمونه‌های فوق ریزدانه و درشت‌دانه پوشش داده شده با TiN.

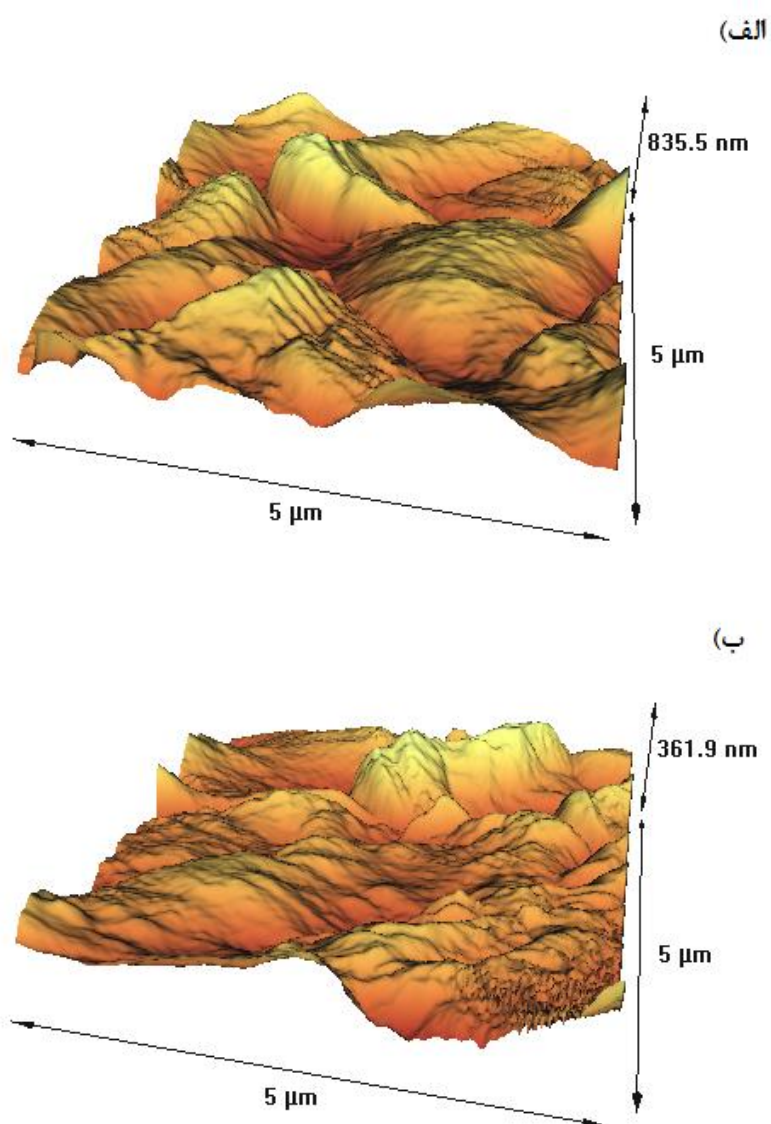
۴-۵- آنالیز توپوگرافی سطح

برای آنالیز AFM همانطور که در شکل ۴-۷ نشان داده شده است، تصاویر مربوط به توپوگرافی سطح پوشش TiN برای هر دو نمونه درشت دانه و فوق ریز دانه در ابعاد 5×5 میکرومتر تهیه شد. هم‌چنین پارامترهای R_a^1 و R_q^2 مربوط به میزان زبری سطح، در جدول ۴-۳ آورده شده‌اند. متغیر R_a برای نمونه‌های فوق ریزدانه و درشت‌دانه با پوشش TiN پس از اندازه‌گیری به ترتیب $79/607$ nm و $43/481$ به دست آمد. هم‌چنین مقدار R_q به ترتیب $119/09$ و $50/7$ nm بود که مشخص می‌کند زبری سطح نمونه درشت‌دانه کمتر از نمونه فوق ریزدانه است. زبری سطح به طور قابل توجهی به تخلخل، سختی، ساختار کریستالی و ضخامت زیرلایه و پوشش بستگی دارد. هم‌چنین از عوامل موثر در زبری سطح پوشش مربوط به فرآیند رشد بلور است که متاثر از فشار گاز، دما، سرعت لایه‌نشانی می‌باشد [۵۰، ۵۱]. زبری سطح پوشش در نمونه‌ی فوق ریزدانه به دلیل دانه‌بندی بسیار ریز زمینه و تشکیل پوشش با ضخامت بیشتر روی زیرلایه افزایش یافته است؛ در حالیکه در نمونه‌ی درشت‌دانه به علت دانه‌بندی درشت زمینه و ضخامت کم پوشش زبری سطح کاهش یافته است [۵۲، ۵۳]. هم‌چنین اختلاف بین قله‌ها و دره‌ها و خصوصیات شکل قله‌ها که به صورت محدب بر روی سطح پوشش بوده، مستقیماً به رفتار مکانیکی تماس با سطح پوشش مرتبط است و تاثیر مستقیمی بر رفتار اصطکاک و سایشی نمونه‌ها دارد.

جدول ۴-۳- نتایج AFM نمونه فوق‌ریز دانه و درشت‌دانه

نمونه	R_a (nm)	R_q (nm)
فوق ریزدانه	79/607	119/09
درشت‌دانه	43/481	50/7

¹ Average Roughness² Root Mean Square (RMS)



شکل ۴-۷- اسکن سطح نمونه‌ها در ابعاد 5×5 میکرومتر (الف) نمونه فوق ریزدانه (ب) نمونه درشت دانه.

همچنین از آنالیز میکروگراف‌های AFM اختلاف بیشترین و کم‌ترین ارتفاع قله‌ها و دره‌ها برای نمونه‌های فوق ریزدانه و درشت‌دانه با پوشش TiN مطابق با جدول ۴-۴ به دست آمد.

جدول ۴-۴- آنالیز میکروگراف اختلاف بیشترین و کمترین ارتفاع قله‌ها و دره‌ها

نمونه	Rp ^۱ (nm)	Rv ^۱ (nm)
فوق ریزدانه	۲۰۶/۴۸	۱۵۰/۲۴
درشت‌دانه	۸۲/۱۳	۸۱/۰۴

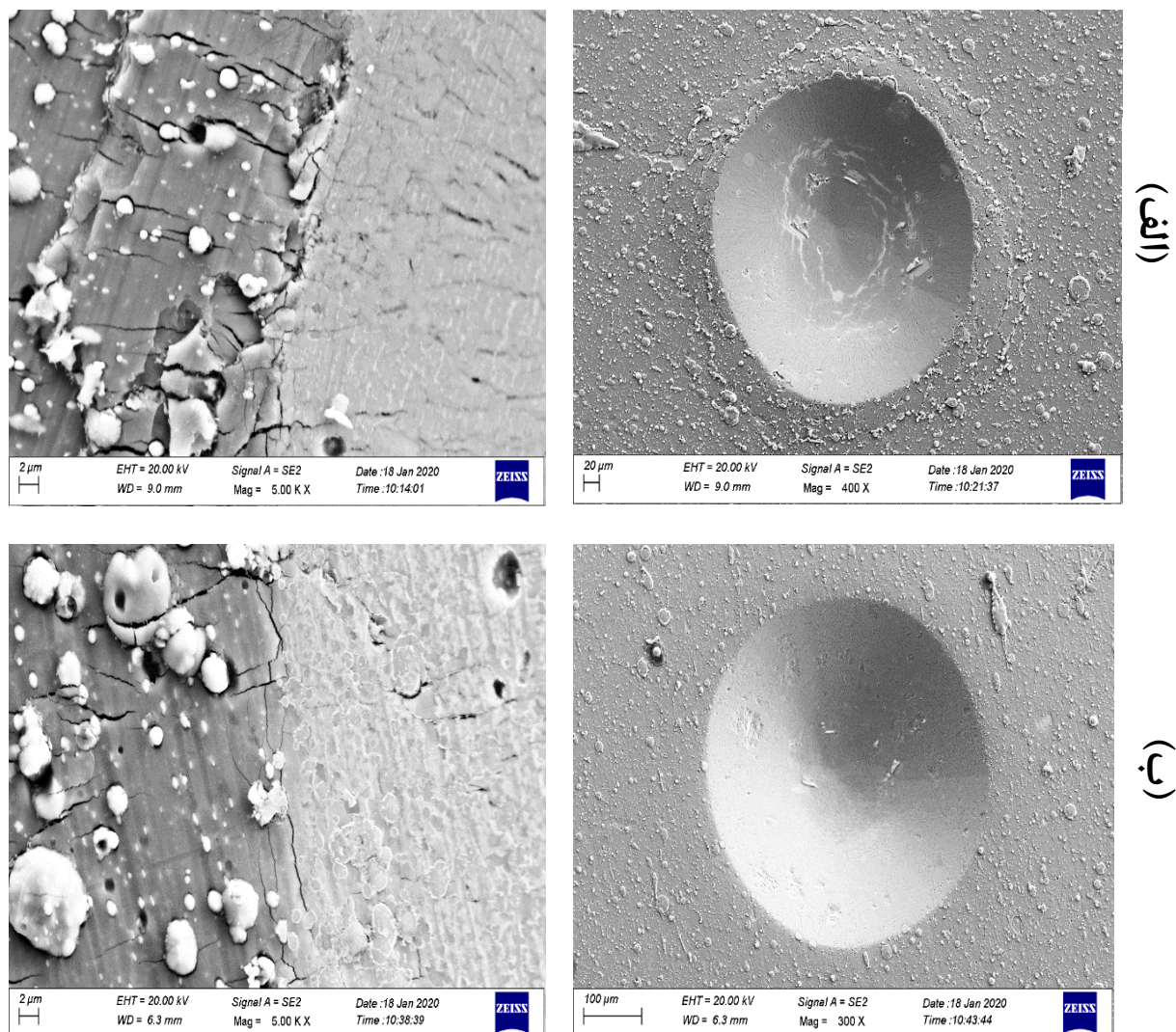
۴-۶- بررسی چسبندگی پوشش‌ها

آزمون چسبندگی راکول از سطح پوشش برای هر دو نمونه در بار استاندارد انجام شد و نتایج آن در شکل ۴-۸ دیده می‌شود؛ همان‌طور که مشخص است به دلیل ترک‌های کمی که در اطراف فرورونده دیده می‌شود، اثرهای فرورونده برای هر دو نمونه فوق ریزدانه و درشت‌دانه در کلاس HF₁ قرار می‌گیرند. اما در مقایسه‌ای دقیق‌تر دوباره میزان ترک‌های ایجاد شده در نمونه درشت‌دانه نسبت به فوق ریزدانه کم‌تر است که نشان‌دهنده چسبندگی خوب بین زیرلایه و پوشش است.

قطر اثر فرورفتگی برای نمونه‌های فوق ریزدانه و درشت‌دانه به ترتیب برابر با ۳۳۴ μm و ۴۶۲ μm اندازه‌گیری شد. با توجه به زاویه رأس فرورونده مخروطی که برابر با ۱۲۰ درجه است، عمق نفوذ فرورونده در دو حالت بالا به ترتیب برابر با ۹۶ μm و ۱۳۳ μm به‌دست آمد. با توجه به این‌که ضخامت نمونه‌های فوق ریزدانه ۱ mm و نمونه‌های درشت‌دانه حدود ۲ mm بود، ضخامت نمونه‌ها بیشتر از ۱۰ برابر عمق فرورونده بوده و بنابراین نتایج آزمون، معتبر است [۴۲].

¹ Maximum profile valley depth

² Maximum profile peak height

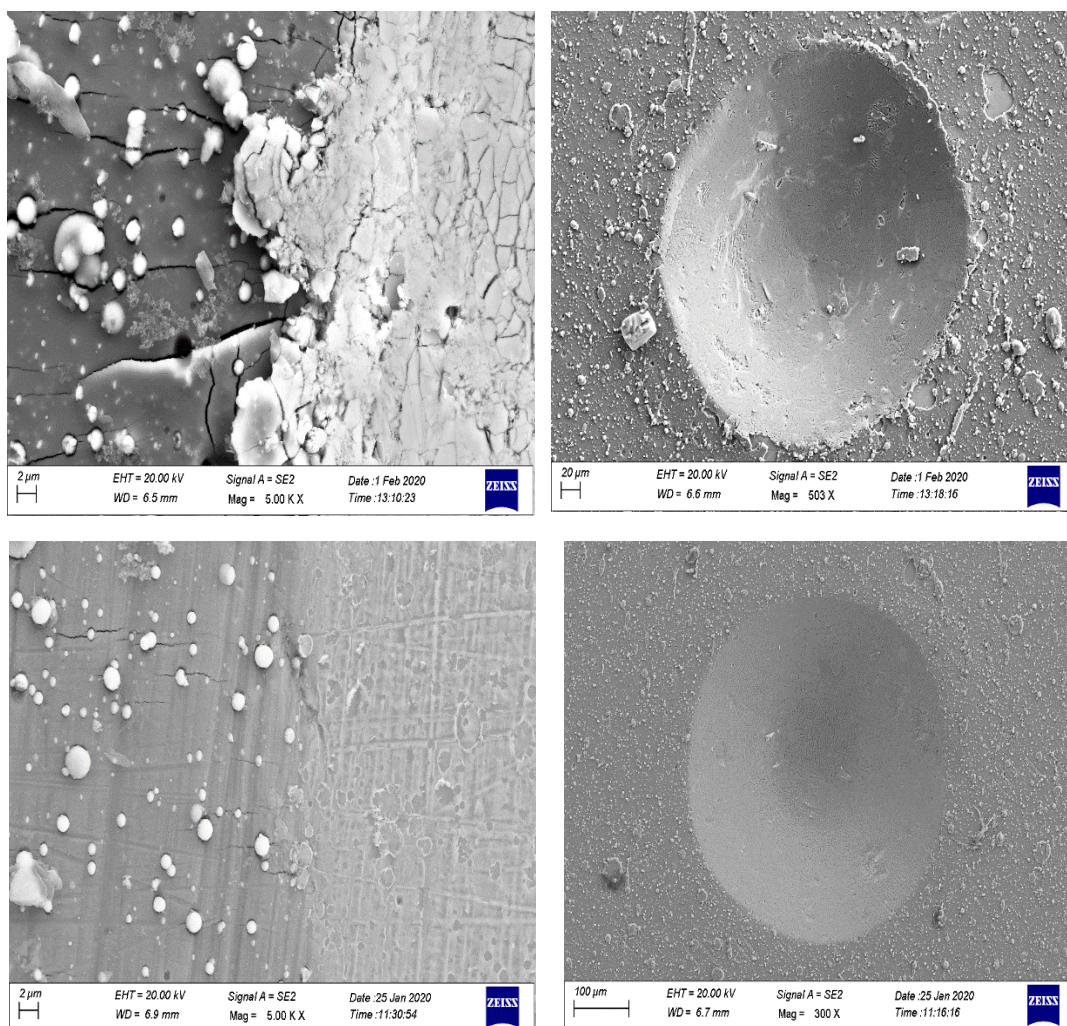


شکل ۴-۸- تصاویر SEM آزمون راکول برای ارزیابی چسبندگی پوشش‌ها (الف) نمونه فوق ریزدانه (ب) نمونه درشت‌دانه.

در آزمون راکول به دلیل ماهیت آزمون چسبندگی VDI سختی زیرلایه تاثیر زیادی در نتیجه چسبندگی بین زیرلایه و پوشش دارد. با افزایش میزان سختی زیرلایه چسبندگی پوشش و زیرلایه نیز بهبود می‌یابد. همچنین افزایش ضخامت پوشش سبب افزایش بارپذیری و چسبندگی بهتر پوشش به زیرلایه می‌شود [۵۴]. عوامل متعددی بر چسبندگی پوشش‌های رسوب فیزیکی بخار تاثیرگذار هستند؛ از جمله این عوامل، سختی زیرلایه، زبری و ضخامت پوشش، تنش‌های پسماند و تنش در فصل مشترک پوشش و زیرلایه و مشخصات فرآیند رسوب‌گذاری پوشش است. روش انجام آزمون

چسبندگی و عوامل آزمون مانند سرعت اعمال بار، جنس و شعاع فرورونده و ضریب اصطکاک بین پوشش و فرورونده، نیز بر نتیجه نهایی تاثیرگذار است [۵۵،۵۶].

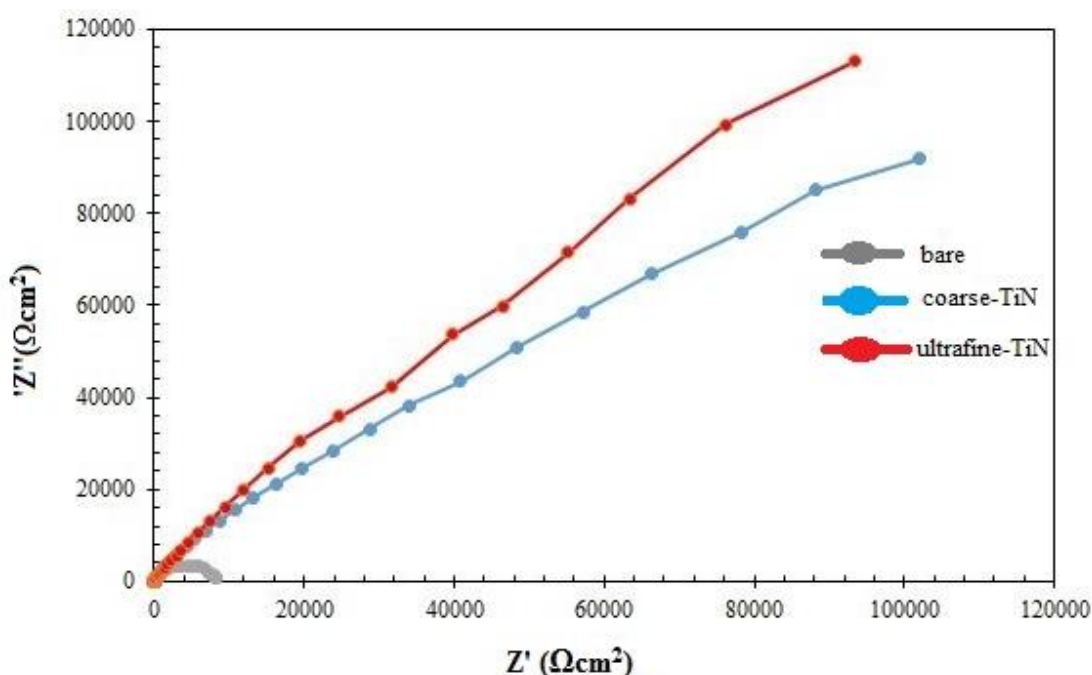
جهت ارزیابی دقیق تر آزمون چسبندگی بین فولاد زنگ‌نزن AISI ۳۰۱ و پوشش TiN برای نمونه‌های فوق ریزدانه و درشت‌دانه، هر دو نمونه به مدت ۷ روز در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد قرار گرفته و آزمون چسبندگی مجدداً انجام شد. همانطور که در شکل ۴-۹ نشان داده شده‌است، مقایسه اثر فرورفتگی در دو نمونه فوق ریزدانه و درشت‌دانه میزان ترک‌های ایجاد شده در اطراف فرورونده پس از مدت ۷ روز به ترتیب برای نمونه‌ی فوق ریزدانه در کلاس HF₂ و نمونه‌ی درشت‌دانه در کلاس HF₁ قرار گرفتند. همانطور که مشاهده می‌کنیم میزان ترک‌ها در نمونه فوق ریزدانه بیشتر شده که می‌توان نتیجه گرفت میزان چسبندگی و به دلیل افزایش ضخامت در محیط‌های خورنده ضعیف شده است این در حالی است که در نمونه‌ی درشت‌دانه با توجه به کاهش ضخامت چسبندگی خوبی بین پوشش و زیرلایه دیده می‌شود [۵۷].



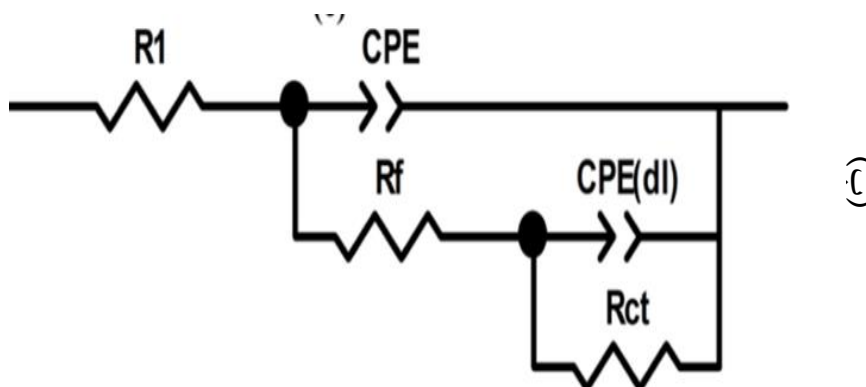
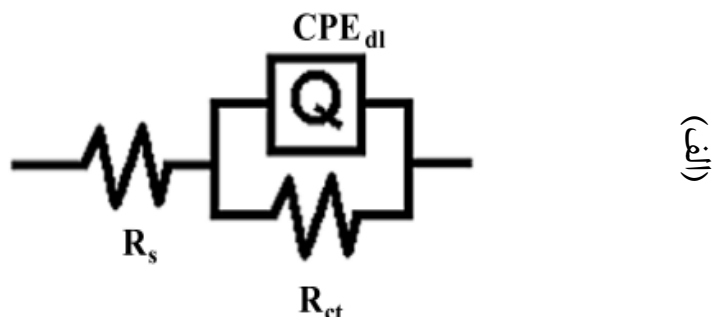
شکل ۴-۹- تصاویر SEM آزمون راکول برای ارزیابی چسبندگی پوشش‌ها پس از قرارگیری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد به مدت ۷ روز الف) نمونه فوق ریزدانه ب) نمونه درشت‌دانه.

۷-۴- آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

آزمون امپدانس الکتروشیمیایی به منظور ارزیابی رفتار خوردگی و مقاومت به خوردگی فولاد زنگ‌نزن AISI ۳۰۱ با پوشش TiN و بدون پوشش در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد انجام شد. نتایج حاصل از این آزمون به صورت منحنی نایکوئیست الکتروشیمیایی در شکل ۴-۱۰ ارائه شده است. همانطور که در این شکل نشان داده شده است منحنی‌ها از نیم‌دایره‌ها غیرکامل فشرده شده تشکیل شده که بیانگر رفتار خازنی نمونه‌ها در محلول است. به‌طور کلی قطر این نیم‌دایره (تفاوت امپدانس در فرکانس پایین و فرکانس بالا) بیانگر مقاومت پلاریزاسیون است. براساس این شکل قطر نیم‌دایره نمونه‌های با پوشش TiN در مقایسه با زیرلایه AISI ۳۰۱ به شدت افزایش یافته است که نشانه‌ای از بهبود مقاومت به خوردگی این فولاد با اعمال TiN است. به منظور ارزیابی دقیق‌تر منحنی‌های نایکوئیست با مدار معادل نشان داده شده در شکل ۴-۱۱ شبیه‌سازی می‌شوند.



شکل ۴-۱۰- منحنی‌های نایکوئیست الکتروشیمیایی نمونه‌های بدون پوشش و درشت‌دانه و فوق ریزدانه در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد.



شکل ۴-۱۱- مدار مورد استفاده شده جهت شبیه سازی نتایج امپدانس الکتروشیمیایی نمونه الف) فولاد زنگ نزن ۳۰۱ و ب) نمونه‌ها با پوشش TiN.

این مدار معادل R_1 ^۱ و R_s بیانگر مقاومت محلول، R_f ^۲ بیانگر مقاومت پوشش، R_{ct} ^۳ بیانگر مقاومت انتقال بار و CPE_2 ^۴ و $CPE(dl)$ عناصر فاز ثابت مربوط به پوشش و لایه الکتریکی مضاعف می‌باشد. این عناصر فاز ثابت با توجه به غیر ایده‌آل بودن خازن تشکیل شده روی سطح جایگزین آن شده‌اند. نتایج حاصل از این شبیه‌سازی در جدول ۴-۵ آورده شده‌است.

¹ Resistance Solution

² Resistance Film

³ Resistance To Charge Transfer

⁴ Constant Phase Element For The Double Layer

جدول ۴-۵= اطلاعات حاصل از منحنی‌های امپدانس الکتروشیمیایی

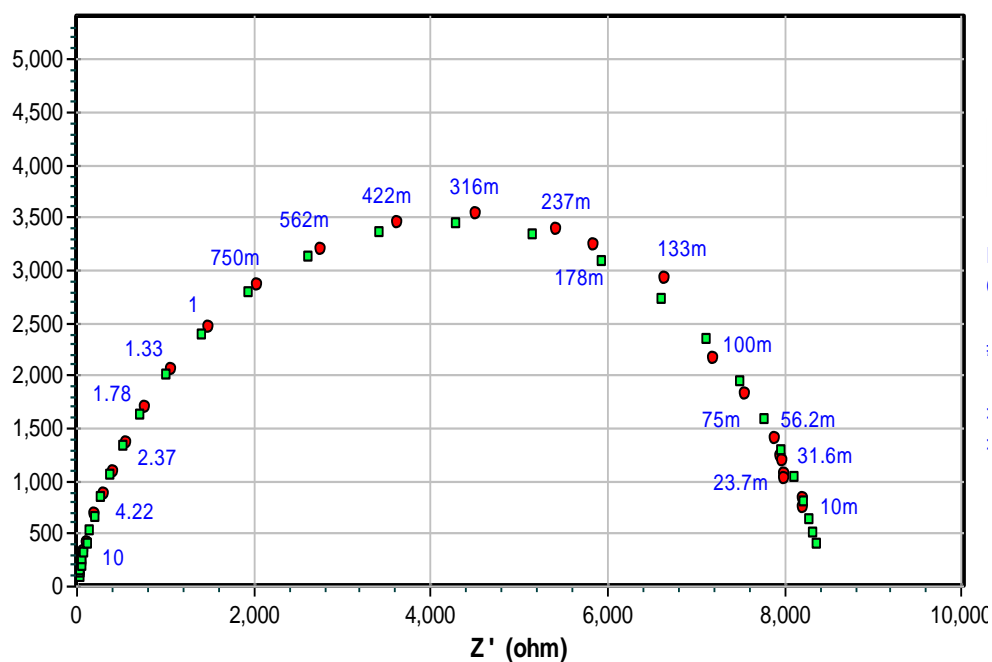
	R_s (Ωcm^2)	CPE_1 ($\mu\text{Ss}^n\text{cm}^{-2}$)	n	R_f ($K\Omega\text{cm}^2$)	CPE_2 ($\mu\text{Ss}^n\text{cm}^{-2}$)	n	R_{ct} (Ωcm^2)	R_p ($K\Omega\text{cm}^2$)
bare	11.8	-	-	-	640.6	0.72	8456	8456
Micro	12.0	13.7	0.833	12.05	20.47	0.84	281.9	293.95
Ultrafine	11.2	44.3	0.871	19.19	28.03	0.66	372.4	391.59

R_p ارائه شده در این جدول بیانگر مقاومت پلاریزاسیون کل است که از مجموع مقاومت پوشش و مقاومت انتقال بار و البته مقاومت محلول که خیلی کم است، بدست آمد. با توجه به این جدول پوشش TiN به شدت موجب افزایش مقاومت پلاریزاسیون شده و از طرف دیگر با کاهش اندازه دانه فولاد AISI ۳۰۱ از $112 \mu\text{m}$ به 280 nm مقاومت پلاریزاسیون از ۲۹۳ به ۳۹۱ کیلو اهم بر سانتی متر مربع افزایش یافته است. این موضوع را با توجه به توضیحات ارائه شده از قسمت قبل می‌توان به ضخامت بیشتر پوشش ایجاد شده زیرلایه فوق ریزدانه و در پی آن نفوذ ناپذیری کمتر آن و دسترسی ذرات خورنده به زیرلایه نسبت داد.

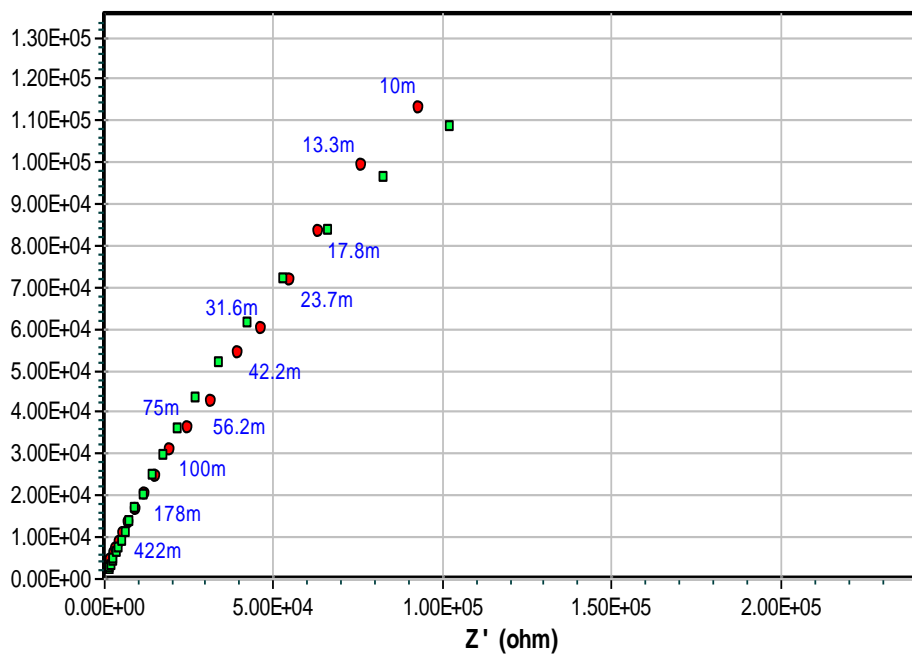
همانطور که در این شکل پیداست برای ارزیابی نمونه AISI ۳۰۱ بدون پوشش از مدار معادل رندلر^۲ R_s و برای نمونه‌های پوشش‌دار از مدار معادل با دو عنصر فاز ثابت استفاده شده است. شکل ۴-۱۲ و شکل ۴-۱۳ نمونه‌ای از این شبیه‌سازی برای پوشش با زیرلایه و نمونه بدون پوشش را نشان می‌دهد.

¹ Polarization Resistance

² Simplified Randles Cell



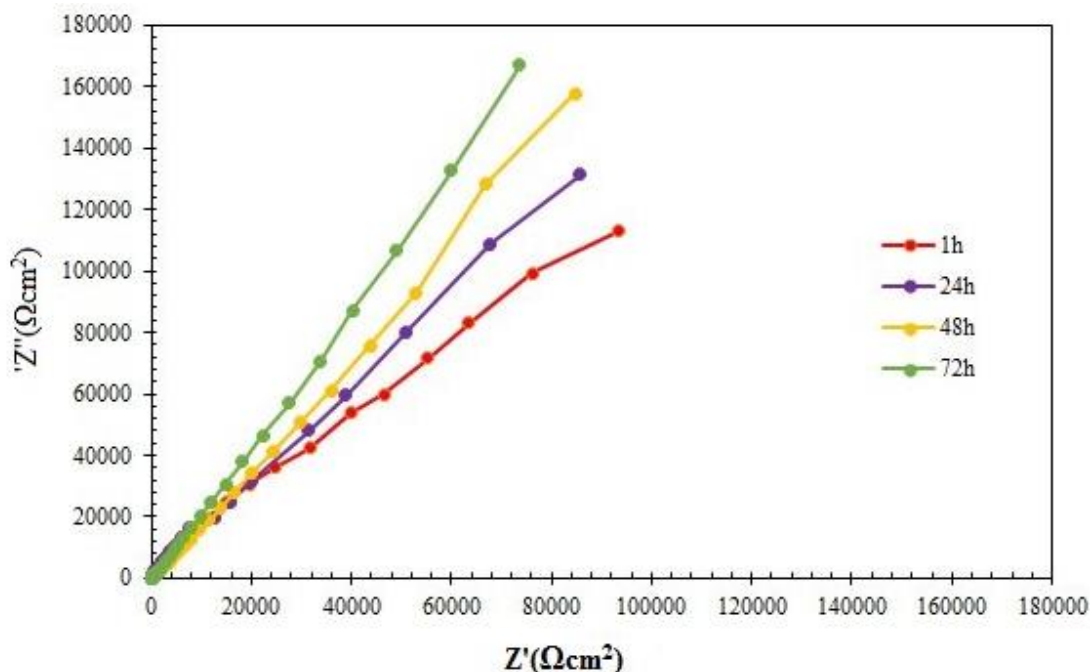
شکل ۴-۱۲- شبیه سازی نتایج امپدانس الکتروشیمیایی نمونه بدون پوشش با مدار معادل رندلز.



شکل ۴-۱۳- شبیه سازی نتایج امپدانس الکتروشیمیایی نمونه با پوشش TiN با زیرلایه نانوسایز.

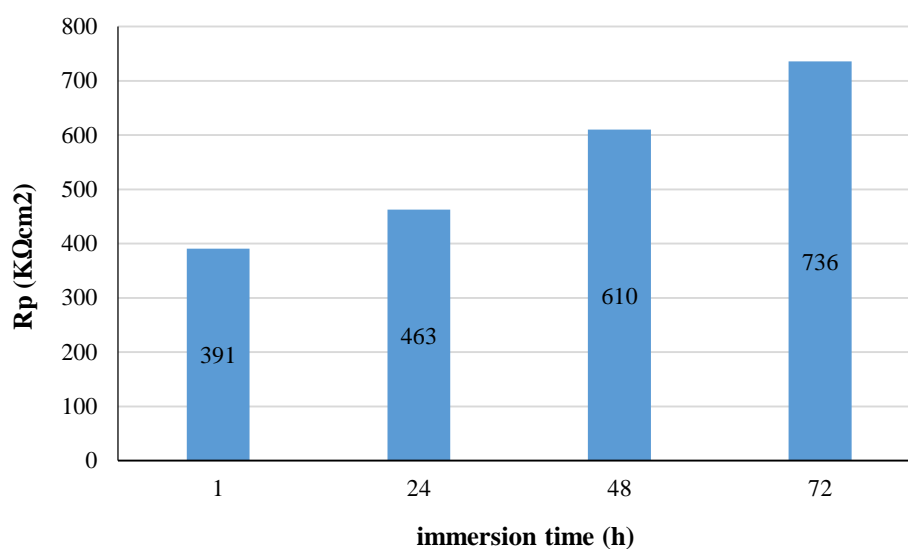
جهت ارزیابی دقیق‌تر رفتار الکتروشیمیایی پوشش TiN تولید شده روی زیرلایه فوق ریزدانه، آزمون‌های امپدانس الکتروشیمیایی روی این نمونه در زمان‌های مختلف غوطه‌وری صورت گرفت. شکل ۴-۱۴ منحنی‌های نایکوئیست حاصل از این آزمون را نشان می‌دهد.

براساس این شکل ۴-۱۴ با گذشت زمان تا ۷۲ ساعت قطر منحنی‌های نایکوئیست افزایش یافته است. این موضوع بیانگر این است که با افزایش زمان غوطه‌وری مقاومت پوشش TiN زیاد می‌شود. در زمان‌های بیشتر از ۷۲ ساعت (که نتایج آن ارائه نشده‌است) تغییر چندانی در منحنی ایجاد نشد.



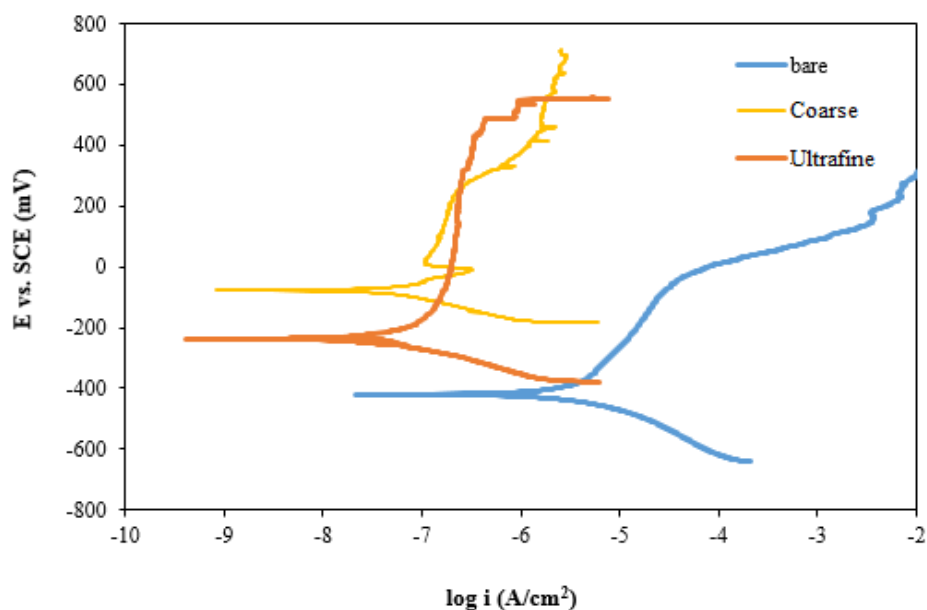
شکل ۴-۱۴- منحنی‌های نایکوئیست الکتروشیمیایی در بازه زمانی‌های مختلف روی نمونه‌ی فوق ریزدانه.

جهت تحلیل این منحنی‌ها نیز از مدار معادل شکل ۴-۱۱ استفاده شد. شکل ۴-۱۵ مقادیر مقاومت پلاریزاسیون مربوط به این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل پیداست با گذشت زمان از ۱ ساعت به ۷۲ ساعت مقاومت پلاریزاسیون از ۳۹۱ به ۷۳۶ کیلو اهم بر سانتی متر مربع افزایش یافته است.



شکل ۴-۱۵- تغییرات مقاومت پلاریزاسیونی پوشش TiN بر حسب زمان.

به منظور بررسی دقیق‌تر مقاومت به خوردگی نمونه‌های فولادی پس از اعمال پوشش، آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی روی نمونه‌ها انجام شد. منحنی‌های حاصل از انجام این آزمون در شکل ۴-۱۶ آورده شده است. همانطور که در این شکل پیداست با ایجاد پوشش، پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت‌تر انتقال پیدا کرده است. براساس این شکل، ایجاد پوشش روی نمونه‌ها موجب انتقال منحنی‌های پلاریزاسیون به سمت چپ شده است. نتایج حاصل از آنالیز این منحنی‌ها در جدول ۴-۶ ارائه شده است.



شکل ۴-۱۶- منحنی‌های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی نمونه‌ها در محلول کلرید سدیم

جدول ۴-۶- نتایج حاصل از تحلیل منحنی‌هی پلاریزاسیون الکتروشیمیایی

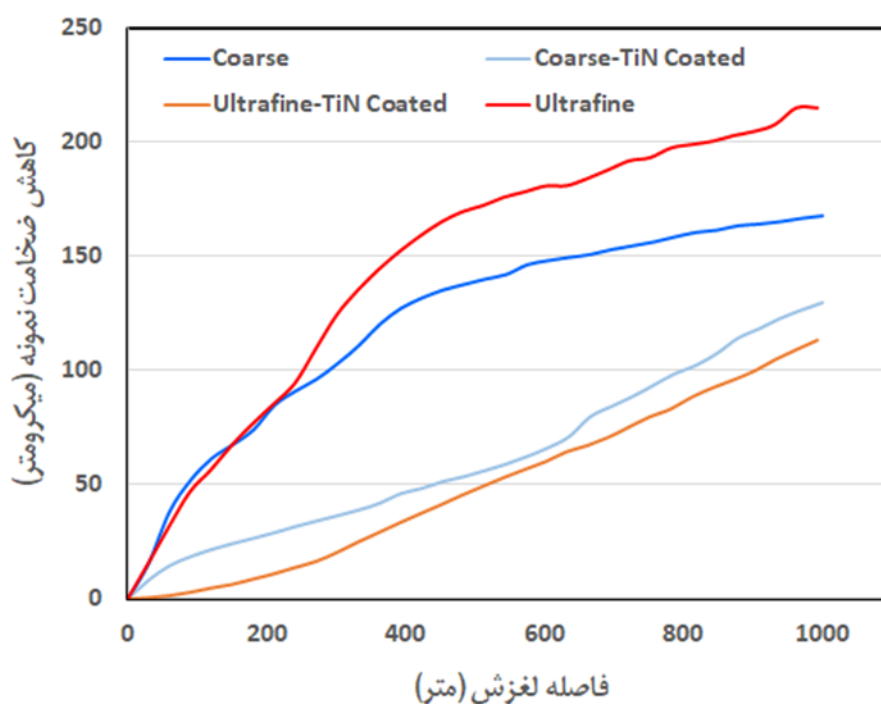
Sample	E_{corr} vs. SCE	Corrosion Current Density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)
bare	-407	2.790	238	76
Coarse	-77	0.106	284	42
Ultrafine	-234	0.0812	308	50

بر اساس نتایج این جدول با ایجاد پوشش، پتانسیل نمونه‌ها اندکی به سمت مقادیر مثبت‌تر انتقال پیدا کرده است. از طرفی دیگر، تغییرات دانسیته جریان خوردگی آشکار بوده و با ایجاد پوشش از ۲/۷ به ۰/۱ میکرو آمپر بر سانتی‌متر مربع کاهش یافته است. نتایج این جدول نشان می‌دهد که با پوشش ایجاد نیتريد تیتانیوم ایجاد شده روی نمونه، دانسیته جریان خوردگی به شدت کاهش یافته است، که همانطور که پیش از این شرح داده شد این کاهش دانسیته جریان خوردگی با کاهش راه‌های نفوذ محلول به سطح قابل توجیه است.

۴-۸- آزمون سایش

مقاومت سایشی نمونه‌های دیسکی شکل پوشش داده شده به کمک روش پین روی دیسک با استفاده از دیسک از جنس آلومینایی، تحت بار ثابت ۱۵N و سرعت ۱۵m/s در مسافت ۱۰۰۰m بررسی شد. نتایج آزمون سایش حاکی از آن است که نمونه درشت‌دانه با پوشش TiN نسبت به نمونه فوق ریزدانه با پوشش TiN دارای کاهش ضخامت بیشتری بوده و سیر صعودی بیشتری نیز داشته است. نتایج آزمون سایش برای نمونه‌های مختلف در شکل ۴-۱۷ آورده شده است. مشاهده می‌شود که میزان سایش زیرلایه‌های بدون پوشش در مقایسه با نمونه‌های پوشش داده شده بسیار بیشتر است. میزان سایش برای زیرلایه درشت دانه در مقایسه با زیرلایه فوق‌ریزدانه کمتر است. هر چند افزایش سختی ماده باعث افزایش مقاومت به سایش آن می‌شود ولی تحقیقات در مورد فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی [۵۸] نشان می‌دهند که حضور مارتنزیت در سطح باعث افت مقاومت سایشی این فولادها می‌شود. با توجه که به اینکه در فولاد فوق‌ریزدانه تولید شده با استفاده از فرایند ترمومکانیکی، معمولاً مقداری مارتنزیت باقی می‌ماند، این می‌تواند مقاومت سایشی کمتر فولاد فوق‌ریزدانه را توجیه کند. از طرفی مشاهده می‌شود که بین نمونه‌های پوشش داده شده، نمونه با زیرلایه فوق‌ریزدانه مقاومت سایشی بهتری نشان می‌دهد. این می‌تواند ناشی از ضخامت بیشتر پوشش روی نمونه فوق‌ریزدانه باشد. اولیا و همکاران نیز دریافتند اندازه دانه در سختی بسیار موثر است و هرچه اندازه دانه ریزتر باشد سختی افزایش می‌یابد [۲۸]، درواقع زیر لایه نانو ساختار نابجایی‌ها را به‌طور الاستیک از مرزدانه‌ها دفع و از ایجاد تغییر شکل پلاستیک جلوگیری کرده و چون پوشش TiN نیز سختی بالا و پوششی نانوکریستالی دارد، این فازها ایجاد شده در مرزدانه‌ها، زیرلایه و پوشش به‌طور محکم به هم پیوند خورده و از لغزش مرزدانه جلوگیری می‌کند [۵۹،۶۰]. درواقع قفل‌شوندگی مکانیکی در سطح مشترک زیرلایه و پوشش رخ داده است. از بررسی اثر زیرلایه بر خواص مکانیکی پوشش‌های سخت، هان و همکاران دریافتند زیرلایه‌های سخت با پوشش TiN سختی و مدول الاستیسیته بالایی دارند که مقاومت سایشی را بهبود می‌بخشد [۱۴]. همچنین چنگ و همکاران از مطالعه پوشش‌های TiN

دریافتند نمونه‌ها فولادی با پوشش TiN سختی بالا و چسبندگی خوب با زیرلایه دارند و مقاومت سایشی مطلوب‌تری نسبت به نمونه بدون پوشش دارند [۳۵]. لایه سخت TiN ضخامت بیشتری روی نمونه‌ی فوق ریزدانه داشته و سختی زیرلایه فوق ریزدانه هم به دلیل اندازه دانه‌ی ریزتر در مقایسه به درشت‌دانه بیشتر بوده است؛ در نتیجه پوشش و چسبندگی بهتر با زیرلایه تشکیل می‌شود که مقاومت سایشی مطلوب‌تری نسبت به نمونه درشت‌دانه دارد. همچنین به دلیل اینکه تافنس زیرلایه فوق ریزدانه بالا است؛ تنش‌های داخلی، مقاومت به سایش را بهبود می‌بخشند. از طرفی مشاهده می‌شود که نمونه فوق ریزدانه با پوشش TiN رفتار سایشی مطلوب‌تری از خود نشان می‌دهد و به نظر می‌رسد که پوشش TiN به‌عنوان یک لایه محافظ بر روی زیرلایه در حین سایش است.



شکل ۴-۱۷- تغییرات کاهش ضخامت زیرلایه‌های درشت‌دانه و فوق ریزدانه با پوشش TiN برحسب مسافت لغزش در دمای محیط.

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و

پیشنهادها

۵-۱- نتیجه‌گیری

در این پژوهش ماده پیشنهادی فولاد زنگ‌نزن AISI ۳۰۱، به عنوان زیرلایه و به صورت اندازه اولیه درشت‌دانه و ریزدانه که تحت عملیات ترمومکانیکی، نورد سرد و آنیل نانوساختار تولید گردیده بود؛ انتخاب شد و پوشش TiN به روش قوس کاتدی (Arc-PVD) بر روی نمونه‌ها اعمال گردید. بعد از انجام آنالیزهای گفته‌شده در این بخش نتایج زیر حاصل شد:

- از آنالیز FESEM با توجه به شرایط یکسان اعمال پوشش، ضخامت در نمونه‌ی فوق ریزدانه بیشتر بود.
- از بررسی آنالیز XRD و GIXRD برای نمونه‌های فوق ریزدانه و درشت‌دانه حضور فاز TiN پوشش به خوبی شناسایی شد و تفاوت در شدت پیک‌ها به جهت‌گیری‌های بلوری، در زیرلایه‌های متفاوت نسبت داده شد. و به دلیل ضخامت کم نمونه‌ی درشت‌دانه حضور عنصر آهن زیرلایه در سطح پوشش نمونه مشخص گردید.
- زبری سطح پوشش در نمونه‌ی فوق ریزدانه به دلیل دانه‌بندی ریز و تشکیل پوشش با ضخامت بیشتر نسبت به نمونه درشت‌دانه افزایش یافته بود.
- همچنین به دلیل ترک‌های کمی که در اطراف فرورونده دیده شدند، اثرهای فرورونده برای هر دو نمونه‌ی فوق ریزدانه و درشت‌دانه در کلاس HF₁ قرار گرفتند. اما در مقایسه‌ی دقیق‌تر در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد به مدت ۷ روز میزان ترک‌های ایجاد شده در نمونه‌ی فوق ریزدانه نسبت به درشت‌دانه افزایش یافته است که می‌توان نتیجه گرفت به دلیل ضخامت بیشتر، میزان چسبندگی در محیط خورنده ضعیف شده است.
- مقاومت خوردگی نمونه‌ها با اعمال پوشش TiN نسبت به نمونه‌های بدون پوشش بهبود یافته بود. همچنین این مقاومت به خوردگی در نمونه‌ی فوق ریزدانه به دلیل ضخامت بیشتر افزایش یافته بود.

- به دلیل پوشش‌دهی TiN روی سطح و تأثیر فوق ریزدانه بودن زیرلایه بر روی پوشش، سختی افزایش یافته و رفتار سایشی بهتری از خود نسبت به نمونه درشت‌دانه نشان داد.

۵-۲- پیشنهادها

- مطالعات میکروسکوپ TEM برای بررسی دقیق تأثیر ریزساختار زمینه روی ریزساختار پوشش
- بررسی تأثیر ریزساختار زمینه روی خواص و ریزساختار پوشش برای زیرلایه‌ها و پوشش‌های دیگر
- بررسی تأثیر ریزساختار و بافت بلوری زمینه بر بافت بلوری پوشش

مراجع

- [1] William Fortune Smith, Structure and properties of engineering materials, McGraw Hill, 1987, (n.d.).
- [2] L. Gardner, The use of stainless steel in structures, (2005) 45–55. doi:10.1002/pse.190.
- [3] M. Saravanan, A. Devaraju, N. Venkateshwaran, A. Krishnakumari, J. Saarvesh, ScienceDirect A review on recent progress in coatings on AISI austenitic stainless steel, Mater. Today Proc. 5 (2018) 14392–14396. doi:10.1016/j.matpr.2018.03.024.
- [4] J.W. Elmer, S.M. Allen, Microstructural Development during Solidification of Stainless Steel Alloys, 20 (1989) 2117_2131. doi:https://doi.org/10.1007/BF02650298.
- [5] K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai, Recent developments in stainless steels, Mater. Sci. Eng. R Reports. 65 (2009) 39–104. doi:10.1016/j.mser.2009.03.001.
- [6] S. Takaki, S. Tanimoto, Chemical Composition in Fe-Cr-Ni Alloys for Ultra Grain, 31 (1991) 721–727.
- [7] Setsuo takaki. kouki tomimota and Seishin UEDA2, Effect of Induced Pre-cold-working on Diffusional Reversion of Deformation Martensite in Metastable Austenitic Stainless Steel, 34 (1994) 522–527.
- [8] A. Stainless, Reversion mechanism from deformation induced Martensite to Austenite in metastable Austenitic Stainless Steels setsuo takaki and youichi tokunaga, 31 (1991) 1431–1437.
- [9] M. Karimi, A. Najafizadeh, A. Kermanpur, M. Eskandari, Effect of martensite to austenite reversion on the formation of nano / submicron grained AISI 301 stainless steel, 0 (2009) 98–101. doi:10.1016/j.matchar.2009.04.014.
- [10] Z. S, Z. W., TiN coating of tool steels: a review, J. Mater. Process. Tech. 39 (1993) 165–177. doi:10.1016/0924-0136(93)90016-Y.
- [11] B.F. Coil, R. Fontana, A. Gates, P. Sathrum, (Ti-AI) N advanced films prepared by arc process, 140 (1991) 816–824.
- [12] A.K.H. Matthews, coatings tribology, 1998.
- [13] M. Łępicka, M. Grądzka-Dahlke, D. Pieniak, K. Pasierbiewicz, A. Niewczas,

- Effect of mechanical properties of substrate and coating on wear performance of TiN- or DLC-coated 316LVM stainless steel, *Wear*. 382–383 (2017) 62–70. doi:10.1016/j.wear.2017.04.017.
- [14] G.L.J.T.U.J.D. Zenghu Han, Jiawan Tian, Jijun Lao, The effect of the substrate on the mechanical properties of TiN coatings, *J. Coatings Technol. Res.* 1 (2004) 337–341. doi:10.1007/s11998-004-0035-x.
- [15] S. V. Hainsworth, W.C. Soh, The effect of the substrate on the mechanical properties of TiN coatings, *Surf. Coatings Technol.* 163–164 (2003) 515–520. doi:10.1016/S0257-8972(02)00652-7.
- [16] S.A. Naghibi, K. Raeissi, M.H. Fathi, Corrosion and tribocorrosion behavior of Ti / TiN PVD coating on 316L stainless steel substrate in Ringers solution, *Mater. Chem. Phys.* 148 (2014) 614–623. doi:10.1016/j.matchemphys.2014.08.025.
- [17] W. Chou, G. Yu, J. Huang, Corrosion behavior of TiN-coated 304 stainless steel, *43 (2001) 2023–2035*.
- [18] M. Herranen, U. Wiklund, J.O. Carlsson, S. Hogmark, Corrosion behaviour of Ti/TiN multilayer coated tool steel, *Surf. Coatings Technol.* 99 (1998) 191–196. doi:10.1016/S0257-8972(97)00525-2.
- [19] S. Rudenja, C. Leygraf, J. Pan, P. Kulu, E. Talimets, V. Mikli, Duplex TiN coatings deposited by arc plating for increased corrosion resistance of stainless steel substrates k, *114 (1999) 129–136*.
- [20] H. Wang, X. Shu, E. Liu, Z. Han, X. Li, B. Tang, Surface & Coatings Technology Assessments on corrosion , tribological and impact fatigue performance of Ti- and TiN-coated stainless steels by plasma surface alloying technique, *Surf. Coat. Technol.* 239 (2014) 123–131. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.11.030.
- [21] M. Li, S. Luo, C. Zeng, Corrosion behavior of TiN coated type 316 stainless steel in simulated PEMFC environments, *46 (2004) 1369–1380*. doi:10.1016/S0010-938X(03)00187-2.
- [22] J. Chen, G. Yu, J. Huang, Corrosion behavior and adhesion of ion-plated TiN films on AISI 304 steel, *65 (2000) 310–315*.
- [23] D. Zhou, H. Peng, L. Zhu, H. Guo, S. Gong, Surface & Coatings Technology

- Microstructure , hardness and corrosion behaviour of Ti / TiN multilayer coatings produced by plasma activated EB-PVD, *Surf. Coat. Technol.* (2014). doi:10.1016/j.surfcoat.2014.09.058.
- [24] H. Ding, M.I. Yousaf, Y.M. Chen, H.D. Liu, L. Hu, B. Yang, Corrosion behaviors of TiN and Ti-Si-N (with 2 . 9 at .% and 5 . 0 at .% Si) coatings by electrochemical impedance spectroscopy, *Thin Solid Films.* 616 (2016) 601–607. doi:10.1016/j.tsf.2016.08.005.
- [25] M.T.Lin, C.H. Wan, W.Wu, Characterization and corrosion resistance of TiZr coating on SS304 stainless steel using cathodic arc evaporation techniques, *Surf. Coatings Technol.* 320 (2017) 217–225. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.01.044.
- [26] L. Chenglong, Y. Dazhi, L. Guoqiang, Q. Min, Corrosion resistance and hemocompatibility of multilayered Ti / TiN-coated surgical AISI 316L stainless steel, 59 (2005) 3813–3819. doi:10.1016/j.matlet.2005.06.058.
- [27] M. Song, Y. Yang, J. Guo, M. Xiang, Q. Zhu, Y. Ge, A new precursor for fabricating TiN coating on 316L stainless steel at low temperature without corrosive byproducts, (2019) 1–8. doi:10.1016/j.ceramint.2019.06.037.
- [28] H. Olia, The corrosion study of TiN, TiAlN and CrN multilayer coatings deposit on martensitic stainless steel by arc cathodic physical vapour deposition, (2019).
- [29] L. Zhang, H. Yang, X. Pang, K. Gao, H.T. Tran, A.A. Volinsky, TiN-Coating Effects on Stainless Steel Tribological Behavior Under Dry and Lubricated Conditions, (2013) 1–7. doi:10.1007/s11665-014-0904-0.
- [30] A.R. Shugurov, M.S. Kazachenok, Mechanical properties and tribological behavior of magnetron sputtered TiAlN/TiAl multilayer coatings, *Surf. Coat. Technol.* (2018). doi:10.1016/j.surfcoat.2018.09.001.
- [31] M. Łępicka, M. Grądzka-dahlke, D. Pieniak, K. Pasierbiewicz, A. Niewczas, Tribological Performance of Titanium Nitride Coatings: a Comparative Study on TiN-coated Stainless Steel and Titanium Alloy Magdalena, *Wear.* (2019). doi:10.1016/j.wear.2019.01.029.
- [32] A. Bahri, N. Guerhazi, K. Elleuch, M. Ürgen, Tribological performance of TiN coatings deposited on 304 L stainless steel used for olive-oil extraction, *Wear.* 342–343 (2015) 77–84. doi:10.1016/j.wear.2015.08.012.
- [33] C.H. Hsu, K.H. Huang, M.R. Lin, Annealing effect on tribological property of

- arc-deposited TiN film on 316L austenitic stainless steel, *Surf. Coatings Technol.* 259 (2014) 167–171. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.02.001.
- [34] K. Shukla, R. Rane, J. Alphonsa, P. Maity, S. Mukherjee, US, *Surf. Coat. Technol.* (2017). doi:10.1016/j.surfcoat.2017.05.075.
- [35] Y.H. Cheng, T. Browne, B. Heckerman, C. Bowman, V. Gorokhovskiy, E.I. Meletis, Mechanical and tribological properties of TiN / Ti multilayer coating, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 146–151. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.06.023.
- [36] Y. Xi, Y. Bai, K. Gao, X. Pang, H. Yang, L. Yan, A.A. Volinsky, Residual stress and microstructure effects on mechanical, tribological and electrical properties of TiN coatings on 304 stainless steel, *Ceram. Int.* 44 (2018) 15851–15858. doi:10.1016/j.ceramint.2018.05.266.
- [37] I. Herrera, J.A. Berríos, On the fatigue behavior of an AISI 316L stainless steel coated with a PVD TiN deposit, 182 (2004) 276–286. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.07.003.
- [38] S. Saketi, M. Olsson, Influence of CVD and PVD coating micro topography on the initial material transfer of 316L stainless steel in sliding contacts – A laboratory study, *Wear.* 388–389 (2017) 29–38. doi:10.1016/j.wear.2016.12.003.
- [39] C.L. Jiang, H.L. Zhu, K.S. Shin, Y.B. Tang, Influence of titanium interlayer thickness distribution on mechanical properties of ti-tin multilayer coating, *Thin Solid Films.* (2017). doi:10.1016/j.tsf.2017.04.026.
- [40] M. Yazıcı, H. Kovacı, A.F. Yetim, A. Çelik, Structural, mechanical and tribological properties of Ti and TiN coatings on 316L stainless steel, *Ceram. Int.* 44 (2018) 14195–14201. doi:10.1016/j.ceramint.2018.05.022.
- [41] P.M. Hashemi, E. Borhani, M.S. Nourbakhsh, A review on nanostructured stainless steel implants for biomedical application, 3 (2016) 202–216. doi:10.22038/nmj.2016.7574.
- [42] N. Vidakis, A. Antoniadis, N. Bilalis, The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds, 144 (2003) 481–485. doi:10.1016/S0924-0136(03)00300-5.
- [43] E. Broitman, T. Development, L. Hultman, Adhesion Improvement of Carbon-based Coatings through a High Ionization Adhesion improvement of carbon-based coatings through a high ionization deposition technique, (2012).

- doi:10.1088/1742-6596/370/1/012009.
- [44] J.E.S. and J.E.G. U. Helmersson, thin film growth processes, (1986).
- [45] J.M. Molarius, A.S. Korhonen, E.O. Ristolainen, Ti-N phases formed by reactive ion plating, 2419 (2014). doi:10.1116/1.572850.
- [46] T.F. Group, M. Technology, initial growth of TiN on different phases of high speed steel, 124 (1985) 163–170.
- [47] T.F. Group, M. Technology, Review Paper-structure and properties of TiN coatings, 128 (1985) 21–44.
- [48] J.L. Vossen, J.V. Associates, W. Kern, thin film processes II, 1985.
- [49] L.D.E. Schepper, M.V.A.N. Stappen, G. Knuyt, L.M. Stals, U. Centrum, B. Malliet, J.P. Celis, J.R. Roos, Initial growth and epitaxy of PVD TiN layers on austenitic steel, 73 (1989) 199–208.
- [50] J.A. Thornton, high rate thick film growth, 7 (1977) 239–260. doi:doi:10.1146/annurev.ms.07.080177.001323.
- [51] E.S. Gadelmawla, M.M. Koura, T.M.A. Maksoud, I.M. Elewa, H.H. Soliman, Roughness parameters, 123 (2002) 133–145.
- [52] R. Huang, Z. Qi, P. Sun, Z. Wang, C. Wu, Influence of substrate roughness on structure and mechanical property of TiAlN coating fabricated by cathodic arc evaporation, 18 (2011) 160–167. doi:10.1016/j.phpro.2011.06.075.
- [53] I.O.P.C. Series, M. Science, Effect of substrate thickness on coating roughness Ti / AlTiN during interaction process Parameter Effect of substrate thickness on coating roughness Ti / AlTiN during interaction process Parameter, (2018). doi:10.1088/1757-899X/454/1/012002.
- [54] F. Hollstein, R. Wiedemann, J. Scholz, Characteristics of PVD-coatings on AZ31hp magnesium alloys, 162 (2003) 261–268.
- [55] A. Gilewicz, B. Warcholinski, Tribology International Tribological properties of CrCN / CrN multilayer coatings, Tribology Int. 80 (2014) 34–40. doi:10.1016/j.triboint.2014.06.012.
- [56] K. Lukaszowicz, A. Kriz, J. Sendor, Structure and adhesion of thin coatings deposited by PVD technology on the X6CrNiMoTi17-12-2 and X40CrMoV5-1 steel substrates, 51 (2011) 40–47.
- [57] E.L. Dalibon, S.P. Brühl, V.J. Trava-airoldi, Hard DLC coating deposited over

-
- nitrided martensitic stainless steel : analysis of adhesion and corrosion resistance, (2016) 3549–3556. doi:10.1557/jmr.2016.380.
- [58] G. Fargas, J.J. Roa, A. Mateo, Influence of pre-existing martensite on the wear resistance of metastable austenitic stainless steels, *Wear*. 364–365 (2016) 40–47. doi:10.1016/j.wear.2016.06.018.
- [59] A. Leyland, A. Matthews, On the significance of the H / E ratio in wear control : a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour, 246 (2000) 1–11.
- [60] F.O.R. Corrosion, W. Resistance, surface engineering edited by, n.d.

Abstract

Austenitic stainless steels are the most widely group of engineering alloys used in many fields such as aerospace, chemical, and oil and gas industries. The problem with austenitic stainless steels is their poor tribological properties and their low corrosion resistance in some environments. Surface coating is one of the common ways to improve the mentioned poor tribological properties. The purpose of this study is to investigate the effect of substrate nanostructure on the mechanical, corrosion, and tribological properties of TiN coating applied on 301 AISI stainless steel. For this purpose, TiN layer was deposited on nanostructure and coarse grain substrate using cathodic arc evaporation method. X-ray diffraction (GIXRD) was used to identify the phases in the coating. The microstructure and thickness of the coated specimens were investigated by scanning electron microscopy (FESEM). To investigate topography and surface roughness, AFM analysis was performed on coating surfaces. Corrosion resistance was investigated by corrosion tests (electrochemical potentiodynamic polarization and impedance). The wear resistance and friction coefficient of the coating were evaluated by pin-disk test. The results of FESEM and XRD revealed that under the same conditions of coating application, the coating thickness on the ultrafine sample was higher. The corrosion resistance was improved by applying TiN coating on the samples, and the corrosion resistance of the ultrafine sample is much better than that of the coarse grain. The wear properties of the specimens were improved by coating. The fine-grained TiN coating exhibited less thickness change than the coarse grain specimen after two hundred meters.

Keywords: Stainless Steel, 301AISI, Cathodic Arc Evaporation, TiN, Mechanical, tribological, Corrosion



Shahrood University of Technology
Faculty of Chemical and Materials Engineering
M.Sc. Thesis in Ceramic Engineering

**Effect of nanostructured AISI 301 stainless steel
substrate on mechanical, tribological and
corrosion properties of TiN coating**

By: Mahla Seif Zadeh Omrani

Supervisors:

Dr. Mohsen Karimi

Dr. Mansoor Bozorg

January 2020