

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی شیمی و مواد
پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد سرامیک

ایجاد پوشش نانوساختار TiBN بر روی فولاد ابزار و بررسی خواص مکانیکی و تریبولوژیکی آن

نگارنده : سید خشایار شاهرخی

استاد راهنما

دکتر مجید محمدی

شهریور ۱۳۹۷

شماره: ۹۷،۱۲۴
تاریخ: ۹۷،۷،۹

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای سید خشیایار شاهرخی با شماره دانشجویی ۹۴۱۰۰۸۴ رشته مهندسی مواد گرایش سرامیک تحت عنوان **ایجاد پوشش نانوساختار TiBN بر روی فولاد ابزار و بررسی خواص مکانیکی و تریبولوژیکی آن** که در تاریخ ۹۷/۶/۱۷ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه:): <input checked="" type="checkbox"/> مردود <input type="checkbox"/>			
نوع تحقیق: نظری <input checked="" type="checkbox"/> عملی <input checked="" type="checkbox"/>			
عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر مجید محمدی	استادیار	
۲- استاد راهنمای دوم			
۳- استاد مشاور			
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر اسماعیل سلیمی	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر محمد جعفر مولایی	استادیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر رضا طاهریان	استادیار	



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

۹۷،۷،۹

تصوه: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع

مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم اثر

تقدیم به پدر و مادر:

فدای را بسی شاکر که از روی کره، پدر و مادری فداکار نصیب سافته تا در سایه درخت پر بار
و جودشان بیسایم و از ریشه آن‌ها شاخ و برگ گیرم و از سایه وجودشان در راه کسب علم و
دانش تلاش نمایم. والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر
بودنم، چرا که این دو وجود، پس از پروردگار مایه هستی‌ام بوده اند دستم را گرفتند و راه
رفتن را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب آموختند. آموزگاران که برایم زندگی، بودن و
انسان بودن را معنا کردند.

تقدیم به فواهر:

که وجودش شادی بخش و صفایش مایه آرامش من است.

سپاس‌گزاری

جناب آقای دکتر مجید ممدی استاد راهنمای عزیزم:

شما روشنایی بخش تاریکی جان هستی و ظلمت اندیشه را نور می‌بخشی. چگونه سپاس
گویم مهربانی و لطف تو را که سرشار از عشق و یقین است. چگونه سپاس گویم تأثیر علم
آموزی تو را که چراغ روشن هدایت را بر کلبه مغموم فروزان سافته است. آری در مقابل
این همه عظمت و شکوه تو مرا نه توان سپاس است و نه کلام وصف.

با تقدیر و درود فراوان خدمت پدر و مادر بسیار عزیز، دلسوز و فداکارم که پیوسته جرحه نوش
جام تعلیم و تربیت، فضیلت و انسانیت آن‌ها بوده‌ام و همواره چراغ وجودشان روشنگر راه
من در سختی‌ها و مشکلات بوده است.

با سپاس بی‌دریغ خدمت دوستان گران‌مایه‌ام آقایان مهندس مجید یوسفی، مهندس مهران
مسنی، مهندس پیمان صفرزاده و مهندس مهدی شهیدی اپراتور دستگاه اسپاترینگ که مرا
صمیمانه یاری داده‌اند.

با تشکر خالصانه خدمت همه کسانی که به نوعی مرا در به انجام رساندن این مهم یاری
نموده‌اند.

تعهد نامه

اینجانب سید خشایار شاهرخی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی متالورژی و مواد دانشکده مهندسی شیمی و مواد دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه ایجاد پوشش نانوساختار TiBN بر روی فولاد ابزار و بررسی خواص مکانیکی و تریبولوژیکی آن تحت راهنمایی دکتر مجید محمدی متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه 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 می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، 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 ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود . استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

سایش را می‌توان فرسایش یک سطح جامد ناشی از تماس با سطحی دیگر تعریف کرد. سایش مانند خزش و خستگی از جمله فرآیندهایی است که باعث تخریب و ناکارآمدی ماده پس از گذشت زمان می‌شود، اما تفاوت سایش در این است که ماده قابلیت استفاده مجدد را ندارد و به همین دلیل هزینه‌های مرتبط با سایش در صنعت بالا است؛ اما امروزه با پیشرفت مهندسی سطح و ظهور پوشش‌هایی که در برابر سایش مقاوم‌اند (مانند TiN، CrAIN، TiBN و ...) می‌توان از سایش و اثرات ناشی از آن جلوگیری کرد. در این تحقیق پوشش TiBN بر روی فولاد ابزار به استاندارد DIN 4964 با استفاده از روش کند و پاش جریان مستقیم رسوب داده شد. فازهای شکل گرفته شده، مورفولوژی و ریزساختار سطح، ضخامت پوشش ایجاد شده و ترکیب شیمیایی با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. خواص مکانیکی و تریبولوژیکی پوشش نیز با استفاده از روش‌های نانوفروروندگی و آزمون سایش پین بر روی دیسک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان دادند که پوشش TiBN نانو ساختار بوده و سختی و مدول یانگ به دست آمده از آزمون نانوفروروندگی به ترتیب $4/65$ GPa و $222/85$ GPa گزارش شد که به دلیل اعمال ولتاژ بایاس، مقدار گاز نیتروژن و فاز h-BN مقادیر کمی را از خود نشان دادند و اینکه حضور فاز h-BN در ترکیب سبب کاهش ضریب اصطکاک پوشش نسبت به نمونه‌های بدون پوشش می‌شود.

واژگان کلیدی:

پوشش TiBN؛ کند و پاش؛ نانوفروروندگی؛ آزمون سایش؛ ضریب اصطکاک

فهرست مطالب

م	فهرست اشکال.....
ع	فهرست جداول.....
ف	فهرست علائم.....
۱	فصل ۱ مقدمه.....
۲	۱-۱- سایش.....
۳	۱-۱-۱ رده بندی مکانیزم های سایش.....
۴	۲-۱- سرامیک های مهندسی.....
۴	۱-۲-۱ خواص سرامیک های ساختاری.....
۵	۲-۲-۱ کاربرد سرامیک های ساختاری.....
۶	۳-۱- پوشش های مقاوم در برابر سایش.....
۹	فصل ۲ مروری بر منابع.....
۱۰	۱-۲- مفهوم لایه های نازک.....
۱۰	۱-۱-۲ خلاصه ای از مراحل مختلف تشکیل لایه.....
۱۱	۲-۱-۲ انواع رشد.....
۱۲	۳-۱-۲ روش های سنتز لایه های نازک.....
۱۴	۲-۲- نیتريد تیتانیوم.....
۱۹	۱-۲-۲ خصوصیات نیتريد تیتانیوم.....
۲۰	۳-۲- نیتريد بور.....
۲۱	۱-۳-۲ شکل کریستالی نیتريد بور.....
۲۱	۲-۳-۲ دیاگرام فازی نیتريد بور.....
۲۲	۳-۳-۲ نیتريد بور هگزاگونال.....
۲۳	۴-۳-۲ نیتريد بور مکعبی.....
۲۴	۴-۲- تیتانیوم بور نیتريد.....
۲۵	۵-۲- سیستم سه تایی Ti-B-N.....
۲۸	۱-۵-۲ محاسبه سیستم Ti-B-N.....
۳۱	۶-۲- کند و پاش.....

۳۲	۱-۶-۲ مکانیزم فرآیند کند و پاش
۳۳	۲-۶-۲ انواع روش کند و پاش
۳۷	۷-۲ مروری بر پژوهش‌های صورت گرفته
۳۷	۱-۷-۲ پوشش TiN
۳۹	۲-۷-۲ پوشش BN
۴۰	۳-۷-۲ پوشش TiBN
۴۵	۸-۲ هدف از تحقیق حاضر
۴۷	فصل ۳ روش تحقیق
۴۸	۱-۳-۱ مواد اولیه و آماده سازی نمونه‌ها
۴۸	۱-۳-۱ زیرلایه
۴۹	۱-۳-۲ آماده سازی زیرلایه جهت پوشش دهی
۵۰	۲-۳-۲ پوشش دهی نمونه‌ها به وسیله‌ی دستگاه کند و پاش
۵۰	۱-۲-۳ جنس هدف
۵۱	۲-۲-۳ شرایط و روش پوشش دهی
۵۴	۳-۳-۳ روش‌های ارزیابی خواص پوشش‌ها
۵۴	۱-۳-۳ بررسی فازهای موجود در پوشش با استفاده از پراش اشعه ایکس
۵۴	۲-۳-۳ آنالیز شیمیایی و بررسی ریزساختار با میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی
۵۵	۳-۳-۳ آزمون پین روی دیسک جهت بررسی خواص تریبولوژیکی پوشش
۵۷	۴-۳-۳ آزمون نانوفروروندگی
۶۱	۵-۳-۳ آزمون میکروسختی سنجی ویکرز
۶۵	فصل ۴ نتایج و بحث
۶۶	۱-۴-۱ بررسی نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس
۷۱	۲-۴-۲ نتایج آزمون میکروسختی
۷۲	۳-۴-۳ نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی و ترکیب شیمیایی
۷۸	۴-۴-۴ نتایج آزمون نانوفروروندگی
۸۰	۵-۴-۵ نتایج آزمون سایش
۸۵	فصل ۵ نتیجه گیری و پیشنهادها
۸۶	۱-۵-۱ خلاصه نتایج

۸۶ ۲-۵- پیشنهادها

۸۷ منابع

فهرست اشکال

- شکل ۱-۲: شماتیک ساختار لایه و زیرلایه نسبت به هم [۳]. ۱۰.....
- شکل ۲-۲: شماتیک انواع فرآیند رشد لایه نازک [۳]. ۱۲.....
- شکل ۳-۲: دیاگرام فازی Ti-N [۷]. ۱۵.....
- شکل ۴-۲: محدوده تشکیل فازهای مختلف TiN بر حسب کسر حجمی TiCl₄ و N₂ در دمای K ۱۹۰۰ و فشار ۱ atm [۷]. ۱۶.....
- شکل ۵-۲: سختی پوشش TiN بر حسب انحراف از مقدار استوکیومتری [۷]. ۱۸.....
- شکل ۶-۲: شکل‌های مختلف کریستالی نیتريد بور [۱۰]. ۲۱.....
- شکل ۷-۲: دیاگرام فازی نیتريد بور [۱۰]. ۲۲.....
- شکل ۸-۲: دیاگرام سه تایی Ti-B-N در دمای °C ۱۵۰۰ [۱۴]. ۲۵.....
- شکل ۹-۲: بخش هم دما سیستم Ti-B-N در دمای K ۱۶۷۳ با غلظت ۰-۷۰ درصد نیتروژن [۱۵]. ۲۹.....
- شکل ۱۰-۲: بخش هم دما سیستم Ti-B-N در دمای K ۱۸۹۸ [۱۵]. ۲۹.....
- شکل ۱۱-۲: بخش هم دمای محاسبه شده سیستم Ti-B-N در دمای K ۱۶۷۳ [۱۵]. ۳۰.....
- شکل ۱۲-۲: شماتیکی از فرآیند کند و پاش [۱۸]. ۳۲.....
- شکل ۱۳-۲: شماتیک فرآیند کند و پاش مگنترونی [۱۸]. ۳۴.....
- شکل ۱۴-۲: شماتیک فرآیند کند و پاش واکنشی [۱۹]. ۳۵.....
- شکل ۱۵-۲: فرآیند انجام شده در جریان متناوب یک سامانه کند و پاش RF، ناحیه ۱: تجمع الکترون‌ها، ناحیه ۲: تجمع یون‌ها، ۳: تجمع یون‌ها، ۴: تجمع الکترون‌ها [۱۹]. ۳۶.....
- شکل ۱-۳: خلاصه‌ای از مراحل انجام روش تحقیق ۴۸.....
- شکل ۲-۳: زیرلایه‌های فولادی آماده سازی شده جهت اعمال پوشش ۵۰.....
- شکل ۳-۳: هدف مورد استفاده جهت پوشش دهی ۵۰.....

- شکل ۳-۴: تجهیزات کند و پاش مورد استفاده در این تحقیق. ۵۲
- شکل ۳-۵: نمونه‌های پوشش داده شده: الف) نمونه N1 ب) نمونه N2 ج) نمونه N3. ۵۳
- شکل ۳-۶: منحنی سازگاری آزمون نانوفروروندگی با بار بیشینه P_{max} [۳۵]. ۵۸
- شکل ۳-۷: دستگاه نانوفروروندگی. ۶۱
- شکل ۳-۸: دستگاه میکرو سختی مورد استفاده در این تحقیق. ۶۳
- شکل ۴-۱: الگوی پراش اشعه ایکس و شناسایی فازهای شکل گرفته در نمونه N1. ۶۶
- شکل ۴-۲: مقایسه الگوی پراش نمونه N1 با الگوهای پراش مرجع. ۶۷
- شکل ۴-۳: الگوی پراش اشعه ایکس و شناسایی فازهای شکل گرفته در نمونه N2. ۶۸
- شکل ۴-۴: الگوی پراش اشعه ایکس و شناسایی فازهای شکل گرفته در نمونه N3. ۶۹
- شکل ۴-۵: الگوی پراش به دست آمده از پوشش TiBN توسط کارونا و همکاران [۳۱]. ۷۰
- شکل ۴-۶: اثر فرورونده ویکرز بر روی زیرلایه. ۷۱
- شکل ۴-۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه N3 در بزرگ‌نمایی‌های مختلف: الف) ۵ kx ب) kx ۷۲
- شکل ۴-۸: تصاویر میکروسکوپ الکترونی مشابه از تحقیق گارسیا گنزالس و همکارانش [۲۹]. ۷۴
- شکل ۴-۹: ذرات اندازه‌گیری شده در نمونه N3. ۷۴
- شکل ۴-۱۰: تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع پوشش در بزرگ‌نمایی‌های: الف) ۴ kx ب) kx ۱۰ ج) ۲۰ kx. ۷۵
- شکل ۴-۱۱: طیف EDS مربوط به سطح پوشش. ۷۶
- شکل ۴-۱۲: سطح نمونه مورد آنالیز Mapping در بزرگ‌نمایی ۳۵ kx. ۷۷
- شکل ۴-۱۳: توزیع عناصر به دست آمده از آنالیز Mapping. ۷۸
- شکل ۴-۱۴: تغییرات ضریب اصطکاک برای نمونه N3 پس از طی مسافت ۲۸۳ متر. ۸۱
- شکل ۴-۱۵: تغییرات ضریب اصطکاک برای نمونه N3 پس از طی مسافت ۵۶۶ متر. ۸۱

شکل ۴-۱۶: تغییرات ضریب اصطکاک برای نمونه N3 پس از طی مسافت ۹۴۳ متر.....۸۲

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: خواص فیزیکی، مکانیکی و حرارتی بعضی مواد مهم فلزی، پلیمری و سرامیکی که وابسته به کاربردهای متنوع تریبولوژیکی هستند [۱] ۵
- جدول ۱-۲: برخی از خواص نیتريد تیتانیوم [۹] ۱۹
- جدول ۲-۲: مقایسه برخی از خواص الماس با نیتريد بور مکعبی [۱۳] ۲۴
- جدول ۲-۳: ترکیب شیمیایی نمونه های M1 تا M5 [۲۹] ۴۳
- جدول ۲-۴: کسر فاز نسبی نمونه های M1 تا M5 [۲۹] ۴۳
- جدول ۱-۳: ترکیب شیمیایی فولاد ابزار تند بر مورد استفاده به عنوان زیرلایه ۴۹
- جدول ۲-۳: پارامترهای پوشش دهی برای نمونه های N1 و N2 ۵۲
- جدول ۳-۳: پارامترهای پوشش دهی برای نمونه N3 ۵۳
- جدول ۱-۴: پارامترهای مربوط به محاسبات اندازه کریستال ۷۰
- جدول ۲-۴: نتایج آزمون میکروسختی انجام شده روی زیرلایه فولادی ۷۱
- جدول ۳-۴: نتایج آنالیز EDS از نمونه N3 ۷۵
- جدول ۴-۴: نتایج آزمون نانوفروروندگی ۷۸

فهرست علائم

D	ضخامت پوشش	F	نیرو
K	ثابت ماده	S	مسافت
I	جریان	H _{IT}	سختی
t	زمان	A _p	سطح تماس
W	نرخ سایش	v	ضریب پواسون
E _{IT}	مدول یانگ	K _{1c}	چقرمگی شکست
ε	ضریب تصحیح هندسی		
V	حجم		

فصل ۱ مقدمه

در این فصل به مقدمه‌ای کوتاه در مورد سایش، سرامیک‌های مهندسی و پوشش‌های ضد سایش پرداخته می‌شود.

۱-۱- سایش

در انتخاب و طراحی مواد برای کاربردهای مختلف مهندسی که شامل حرکت نسبی‌اند، مقاومت در برابر آسیب مواد یا حذف مواد از سطح تماسی دارای اهمیت و گاهی فاکتور کلیدی است. مطابق قرار داد، سایش می‌تواند به عنوان پدیده نتیجه دهنده آسیب تدریجی در خسارت دیدن مواد تعریف شود. اغلب، سایش و اصطکاک هم‌زمان هستند اما این مورد همیشه صدق نکرده و از لحاظ فیزیکی قابل توجیه نیست. در نتیجه دو پدیده باید جداگانه محاسبه شوند؛ با این حال باید به هر دو پدیده هم زمان توجه نمود. سطوح ساییده شده اغلب باعث اصطکاک بالا می‌شوند و در نتیجه اتلاف نیرو افزایش می‌یابد که پیامد دیگری از سایش است. به علاوه نتیجه منفی سایش فقط محدود به نیاز به تعویض بعضی قسمت‌های مکانیکی و هزینه مربوط به این عمل نیست. در واقع یکی از مهم‌ترین اثرات منفی سایش هزینه‌های مربوط به فرآیند تولید و نگهداری است. از این رو سایش به زمینه‌های فنی دیگری مانند نگهداری و تشخیص‌های فنی مرتبط است و به دلیل همین ارتباط است که سایش از نظر اقتصادی بسیار مهم جلوه می‌کند. به علاوه عملکرد هر قسمت تریبولوژیکی که کاملاً یا تا اندازه‌ای ساییده شده است بدتر شده، اغلب باعث لرزش و گرمایش می‌شود و سپس منجر به محصول باکیفیت پایین شده، سطح آسیب می‌بیند و کارایی ماشین کاهش می‌یابد. بنابراین سایش قطعاً پدیده‌ای است که باید هنگامی که تا حد مشخصی رؤیت شد با آن مقابله شود [۱].

شایان ذکر است که سایش همیشه پدیده‌ای نامطلوب نیست؛ یعنی همه فرآیندهای ساخت که شامل حذف مواد هستند مانند برش کاری، مته کاری، سنباده کاری و صیقل کاری اساساً فرآیندهای سایشی هستند. پیشرفت در مورد مکانیزم‌های سایش و خواص مواد و پارامترهای تکنولوژیکی می‌توانند منجر به بهبود قابل توجه و همچنین اختصاصی کردن چنین فرآیندهای براده برداری شود [۱].

مکانیزم های سایش خیلی پیچیده هستند و اغلب بیش از یک مکانیزم در یک زمان فعال است. بنابراین با دانستن خواص مکانیزم های اختصاصی می توان آن ها را جدا کرده و وابستگی متقابل آن ها را تشخیص داد. تنها پس از تشخیص مناسب مکانیزم های سایش، عامل مناسب برای مکانیزم پیشنهاد می شود. در نتیجه سایش می تواند به صورت صحیح از مکانیزم پیشنهادی بهبود یافته یا حذف شود؛ بنابراین اطلاعات درباره مکانیزم ها تعیین کننده هستند [۱].

۱-۱-۱ رده بندی مکانیزم های سایش

مواد مختلف و همچنین پارامترهای آزمایشی عوامل متنوعی را تشکیل می دهند که بر مکانیزم سایش در تماس لغزش مانند چسبندگی، خستگی سطح، عکس العمل های تریبوشیمیایی و سایش تأثیر دارند. معلوم است که لغزش مواد فلزی اغلب با تغییر شکل پلاستیکی و سایش اکسایشی مشخص می شود، در حالی که سرامیک ها و ترکیباتشان از شکست ترد و اثرات تریبوشیمیایی تأثیر می پذیرند. با این حال وقوع هم زمان چندین مکانیزم فرآیند سایش مواد مختلف، نیاز سیستماتیک و آزمایش های تریبولوژیکی انتخابی و آنالیزهای ثانویه را پیچیده می کند [۱].

به طور موردی مکانیزم های سایش به صورت زیر می باشد:

- سایش چسبنده^۱،
- سایش ساینده^۲،
- سایش خستگی^۳،
- سایش اکسایشی و تریبوشیمیایی^۴،
- سایش فرتینگ^۵،

¹ Adhesive wear

² Abrasive wear

³ Surface fatigue wear

⁴ Corrosion and oxidation wear

⁵ Fretting wear

جدول ۱-۱: خواص فیزیکی، مکانیکی و حرارتی بعضی مواد مهم فلزی، پلیمری و سرامیکی که وابسته به کاربردهای متنوع تریبولوژیکی هستند [۱]

ماده	چگالی (g/cm ³)	مدول الاستیک (GPa)	چقرمگی شکست (MPam ^{0.5})	سختی ویکرز (GPa)	هدایت حرارتی (W/m.K)
فولاد	۷/۸-۷/۹	۲۱۰	۵۰-۲۱۴	۱-۹	۳۰-۶۰
چدن	۷/۱-۷/۴	۶۴-۱۸۱	۶-۲۰	۱-۸/۵	۳۰-۶۰
آلیاژ آلومینیوم	۲/۶-۲/۹	۶۰-۸۰	۲۳-۴۵	۰/۲۵-۱/۴	۱۲۱-۲۳۷
اکسید آلومینیوم	۳/۹	۲۱۰-۳۹۰	۳-۵	۱۴-۱۹	۲۵-۳۵
اکسید زیرکونیم	۵/۶-۶/۲۵	۱۴۰-۲۱۰	۸-۱۰	۱۲	۲
نیتريد سيليسيم	۳/۲	۱۷۰	۴-۷	۱۶-۱۸	۲۵-۵۰
کاربید سیلیسیم	۳/۲	۴۵۰	۴/۵	۲۵	۹۰-۱۲۵
پلی آمید	۱/۱-۱/۱۴	۲-۴	۳	۰/۸-۱	۰/۲۵-۰/۳۵
پلی تترافلورواتیلن	۲/۱-۲/۳	۰/۴	-	۰/۱۲	۰/۲۵

مشخص شده است که خواص کششی سرامیک‌ها پایین است؛ مقاومت فشاری آن‌ها ۸ برابر بزرگ‌تر از استحکام کششی آن‌ها است. مقاومت فشاری سرامیک‌ها عمدتاً بیشتر از فلزات است. صرف نظر از خواص قابل توجه، محدودیت عمده سرامیک‌ها در کاربردهای ساختاری و غیر ساختاری مقاومت شکست کم آن‌ها است [۱].

۱-۲-۲ کاربرد سرامیک‌های ساختاری

امروزه نیاز صنعتی چشمگیری به مواد تریبولوژیکی جدید وجود دارد. مواد جدید یا مواد بهبود یافته موجود باید نیاز دنیای تریبولوژی را برآورده سازند. می‌توان گفت که سرامیک‌ها به خاطر تشکیل پیوند یونی یا کووالانسی ترکیبی مفید از خواص فیزیکی، شیمیایی و مقاومت در برابر فرسایش شیمیایی را

دارند. فهم و دانش اساسی رابطه‌ی بین ترکیب، ریزساختار، روش فرآوری، خواص مکانیکی، رفتار سایشی و عملکرد باید برای استفاده بهینه از مواد مهندسی در کاربردهای تریبولوژیکی روشن گردد [۱].

۱-۳- پوشش‌های مقاوم در برابر سایش

با توجه به اثرات منفی و مخرب سایش در کاربردهای مهندسی و صنایع که سبب شکست و یا از کار افتادن تجهیزات و قطعات و همچنین ایجاد هزینه‌های بالا می‌شود نیاز به مواد پیشرفته‌تر یا پوشش‌هایی که در برابر سایش مقاوم هستند روز به روز بیشتر می‌شود. همان‌طور که در مورد سرامیک‌های مهندسی به‌طور خلاصه بحث شد، با توجه به خواص و ویژگی‌های منحصر به فردی که این مواد دارند امکان تهیه مواد یا پوشش‌هایی که در برابر سایش مقاوم هستند را با کنار هم قرار دادن خواص این سرامیک‌ها فراهم می‌کند. پوشش‌های ضد سایش، همان‌طور که از اسم آن‌ها مشخص است در برابر سایش و اصطکاک مقاوم بوده و اعمال آن‌ها بر روی سطح قطعات سبب افزایش کارایی و طول عمر آن‌ها می‌شود که این خود نیز از شکست، از کار افتادن قطعات و تجهیزات و همچنین هزینه‌های بالای مرتبط با پدیده سایش جلوگیری می‌کند.

یک نوع از این پوشش‌ها، پوشش‌های تیتانیوم بور نیتريد^۱ می‌باشد که در واقع ترکیبی از دو سرامیک غیر اکسیدی نیتريد تیتانیوم^۲ و نیتريد بور^۳ است که خصوصیات این دو سرامیک را هم زمان در اختیار دارد که در فصل دوم به‌طور کامل در مورد این دو سرامیک بحث خواهد شد.

هدف از این پژوهش و تحقیق ایجاد لایه نازکی از TiBN روی فولاد ابزار و سپس بررسی خواص مکانیکی و تریبولوژیکی این پوشش به‌عنوان یک پوشش مقاوم در برابر سایش می‌باشد که در فصل‌های بعدی

¹ Titanium Boron Nitride (TiBN)

² Titanium Nitride (TiN)

³ Boron Nitride (BN)

به طور کامل بر روی خواص، ویژگی‌ها و نتایج حاصل از آزمون‌های صورت گرفته بر روی پوشش پرداخته خواهد شد.

فصل ۲ مروری بر منابع

۱-۲- مفهوم لایه‌های نازک^۱

لایه به ماده یا موادی گفته می‌شود که به صورت پوششی بر یک سطح یا ماده دیگر سبب ایجاد خواص الکتریکی، فیزیکی و مکانیکی جدیدی شود که نه خصوصیات ماده تشکیل دهنده لایه را داشته باشد و نه خصوصیات سطحی که لایه بر روی آن انباشت شده است [۲].

۱-۱-۲ خلاصه‌ای از مراحل مختلف تشکیل لایه

به منظور ساخت لایه نازک باید به گونه‌ای اتم‌ها و یا مولکول‌های ماده مورد نظر را از چشمه روی زیرلایه فرستاد. اتم‌هایی که از چشمه به سمت زیرلایه حرکت می‌کنند و به نزدیکی آن می‌رسند یا به صورت یکتایی در فاز بخار و یا به صورت دوتایی و یا بیشتر به سطح نزدیک می‌شوند و توسط آن جذب می‌شوند. اتم‌های مستقر شده روی سطح با یکدیگر تشکیل خوشه‌های بزرگ‌تری را می‌دهند و این خوشه‌ها با بزرگ‌تر شدن می‌توانند منجر به تشکیل هسته‌های پایدار شوند. این هسته‌ها در محل خود شروع به رشد می‌کنند. با بزرگ شدن هسته‌ها جزایری روی سطح به وجود می‌آیند و نهایتاً با ادامه یافتن رشد یک لایه پیوسته روی سطح زیرلایه به وجود خواهد آمد [۲]. شکل ۱-۲ شماتیک ساختار لایه و زیرلایه را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۲: شماتیک ساختار لایه و زیرلایه نسبت به هم [۳].

¹ Thin Layer

به طور خلاصه مراحل تشکیل لایه روی زیرلایه به صورت زیر است [۲]:

- تبخیر اتمها از منبع
- انتقال اتمها از منبع تا زیرلایه
- چگالش یک توده از بخار اتمها در اثر برخورد با سطح زیرلایه

۲-۱-۲ انواع رشد

الف. رشد جزیره‌ای (ولمر-وبر)^۱

اگر انرژی برهم کنش بین اتمهای انباشت بزرگتر از انرژی برهمکنش آنها با اتمهای زیرلایه باشد رشد به صورت جزیره‌ای واقع می‌شود [۲].

ب. رشد لایه‌ای (فرانک-وندرومر)^۲

در این مدل نیروی برهم کنش بین اتمهای زیرلایه و اتمهای انباشت، قوی‌تر از اتمهای هم نوع است؛ به گونه‌ای که پس از کامل شدن یک لایه، لایه بعدی شروع به رشد می‌کند [۲].

ج. رشد لایه‌ای - جزیره‌ای (استرانسکی-کراستانوف)^۳

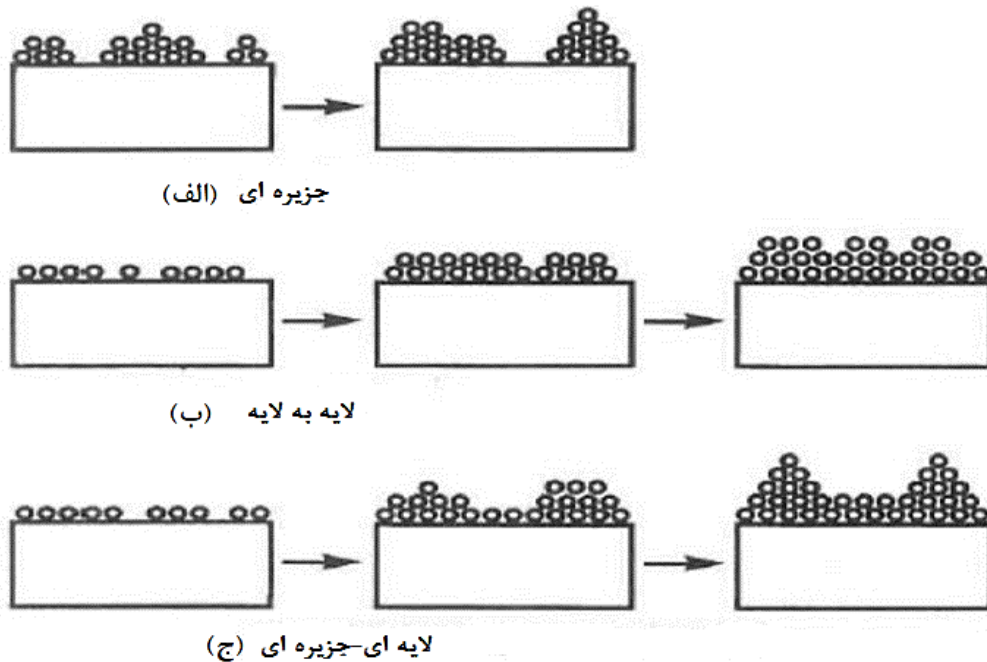
در این مدل یک یا چند تک لایه تشکیل می‌گیرند و سپس نوع رشد تغییر کرده و جزایر روی تک لایه‌های قبلی شروع به رشد می‌کنند [۲].

شکل ۲-۲ شماتیک سه فرآیند را به خوبی نشان می‌دهد.

¹ Volmer-Weber

² Frank-van der Merwe

³ Stransky-Krastanov



شکل ۲-۲: شماتیک انواع فرآیند رشد لایه نازک [۳].

۲-۱-۳ روش‌های سنتز لایه‌های نازک

روش‌های سنتز لایه‌های نازک به دو دسته عمده روش‌های فیزیکی و روش‌های شیمیایی تقسیم‌بندی می‌شود. این روش‌ها بسته به پروسه اعمال لایه، منبع انرژی و محیط اعمال لایه نام‌گذاری می‌شوند.

۲-۱-۲-۱ روش‌های شیمیایی

الف. رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار^۱

در این روش، جریانی از گاز که حاوی ترکیبات فرار ماده یا موادی است که می‌خواهیم پوشش دهیم وارد یک محفظه خلأ می‌شود. شرایط درون این محفظه کنترل شده است به طوری که کنترل شرایط باعث انجام واکنش‌های شیمیایی در نزدیکی زیرلایه می‌شود و پوشش مورد نظر روی سطح تشکیل می‌گردد. مواد اضافی حاصل از واکنش‌های شیمیایی در طول فرآیند از سیستم خارج می‌شوند. پارامترهایی مانند دمای بستر، فشار گاز و ... تأثیر قابل توجهی بر خواص لایه دارند [۲].

¹ Chemical Vapour Deposition (CVD)

ب. روش لایه نشانی حمام شیمیایی^۱

از این روش می‌توان برای تهیه لایه‌های نازک یکنواخت استفاده کرد. همچنین می‌توان سطوح بزرگ را با این روش لایه نشانی کرد. اساس این روش به این صورت است که محلول‌های به وجود آورنده لایه نازک در داخل ظرفی ریخته می‌شوند و ماده مورد نظر با استفاده از یک جریان الکتریکی در روی بستر به طور یکنواخت می‌نشیند [۲].

فاکتورهای مهم در این روش، pH و ترکیب شیمیایی حمام، چگالی جریان، دما و سرعت هم زدن حمام هستند [۲].

۲-۲-۱-۲ روش‌های فیزیکی

الف. تبخیر^۲

در این روش ماده مورد نظر و زیرلایه در محفظه خلأ قرار می‌گیرند و سپس محفظه تحت خلأ قرار می‌گیرد. سپس ماده‌ای که قرار است انباشت شود با استفاده از حرارت یا قوس الکتریکی تبخیر می‌شود. اتم‌ها یا مولکول‌های تبخیر شده به سمت زیرلایه حرکت می‌کنند و روی آن جمع می‌شوند و سبب تشکیل پوشش می‌شوند. [۲].

ب. کند و پاش^۳

کند و پاش استفاده از یون‌های پر انرژی به منظور جدا کردن اتم‌ها یا مولکول‌ها از یک تارگت^۴ (هدف) که به عنوان یک الکتروود عمل می‌کند و در نهایت رسوبدهی آن‌ها روی یک زیرلایه که به عنوان الکتروودی دیگر عمل می‌کند است [۴]. همچنین برای تولید لایه‌های ترکیبات اکسیدی، نیتریدی و یا سولفیدی می‌توان از این روش استفاده کرد.

¹ Chemical Bath Deposition

² Evaporation

³ Sputtering

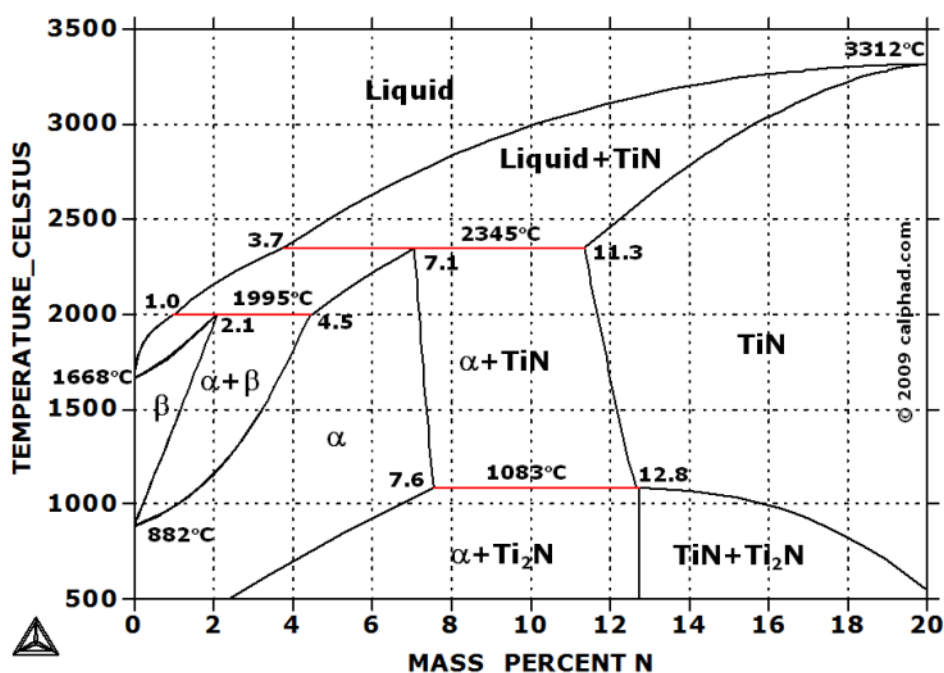
⁴ Target

در ادامه این فصل روش کند و پاش به‌طور کامل توضیح داده خواهد شد.

۲-۲- نیتريد تیتانیوم

در اواخر دهه ۱۹۶۰ ماده‌ای تحت عنوان نیتريد تیتانیوم (TiN) معرفی شد که به خاطر دارا بودن خواص منحصر به فرد 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. به دلیل خواص و ویژگی‌های منحصر به فرد TiN این ماده کاربردهای گسترده‌ای در صنعت یافته است، مثلاً در صنعت میکرو الکترونیک به‌عنوان سد الکتریکی استفاده می‌شود یا به سبب مقاومت بالا در برابر سایش در ابزارهای حفاری کاربرد دارد. از دیگر ویژگی‌های آن خواص زینتی است که به قطعات می‌بخشد. کاربردهای دیگری از جمله سلول‌های خورشیدی نیز دارد [۵]. استفاده از TiN در زمینه‌های مختلف فناوری به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی عالی آن در حال رشد است. TiN به‌طور گسترده به‌عنوان پوشش‌های سخت بر روی ابزار ماشین‌کاری، ابزار برش و ... با توجه به مقاومت به سایش آن استفاده می‌شود [۶].

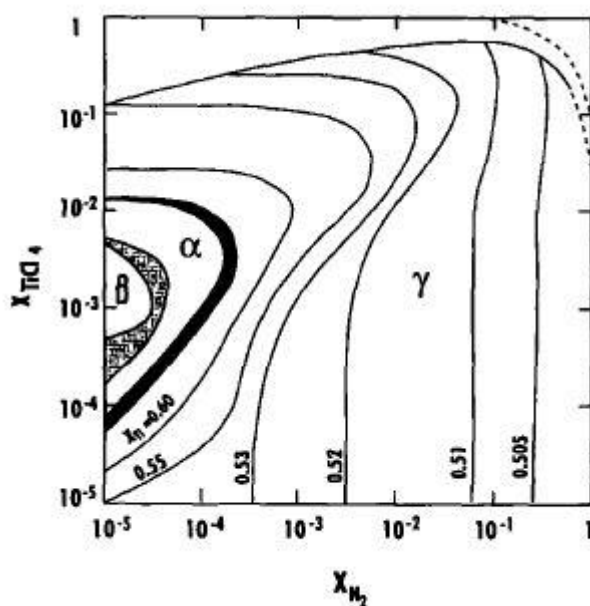
با توجه به دیاگرام فازی Ti-N (شکل ۲-۳) می‌توان محدوده تشکیل فاز TiN را برحسب میزان نیتروژن موجود در محیط مشاهده نمود که در درصد‌های اتمی بالای ۱۲ درصد نیتروژن امکان به وجود آمدن این فاز وجود دارد [۷].



شکل ۲-۳: دیاگرام فازی Ti-N [۷].

تیساندیر^۱ و همکارانش، با محاسبات انجام شده بر اساس قوانین ترمودینامیک توانستند محدوده شکل‌گیری هرکدام از فازهای مختلف TiN به روش CVD را با توجه به فشار گازهای TiCl_4 و N_2 موجود در محفظه نشان دهند. شکل ۲-۴ نتایج محاسبات انجام شده را در دمای 1900 K و فشار 1 atm نشان می‌دهد. با توجه به نمودار مشاهده می‌شود که تشکیل فاز $\gamma\text{-TiN}$ در گستره وسیعی از فشار گازهای محفظه امکان‌پذیر است [۷].

¹ Teyssandier



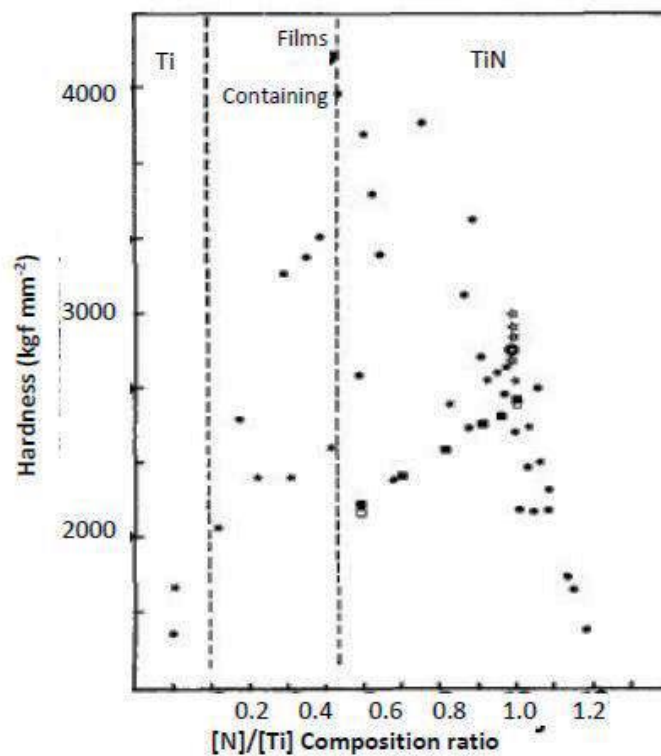
شکل ۲-۴: محدوده تشکیل فازهای مختلف TiN برحسب کسر حجمی TiCl_4 و N_2 در دمای 1900 K و فشار 1 atm [۷].

خطوط مشخص شده در شکل ۲-۴ نشان دهنده ترکیب شیمیایی ثابت است که نسبت نیتروژن به تیتانیوم موجود در ترکیب بین فلزی نیتريد تیتانیوم را نشان می دهد. این شکل نشان می دهد که از یک مقدار آستانه به بعد، با افزایش فشار TiCl_4 امکان تشکیل TiN وجود ندارد. با استفاده از این نمودار می توان فشار جزئی واکنش دهنده ها در فرآیند CVD را به نحوی انتخاب کرد که ترکیب شیمیایی مورد نظر به دست آید. TiN در حالت کلی دارای ساختار مشابه NaCl (ساختار کریستالی fcc) است که در حالت استوکیومتری پارامتر شبکه ای برابر با $4/240 \text{ \AA}$ دارد. البته بسته به ترکیب شیمیایی TiN، پارامتر شبکه با مقدار بیان شده متفاوت خواهد بود. در مورد پوشش های TiN نیز پارامتر شبکه گزارش شده بیشتر از مقدار بالک است که این اختلاف به دلایل زیر می تواند رخ دهد [۷]:

- اختلاف بین ضریب انبساط حرارتی پوشش و زیرلایه موجب ایجاد تنش های داخلی در پوشش می شود و پارامتر شبکه را تغییر می دهد.
- وجود ناخالصی های بین نشین مانند اکسیژن و کربن موجب تغییر پارامتر شبکه می شود.

- وجود تنش‌های فشاری بالا که به دلیل بمباران یون آرگون در طی فرآیند پوشش‌دهی ایجاد می‌شود.
 - تنش‌های داخلی که به دلیل چگالی بالای مرزدانه‌ها و عیوبی مانند نابه جایی‌ها که معمولاً در پوشش‌های نازک وجود دارند.
 - حضور نیتروژن در مکان‌های بین نشین تتراهدرال که باعث افزایش پارامتر شبکه می‌شود؛ شرایط رشد غیر تعادلی مانند اختلاف ولتاژ بالا، سرعت رشد بالا و دمای پایین فرآیند موجب قرارگیری نیتروژن در فضاهای بین نشین می‌شود.
- علاوه بر دمای ذوب بالا و پایداری حرارتی خوب، یکی از مهم‌ترین ویژگی‌هایی که استفاده از TiN را در صنایع به طور گسترده‌ای رواج داده است سختی بالای این پوشش است. سختی پوشش TiN بسته به ترکیب شیمیایی آن متفاوت است. شکل ۲-۵ سختی این پوشش را در ترکیبات مختلف نشان می‌دهد. در ترکیبات بالای استوکیومتری سختی پوشش افت می‌کند درحالی‌که نیتrideها با ترکیب شیمیایی کم‌تر از استوکیومتری، رفتار دوگانه‌ای از خود نشان می‌دهند [۷].
- از آنجایی‌که تحرک نابه‌جایی‌ها در ترکیبات نیتride در دمای زیر 1000°C کم است، استحکام مرزدانه‌ها نقش مهمی در مقدار سختی ماده پلی کریستال خواهد داشت. در ترکیبات بالای استوکیومتری احتمال وجود حفرات و عیوب در مرزدانه زیاد است، لذا این عیوب به عنوان مکانی برای جوانه‌زنی و رشد ترک عمل می‌کنند و سختی پوشش کاهش می‌یابد. البته اندازه دانه هم در مقدار سختی تأثیرگذار است. در شرایطی که اندازه دانه بزرگ و دانسیته نابه جایی‌ها کم باشد، سختی پوشش بر اساس مقدار تنش پیرلز-نابارو^۱ و استحکام پیوند تعیین می‌شود [۷].

¹ Peierls-Nabarro



شکل ۲-۵: سختی پوشش TiN بر حسب انحراف از مقدار استوکیومتری [۷].

با داشتن خواص فیزیکی منحصر به فرد در TiN و اعمال آن به عنوان پوشش بر روی سطح قطعات، انتظار می رود که خواص زیر را داشته باشیم [۵]:

- سختی بالا،
- مقاومت به درجه حرارت بالا،
- چسبندگی خوب با ماده زیرلایه،
- مقاومت به سایش بالا،
- ضریب اصطکاک کم،

۲-۱-۲ خصوصیات نیتريد تیتانیوم

نیتريد تیتانیوم یک ترکیب دیرگداز است که دارای تعدادی خواص با ارزش مانند میکروسختی بالا و پایداری حرارتی و شیمیایی است. نیتريد تیتانیوم کاربردهای مختلفی دارد: به عنوان یک جزء در دیرگدازها و سیمانها، به عنوان یک ماده در بوته‌ها برای ریخته‌گری فلزات و به عنوان یک ماده مقاوم در برابر سایش و یک پوشش تزئینی که شبیه به طلا است [۸]. نیتريد تیتانیوم به روش‌های کند و پاش، تبخیر واکنشی و ... رسوبدهی می‌شود. پودر آن با استفاده از نیتريداسیون تیتانیوم با نیتروژن یا آمونیا در دمای 1200°C تولید می‌شود. برخی از خواص آن به شرح زیر است [۹]:

- پوششی مقاوم در برابر سایش و خوردگی
 - به عنوان پوشش روی فولاد ابزار برای مته‌ها
 - به عنوان سد نفوذی در قطعات نیمه‌هادی
- در جدول ۲-۱ برخی از خواص نیتريد تیتانیوم آورده شده است.

جدول ۲-۱: برخی از خواص نیتريد تیتانیوم [۹]

فرمول شیمیایی	سختی (GPa)	چگالی (g/cm^3)	دمای ذوب ($^{\circ}\text{C}$)	هدایت حرارتی ($\text{W/m}\cdot^{\circ}\text{C}$)	رنگ	عطر و بو
TiN	۱۸-۲۱	۵/۴	۲۹۵۰	۱۹/۲	طلایی	بی بو

۲-۳- نیتريد بور

نیتريد بور (BN) یک ماده سنتزی است و در طبیعت یافت نمی‌شود [۱۰]. نیتريد بور یک ترکیب شیمیایی متشکل از تعداد مساوی اتم‌های بور و نیتروژن است [۱۱]. عناصر بور و نیتروژن هر دو همسایه‌های کربن در جدول تناوبی هستند در نتیجه با کربن ایزو الکتريک هستند [۱۲]. نیتريد بور پلی مورف‌های مختلف دارد. اگرچه در اوایل قرن ۱۹ کشف شد اما تا نیمه قرن ۲۰ به عنوان یک ماده تجاری توسعه پیدا نکرده بود [۱۱]. در واقع این ترکیب برای اولین بار توسط شیمیدان انگلیسی به نام بالمین^۱ آماده شد. او مخلوطی از اسید بوریک و سیانید پتاسیم را گرم کرد اما ترکیب جدید به دست آمده پایدار نبود [۱۱]. اولین فرم آن یعنی نیتريد بور هگزاگونال^۲ در سال ۱۸۴۲ توسط این شیمیدان مطرح شد اما ۱۰۰ سال بعد تجاری شد [۱۰].

شکل هگزاگونال آن شبیه گرافیت است که پایدارترین و نرم‌ترین پلی مورف BN است. فاز مکعبی آن مشابه فاز الماس است که به آن نیتريد بور مکعبی^۳ می‌گویند؛ سختی آن کمی کمتر از الماس است اما پایداری حرارتی و شیمیایی آن بهتر است [۱۱]. c-BN در سال ۱۹۵۷ توسط ونترف^۴ در دما و فشار بالا سنتز شد که دومین ماده سخت بعد از الماس می‌باشد و از سال ۱۹۶۹ تجاری شد [۱۰]. نیتريد بور دارای شکل‌های دیگری از قبیل ورتزایت^۵، توربواستراتیک^۶، رومبوهدرال^۷ و آمورف^۸ می‌باشد.

¹ Balmain

² Hexagonal Boron Nitride (h-BN)

³ Cubic Boron Nitride (c-BN)

⁴ Wentorf

⁵ Wurtzite-BN (w-BN)

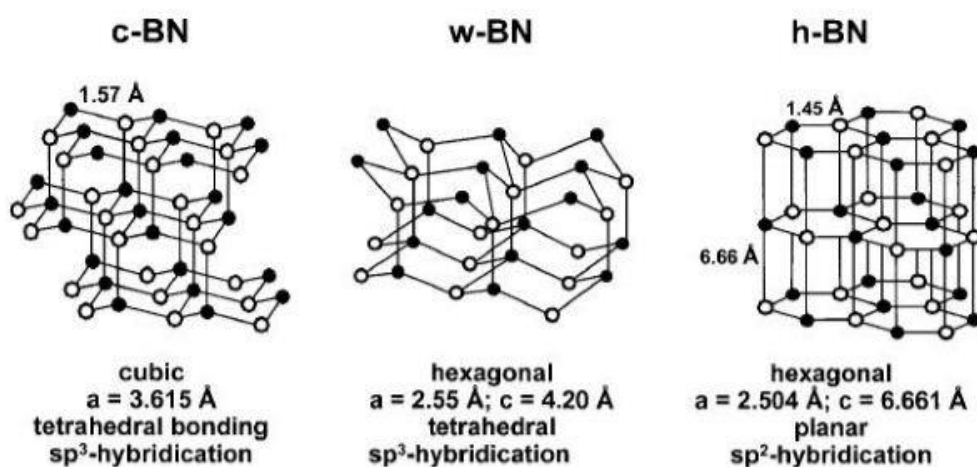
⁶ Turbostratic-BN (t-BN)

⁷ Rhombohedral-BN (r-BN)

⁸ Amorphous-BN (a-BN)

۲-۳-۱ شکل کریستالی نیتريد بور

در شکل ۲-۶ ساختار نیتريد بور هگزاگونال، مکعبی و ورتزایت نشان داده شده است. نیتريد هگزاگونال متشکل از یک آرایش انباشته در امتداد محور c از لایه‌های مسطح حلقه‌های هگزاگونال است؛ بور و نیتروژن گوشه‌ها را اشغال کرده‌اند. چینش لایه‌ها در h-BN به صورت AB AB است. دو ساختار t-BN و r-BN شبیه به h-BN هستند اما با چینش متفاوت در جهت محور c [۱۲].



شکل ۲-۶: شکل‌های مختلف کریستالی نیتريد بور [۱۰].

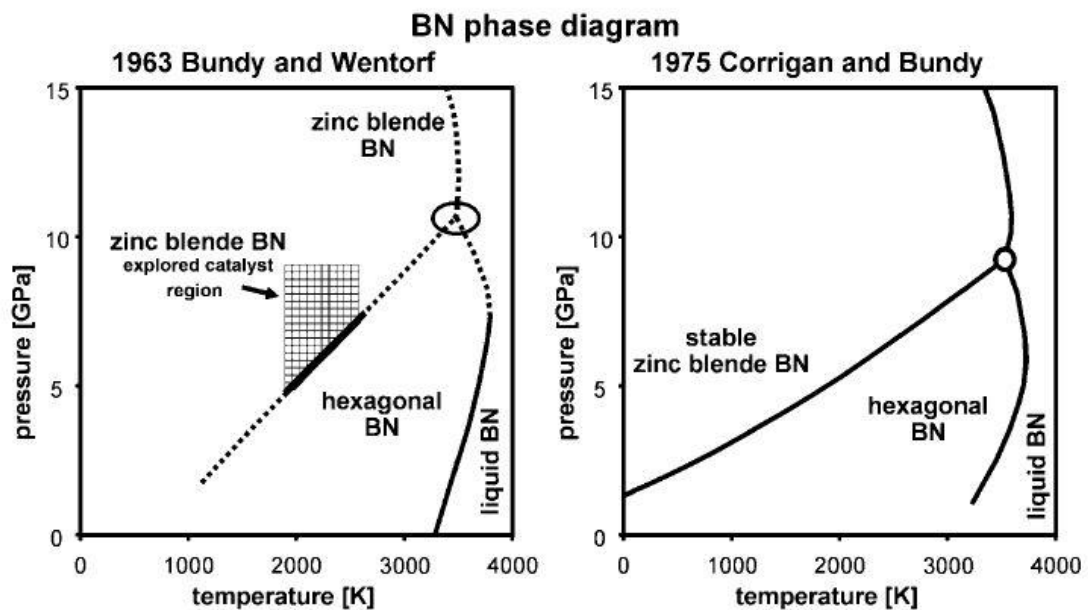
۲-۳-۲ دیاگرام فازی نیتريد بور

دیاگرام فازی در سال ۱۹۶۳ بر اساس اطلاعات و نترف و نتایج به دست آمده در فشار بالاتر از ۴ GPa توسط باندی^۱ و و نترف بیان شد (شکل ۲-۷). دیاگرام فازی، نیتريد بور مکعبی را به عنوان فاز پایدار در دما و فشار استاندارد توصیف می‌کند. در سال ۱۹۷۵ دیاگرام فازی جدیدی توسط کوریگان^۲ و باندی منتشر شد (شکل ۲-۷) که نشان می‌دهد خط تعادلی c-BN/h-BN مانند خط کربن/الماس در سیستم کربن است. به‌طور خلاصه شده می‌توان گفت که c-BN فاز پایدار در دمای اتاق است اما هنوز اختلافاتی

¹ Bundy

² Corrigan

درباره خطوط استحاله فازی و اطلاعات ترمودینامیکی وجود دارد [۱۰]. آنتالپی برای تشکیل c-BN و h-BN به ترتیب $-266/1$ KJ/mol و -2539 KJ/mol تحت شرایط استاندارد گزارش شد. دمای انتقال بین c-BN و h-BN در 1200 K مشاهده شده است، جایی که c-BN پایدار است. کریستال‌های c-BN در تبلور مجدد در فشار کمتر از 2 GPa در محدوده دمایی 1600 K- 1200 K پیدا شدند. راندمان استحاله h-BN به c-BN در فشار $2/5$ GPa، 95 درصد بیشتر است که نشان می‌دهد کریستال‌های c-BN در زیرخط تعادلی کورینگان-باندی می‌توانند تشکیل شوند [۱۲ و ۱۳].



شکل ۲-۷: دیاگرام فازی نیتريد بور [۱۰].

۲-۳-۳ نیتريد بور هگزاگونال

به آن h-BN، α -BN یا g-BN (graphitic-BN) می‌گویند. صفحات اتمی آن از حلقه‌های هگزاگونال اتم‌های نیتروژن و بور ساخته شده است. پیوند کووالانسی بین حلقه‌ها اتمی خیلی قوی است. بین صفحات اتمی نیروی پیوندی از نوع واندروالسی وجود دارد. به خاطر الکترون‌گاتیویته بالای نیتروژن الکترون‌ها بیشتر به سمت نیتروژن می‌روند. رنگ h-BN سفید است [۱۰].

خواص زیر h-BN را برای کاربردهای مختلف منحصربه‌فرد می‌کند [۱۱]:

هدایت حرارتی بالا، انبساط حرارتی نسبتاً پایین، مقاومت الکتریکی بالا، قدرت دی‌الکتریک بالا، غیر سمی، ماشین‌کاری آسان، غیر ساینده، مقاومت به شوک حرارتی بالا نسبت به اکسیدهایی مثل CaO، خنثی بودن شیمیایی.

نیتريد بور هگزاگونال یک روانساز^۱ جامد دمابالا است. رسانای گرمایی و عایق الکتریکی خوبی است. در هوا تا دمای °C ۱۰۰۰ پایدار است و در خلأ تا °C ۱۴۰۰ و در اتمسفر خنثی تا °C ۲۸۰۰ می‌تواند استفاده شود. کاربردهای دمای بالای آن بیشتر از SiC، Al₂O₃ یا Si₃N₄ است. مقاومت به حرارتی آن می‌تواند با MgO و CaO مقایسه شود اما مقاومت به شوک حرارتی بالاتری نسبت به این اکسیدها دارد. از لحاظ شیمیایی خنثی است و با مذاب فلزات و غیر فلزات تر نمی‌شود. سختی آن شبیه به گرافیت است؛ بنابراین مواد حاوی h-BN اغلب به روش پرس گرم تولید می‌شوند و ماشین‌کاری آن راحت‌تر و ارزان است [۱۰].

۲-۳-۴ نیتريد بور مکعبی

نیتريد بور مکعبی یک ماده ایزو ساختار از الماس است. پیوند قوی کوالانت B-N در نتیجه ساختار اتمی فشرده فاز c-BN است. خواص فیزیکی و شیمیایی آن قابل مقایسه و یا حتی برتر از الماس است، همان‌طور که در جدول ۲-۲ نشان داده شده است. در سال ۱۹۵۷ ونترف در دما و فشار بالا آن را سنتز کرد و از سال ۱۹۶۹ به صورت تجاری در دسترس است. به آن c-BN، β-BN و z-BN (Zinc blende-BN) هم می‌گویند [۱۲].

نیتريد بور مکعبی دارای دومین تراکم اتمی ($1/6 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$)، سختی بالا (۷۰ GPa) و رسانای حرارتی (۱۳ W/cm.K) بعد از الماس است. c-BN دارای بالاترین پایداری حرارتی و شیمیایی و بالاترین مقاومت

^۱ lubricant

به اکسیداسیون در مقایسه با الماس است. تبدیل هیبریداسیون Sp^3 به Sp^2 فاز BN در دمای $1550^\circ C$ است در حالی که استحاله الماس به گرافیت در دمای $1400^\circ C$ انجام می‌شود. برخلاف الماس، c-BN از لحاظ شیمیایی وقتی که با مذاب مواد آهنی در تماس است بی‌اثر است. خواص عالی c-BN آن را برای پوشش‌های سخت، ابزارآلات، کاربردهای الکتریکی و نوری-الکتریکی مناسب می‌سازد. به علاوه c-BN در طیف وسیعی از امواج الکترومغناطیس از فرابنفش تا مادون قرمز شفاف است بنابراین یک ماده عالی برای دستگاه‌های نوری شفاف مانند عدسی‌ها و پنجره‌ها است [۱۳].

جدول ۲-۲: مقایسه برخی از خواص الماس با نیتريد بور مکعبی [۱۳]

خواص	الماس	نیتريد بور مکعبی
دانشیته اتمی (cm^{-3})	$1/77 \times 10^{23}$	$1/68 \times 10^{23}$
چگالی (g/cm^3)	۳/۵۱	۳/۴۸
سختی (GPa)	۱۰۰	۶۰-۷۵
مدول الاستیک (GPa)	۱۱۴۰	۸۵۰
هدایت حرارتی (W/cm.K)	۲۰	۱۳
پایداری در برابر اکسیداسیون ($^\circ C$)	۶۰۰	۱۲۰۰
باند ممنوعه (eV)	۵/۵۱	۶/۲-۶/۶

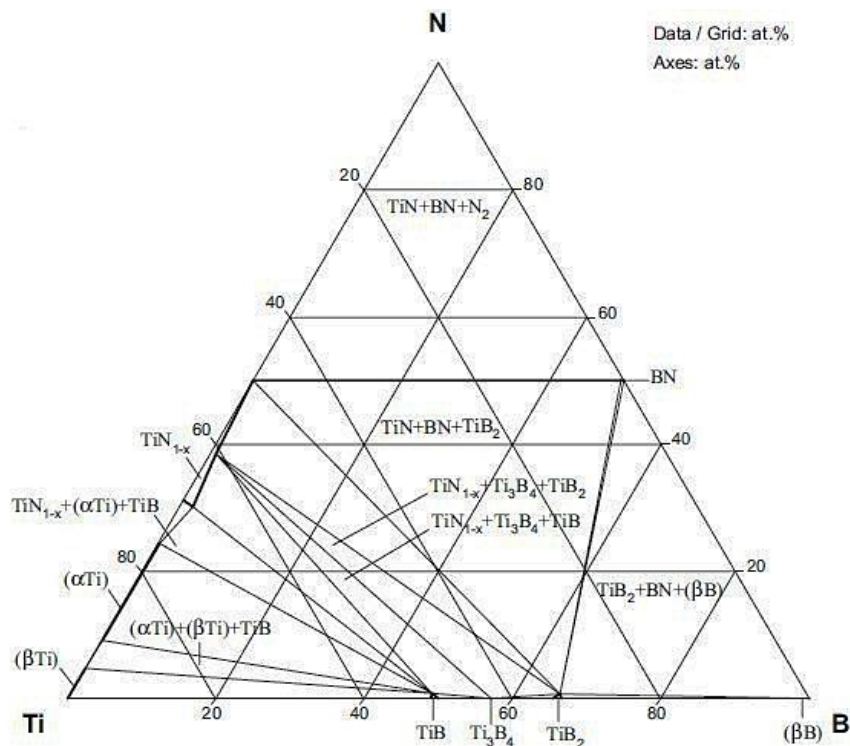
۲-۴- تیتانیوم بور نیتريد

یک علاقه مداوم در توسعه مواد پوششی جدید و روش‌های رسوبدهی مناسب وجود دارد. TiBN خصوصیت فلزی و سختی بالا با چقرمگی بالا دارد؛ بنابراین این پوشش‌ها می‌توانند به صورت ترکیبات چند فازی و با اندازه دانه‌های کوچک تولید شوند. فیلم‌های TiBN می‌توانند با روش‌های CVD، رسوب

فیزیکی از فاز بخار^۱، رسوب شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاسما^۲ و کند و پاش تولید شوند. چندین روش دیگر مانند کاشت یونی Ti در فیلم‌های h-BN، نفوذ درونی فیلم‌های چندلایه Ti/BN، کند و پاش هدف‌های Ti و BN و اخیراً کند و پاش از یک هدف ناهمگن Ti/BN نیز برای تولید استفاده شده‌اند. [۱۳].

۵-۲- سیستم سه تایی Ti-B-N

ارزیابی سیستم سه تایی Ti-B-N توسط دانشک^۳ و همکارانش در سال ۱۹۹۶ منتشر شد. پس از آن این سیستم با استفاده از چند تکنیک و برای محدوده دماها و ترکیبات مختلف بررسی شد و همچنین به صورت ترمودینامیکی نیز محاسبه شد [۱۴]. شکل ۲-۸ دیاگرام فازی سه تایی Ti-B-N را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۸: دیاگرام سه تایی Ti-B-N در دمای ۱۵۰۰ °C [۱۴].

¹ Physical Vapour Deposition (PVD)

² Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition (PACVD)

³ Dushanek

ارتباط بین فازها در این سیستم برای اولین بار در سال ۱۹۵۵ در کار سمنوف^۱ و همکاران و برور^۲ و همکاران پیدا شد. اولین تحقیقات تجربی از این سیستم سه‌تایی توسط مدودوا^۳ و همکاران در سال ۱۹۷۲ مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به کار سمنوف و همکاران حلالیت TiB_2 در TiN_{1-x} به ۸ درصد مولی می‌رسد و حلالیت TiN_{1-x} در TiB_2 ناچیز است. ساختار کریستالی و پارامترهای شبکه این محلول‌های جامد توسط آیوازوف^۴ و همکاران در سال ۱۹۷۱ و آلیاموسکی^۵ و همکاران در سال ۱۹۷۵ مشخص شد. چنین محلول‌های جامدی با کریستالیزاسیون از فاز گاز با کاهش مخلوط گازهای $TiCl_4$ - BCl_3 تحت اتمسفر نیتروژنی می‌توانند به دست آیند [۱۴].

اختلافاتی بین تحقیقات تجربی در حلالیت بور در TiN_{1-x} وجود دارد. با توجه به داده‌های آلیاموسکی و ترویتسکی^۶ (۱۹۷۳) حلالیت بالا است و به ۲۳/۳ درصد می‌رسد. اگرچه آلیاموسکی نشان داد که حلالیت بور در TiN_{1-x} در دمای $1500^\circ C$ کمتر از ۱ درصد است. از مقایسه ابعاد سلول واحد فازهای دوتایی و سه‌تایی می‌توان دید که حلالیت قابل‌توجهی از Ti در BN در بالای $1500^\circ C$ وجود ندارد و حلالیت متقابل TiN ، TiB_2 و BN در بالای $1500^\circ C$ نسبتاً محدود است [۱۴].

در سال ۱۹۸۱، چوپف^۷ و همکاران وجود یک بخش شبه دوتایی از نوع یوتکتیک را برای سیستم Ti - $B-N$ گزارش دادند که حلالیت کم جامد در فاز غنی از نیتروژن در مرز $TiN_{0.96}$ را آشکار می‌کند در حالی که حلالیت TiB_2 در $TiN_{0.58}$ تا ۱۲ درصد مولی در $2300^\circ C$ درجه افزایش می‌یابد. واکنش بین Ti و BN در نتیجه مخلوط سه فاز TiB_2 ، TiB و TiN است. واکنش حالت جامد بین پودر Ti و BN در $1200^\circ C$ شروع می‌شود و در نتیجه محلول‌های جامد بور و نیتروژن در تیتانیوم و بریده‌های تیتانیوم و نیتریدها شکل می‌گیرد. بخش عمده‌ای از منطقه واکنش شامل محلول جامد (α - Ti) با دانه‌های حاوی

¹ Samsonov

² Brewer

³ Medvedeva

⁴ Aivazov

⁵ Alyamovsky

⁶ Troitsky

⁷ Chupov

BN-TiB₂-TiB-TiN_{1-x}-(α-Ti)-Ti است. ترتیب لایه‌ها در پوشش‌ها می‌تواند به صورت BN-TiB₂-TiB-TiN_{1-x}-(α-Ti)-Ti باشد. برای لایه‌های جدا شده شرح داده شود. واکنش بین ذرات BN و زمینه تیتانیومی در ۱۰۰۰ °C عملکرد کمی متفاوت در ترتیب فاز دارد [۱۴].

ترکیب BN و TiN ممکن است در درجه حرارت بالا و فشار جزئی پایین نیتروژن با واکنش زیر تجزیه شود [۱۴]:



بامطالعه ترمودینامیکی واکنش ۱-۲ تحت فشار Pa $10^5 \times 0.5$ نیتروژن و بررسی فعالیت‌های تجربی نشان داده شد که مخلوط TiN_{1-x} + BN در بالای ۱۶۰۰ °C پایدار است. در بخش هم دمای دیاگرام فازی Ti-B-N حلالیت خیلی محدود بور در TiN_{1-x} و عدم حلالیت نیتروژن در TiB یا TiB₂ در دمای بالای ۱۴۰۰ °C را نشان می‌دهد [۱۴].

با استفاده از تکنیک‌هایی که اطلاعات مستقیم از ساختار کریستالی، نوع پیوندها و تقارن اتمی می‌دهند نشان داده شده است که یک ترکیب در سیستم Ti-B-N برای سنتز فیلم‌های نازک با روش PVD وجود دارد. تعادل فازی در سیستم Ti-B-N توسط اسمید^۱ و همکارانش در سال ۱۹۸۷ در دمای ۱۵۰۰ °C تحت خلأ با فشار جزئی Pa 10^5 آرگون و Pa 10^1 نیتروژن بررسی شد. ارتباط فازها در دمای ۱۰۹۰ °C توسط داشانک^۲ و همکارانش در سال ۱۹۹۱ مشخص شد [۱۴].

به‌طور خلاصه سیستم سه‌تایی Ti-B-N شامل فازهای زیر است [۱۵]:

۱. فاز گاز

۲. فاز محلول مایع

۳. فاز بتا-رومبوهدرال بور

¹ Smid

² Duschaneck

۴. محلول‌های دوتایی TiB_2 و TiB

۵. فازهای محلول سه‌تایی:

• βTi ، محلول N و B در ساختار bcc ، Ti

• αTi ، محلول N و B در ساختار hcp ، Ti

• TiN ، محلول N و B در ساختار fcc ، Ti

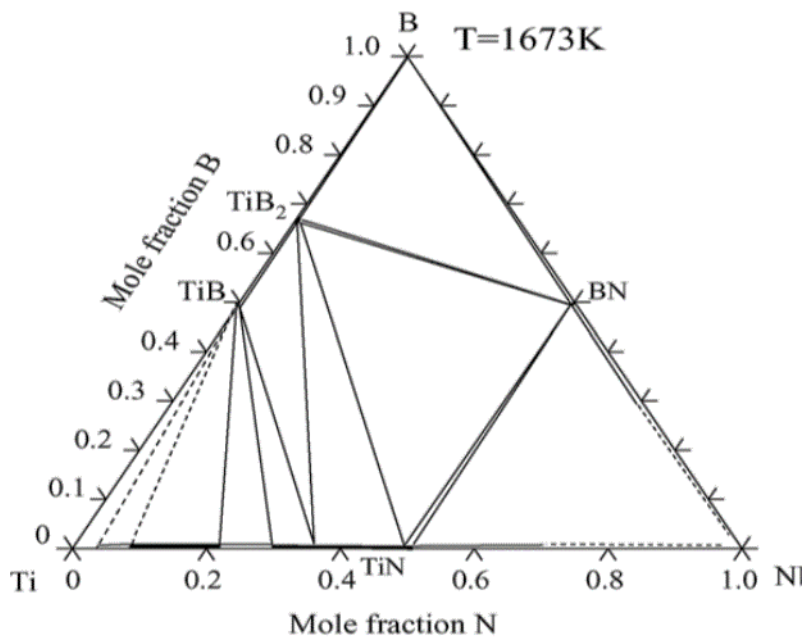
۶. فازهای استوکیومتری: BN ، Ti_3B_4 و Ti_2N

۲-۵-۱ محاسبه سیستم $Ti-B-N$

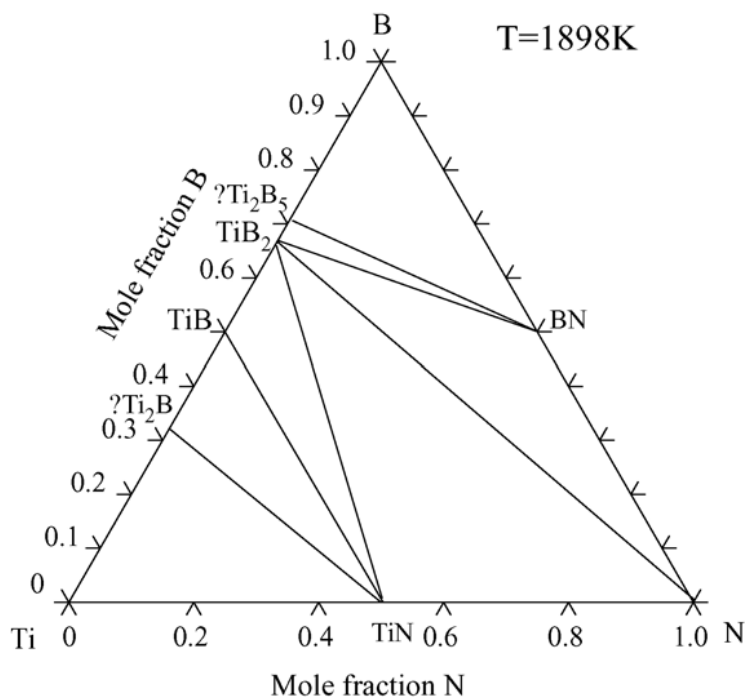
بخش جزئی هم‌دمای سیستم $Ti-B-N$ در دمای 1673 K توسط نوتنی^۱ و همکاران برای محدوده غلظت $0-70\%$ درصد نیتروژن تعیین شد (شکل ۲-۹). بخش کامل هم‌دما در دمای 1898 K به‌طور آزمایشی توسط برور و هارالدسن^۲ رسم شده است (شکل ۲-۱۰). هیچ ترکیب سه‌تایی در سیستم سه‌تایی $Ti-B-N$ گزارش نشد. بخش‌های هم‌دما در دماهای مختلف با توسعه دادن ارزیابی سه‌فاز دوتایی $Ti-B$ ، $B-N$ و $Ti-N$ به وجود آمدند. فازهای دیگر، Ti_3B_4 ، BN و Ti_2N به عنوان ترکیبات استوکیومتری تلقی شدند. Ti_3B_4 توسط نوتنی و همکارانش از بخش هم‌دما حذف شد؛ اما وجود آن توسط چندین نویسنده با استفاده از روش‌های مختلف تأیید شده است [۱۵].

¹ Nowotny

² Haraldsen



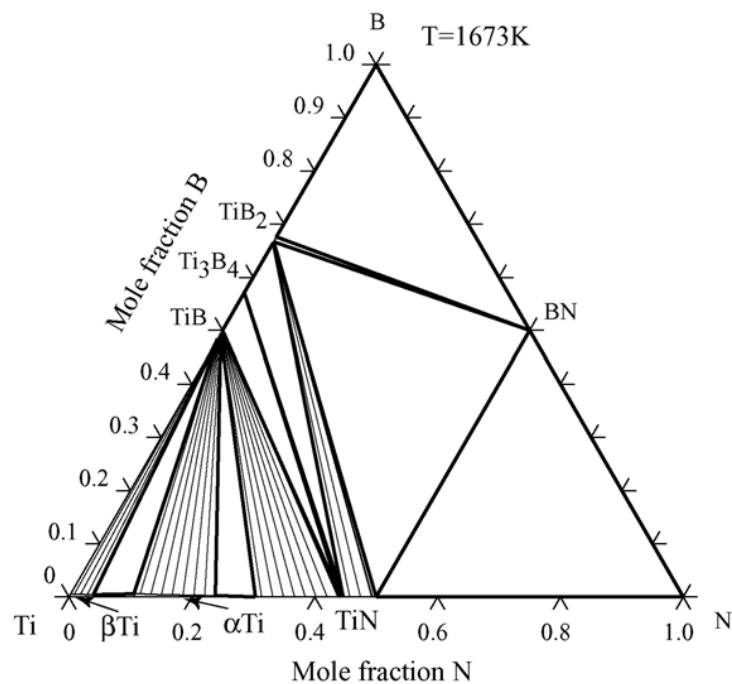
شکل ۹-۲: بخش هم دما سیستم Ti-B-N دردمای ۱۶۷۳ K با غلظت ۰-۷۰ درصد نیتروژن [۱۵].



شکل ۱۰-۲: بخش هم دما سیستم Ti-B-N دردمای ۱۸۹۸ K [۱۵].

همان‌طور که در شکل ۱۱-۲ نشان داده شده است بخش هم دما محاسبه شده از سیستم Ti-B-N در دمای ۱۶۷۳ K با نتایج نوتنی و همکارانش سازگار است با این تفاوت که در محاسبه حاضر فاز Ti_3B_4 در نظر گرفته شده است [۱۵].

همان‌طور که برای بخش هم دما توسط برور و هارالدسن تعیین شده است دو حالت وجود دارد که با نتایج اخیر به دست آمده سازگار نیست. Ti_2B_5 و Ti_2B که در شکل ۱۰-۲ نشان داده شده است توسط برخی از نویسندگان گزارش شده است اما توسط محققان اخیر گزارش نشده است. در حالی که TiN و TiB_2 به عنوان ترکیبات استوکیومتری تلقی شده‌اند در حالی که عملاً هر دوی آن‌ها ترکیبات محلول با محدوده همگن کوچک هستند [۱۵].



شکل ۱۱-۲: بخش هم دمای محاسبه شده سیستم Ti-B-N در دمای ۱۶۷۳ K [۱۵].

۲-۶- کند و پاش

کند و پاش در سال ۱۸۵۲ وقتی که گرو^۱ با استفاده از تخلیه الکتریکی توانست لایه فلز را روی کاتد سرد لایه نشانی کند کشف شد. تا سال ۱۹۰۸ اعتقاد بر این بود که رسوبدهی در اثر تبخیر در یک محل داغ بر روی کاتد رخ می‌دهد. کند و پاش در اوایل سال ۱۸۸۷ برای پوشش‌دهی آینه‌ها استفاده می‌شد [۱۶]. استفاده از امواج رادیویی از سال ۱۹۶۰ گسترش یافت و مایسل^۲ و دیوید^۳ در سال ۱۹۶۶ برای ساخت لایه‌های دی الکتریک از امواج رادیویی استفاده کردند [۱۷].

کند و پاش در حقیقت فرآیند انتقال اندازه حرکت ذرات فرودی (معمولاً یون‌های گازهای خنثی) به سطح برخوردی است [۱۷]. مانند سایر روش‌های لایه نشانی فیزیکی تحت شرایط خلأ، روش کند و پاش نیز شامل تبخیر ماده منبع، انتقال بخار از منبع به زیرلایه و تشکیل لایه نازک روی زیرلایه با انباشت بخار منبع مورد نظر است. در روش کند و پاش، برای این که ماده منبع به فاز بخار خود منتقل شود، از برهم‌کنش فیزیکی ذره‌هایی که به ماده منبع یا هدف برخورد می‌کنند استفاده می‌شود. ماده هدف که به ولتاژ منفی متصل است، نقش کاتد را دارد. با بمباران و برخورد ذرات پرنرژی (1000 eV - 50 eV) به سطح هدف، اتم‌ها یا مولکول‌های آن از سطح جدا شده و به بیرون پرتاب می‌شوند و در میدان ایجاد کننده پلازما شتاب می‌گیرند. زیرلایه به ولتاژ مثبت متصل است و در واقع آند است و لایه‌ای از جنس هدف روی آن ایجاد می‌شود. این روش برای ایجاد پوشش و ساخت لایه‌های نازکی که کاربردهای مانند اپتیکی، ذخیره‌سازی مغناطیسی دارند، استفاده می‌شود. این فرآیند، کند و پاش نامیده می‌شود [۱۸]. در کند و پاش ذرات برخوردکننده با هدف یون‌ها هستند؛ چون یون‌ها می‌توانند توسط پتانسیل الکتریکی که بین آند و کاتد ایجاد می‌شود شتاب بگیرند [۱۶].

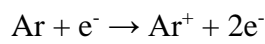
¹ Grove

² Maiseel

³ David

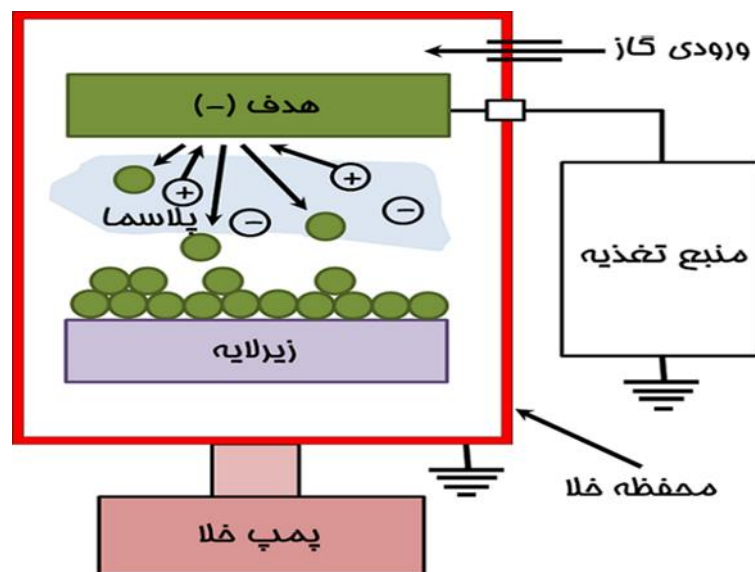
۲-۶-۱ مکانیزم فرآیند کند و پاش

کاتد یا هدف که از جنس ماده پوششی است به ولتاژ منفی متصل می‌شود. زیرلایه نیز در موقعیت آند قرار می‌گیرد. در این فرآیند ماده هدف و زیرلایه به عنوان الکتروود عمل می‌کنند و در مقابل هم قرار دارند. یک گاز خنثی عموماً آرگون درون محفظه تزریق می‌شود تا تخلیه بار الکتریکی آغاز گردد و سامانه را در همان وضعیت تخلیه بار حفظ کند. هنگامی که یک میدان الکتریکی به دو سر الکتروودها اعمال می‌شود شاهد تخلیه نورانی خواهیم بود که بین دو الکتروود ایجاد می‌شود. الکترون‌های آزاد تحت تأثیر میدان الکتریکی شتاب می‌گیرند و در نتیجه به انرژی کافی برای یونیزه کردن اتم‌های آرگون (واکنش ۲-۲) دست می‌یابند. در اثر برخورد یون‌های مثبت آرگون به کاتد (ماده هدف) اتم‌ها از ماده هدف جدا می‌شوند. این اتم‌ها از تخلیه بار عبور می‌کنند و روی زیرلایه رسوب می‌کنند [۴].



واکنش ۲-۲

شکل ۲-۱۲، شماتیکی از سیستم کند و پاش را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۱۲: شماتیکی از فرآیند کند و پاش [۱۸].

مهم‌ترین ویژگی فرآیند کند و پاش عمومیت و همه گیر بودن آن است. به دلیل اینکه ماده مورد نظر به جای فرآیند شیمیایی یا تبخیر حرارتی، با تغییر تکانه به فاز گاز وارد می‌شود هر ماده‌ای کاندیدای تبخیر خواهد بود. این یعنی بسیاری از مواد که در یک فرآیند شیمیایی قابل تولید نیستند و یا برای تبخیر به حرارت زیادی نیاز دارند را می‌توان توسط این تکنیک پوشش داد [۷].

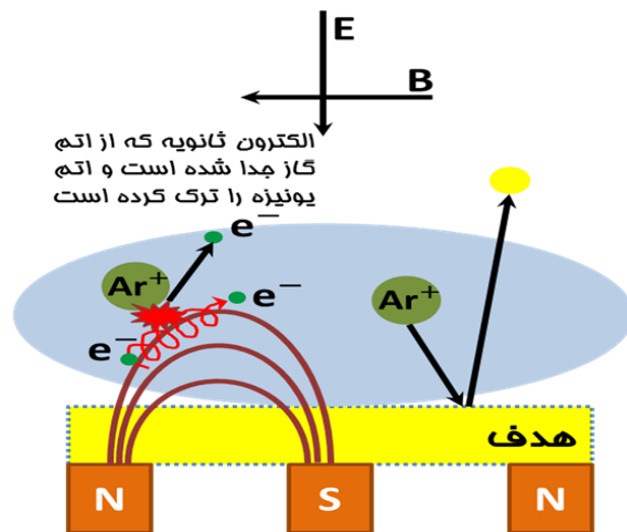
۲-۶-۲ انواع روش کند و پاش

در این قسمت سه نوع از روش‌های کند و پاش که متداول و پرکاربردتر هستند معرفی می‌شوند.

الف. کند و پاش مگنترونی^۱

با استفاده از میدان مغناطیسی می‌توان حرکت الکترون‌ها را کنترل و محدود کرد. این میدان‌های مغناطیسی ممکن است با آهنرباهای دائمی و یا الکتریکی به وجود آید که در پشت کاتد قرار می‌گیرند و به همین دلیل این نوع از سامانه‌های کند و پاش را مگنترونی می‌نامند. در این نوع کند و پاش یک میدان مغناطیسی موازی با سطح هدف به منظور به دام انداختن الکترون‌های ثانویه در نزدیکی سطح هدف مورد استفاده قرار می‌گیرد. بنابراین میدان مغناطیسی الکترون‌های ثانویه به دست آمده را کنترل می‌کنند و آن‌ها را در جهت ساخت پلاسما به کار می‌برند. در نتیجه برخورد الکترون‌ها با مولوکول‌های گاز بی اثر پلاسمای موجود در اطراف سطح هدف بیشتر و بنابراین آهنگ کند و پاش بیشتر می‌شود [۱۷]. شماتیک این روش در شکل ۲-۱۳ نشان داده شده است.

^۱ Magnetron Sputtering

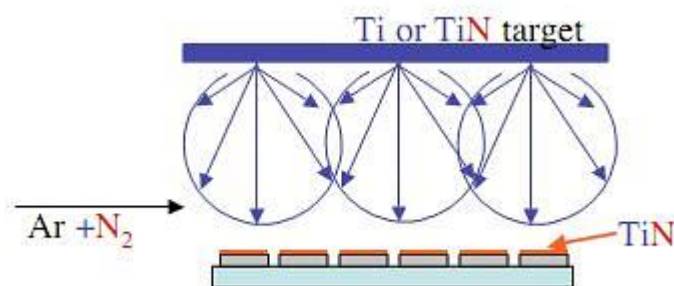


شکل ۲-۱۳: شماتیک فرآیند کند و پاش مگنترونی [۱۸].

ب. کند و پاش واکنشی^۱

معمولاً از گاز آرگون برای کند و پاش استفاده می‌شود. گازهای فعال دیگری مانند بخار آب، اکسیژن و نیتروژن نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. این گازها ممکن است با اتم‌های در حال رشد بر روی بستر ترکیب شوند و سبب تشکیل اکسیدها، نیتريد‌ها، کاربیدها و سایر ترکیبات دیگر در فرآیند کند و پاش شوند. در کند و پاش واکنشی این گازها عمدتاً به محفظه رسوب‌دهی وارد می‌شوند و با فیلم نازک شکل گرفته شده واکنش می‌دهند. این فیلم در حال رشد در بستر مانند یک گیرنده عمل می‌کند. این فرآیند به طور گسترده‌ای برای رسوب‌دهی اکسیدها، نیتريد‌ها و ... استفاده می‌شود [۱۶]. شکل ۲-۱۴ کند و پاش واکنشی برای ایجاد نیتريد تیتانیوم را نشان می‌دهد.

¹ Reactive Sputtering



شکل ۲-۱۴: شماتیک فرآیند کند و پاش واکنشی [۱۹].

ج. کند و پاش فرکانس رادیویی^۱

در کند و پاش فلزات با توجه به رسانا بودن آن‌ها می‌توان با اعمال ولتاژ مستقیم پلاسمای موجود در محفظه را جذب هدف کرده و کند و پاش انجام داد. ولی چنانچه ماده هدف نارسانا باشد در صورت استفاده از روش جریان مستقیم، به علت عدم امکان انتقال بار بین یون‌ها و سطح، به تدریج پتانسیل منفی سطح کاتد، به دلیل تجمع یون‌های مثبت روی آن کاهش می‌یابد و نهایتاً عمل کند و پاش متوقف می‌شود. برای رفع این مشکل از روش‌های کند و پاش RF و کند و پاش واکنشی بهره می‌برند. همان‌طور که اشاره شد برای کند و پاش مواد دی‌الکتریک، به جای ولتاژ DC، باید از ولتاژ متناوب بهره برد. برای انجام آن هر فرکانس بالای ۱۰ MHz می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد؛ ولی فرکانس متداول معادل ۱۳/۵۶ MHz است [۱۷].

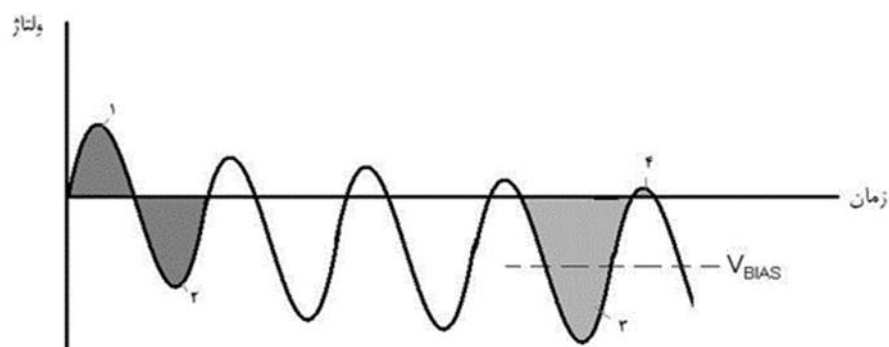
توجیه ساده این فرآیند به اختلاف جرمی الکترون و یون‌های مثبت ایجاد شده و در نتیجه تحرک پذیری آن‌ها برمی‌گردد. چراکه، شتاب ذره باردار رابطه معکوس با جرم آن دارد و از این رو شتاب حرکت الکترون نسبت به حرکت یون‌ها، بیشتر است [۱۷].

مطابق شکل ۲-۱۵، فرض کنید که در نیم سیکل اول، پتانسیل هدف مثبت باشد. درحالی‌که الکترون‌ها با شتاب بالا، به سمت آند رفته در آنجا تجمع می‌کنند، یون‌های منفی به دلیل سنگین بودن (نسبت به

^۱ Radio Frequency Sputtering (RF-Sputtering)

الکترون‌ها) قادر به دنبال نمودن نوسانات پتانسیل نبوده و در نتیجه، در نیم سیکل اول، تجمع یون‌ها نزدیک کاتد (نسبت به تجمع الکترون‌ها در نزدیک آند) کم می‌شود. در برگشت و در نیم سیکل دوم، به دلیل وجود یون‌ها، حرکت الکترون‌ها کندتر می‌شود (در این حال ترکیب بعضی از الکترون‌ها و یون‌ها ناحیه خنثی را تشکیل می‌دهد که ناحیه سیاه خوانده می‌شود). از طرفی دیگر، با توجه به اینکه جرم الکترون‌ها خیلی کمتر از جرم یون‌های متناظر آن‌هاست هدف تنها برای مدت زمان بسیار کمی مثبت است. بدین صورت، پتانسیل سطح هدف تا هنگامی که مدت چرخه ولتاژ، کمتر از زمان لازم برای تخلیه بار منفی روی آن (توسط یون‌های مثبت) باشد، منفی می‌ماند. بدین ترتیب یک ولتاژ منفی مؤثر ساخته می‌شود تا بتوانیم دی‌الکترون‌ها را نیز با آن لایه نشانی کنیم. نکته مهم و حیاتی در تمایز کاتد و آند آن است که مساحت مؤثر الکتروود هدف (کاتد) نسبت به الکتروود زیر لایه که به بدنه و در نتیجه به زمین (آند) متصل است، به مراتب کوچک‌تر بوده و در نتیجه چگالی الکترون‌ها در سطح الکتروود هدف به مراتب بیشتر از چگالی الکترون‌ها در روی الکتروود زیر لایه می‌باشد که این خود موجب تشکیل بایاس منفی بر روی الکتروود هدف می‌شود [۱۷].

در کل با اعمال فرکانس رادیویی یک ولتاژ منفی مؤثر ایجاد می‌شود که تعداد الکترون‌هایی که به هدف با بار مثبت می‌رسند با تعداد یون‌ها با بار منفی برابر است.



شکل ۲-۱۵: فرآیند انجام شده در جریان متناوب یک سامانه کند و پاش RF، ناحیه ۱: تجمع الکترون‌ها، ناحیه ۲: تجمع یون‌ها، ۳: تجمع یون‌ها، ۴: تجمع الکترون‌ها [۱۹].

متأسفانه آهنگ کند و پاش در این حالت به دلیل هدایت گرمایی ناچیز هدف‌های نارسا محدود است و بنابراین در بسیاری موارد ترجیح داده می‌شود که لایه‌های عایق به صورت واکنشی از چشمه فلزی تهیه شوند. از طرفی دیگر، استفاده از منبع تغذیه‌های بزرگ RF به خاطر قیمت بالای آن‌ها مقرون به صرفه نیست. همچنین به علت ولتاژ بالای بایاس وابسته توان RF، درجه حرارت زیادی در مواد عایق ایجاد می‌گردد. بنا به همین دلایل، از روش کند و پاش RF برای کاربردهای تجاری، کمتر استفاده می‌شود [۱۷].

۲-۷- مروری بر پژوهش‌های صورت گرفته

در این قسمت به بررسی تعدادی از مطالعاتی که تاکنون توسط محققان در زمینه پوشش‌هایی که به روش کند و پاش ایجاد شدند پرداخته می‌شود. در ابتدا به پژوهش‌های صورت گرفته در رابطه با تشکیل پوشش‌های TiN و BN و سپس TiBN که هدف اصلی این پژوهش است، به روش کند و پاش پرداخته می‌شود.

۲-۷-۱ پوشش TiN

در سال ۱۹۹۷ ژیان منگ^۱ و همکارانش خواص فیلم‌های TiN که به روش کند و پاش واکنشی در فشارهای مختلف نیتروژن تهیه شده بودند را مورد بررسی قرار دادند. پوشش‌های TiN از یک هدف تیتانیومی و بر روی بسترهای شیشه‌ای در فشار مختلف نیتروژن بین 3×10^{-3} mbar تا 8×10^{-3} mbar کند و پاش شدند. نتایج به دست آمده از این پژوهش حاکی از آن بود که با افزایش فشار نیتروژن بازده کند و پاش و نرخ رسوب‌دهی کاهش یافته و ساختار فیلم‌ها نیز تغییر می‌کند. همچنین با افزایش فشار نیتروژن اندازه دانه افزایش می‌یابد [۲۰].

^۱ Jian Meng

باوادی^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۲ خواص فیزیکی فیلم نازک TiN را که به روش کند و پاش مگنترونی آماده شده بود را مورد بررسی و مطالعه قراردادند. در این پژوهش فیلم‌های TiN بر روی بسترهای سیلیکونی و از یک هدف تیتانیومی ایجاد شدند. پوشش‌ها در سه دمای مختلف بستر (۳۰۰ °C، ۴۰۰ °C و ۵۰۰ °C) ایجاد شدند. نتایج به‌دست‌آمده از آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی^۲ نشان می‌دهد که با افزایش دمای بستر اندازه دانه‌ها افزایش پیدا کرده و زبری سطح بیشتر می‌شود. در واقع با افزایش دمای بستر تنوعی در توپوگرافی سطح ایجاد می‌شود [۲۱].

در تحقیقی دیگر که توسط چاودا^۳ و همکارانش در سال ۲۰۱۶ صورت گرفت خواص تریبولوژیکی پوشش‌های TiN آماده شده به روش کند و پاش مورد مطالعه قرار گرفت. در این پژوهش پوشش‌های TiN از کند و پاش یک هدف تیتانیومی بر روی بسترهای سیلیکونی و شیشه‌ای تشکیل شدند. پوشش‌ها در ۴ مقدار متفاوت از قدرت کند و پاش (۲۰۰، ۲۵۰، ۳۰۰ و ۳۵۰ وات) به دست آمدند. نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتوی ایکس^۴ نشان داد که با افزایش قدرت کند و پاش از ۲۰۰ W به ۳۰۰ W شدت پیک (۱۱۱) بیشتر شده که به معنی افزایش اندازه دانه با افزایش قدرت کند و پاش می‌باشد. در قدرت ۳۵۰ ساختار پوشش تبدیل به آمورف می‌شود [۲۲].

تصاویر به‌دست‌آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵ نیز نشان دادند که با افزایش قدرت از ۲۰۰ W به ۳۰۰ W مورفولوژی پوشش نیز تغییر کرده است. در این تحقیق اثر قدرت بر روی خواص تریبولوژیکی با استفاده از آزمون پین بر روی دیسک^۶ نیز بررسی شد. نمونه‌هایی که در قدرت ۳۰۰ W پوشش داده شده بودند نرخ سایش بالاتری در مقایسه با نمونه‌های پوشش داده شده در قدرت ۲۰۰ W داشتند. اثر قدرت بر روی پین برنجی بدون پوشش و پوشش داده شده با TiN در سایش و ضریب اصطکاک در

¹ Bavadi

² Atomic Force Microscopy (AFM)

³ Chavda

⁴ X-Ray Diffraction (XRD)

⁵ Scanning Electron Microscope

⁶ Pin On Disk

نشان داد که نمونه TiN300 حداکثر نرخ سایش در ۲۵۰ rpm و بار نرمال ۲۰ N و حداقل نرخ سایش را در ۵۰۰ rpm و ۱۵ N دارد. حداکثر مقدار نرخ سایش برای TiN200 در ۷۵۰ rpm و ۱۰ N مشاهده شد. مقدار ضریب اصطکاک برای TiN200 و TiN300 نشان داد که حداکثر ضریب اصطکاک برای TiN300 در ۲۵۰ rpm و بار ۲۰ N و حداقل در ۵۰۰ rpm و ۱۵ N می‌باشد. حداکثر مقدار ضریب اصطکاک برای TiN200 در ۷۵۰ rpm و بار ۱۰ N مشاهده شد [۲۲].

۲-۷-۲ پوشش BN

در سال ۱۹۹۱ کیکاوا^۱ و همکارانش فیلم‌های نازک BN را با کند و پاش فرکانس رادیویی از یک هدف h-BN بر روی بسترهای سیلیکونی و شیشه سیلیکاتی ایجاد کردند. هدف از این تحقیق تشکیل پوشش c-BN بود. نتیجه‌ای که از این پژوهش به دست آمد نشان داد که در اثر افزایش دمای بستر و فشار گاز نیتروژن، h-BN به c-BN تبدیل می‌شود [۲۳].

در پژوهشی دیگر در سال ۲۰۰۳، دینگ^۲ و همکارانش فیلم‌های c-BN را با کند و پاش رادیویی بر روی بسترهای سیلیکونی تشکیل دادند. در این پژوهش از هدف h-BN استفاده کردند. در این پژوهش اثر ۴ عامل مختلف (ولتاژ بایاس، دمای بستر، ترکیب گاز و قدرت RF) بر روی تشکیل فیلم‌های c-BN بررسی شد. نتایج حاکی از آن بود که حداکثر مقدار فاز مکعبی نیتريد بور (۷۵٪) در اتمسفر مخلوطی از آرگون و نیتروژن با نسبت ۱:۵ sccm، قدرت ۸۰۰ W، دمای بستر ۴۰۰ °C و ولتاژ ۱۵۰V به دست می‌آید [۲۴].

در سال ۲۰۱۰ الریچ^۳ و همکارانش اثر ترکیب گازهای آرگون و نیتروژن در فیلم‌های c-BN ایجاد شده به روش کند و پاش فرکانس رادیویی را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها از یک هدف از جنس h-BN برای پوشش دهی استفاده کردند. برای پوشش‌دهی دمای زیرلایه ۴۰۰ °C و توان ۵۰۰ W انتخاب شد،

¹ Kikkawa

² Ding

³ Ulrich

همچنین مقدار گاز نیتروژن بین ۰ sccm تا ۱۰ sccm و مقدار گاز آرگون ۸۰ sccm انتخاب شد. آن‌ها مشاهده کردند که وقتی فشار کاری ثابت است و یا تغییر کمی دارد، ولتاژ بایاس بالا در غلظت‌های کم نیتروژن برای رشد c-BN مطلوب است [۲۵].

۲-۷-۳ پوشش TiBN

سلباخ^۱ و همکارانش در سال ۱۹۹۰ فیلم‌های TiBN را با کند و پاش رادیویی از یک هدف TiB₂ روی چند بستر مختلف ایجاد کردند. قدرت کند و پاش برای تمام آزمایش‌ها در مقدار ۴۰۰ W تنظیم شد. فرآیند کند و پاش در مخلوطی از گازهای نیتروژن و کریپتون انجام شد. فشار کل فرآیند بین ۲ Pa تا ۶ Pa متغیر بود و نسبت فشار جزئی نیتروژن به کریپتون ۱:۱ بود. هدف از انجام این پژوهش ایجاد فیلم‌های مکعبی TiBN بود. وقتی که فرآیند کند و پاش با فشار کل ۶ Pa و نسبت فشار جزئی که در بالا گفته شد شروع شد یک ساختار TiN مکعبی مانند (ساختار fcc) برای فیلم‌های TiBN با پارامتر شبکه کمی متفاوت پیدا شد. افزایش ولتاژ بایاس در فشار کل ثابت ۶ Pa یا کاهش فشار در ولتاژ بایاس زیرلایه صفر سبب گذر سریع از fcc به ساختار هگزاگونال شد. نتیجه‌ای که گرفته شد این بود که فقط انرژی کم ذرات می‌تواند برای رشد c-TiBN مورد استفاده قرار گیرد. این مسئله نیز با رسوب فیلم‌های c-TiBN توسط CVD بدون ولتاژ بایاس بستر تائید شده است [۲۶].

در سال ۱۹۹۲ تامورا^۲ و همکارانش پوشش‌های TiBN را به روش تبخیر قوسی مگنترونی^۳ از دو ماده بور و تیتانیوم ایجاد کردند. فیلم‌های TiBN بر روی بسترها با فرکانس رادیویی ۳۰۰ W و در مخلوط گازهای آرگون و نیتروژن رسوب‌دهی شدند. دمای بسترها هم در ۷۷۳ کلوین نگه داشته شد. در ادامه ضریب اصطکاک و مقاومت به خوردگی پوشش‌ها مورد بررسی قرار گرفت. فیلم‌های TiBN ضریب اصطکاک کم و مقاومت در برابر خوردگی بالاتری را نسبت به پوشش‌های TiN از خود نشان دادند [۲۷].

¹ Selbach

² Tamura

³ Magnetron Arc Evaporation

گارسیالوئیز^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۵ خواص مکانیکی پوشش‌های نانو کریستالی TiBN را که با کند و پاش مگنترونی با جریان مستقیم (DC) ایجاد شده بودند مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها این پوشش‌ها را بر روی بسترهای فولادی و سیلیکونی با کند و پاش هدف TiB₂ در مخلوط گازهای آرگون، آرگون و نیتروژن رسوب دادند. جریان نیتروژن بین ۰ sccm^۲ تا ۲۵ sccm و ولتاژ بایاس بین ۴۵ V- تا ۸۰ V- متغیر بود. تنها فاز بلوری مشاهده شده در پوشش‌ها TiB₂ هگزاگونال بود. تأثیر شرایط رسوب‌دهی (جریان نیتروژن و ولتاژ بایاس) بر سختی و چسبندگی پوشش‌های TiBN بررسی شد و نتیجه حاکی از آن بود که اعمال نیتروژن به پوشش اثر منفی بر سختی داشته و منجر به کاهش قابل توجه آن می‌شود که می‌توان آن را به آمورفی شدن پوشش و احتمال تشکیل BN آمورف نسبت داد. افزایش ولتاژ بایاس در طول فرآیند منجر به افزایش سختی و رسیدن به بیشتر از ۵۸ GPa برای پوشش‌های رسوب داده شده بدون نیتروژن و ولتاژ بایاس بیشتر از ۸۰ V- می‌شود. چسبندگی پوشش‌های TiBN به بستر فولادی عالی برآورد شد. همچنین یک کاهش در چسبندگی پوشش وقتی که جریان نیتروژن افزایش می‌یابد و وقتی که ولتاژ بایاس در طول رسوب‌دهی زیاد می‌شود وجود داشت. نرخ سایش و ضریب اصطکاک پوشش‌های TiBN تولید شده با بایاس و جریان نیتروژن متفاوت نیز توسط گارسیا و همکارانش بررسی شد. خواص تریبولوژیکی در محدوده ۰ sccm تا ۵ sccm نیتروژن تغییر نمی‌کند؛ پس از آن نرخ سایش و اصطکاک به طور مدام با افزایش جریان نیتروژن افزایش می‌یابد [۲۸].

در تحقیقی دیگر گارسیاگنزالس^۳ و همکارانش در سال ۲۰۰۷ ساختار و خواص مکانیکی پوشش‌های TiBN را که با کند و پاش واکنشی از دو هدف Ti و BN ایجاد کرده بودند را مورد بررسی قرار دادند. جایی که قدرت دستگاه ۲۰۰ V، درجه حرارت بستر ۱۵۰ °C بود و جریان آرگون در مقدار ۲۵ sccm ثابت شده بود و جریان نیتروژن بین ۰ sccm تا ۲۰ sccm متغیر بود. پوشش‌ها بر روی زیرلایه‌هایی با

¹ Garcia-Luis

² Standard Cubic Centimeter Per Minute

³ Garcia-Gonzalez

نام‌های M1 تا M5 ایجاد شدند. جدول ۲-۳ و جدول ۲-۴ به ترتیب ترکیب شیمیایی و کسر نسبی فازی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. محاسبات استوکیومتری و آنالیز XRD نشان دادند که پوشش‌های TiBN یک ریزساختار از مواد کامپوزیتی شامل مخلوط فازهای TiN، BN و TiB₂ هستند که در آن‌ها TiB₂ آمورف است. وقتی که جریان نیتروژن از ۰ sccm تا ۵ sccm افزایش یافت از مقدار فاز کریستالی TiN کاسته شده و به فاز آمورف تغییر حالت داد، و فاز c-BN شروع به شکل‌گیری کرد. آن‌ها متوجه شدند که یک رفتار مشابه در سختی و مدول یانگ با افزایش جریان نیتروژن برای تمام نمونه‌ها وجود دارد. حداکثر مقدار سختی و مدول یانگ به ترتیب ۲۳/۵۲ GPa و ۲۱۷/۸۲ GPa برای نمونه M1 مشاهده شد. این مقادیر با توجه به حضور فاز آمورف TiB₂ به‌عنوان فاز غالب و فاز نانو کریستالی TiN در جهت‌گیری ترجیحی کریستالی (۱۱۱) است. با این حال وقتی جریان نیتروژن ۵ sccm است سختی و مدول یانگ به ترتیب به ۶/۶۱ GPa و ۱۱۶/۳۱ GPa کاهش یافت. پس از افزایش جریان نیتروژن به ۱۰ sccm و ۱۵ sccm، افزایش سختی و مدول یانگ مشاهده شد حتی وقتی که فاز TiN کاملاً از بین می‌رود. برای نمونه M3 این افزایش (افزایش سختی و مدول یانگ) به خاطر حضور فازهای TiN و BN با جهت‌گیری مشابه (۲۰۰) است. برای نمونه M4 زمانی که همه دانه‌ها جهت‌گیری (۲۰۰) دارند و اندازه دانه‌ها مقدار بهینه چند ده نانومتر را دارند حداکثر سختی دوباره به دست می‌آید. در نهایت در نمونه M5 با مقدار جریان نیتروژن ۲۰ sccm کاهش در سختی و مدول یانگ مشاهده گردید. این موضوع به علت افزایش اندازه دانه فاز BN و اینکه فاز TiN به‌طور کامل از بین رفته و باقی‌مانده تنها فاز TiN آمورف بود [۲۹].

جدول ۲-۳- ترکیب شیمیایی نمونه های M1 تا M5 [۲۹]

نمونه	جریان آرگون (sccm)	جریان نیتروژن (sccm)	تیتانیوم (%at)	بور (%at)	نیتروژن (%at)
M1	۲۵	۰	۳۷/۸۹	۴۸/۹۵	۱۳/۱۶
M2	۲۵	۵	۳۰/۷۰	۴۱/۸۷	۳۷/۴۳
M3	۲۵	۱۰	۳۰/۲۵	۳۷/۷۰	۳۲/۰۵
M4	۲۵	۱۵	۲۸/۹۳	۳۷/۷۵	۳۳/۳۲
M5	۲۵	۲۰	۳۱	۳۷/۴۱	۳۱/۵۹

جدول ۲-۴- کسر فاز نسبی نمونه های M1 تا M5 [۲۹]

نمونه	TiB ₂ (%)	BN (%)	TiN (%)
M1	۶۴/۹	۰	۳۵/۱
M2	۳۵/۴	۲۷/۸	۳۶/۸
M3	۲۷/۲	۳۱/۳	۴۱/۵
M4	۲۵	۳۴/۹	۴۰/۱
M5	۲۸	۲۹/۳	۴۲/۷

در سال ۲۰۱۴ حکمت سیسک^۱ و همکارانش اثر نرخ جریان نیتروژن بر پوشش های TiBN که به روش کند و پاش بر روی فولاد ابزار سرد کار رسوب داده شده بودند را مورد بررسی قرار دادند. آن ها از دو هدف TiB₂ برای ایجاد این پوشش ها استفاده کردند. در این فرآیند کند و پاش نرخ جریان نیتروژن برای نمونه های R1، R2 و R3 به ترتیب ۲، ۴ و ۶ درصد انتخاب شد در حالی که فشار گاز آرگون ثابت بود. همچنین ولتاژ بایاس ۳۰ V-، ۵۰ V- و ۷۰ V- به ترتیب برای نمونه های R1، R2 و R3 اعمال شد. با بررسی نتایج آزمون XRD از پوشش های TiBN مشخص شد که پوشش ها دارای فازهای TiB₂، TiN و h-BN هستند و مشاهده گردید که با افزایش نرخ جریان نیتروژن فازهای TiN و h-BN موجود در پوشش بیشتر می شوند. با بررسی میکرو سختی پوشش های TiBN، حداکثر میکرو سختی HV_{0.01} ۱۱۶۰ که مربوط به نمونه R1 بود به دست آمد که نشان می دهد با افزایش ولتاژ بایاس و نرخ جریان

¹ Hikmet Cicek

نیتروژن سختی پوشش‌های TiBN کاهش می‌یابد؛ چون با افزایش نرخ جریان نیتروژن مقدار فاز نرم h-BN در ساختار پوشش بیشتر می‌شود. همچنین نتیجه‌ای که از آزمون فرورفتگی به دست آمد حاکی از آن بود که با افزایش نرخ جریان نیتروژن چسبندگی پوشش‌ها به بستر بیشتر می‌شود در نتیجه در نمونه R3 پوشش چسبندگی بیشتر و بهتری با بستر دارد و معمولاً با کاهش سختی، چسبندگی پوشش بیشتر می‌شود [۳۰].

در سال ۲۰۱۴ کارونا^۱ و همکارانش ساختار و رفتار فرورفتگی فیلم‌های نانوکامپوزیتی Ti-B-N را مورد بررسی قرار دادند. فیلم‌ها به روش کند و پاش و با استفاده از یک هدف TiB₂ بر روی بسترهای سیلیکونی و فولاد زنگ نزن ایجاد شدند. در ابتدا فیلم‌ها در گاز خالص آرگون رسوب داده شدند که فقط دارای فاز TiB₂ بودند و بار دیگر در مخلوطی از گازهای نیتروژن و آرگون رسوب داده شدند که پس از ترکیب شدن نیتروژن ساختار فیلم‌ها به TiN به عنوان فاز کریستالی غالب تغییر کرد. با کاهش مقدار نیتروژن فاز کریستالی TiB₂ بود. فیلم‌های رسوب داده شده در گاز نیتروژن خالص هم تشکیل فاز TiN را نشان دادند. مطالعات XPS شکل‌گیری فاز BN با ترکیب نیتروژن را نشان داد. نانوفرورفتگی فیلم‌های Ti-B-N تحت عمق کنترل شده و در عمق‌های فرورونده ۱۰۰ nm و ۵۰۰ nm انجام شد. مشاهده شد که سختی تمام فیلم‌های رسوب داده شده در گازهای Ar-N₂ و N₂ کمتر از سختی فیلم TiB₂ در گاز آرگون بود. این به خاطر تشکیل نانوکامپوزیت با BN در تمام فیلم‌ها با ترکیب نیتروژن است. همچنین مدول الاستیک تمام فیلم‌های Ti-B-N اندازه‌گیری شد. بالاترین مدول الاستیک به مقدار ۱۱۰ GPa برای فیلم TiB₂ به دست آمد. مشاهده شد که با ترکیب نیتروژن مدول الاستیک به ۱۱۰ GPa کاهش یافت. همان طور که ترکیب نیتروژن در فیلم‌ها کاهش می‌یابد مدول الاستیک نیز افزایش می‌یابد [۳۱].

¹ Karuna

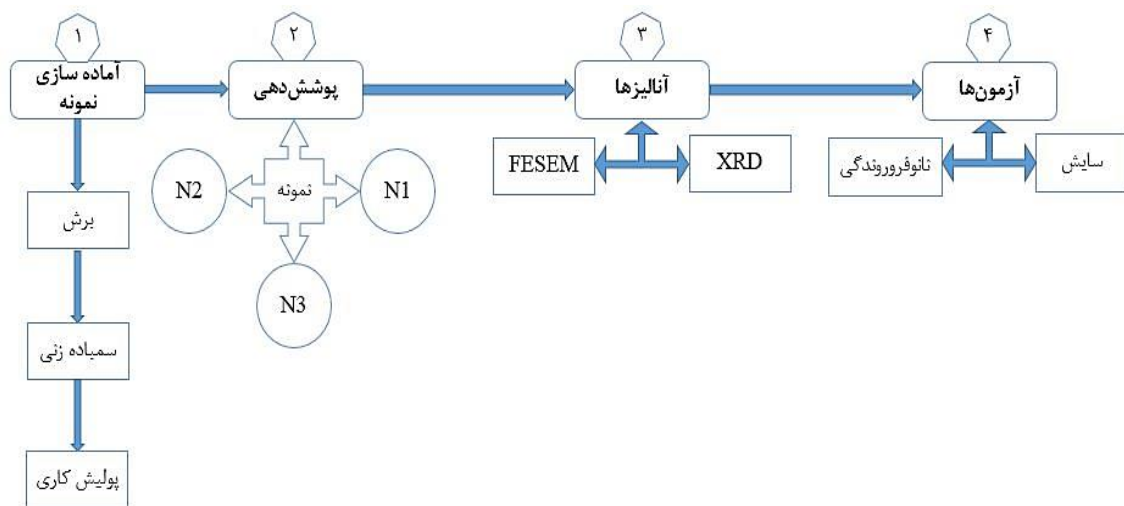
۲-۸- هدف از تحقیق حاضر

اثرات منفی و هزینه‌های بالایی که سالیانه پدیده‌ای به نام سایش به همراه دارد توجه صنایع مختلف و مهندسين را به خود جلب کرده است. پدیده‌ی سایش و اثرات مخرب آن جزو دسته مواردی هستند که نادیده گرفتن آن‌ها امری غیر ممکن است. از این رو مطالعه و بررسی پوشش‌هایی مانند CrAIN، TiN، TiBN و ... که در برابر سایش مقاوم هستند مورد توجه قرار دارد.

هدف از انجام این تحقیق ایجاد پوشش نانو ساختار TiBN بر روی فولاد ابزار به روش کند و پاش و بررسی اثر پارامترهای پوشش‌دهی نظیر نرخ جریان نیتروژن، ولتاژ بایاس و ... بر خواص پوشش‌ها است. در ابتدا این پوشش‌ها به روش کند و پاش فرکانس رادیویی و تحت شرایط متفاوتی روی زیرلایه‌ها اعمال شدند اما به دلیل عدم چسبندگی پوشش‌ها نتیجه مورد نظر حاصل نشد. در نتیجه پوشش‌ها تحت شرایط متفاوتی و به روش کند و پاش جریان مستقیم بر روی زیرلایه‌ها اعمال شدند و خواص مکانیکی (سختی و مدول یانگ) و تریبولوژیکی آن‌ها مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

فصل ۳ روش تحقیق

مراحل انجام تحقیق، آنالیزها و آزمون‌های صورت گرفته به طور خلاصه در شکل ۱-۳ نشان داده شده است.



شکل ۱-۳: خلاصه‌ای از مراحل انجام روش تحقیق

۱-۳- مواد اولیه و آماده سازی نمونه‌ها

۱-۱-۳ زیرلایه

به دلیل اینکه این نوع از پوشش در برابر سایش مقاوم بوده در نتیجه فولاد ابزار تند بر^۱ که در ابزارآلاتی مانند مته‌ها، دستگاه فرز و ... کاربرد دارد به عنوان زیرلایه انتخاب شد. این فولاد ابزار دارای استاندارد کشور آلمان به شماره DIN 4964 بوده و ترکیبات آن که با استفاده از دستگاه کوانتومتر ساخت شرکت ARL تعیین گردید در جدول ۱-۳ آورده شده است.

¹ High Speed Steel Tools (H.S.S)

جدول ۳-۱: ترکیب شیمیایی فولاد ابزار تند بر مورد استفاده به عنوان زیرلایه

عنصر	درصد وزنی
Fe	پایه
Al	۰/۴۱
Co	۰/۰۶
Ti	۰/۰۰۳
W	۶/۸
Cu	۰/۱۲
V	۱/۸۵
Mo	۰/۶۳
Cr	۴/۷۴
Ni	۰/۰۸
Mn	۰/۲۷
P	۰/۰۱
S	۰/۰۰۳
Si	۰/۴۱
C	۰/۹۹

۳-۱-۲ آماده سازی زیرلایه جهت پوشش دهی

ابتدا نمونه‌ها به ابعاد $۱\text{ cm} \times ۱\text{ cm} \times ۰/۵\text{ cm}$ توسط دستگاه کاتر برش داده شدند. در مرحله بعد به منظور آماده سازی سطحی نمونه‌ها با استفاده از سنباده‌های ۱۵۰۰، ۱۲۰۰، ۱۰۰۰، ۸۰۰، ۶۰۰ به ترتیب سنباده زنی شده و سپس توسط محلول آلومینا پولیش شدند. در نهایت به منظور حذف هرگونه آلودگی باقی مانده و چربی زدایی از سطح، نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در اتانول و در دستگاه تمیز کننده التراسونیک قرار گرفتند. شکل ۳-۲ نمونه‌ها بعد از آماده سازی جهت پوشش دهی را نشان می‌دهد.

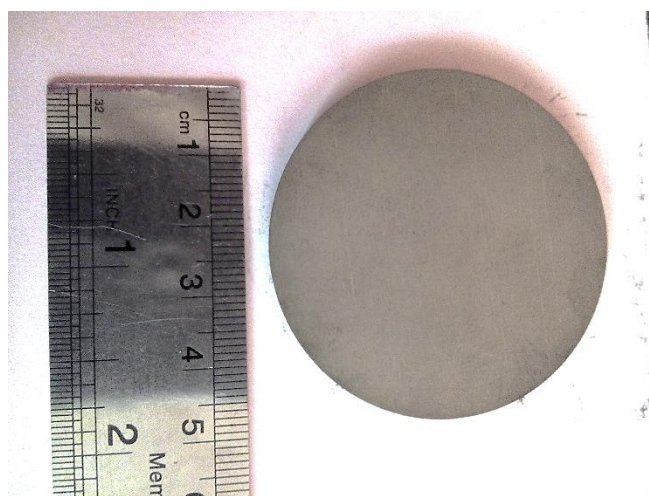


شکل ۳-۲: زیرلایه‌های فولادی آماده سازی شده جهت اعمال پوشش.

۳-۲- پوشش‌دهی نمونه‌ها به وسیله‌ی دستگاه کند و پاش

۳-۲-۱ جنس هدف

به منظور اعمال پوشش TiBN از یک هدف از جنس TiB_2 استفاده شد. این هدف ساخت کشور چین، خلوص ۹۹/۵ درصد و دارای قطر ۲ اینچ و ضخامت ۳ mm بوده که در شکل ۳-۳ نشان داده شده است.



شکل ۳-۳: هدف مورد استفاده جهت پوشش‌دهی.

۲-۲-۳ شرایط و روش پوشش دهی

پوشش دهی با استفاده از دستگاه کند و پاش رومیزی مدل DST3-A (شکل ۳-۴) ساخت شرکت پوشش های نانو ساختار و به روش فرکانس رادیویی بر روی زیرلایه ها انجام شد. برای انجام پوشش دهی ابتدا تمامی قسمت های مختلف دستگاه با استفاده از اتانول تمیز شد، سپس برخی از قسمت های دستگاه به منظور جلوگیری از لایه نشانی شدن توسط فویل آلومینیومی پوشانده شدند. نمونه ها بر روی یک نگه دارنده که قابلیت اعمال دما را داشت قرار گرفتند و مقدار دما بر روی 300°C تنظیم شد. نسبت گازهای آرگون و نیتروژن نیز به ترتیب ۲۵ sccm و ۳ sccm انتخاب شد. با شروع فرآیند خلأ ابتدا فشار پایه روی $5/5 \times 10^{-5}$ torr ثابت شد و سپس با اعمال مخلوط گازهای آرگون و نیتروژن این فشار که در واقع فشار کاری نامیده می شود به $6/63 \times 10^{-3}$ torr تغییر پیدا کرد. همچنین توان دستگاه نیز مقدار ۱۲۵ W انتخاب شد. با برداشتن شاتر^۲ از روی نمونه ها فرآیند پوشش دهی آغاز شد. نمونه های به دست آمده در این مرحله N1 نام گذاری شدند. در مرحله بعد مجدداً تحت شرایط یکسانی مانند مرحله قبل پوشش دهی انجام شد اما با این تفاوت که در این مرحله نسبت گازهای آرگون و نیتروژن به ترتیب ۲۵ sccm و ۶ sccm انتخاب شد و نمونه های به دست آمده در این مرحله N2 نام گذاری شدند. در جدول ۲-۳ به ترتیب پارامترهای پوشش دهی برای نمونه های N1 و N2 به طور مختصر آورده شده است.

² Shutter

جدول ۳-۲: پارامترهای پوشش‌دهی برای نمونه‌های N1 و N2

نمونه	توان (W)	دمای زیرلایه (°C)	فشار پایه (torr)	فشار کاری (torr)	Ar:N ₂ (sccm)	روش	ضخامت (nm)
N1	۱۲۵	۳۰۰	۵/۵×۱۰ ^{-۵}	۶/۶۳×۱۰ ^{-۳}	۲۵:۳	کند و پاش فرکانس رادیویی	۵۹۰
N2	۱۲۵	۳۰۰	۵/۵×۱۰ ^{-۵}	۶/۶۳×۱۰ ^{-۳}	۲۵:۶	کند و پاش فرکانس رادیویی	۵۹۰



شکل ۳-۴: تجهیزات کند و پاش مورد استفاده در این تحقیق.

نمونه‌های پوشش داده شده در شکل ۳-۵ نشان داده شده‌اند.



شکل ۳-۵: نمونه‌های پوشش داده شده: الف) نمونه N1 ب) نمونه N2 ج) نمونه N3.

با گذشت مدت زمانی (حدود یک ماه) از پوشش‌دهی نمونه‌های N1 و چند روز از پوشش‌دهی نمونه‌های N2 مشاهده شد که پوشش‌ها تغییر رنگ داده و به راحتی با لمس کردن از روی سطح پاک می‌شوند و چسبندگی مناسبی ندارند. این اتفاق می‌تواند به دلیل کم بودن توان دستگاه، اعمال نشدن ولتاژ بایاس و یا دمای کم زیرلایه‌ها رخ داده باشد. در نتیجه شرایط پوشش‌دهی به طور کلی تغییر داده شد (افزایش توان، اعمال ولتاژ بایاس و افزایش دمای زیرلایه) و دوباره پوشش‌دهی انجام شد و نمونه‌های به دست آمده N3 نام گذاری شد. شرایط و پارامترهای پوشش‌دهی در جدول ۳-۳ آورده شده است. در شکل ۳-۵ نمونه‌های N3 نشان داده شده است.

جدول ۳-۳: پارامترهای پوشش‌دهی برای نمونه N3

دمای زیرلایه (°C)	زمان (s)	توان (W)	فشار پایه (torr)	فشارکاری (torr)	Ar:N ₂ (sccm)	روش پوشش‌دهی	ولتاژ بایاس (V)	ضخامت (μm)
۴۰۰	۱۰۸۰۰	۲۰۰	$5/5 \times 10^{-5}$	$1/1 \times 10^{-2}$	۳۰:۶	کند و پاش جریان مستقیم	-۱۰۰	۲/۶

۳-۳- روش‌های ارزیابی خواص پوشش‌ها

۳-۳-۱ بررسی فازهای موجود در پوشش با استفاده از پراش اشعه ایکس^۳

الگوی پراش اشعه ایکس هر ترکیب منحصر به فرد است. در این روش هدف اصلی تعیین زاویه‌های مربوط به هر پیک و سپس مشخص کردن فاصله‌ی صفحه‌های اتمی (مقدار d) است. با در دست داشتن ارقام مربوط به d می‌توان با مراجعه به جدول‌های مربوطه ماده مجهول را شناسایی کرد. امروزه دستگاه‌های پراش پرتو ایکس مقدارهای d و 2θ را ارائه می‌کنند و نیازی به محاسبه و اندازه‌گیری آن‌ها از روی الگوی پراش نیست. برای تعیین نوع فازها و یا کانی‌های موجود در نمونه مجهول معمول‌ترین روش مقایسه اطلاعات به دست آمده در جدول‌های موجود با اطلاعات داده شده در کارت مربوط به آن ماده می‌باشد. برای هر ترکیب شیمیایی یا کانی با ساختار بلوری مشخص یک کارت استاندارد وجود دارد. این کارت‌ها PDF یا JCPD نامیده می‌شوند [۳۲]. امروزه استفاده از نرم‌افزارهایی مانند Xpert Highscore Plus کار را برای شناسایی مواد مختلف ساده کرده است.

برای تعیین فازهای موجود در پوشش‌ها از دستگاه XRD مدل Ultima IV ساخت شرکت Rigaku با طیف $\text{Cu K}\alpha$ ، محدوده زاویه 90° - 10° ، ولتاژ 40 KV و جریان 40 mA استفاده شد. این آنالیز توسط شرکت کاوشگران علوم و فناوری برنا انجام شد.

۳-۳-۲ آنالیز شیمیایی و بررسی ریزساختار با میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی^۴

اصول کار میکروسکوپ الکترونی مشابه میکروسکوپ‌های نوری است با این تفاوت که در میکروسکوپ نوری از نور مرئی برای روشن کردن نمونه و تشکیل تصویر استفاده می‌شود در حالی که در میکروسکوپ‌های الکترونی پرتو الکترون به جای پرتو نور این وظیفه را به عهده دارد [۳۲]. در این نوع میکروسکوپ یک پرتو الکترونی از تفنگ الکترونی واقع در بالای میکروسکوپ گسیل می‌شود و پس از

³ X-Ray Diffraction (XRD)

⁴ Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

گذراندن یک مسیر ستونی در محفظه خلأ توسط میدان‌های مغناطیسی روی سطح نمونه کانونی می‌شوند. در اثر برخورد پرتوهای الکترونی به نمونه الکترون‌های ماده برانگیخته می‌شوند و در هنگام بازگشت به مدار اصلی خود ممکن است به شکل الکترون‌های ثانویه، پرتو ایکس و ... از سطح نمونه گسیل شوند که به کمک آن‌ها می‌توان خواص مختلفی از ماده از قبیل ترکیب شیمیایی، خواص الکتریکی و ... را به دست آورد. به منظور انجام آنالیز شیمیایی می‌توان از طیف سنجی تفکیک انرژی^۵ به همراه این میکروسکوپ استفاده کرد. این آنالیز توسط دستگاه TESCAN MIRA3 و توسط شرکت کاوشگران علوم و فناوری برنا انجام شد. جهت بررسی ترکیب شیمیایی پوشش از آنالیز EDS استفاده شد.

۳-۳-۳ آزمون پین روی دیسک^۶ جهت بررسی خواص تریبولوژیکی پوشش

این روش آزمون یک روش آزمایشگاهی برای تعیین سایش مواد در حین حرکت یک پین روی دیسک است و طبق استاندارد ASTM G 99 انجام می‌گیرد. در این دستگاه مناطق اصلی برای اندازه‌گیری سایش مورد توجه قرار می‌گیرند و توصیف می‌شوند. برای آزمایش پین روی دیسک دو نمونه لازم است. یک نمونه به عنوان پین (به عنوان ماده مورد آزمایش) با نوک گرد که به صورت عمودی قرار دارد و در طرف دیگر معمولاً یک دیسک (معمولاً از جنس فولاد ابزار با سختی بالا) تخت قرار دارد. معمولاً از یک توپ به عنوان پین استفاده می‌شود. دستگاه آزمون باعث می‌شود که پین یا دیسک در مرکز دیسک بچرخد. در هر صورت مسیر حرکت یک دایره در سطح دیسک است. سطح دیسک ممکن است به صورت افقی یا عمودی باشد. معمولاً پین در برابر دیسک با یک بار مشخصی که توسط یک بازو یا اهرم که به وزنه‌ها وصل شده است تحت فشار قرار می‌گیرد. از روش‌های دیگر بارگذاری مانند هیدرولیک یا پنوماتیک نیز استفاده می‌شود. نتایج سایش به صورت کاهش حجم با واحد mm^3 برای پین و دیسک به طور جداگانه گزارش می‌شوند. وقتی دو ماده مختلف آزمایش می‌شوند توصیه می‌شود که هر کدام از

⁵ Energy Dispersive Spectrometer (EDS)

⁶ Pin On Disk

مواد در هر دو جهت پین و دیسک آزمایش شوند. مقدار سایش با اندازه گیری مناسب ابعاد خطی نمونه ها قبل و بعد از آزمون یا با وزن کردن نمونه ها قبل و بعد از آزمون تعیین می شود. اگر ابعاد خطی سایش استفاده شود تغییر طول یا تغییر شکل پین و تغییر شکل و عمق دیسک (بر حسب میلی متر) توسط هر تکنیک متدولوژیکی مناسب تعیین می شود. از آنجا که کاهش وزن برای اندازه گیری اغلب کوچک است اندازه گیری های خطی سایش اغلب استفاده می شود. نتایج حاصل از سایش معمولاً برای یک مقدار مسافت سایش، مقادیر بار و سرعت از آزمایش به دست می آیند [۳۳].

پارامترهای آزمون عبارتند از:

- بار: مقادیر بار در سایش به صورت نیوتن است.
- سرعت: سرعت لغزش بین سطوح تماس m/s است.
- مسافت: مسافت طی شده به صورت m است.
- دما: دمایی که یک یا هر دو نمونه در مکان های نزدیک به سایش دارند.
- اتمسفر: اتمسفری (محیط) که در اطراف سایش وجود دارد.

می توان نرخ سایش را از فرمول زیر نیز محاسبه نمود [۳۴]:

$$W = V / (F \times S) \quad \text{رابطه ۱-۳}$$

که در آن V حجم سایش بر حسب mm^3 ، F نیرو بر حسب N و S مسافت طی شده بر حسب m است. این آزمون توسط دستگاه پین بر روی دیسک ساخت شرکت آریانا مدرن صنعت (AMI) و در دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شد. برای انجام این کار سه عدد نمونه پوشش داده شده و سه عدد نمونه بدون پوشش تحت شرایط یکسانی مورد آزمایش قرار گرفته و نتایج به دست آمده با هم مقایسه شدند. این آزمون تحت نیروی 2 kgf ، سرعت خطی $1/5 \text{ cm/s}$ ، قطر سایش 6 cm و مسافت های 283 m ، 566 m و 943 m انجام شد.

۳-۳-۴ آزمون نانوفروروندگی^۷

نتایج آزمون نانوفروروندگی، اطلاعاتی در مورد مدول الاستیک، سختی، کرنش سختی، ترک برداری، استحاله‌های فازی، خزش و جذب انرژی ارائه می‌کنند. اندازه نمونه بسیار کوچک است و آزمون در بسیاری موارد می‌تواند غیر مخرب در نظر گرفته شود. آماده سازی نمونه آسان است. از آنجا که مقیاس تغییر شکل بسیار کوچک است، این روش قابلیت کاربرد روی فیلم‌های سطحی نازک و لایه‌های اصلاح شده سطحی را داراست. این روش در مورد فناوری‌هایی نظیر لایه نشانی قوسی کاتدی، لایه نشانی فیزیکی بخار و لایه نشانی شیمیایی بخار و نیز کاشت یون و مواد مرتبه‌ای قابلیت کاربرد دارد [۳۵].

هدف بیشتر آزمون‌های نانوفروروندگی استخراج مدول الاستیک و سختی ماده نمونه از اندازه‌گیری‌های بار-جابجایی است. آزمون‌های سختی متعارف، شامل اندازه‌گیری اندازه اثر پلاستیک باقی مانده به صورت تابعی از بار فرورونده هستند. این روند اندازه سطح تماس برای بار فرورونده معینی را فراهم می‌کند. در یک آزمون نانوفروروندگی، اندازه اثر باقی مانده اغلب تنها چند میکرون است و این امر به دست آوردن اندازه را به طور مستقیم توسط روش‌های نوری مشکل می‌سازد. در آزمون نانوفروروندگی عمق فروروندگی زیر سطح نمونه مادامی که بار بر فرورونده اعمال می‌شود اندازه‌گیری می‌شود. سپس سطح تماس به کمک هندسه مشخص فرورونده تعیین می‌شود. این شیوه همچنین امکان تعیین مدول ماده نمونه را از اندازه‌گیری صلبیت تماس یعنی نرخ تغییر بار و عمق فراهم می‌سازد [۳۵].

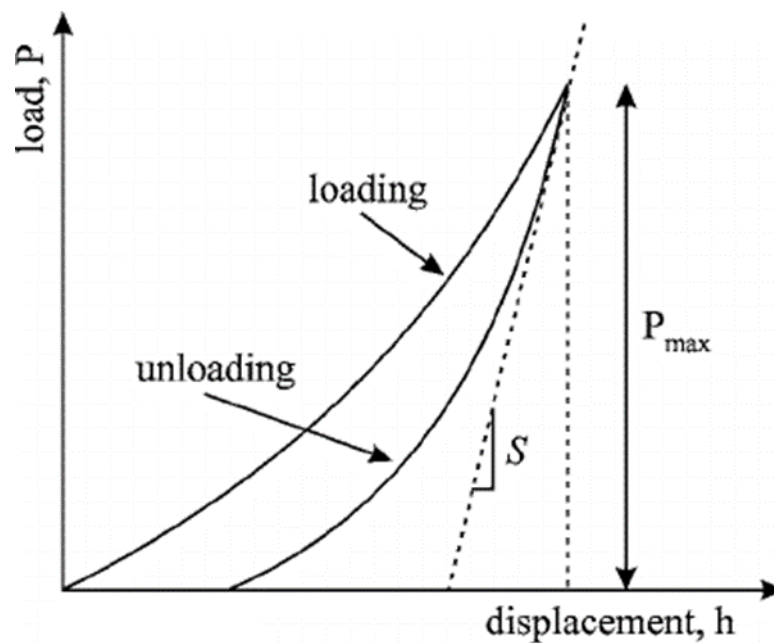
آزمون‌های نانوفروروندگی معمولاً به وسیله فرورونده‌های کروی یا هرمی انجام می‌شوند. فرورونده برکوویچ^۸ معمولاً برای مطالعات فروروندگی در مقیاس کوچک استفاده می‌شود و دارای این مزیت است که شکل‌دهی لبه‌های هرم سه وجهی به گونه‌ای که در یک نقطه متقاطع شوند، در مقایسه با هرم ویکرز چهاروجهی که خطی ناگزیر در آن تشکیل می‌شود آسان تر است [۳۵]. فرورونده برکوویچ هرمی سه

⁷ Nanoindentation

⁸ Berkovich

وجهی است. زاویه وجهی فرورونده برکوویچ که معمولاً برای آزمون نانوفروروندگی استفاده می‌شود برابر $65/270$ است که نسبت سطح تصویر شده به عمق یکسانی با فرورونده ویکرز دارد [۳۵].

در آزمونی متداول، نیرو و عمق فرورفتگی حین اعمال بار از صفر تا مقداری بیشینه و سپس از نیروی بیشینه تا صفر ثبت می‌شوند. اگر تغییر شکل پلاستیک روی دهد اثر باقی مانده‌ای روی سطح نمونه به جای می‌ماند. برخلاف آزمون‌های سختی فروروندگی متعارف، اندازه اثر باقی مانده برای آزمون نانوفروروندگی بسیار کوچک تر از آن است تا با روش‌های نوری به دقت اندازه‌گیری شود. عمق فروروندگی همراه با هندسه مشخص فرورونده اندازه‌گیری غیر مستقیم سطح تماس در بار کامل را امکان پذیر می‌سازند که توسط آن فشار تماسی متوسط و در نتیجه سختی را می‌توان ارزیابی کرد. شکل منحنی‌های سازگاری برای رایج‌ترین انواع فرورونده بسیار مشابه هستند و در شکل ۳-۶ نمایش داده شده است [۳۵].



شکل ۳-۶: منحنی سازگاری آزمون نانوفروروندگی با بار بیشینه P_{max} [۳۵].

سختی فروروندگی به صورت فشار تماسی تعریف می‌شود، یعنی بار فروروندگی تقسیم بر سطح تماس تصویر شده و از نظر فیزیکی معادل سختی میر است. سختی فروروندگی از رابطه زیر تعیین می‌شود [۳۵]:

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p} \quad \text{رابطه ۲-۳}$$

که در آن F_{max} بار بیشینه و A_p سطح تماس تصویر شده در آن بار است. A_p از منحنی بار-جابجایی تعیین می‌شود.

مدول فروروندگی (E_{IT}) از شیب مماس مشخص شده برای محاسبه سختی فروروندگی و با پیروی از روش الیور و فار محاسبه می‌شود. معمولاً مدول فروروندگی مقادیری مشابه با مدول یانگ ماده نمونه دارد. مدول فروروندگی از رابطه زیر تعیین می‌شود [۳۵]:

$$E_{IT} = \frac{1 - (v_s)^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - (v_t)^2}{E_t}} \quad \text{رابطه ۳-۳}$$

که در آن زیرنویس‌های s و t به ترتیب مربوط به خواص نمونه و فرورونده هستند. برای نمونه، E_r مدول کاهش یافته است که از داده‌های آزمون فروروندگی تعیین می‌شود و به صورت زیر بیان می‌گردد [۳۵]:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2C\sqrt{A_p}} \quad \text{رابطه ۴-۳}$$

که در آن C سازگاری تماس و A_p سطح تماس تصویر شده است و برای فرورونده برکویچ از رابطه زیر تعیین می‌شود [۳۵]:

$$\sqrt{A_p} = 4.896h_c \quad \text{رابطه ۵-۳}$$

$$h_c = h_{max} - \varepsilon(h_{max} - h_r) \quad \text{رابطه ۶-۳}$$

که در آن ε ضریب تصحیح هندسی، h_f عمق تعیین شده از برون یابی شیب مماس بر بار برداری اولیه روی محور عمق و h_{max} عمق فرورفتگی بیشینه است.

همچنین می‌توان با استفاده از رابطه زیر مقدار چقرمگی شکست را تعیین کرد [۳۵]:

$$K_{Ic} = 0.016 \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \left(\frac{P}{C^{3/2}}\right) \quad \text{رابطه ۷-۳}$$

که در آن E مدول یانگ بر حسب GPa، H مقدار سختی بر حسب GPa، P نیرو بر حسب نیوتن و C طول ترک‌های ایجاد شده در رئوس تا مرکز لوزی بر حسب m است.

این آزمون از استاندارد ISO 14577 یا ASTM E 2546 گرفته شده است.

برای انجام آزمون نانو فروروندگی از دستگاه نانو فرورونده مدل NHT³ ساخت شرکت Anton Paar (شکل ۷-۳) استفاده شد. برای انجام آزمون ابتدا نمونه در زیر میکروسکوپ قرار گرفته تا تصویر واضحی از سطح نمونه به دست آید. سپس فرورونده روی دستگاه قرار گرفت و آزمون انجام شد. برای انجام این آزمون نیروی ۴ میلی نیوتن به مدت ۱۰ ثانیه بر روی نمونه اعمال شد و سپس با استفاده از نرم افزار مقدار سختی و مدول یانگ نمونه گزارش شد. به منظور افزایش دقت در انجام آزمون این کار در سه نقطه از نمونه با فواصل مختلف انجام شد.



شکل ۳-۷: دستگاه نانوفرورندگی.

۳-۳-۵ آزمون میکروسختی سنجی ویکرز

در جایی که تست های سختی معمولی غیرقابل استفاده بوده به خصوص در مورد بررسی لایه های نازک از میکروسختی سنجی برای سنجش سختی استفاده می شود. اصطلاح میکروسختی معمولاً به فرورفتگی های ایجاد شده با بارهایی کمتر از ۱ kgf نسبت داده می شود. سر نافذ می تواند هرم الماسه ویکرز^۹ یا هرم الماسه باریک نوپ^{۱۰} باشد. در تست میکروسختی ویکرز دستورالعمل بسیار شبیه به تست سختی ویکرز بوده با این تفاوت که سختی در مقیاس میکروسکوپی و با تجهیزات بسیار دقیق انجام می شود. در این تست از میکروسکوپ های دقیقی به منظور تعیین سختی و تصویر برداری استفاده می شود. فرورونده ویکرز، الماس هرمی شکل با قاعده مربعی و زاویه مابین وجوه ۱۳۶° می باشد. استاندارد مورد استفاده برای این آزمون ASTM E 384 است [۳۶].

^۹ Vickers

^{۱۰} Knoop

آزمون میکروسختی ویکرز با استفاده از دستگاه میکروسختی سنج شرکت کوپا پژوهش به وسیله نرم افزار همراه دستگاه به نام هارش^{۱۱} که امکان تنظیم پارامترهای آزمون و مشاهده و بررسی نتایج را امکان پذیر می کند انجام شد. این دستگاه دارای ۲ اسکوپ نوری و یک عدد فرورونده ی ویکرز است. در شکل ۳-۸ نمایی از دستگاه آورده شده است. به منظور انجام آزمون ابتدا نمونه در زیر میکروسکوپ قرار گرفته تا تصویر واضحی از سطح نمونه به دست آید. سپس فرورونده روی دستگاه قرار گرفته و آزمون انجام شد. برای انجام آزمون نیروی ۱ کیلوگرمی به مدت ۱۰ ثانیه روی نمونه اعمال شد و سپس با استفاده از نرم افزار هارش با استفاده از قطر اثر فرورونده سختی درمقیاس ویکرز گزارش شد. این کار برای نمونه بدون پوشش انجام شد. همچنین با استفاده از نرم افزار از اثر فروروندگی نیز تصویربرداری شد. به منظور افزایش دقت در انجام آزمون این کار در سه نقطه از نمونه با فواصل مختلف انجام شد.

¹¹ Harehsh



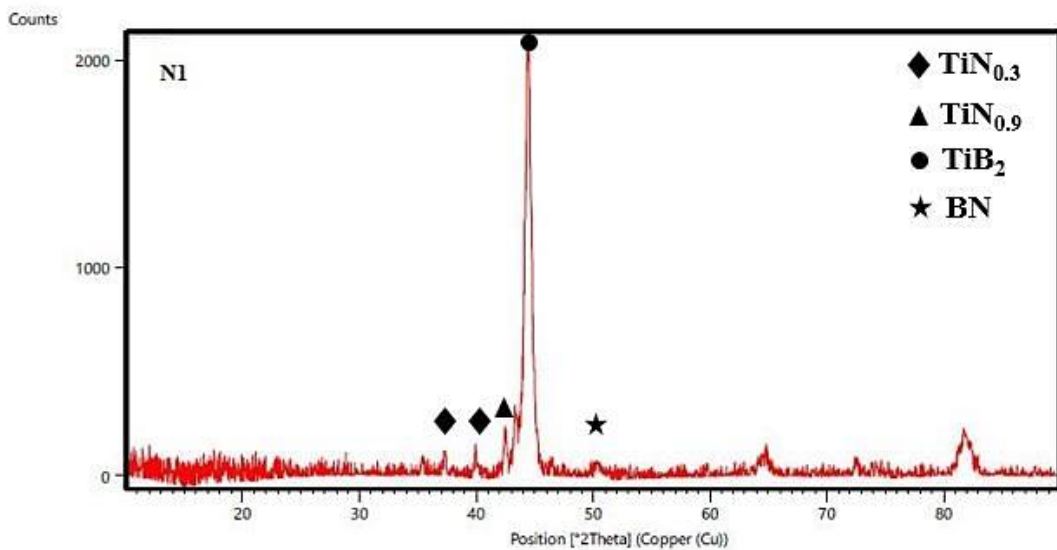
شکل ۳-۸: دستگاه میکرو سختی مورد استفاده در این تحقیق.

فصل ۴ نتایج و بحث

در این فصل نتایج به دست آمده از آزمون‌های صورت گرفته روی نمونه‌ها گزارش شده و به بررسی و بحث در مورد آن‌ها پرداخته شد.

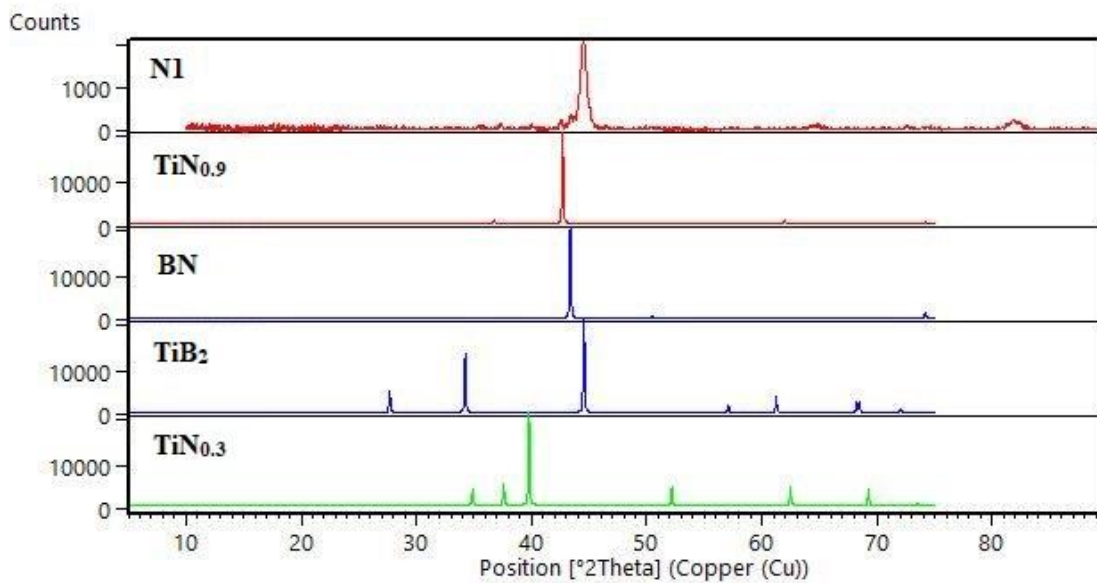
۱-۴- بررسی نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس

در شکل ۱-۴ الگوی پراش مربوط به نمونه N1 در بازه زاویه 10° تا 90° نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱-۴ مشاهده می‌شود پیک‌های شناسایی شده حضور فازهای BN، TiN و TiB_2 را تأیید می‌کنند که این امر نشان دهنده مطابقت پیک‌ها با پیک‌های مرجع و همچنین تأییدی بر تشکیل پوشش TiBN است. با توجه به الگوی پراش مشاهده می‌شود که فازهای BN، TiN و TiB_2 به صورت آمورف بوده که این امر آمورف بودن پوشش را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۱-۴ فاز TiN دارای دو استوکیومتری $TiN_{0.3}$ و $TiN_{0.9}$ است. همچنین مشاهده می‌شود که پیک با بیشترین شدت مربوط به فاز TiB_2 است که دلیل آن را می‌توان به استفاده از هدفی از جنس TiB_2 برای پوشش دهی و مقدار کم گاز نیتروژن نسبت داد.



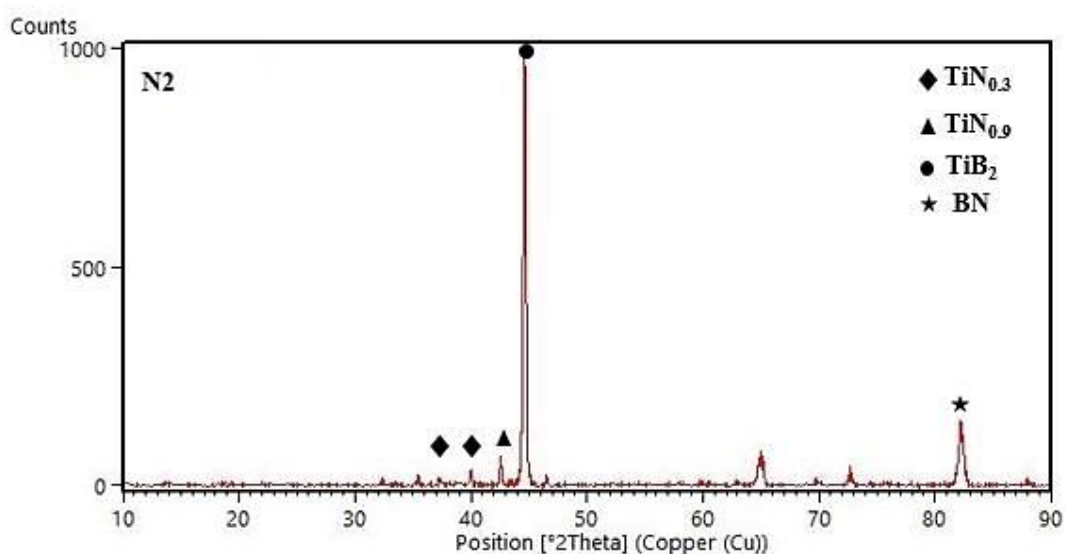
شکل ۱-۴: الگوی پراش اشعه ایکس و شناسایی فازهای شکل گرفته در نمونه N1.

در شکل ۲-۴ الگوی پراش نمونه N1 به همراه الگوهای پراش مرجع مربوط به هر یک از فازها آورده شده است که نشان دهنده مطابقت پیک‌های به دست آمده با پیک‌های مرجع است.



شکل ۲-۴: مقایسه الگوی پراش نمونه N1 با الگوهای پراش مرجع.

در شکل ۳-۴ الگوی پراش مربوط به نمونه N2 در بازه زاویه 10° تا 90° نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۳-۴ مشاهده می‌شود پیک‌های شناسایی شده حضور فازهای BN، TiN و TiB_2 را تأیید می‌کنند که این امر نشان دهنده مطابقت پیک‌ها با پیک‌های مرجع و همچنین تأییدی بر تشکیل پوشش TiBN می‌باشد. مانند نمونه N1 نمونه N2 نیز آمورف است.

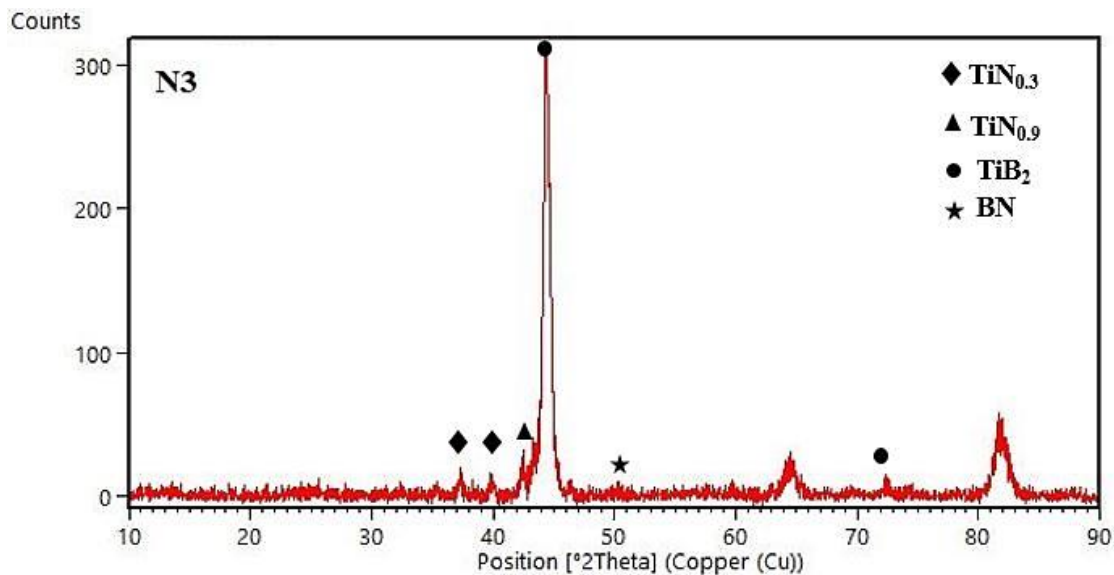


شکل ۴-۳: الگوی پراش اشعه ایکس و شناسایی فازهای شکل گرفته در نمونه N2.

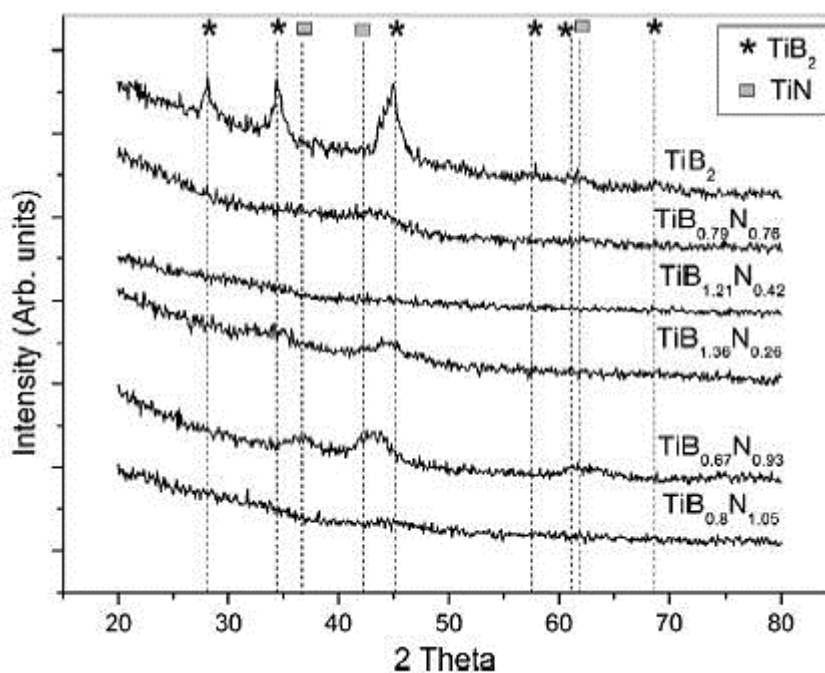
همان طور که در شکل ۴-۳ مشاهده می شود شدت پیک مربوط به فاز BN افزایش پیدا کرده است که دلیل آن افزایش مقدار نیتروژن در فرآیند پوشش دهی است که سبب واکنش بیشتر اتم های جدا شده از هدف با گاز نیتروژن می شود. دلیل این امر را نیز می توان به این صورت توجیه کرد که ارتباط پیوندی در پوشش های TiBN رسوب داده شده با مخلوط نسبت های پیوندی Ti-N، B-N و Ti-B عوض می شود و این نسبت ها به نرخ جریان نیتروژن بستگی دارند. ترکیب عمدتاً مستقل از ولتاژ بایاس است. در واقع هرگاه نرخ جریان نیتروژن افزایش می یابد پوشش ها از مخلوط پیوندهای Ti-B با مقداری از پیوندهای B-N در غلظت کم نیتروژن به مخلوطی از پیوندهای Ti-N و B-N با مقدار کمی از پیوندهای Ti-B در غلظت بالای نیتروژن تغییر می کنند. افزایش نرخ جریان نیتروژن منجر به افزایش نسبت فازهای TiN و h-BN می شود [۳۰].

الگوی پراش مربوط به نمونه N3 در بازه زاویه ۱۰° تا ۹۰° در شکل ۴-۴ نشان داده شده است. مشاهده می شود که مانند الگوی پراش برای نمونه های N1 و N2 فازهای BN، TiN و TiB₂ در الگوی پراش برای نمونه N3 نیز وجود دارند که این امر تشکیل پوشش TiBN را تأیید می کند. با توجه به الگوهای پراش ارائه شده برای هر سه نمونه می توان دید که هر سه نمونه الگوهای پراش تقریباً یکسانی داشته و

فقط در شدت پیک‌های به دست آمده متفاوت بوده که دلیل آن به مقدار گاز نیتروژن بر می‌گردد. همان‌طور که تامورا و همکاران گزارش کردند گسترش و کاهش پیک‌های پراش با تغییر فشار نیتروژن یا اضافه کردن بور ارتباط دارند [۲۷]. در هر سه الگوی پراش مشاهده می‌شود که فازهای BN، TiN و TiB₂ به صورت آمورف وجود دارند که نشان دهنده آمورفی بودن پوشش‌ها است. پوشش‌های آمورف از جنس TiBN در تحقیق مشابه توسط کارونا و همکاران [۳۱] نیز گزارش شدند (شکل ۴-۵). به دلیل ضخامت کم پوشش و استفاده از XRD معمولی به جای GIXRD پیک‌های زیرلایه نیز در الگوی پراش مشاهده می‌شوند.



شکل ۴-۴: الگوی پراش اشعه ایکس و شناسایی فازهای شکل گرفته در نمونه N3.



شکل ۴-۵: الگوی پراش به دست آمده از پوشش TiBN توسط کارونا و همکاران [۳۱].

اندازه کریستال‌ها با استفاده از رابطه شرر [۳۷] (رابطه ۴-۱) توسط نرم افزار برای نمونه N3 محاسبه شدند که محدوده آن‌ها برای کل فازها بین ۲۲-۷ نانومتر به دست آمد که این نتیجه نانوساختار بودن پوشش را نیز تأیید می‌کند. در جدول ۴-۱ پارامترهای مربوط به هر فاز نشان داده شده است.

$$D_{(hkl)} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{رابطه ۴-۱}$$

جایی که D میانگین ضخامت کریستال در جهت گیری نرمال صفحات پراش، k ثابت شرر، λ طول موج اشعه ایکس، β پهنای پیک در نیمه ارتفاع (FWHM) برحسب رادیان و θ زاویه پراش می‌باشند.

جدول ۴-۱: پارامترهای مربوط به محاسبات اندازه کریستال

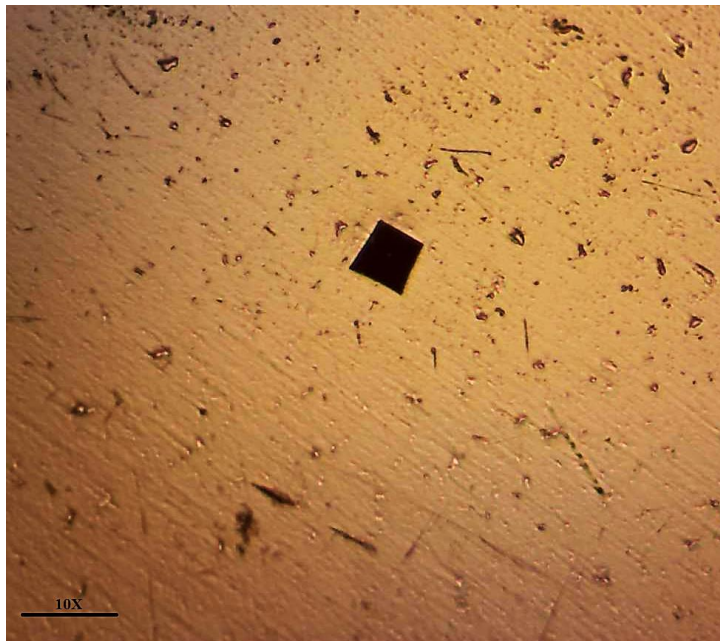
اندازه کریستال (nm)	FWHM (°)	2 Theta (°)	فاز
۷/۶	۱/۱۵۲	۵۰/۲۲	BN
۲۲/۳	۰/۳۸۴	۴۴/۳۵۱	TiB ₂
۱۷/۱	۰/۵۷۶	۷۲/۳۹	
۲۱/۸	۰/۳۸۴	۳۷/۲۷	TiN
۱۵	۰/۵۷۶	۳۹/۸۵	
۱۷/۸	۰/۴۸۰	۴۲/۳۸	

۲-۴- نتایج آزمون میکروسختی

در جدول ۲-۴ نتایج به دست آمده از آزمون میکروسختی برای تعیین سختی زیرلایه ها آورده شده است. همچنین در شکل ۴-۶ اثر فرورونده ایجاد شده بر روی زیرلایه نشان داده شده است. لازم به ذکر است که سختی‌های به دست آمده از ویکرز به GPa تبدیل شدند.

جدول ۲-۴: نتایج آزمون میکروسختی انجام شده روی زیرلایه فولادی

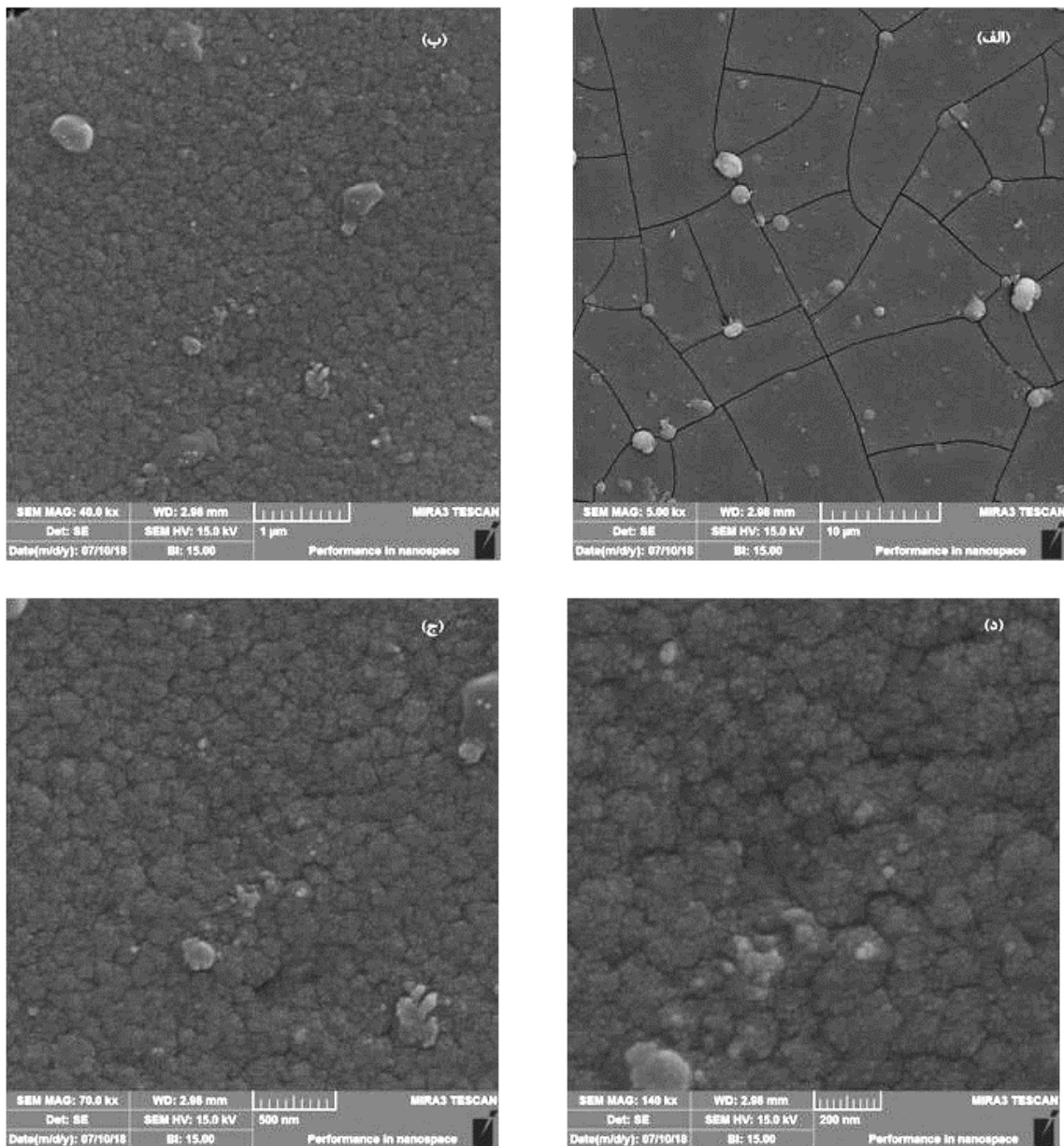
دفعات اندازه‌گیری	نیرو (Kg)	سختی (GPa)	میانگین سختی (GPa)
۱	۱	۱۲/۵۴	۱۲/۵۴
۲	۱	۱۲/۸۰	
۳	۱	۱۲/۲۸	



شکل ۴-۶: اثر فرورونده ویکرز بر روی زیرلایه.

۳-۴- نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی و ترکیب شیمیایی

این آنالیز جهت بررسی ریزساختار پوشش‌ها، تعیین ضخامت و همچنین تعیین ترکیب شیمیایی پوشش‌های ایجاد شده انجام شد. همان طور که قبلاً گفته شد به دلیل چسبندگی کم و از بین رفتن پوشش، تصویر میکروسکوپی برای نمونه‌های N1 و N2 قابل ارائه نیست. تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح نمونه N3 در بزرگ‌نمایی‌های مختلف در شکل ۴-۷ نشان داده شده است.



شکل ۴-۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه N3 در بزرگ‌نمایی‌های مختلف: الف) ۵ kx، ب) ۴۰ kx، ج) ۷۰ kx، د) ۱۴۰ kx.

جزئیات ساختاری یک لایه نازک به عواملی نظیر انرژی انباشت، دمای زیرلایه، ناخالصی‌ها، طبیعت شیمیایی و مکانیکی مواد و ... بستگی دارد. همان طور که در شکل (الف) و در بزرگنمایی پایین مشاهده می‌شود ساختار پوشش ایجاد شده حالت جزیره‌ای دارد که دلیل آن به نحوه‌ی انباشت پوشش بر می‌گردد که به آن رشد جزیره‌ای می‌گویند که در فصل دوم درباره‌ی آن بحث شد. اگر بخواهیم به طور خلاصه اشاره‌ای به نحوه‌ی رشد لایه بر روی زیرلایه کنیم می‌توان مراحل آن را به صورت زیر بیان کرد:

(۱) جدا شدن اتم از سرچشمه و حرکت آن به سمت زیرلایه

(۲) تشکیل خوشه‌ها در اثر پیوستن اتم‌ها به یکدیگر

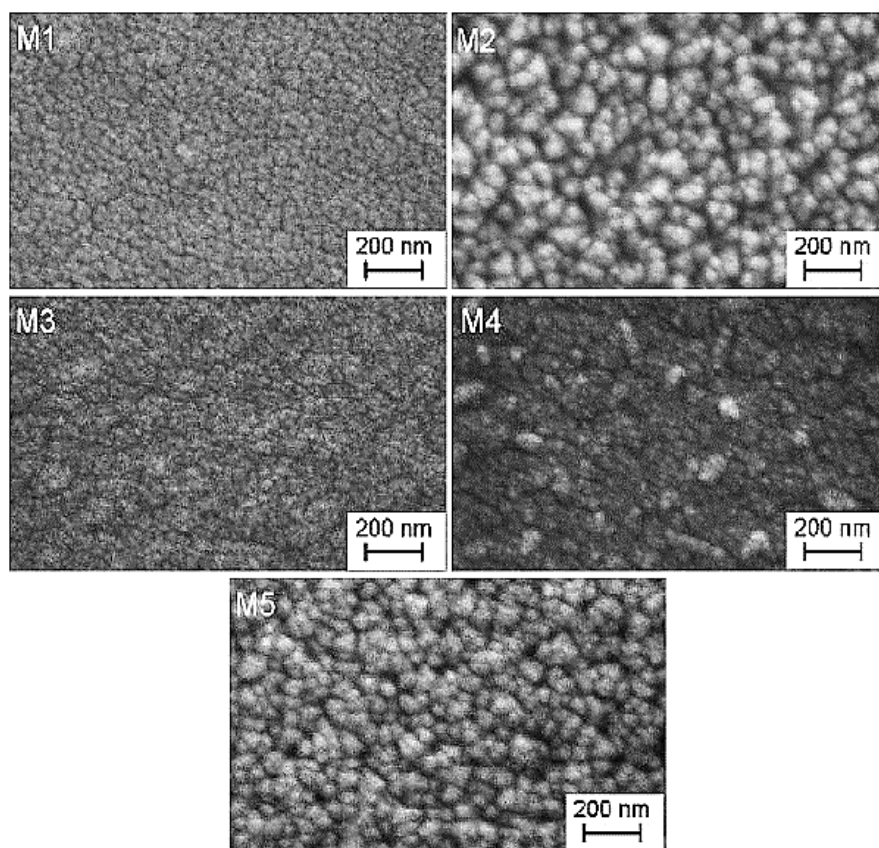
(۳) تشکیل هسته‌ها در اثر برخورد خوشه‌ها با یکدیگر

(۴) انباشت هسته‌ها و تشکیل جزیره‌ها

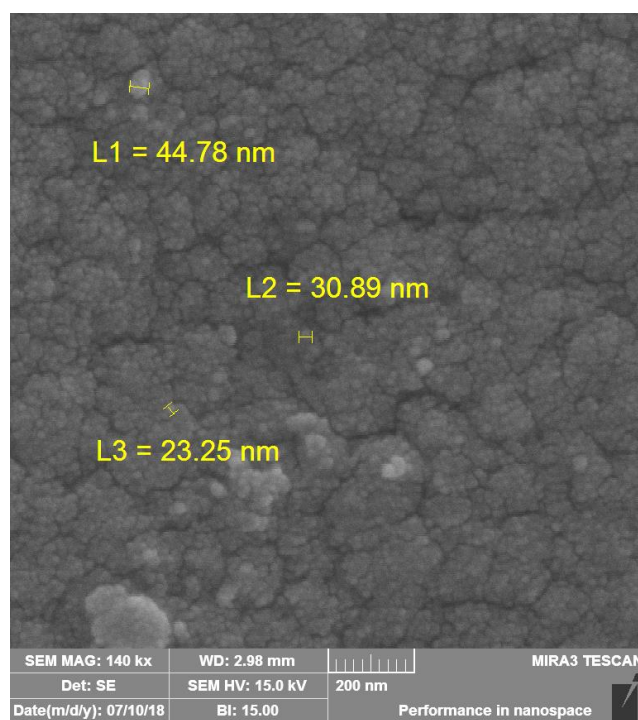
(۵) تشکیل لایه در اثر به هم پیوستن جزایر

با افزایش بزرگ‌نمایی (شکل‌های ب، ج و د) مشاهده می‌شود که ساختار پوشش متراکم و شبیه به گل کلم است. سطح پوشش صاف و بدون نقص ظاهر شد. چنین ساختاری در بررسی‌های بروسزیت^۱ و همکاران [۳۸] و گارسیا گنزالس و همکاران [۲۹] (شکل ۴-۸) مشاهده شده است. همان طور که در شکل ۴-۹ نشان داده شده است اندازه‌ی ذرات در مقیاس نانومتر بوده که این امر نشان دهنده نانو ساختار بودن پوشش است که تائیدی بر نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس و روش شر است.

¹ Broszeit

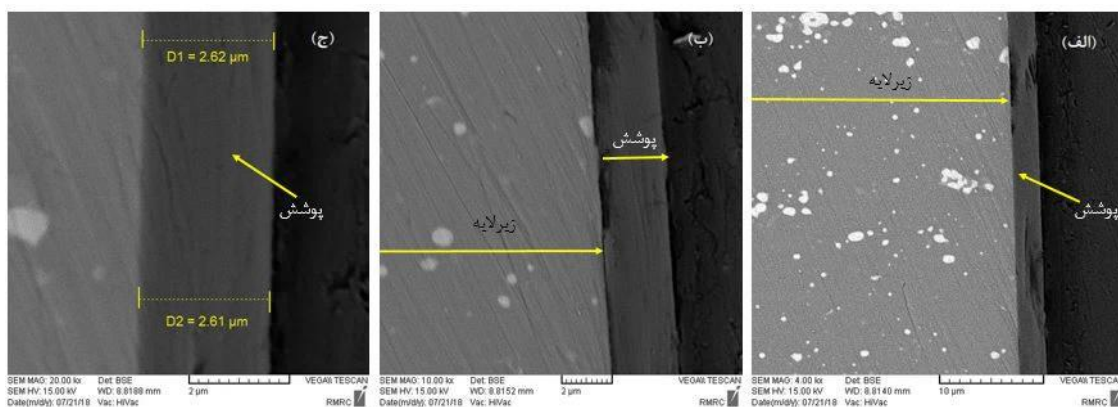


شکل ۴-۸: تصاویر میکروسکوپ الکترونی مشابه از تحقیق گارسیا گنزالس و همکارانش [۲۹].



شکل ۴-۹: ذرات اندازه گیری شده در نمونه N3.

ریزساختار سطح مقطع پوشش TiBN برای نمونه N3 در شکل ۴-۱۰ نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود ضخامت پوشش $2/6 \mu\text{m}$ گزارش شده است. با توجه به شکل می توان دید که پوشش کاملاً متراکم و بدون تخلخل بوده و چسبندگی خوبی به زیرلایه دارد. ضخامت پوشش می تواند به عواملی مانند افزایش نرخ نیتروژن، ولتاژ بیاس و فشار کاری بستگی داشته باشد که این عوامل را حکمت و همکارانش [۳۰] در تحقیق خود گزارش کردند.

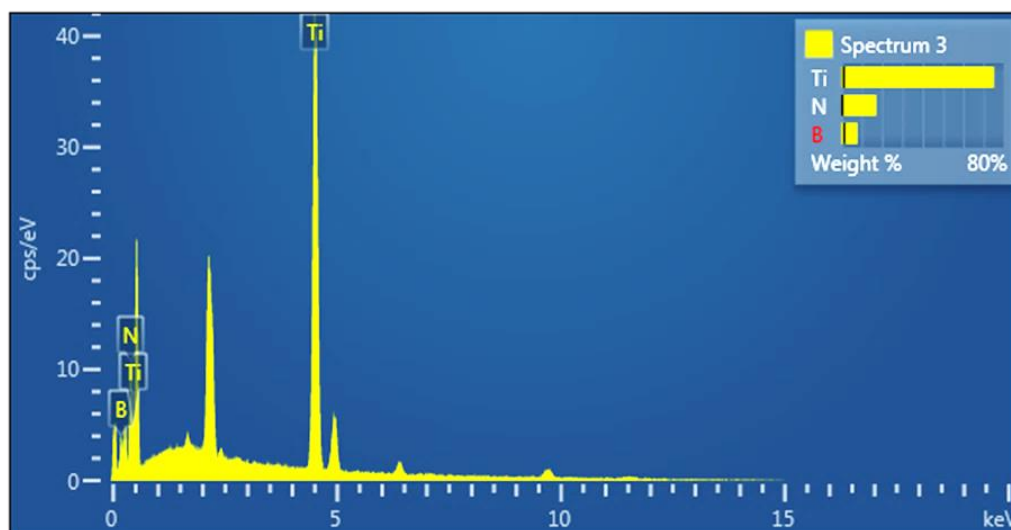


شکل ۴-۱۰: تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع پوشش در بزرگنمایی های: الف) 4 kX ، ب) 10 kX ، ج) 10 kX .

نتایج مربوط به آنالیز EDS از سطح پوشش TiBN در جدول ۳-۴ و شکل ۴-۱۱ آورده شده اند.

جدول ۳-۴: نتایج آنالیز EDS از نمونه N3

عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
بور	۷/۸۴	۲۰/۶۵
تیتانیوم	۷۵/۰۶	۴۴/۶۱
نیتروژن	۱۷/۱	۳۴/۷۴

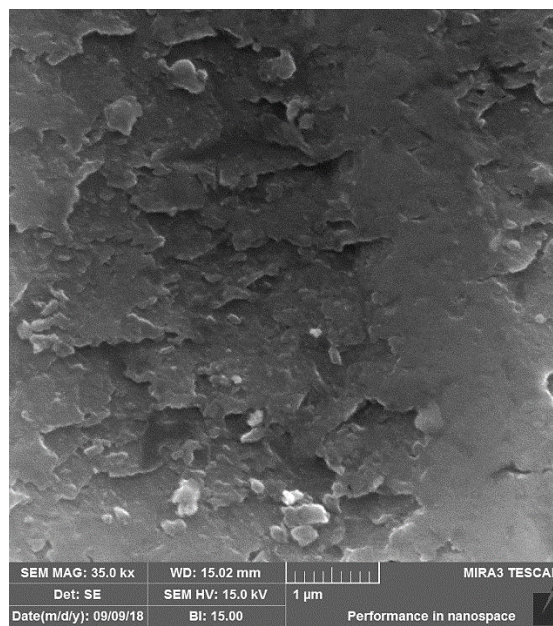


شکل ۴-۱۱: طیف EDS مربوط به سطح پوشش.

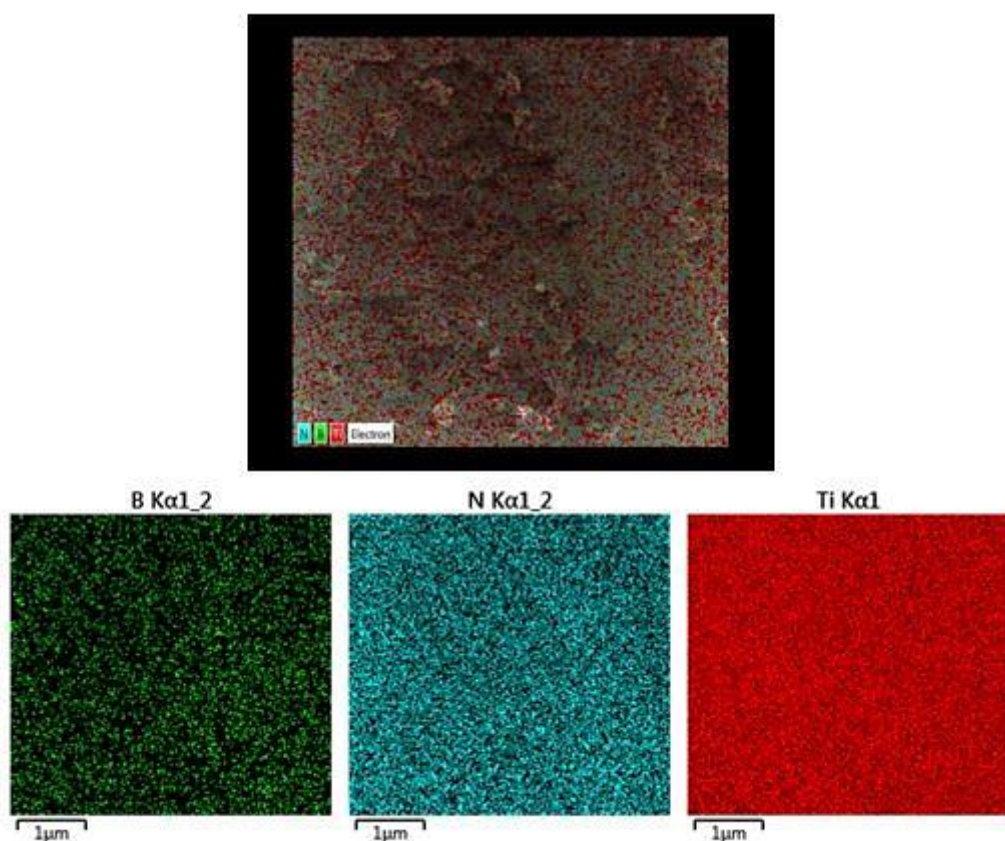
همان طور که مشاهده می‌شود حضور عناصر B، Ti و N در پوشش نشان دهنده تشکیل پوشش TiBN بوده و از طرفی نتیجه این آنالیز نتایج به دست آمده از آنالیز XRD را تأیید می‌کند. همان طور که از جدول مشاهده می‌شود درصد اتمی عناصر با هم متفاوت بوده که این موضوع متفاوت بودن استوکیومتری پوشش از حالت معمول را نشان می‌دهد و از طرف دیگر همین موضوع متفاوت بودن رنگ پوشش را توجیه می‌کند. تفاوت در رنگ پوشش به خاطر حضور فازهای کریستالی یا آمورف در نمونه های TiBN است. همان طور که در جدول ۴-۲ مشخص است کم بودن مقدار عنصر بور نسبت به عناصر نیتروژن و تیتانیوم می‌تواند دلیل بر بازده کند و پاش کم آن باشد. هیو^۱ و همکاران [۳۹] در بررسی خواص نوری پوشش‌های TiBN ایجاد شده به روش کند و پاش مغناطیسی بر روی زیرلایه‌ای که به فاصله x (۱۶/۵ cm) از دو هدف Ti و TiB_2 قرار داشت متوجه شدند که مورفولوژی پوشش نقش کمی در خاصیت بازتابی پوشش دارد و با افزایش مقدار نیتروژن و فاصله x خاصیت بازتابی پوشش کاهش می‌یابد که این موضوع بر رنگ پوشش اثر دارد. برای فاصله‌های کمتر از x رنگ پوشش سفید، زرد و بنفش و برای فاصله‌های بیشتر از x رنگ پوشش سفید یا خاکستری تیره بود.

^۱ He'au

وجود عناصر بور، تیتانیوم و نیتروژن و توزیع این عناصر نیز با استفاده از آنالیز Mapping که از سطح نمونه (شکل ۴-۱۲) گرفته شده است در شکل ۴-۱۳ نشان داده شده است. همچنین نتیجه این آنالیز تشکیل پوشش TiBN را تایید می‌کند. همان طور که در شکل‌ها می‌توان دید عنصر تیتانیوم نسبت به دیگر عناصر مقدار بیشتری داشته که می‌توان سه دلیل برای این امر ذکر کرد: استفاده از هدفی از جنس TiB_2 ، شناسایی عنصر تیتانیوم زیرلایه به دلیل ضخامت کم پوشش و بازده کند و پاش خوب تیتانیوم.



شکل ۴-۱۲: سطح نمونه مورد آنالیز Mapping در بزرگنمایی ۳۵ kx.



شکل ۴-۱۳: توزیع عناصر به دست آمده از آنالیز Mapping.

۴-۴ - نتایج آزمون نانوفروروندگی

نتایج حاصل از آزمون نانوفروروندگی برای نمونه N3 در جدول ۴-۴ آورده شده است.

جدول ۴-۴: نتایج آزمون نانوفروروندگی

دفعات اندازه گیری	۱	۲	۳	میانگین
مدول یانگ (GPa)	۳۲۳/۱۹	۱۷۹/۴۶	۱۶۵/۹۲	۲۲۲/۸۵
سختی (GPa)	۴/۴۷	۴/۷۹	۴/۶۹	۴/۶۵

همان طور که مشاهده می شود میانگین سختی و مدول یانگ به دست آمده به ترتیب برابر $4/65$ GPa و $222/85$ GPa است. نتایج به دست آمده از آنالیز XRD وجود سه فاز TiN ، BN و TiB_2 را در پوشش تأیید می کند. وجود گاز واکنشی نیتروژن سبب تشکیل فاز BN با ساختار هگزاگونال می شود. این فاز

خواصی شبیه به گرافیت دارد و اثر قابل توجهی بر خواص مکانیکی پوشش با تغییر ساختار آن می‌گذارد. همچنین حضور فاز h-BN وجود دو فاز سخت TiN و TiB₂ را تحت تأثیر خود قرار می‌دهد و منجر به کاهش سختی و مدول یانگ در این پوشش‌ها می‌شود. با توجه به آنالیز Mapping و توزیع عناصر دلیل کاهش در سختی و مدول یانگ اندازه‌گیری سختی فاز h-BN در پوشش است. از طرفی اعمال ولتاژ بایاس نیز می‌تواند عاملی در جهت کاهش سختی و مدول یانگ پوشش‌ها باشد. به دلیل آنکه با اعمال ولتاژ بایاس یک بار منفی روی سطح نمونه ایجاد شده که با توجه به مکانیزم فرآیند کند و پاش سبب جذب بیشتر اتم‌های جدا شده از هدف شده و در بهبود چسبندگی پوشش کمک می‌کند و از طرفی می‌دانیم که افزایش در چسبندگی، کاهش در سختی و مدول یانگ را به همراه دارد [۳۰]. کاهش در سختی پوشش‌ها با حذف تنش‌های فشاری در ساختار همراه است. با کاهش تنش فشاری افزایش در چسبندگی پوشش می‌تواند رخ دهد. در کل می‌توان متوجه شد که یک رفتار مشابه در سختی و مدول یانگ با افزایش جریان نیتروژن برای تمام نمونه‌ها وجود دارد که سبب کاهش سختی و مدول یانگ می‌شود. این کاهش به خاطر شروع شکل‌گیری فاز BN است. مقدار نیتروژن بیشتر در محفظه فاز نرم h-BN را در ساختار افزایش داده و تشکیل نانوکریستال‌ها را کاهش می‌دهد در نتیجه مقدار سختی کاهش می‌یابد. سایر شرایط پوشش‌دهی در این روش (کند و پاش) مانند فشار، توان، دما و ... می‌توانند بر خواص مکانیکی پوشش اثرگذار باشند.

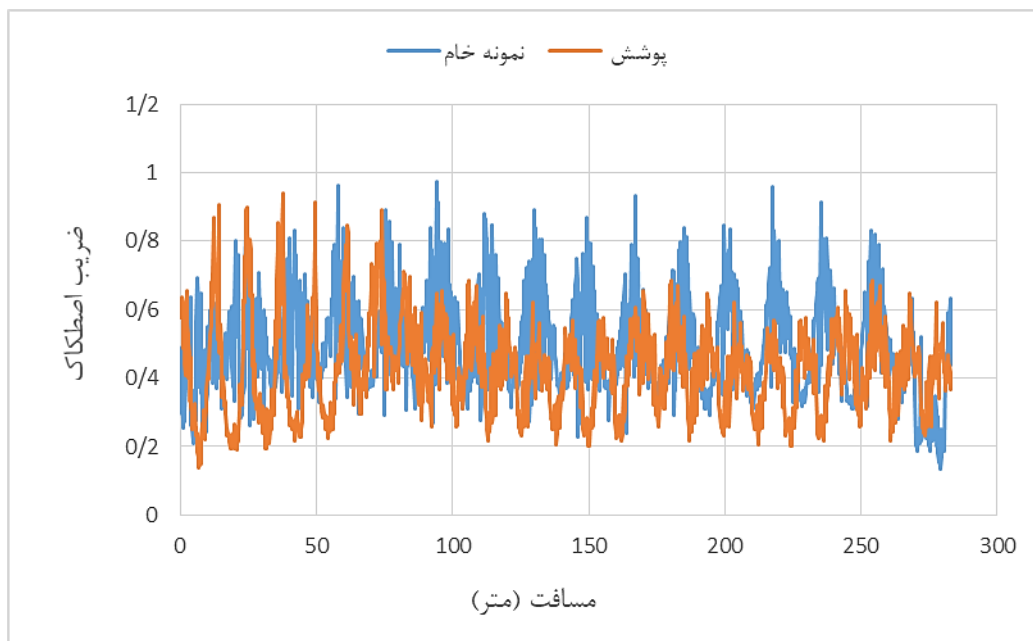
در تائید و مقایسه مطالب گفته شده می‌توان به بررسی چند تحقیق مشابه در این زمینه پرداخت. حکمت و همکارانش [۳۰] در اقدامی مشابه با ایجاد پوشش TiBN بر روی فولاد ابزار تحت نرخ جریان نیتروژن متفاوت (۲، ۴ و ۶) و ولتاژ بایاس متفاوت (۳۰، ۵۰ و ۷۰-) با نام‌های به ترتیب R1، R2 و R3 به بررسی سختی پوشش‌ها پرداختند و مقادیر سختی به ترتیب ۱۱/۶ GPa، ۱۰ GPa و ۹/۸ GPa به دست آوردند که دلیل کاهش در سختی را افزایش در مقدار نیتروژن و ولتاژ بایاس گزارش کردند. آن‌ها همچنین مشاهده کردند که در مقادیر کم نیتروژن، با افزایش ولتاژ بایاس سختی پوشش‌ها کم می‌شود.

در تحقیقی مشابه کارونا و همکارانش [۳۱] پوشش TiB_2 را تحت گاز خالص آرگون به روش کند و پاش پوشش داده و سختی و مدول یانگی به ترتیب 46 GPa و 545 GPa را گزارش کردند. در ادامه با ترکیب گاز نیتروژن به همراه آرگون مشاهده کردند که سختی پوشش‌ها به دلیل تشکیل نانوکامپوزیت h-BN با TiN و TiB_2 به مقادیری مانند $12/8 \text{ GPa}$ یا 11 GPa و ... کاهش می‌یابد که این امر مدول یانگ پوشش‌ها را نیز تحت تأثیر خود قرار داده و به مقادیری مانند 110 GPa و ... کاهش می‌یابد. در واقع می‌توان این نتیجه کلی را گرفت که با افزایش مقدار نیتروژن و ولتاژ بایاس مقدار سختی و مدول یانگ کاهش پیدا کرده و در مقابل چسبندگی افزایش می‌یابد.

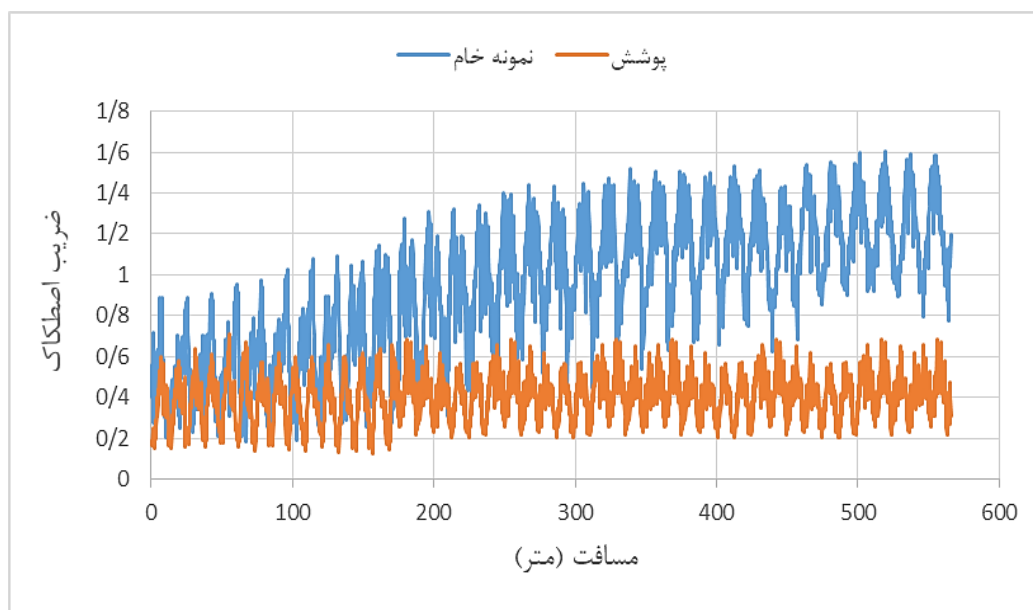
۴-۵- نتایج آزمون سایش

در شکل‌های ۴-۱۴، ۴-۱۵ و ۴-۱۶ به ترتیب نمودارهای مربوط به تغییرات ضریب اصطکاک برای نمونه خام و پوشش N_3 طی مسافت‌های 283 m ، 566 m و 943 m نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۴-۱۴ مشاهده می‌شود پس از طی مسافت 283 m نمونه خام و پوشش داده شده ضریب اصطکاک ثابتی داشته و تغییری در آن مشاهده نمی‌شود. در ابتدای نمودار مشاهده می‌شود که ضریب اصطکاک پوشش مقداری زیاد بوده و بعد کاهش پیدا کرده و ثابت می‌شود که علت آن را می‌توان به تطبیق شرایط بین دیسک و پوشش دانست.

با افزایش مسافت (شکل ۴-۱۵) مشاهده می‌شود که ضریب اصطکاک نمونه خام (محدوده $0/2-1/6$) افزایش پیدا کرده در حالی که ضریب اصطکاک پوشش (محدوده $0/2-0/6$) تغییر چندانی را نشان نمی‌دهد؛ که دلیل این امر را می‌توان به حضور فاز BN با ساختار هگزاگونال در ترکیب پوشش نسبت داد. همان طور که قبلاً گفته شد h-BN ساختاری شبیه به گرافیت داشته و فازی نرم بوده و یکی از ویژگی‌های آن غیر ساینده بودن این فاز است.



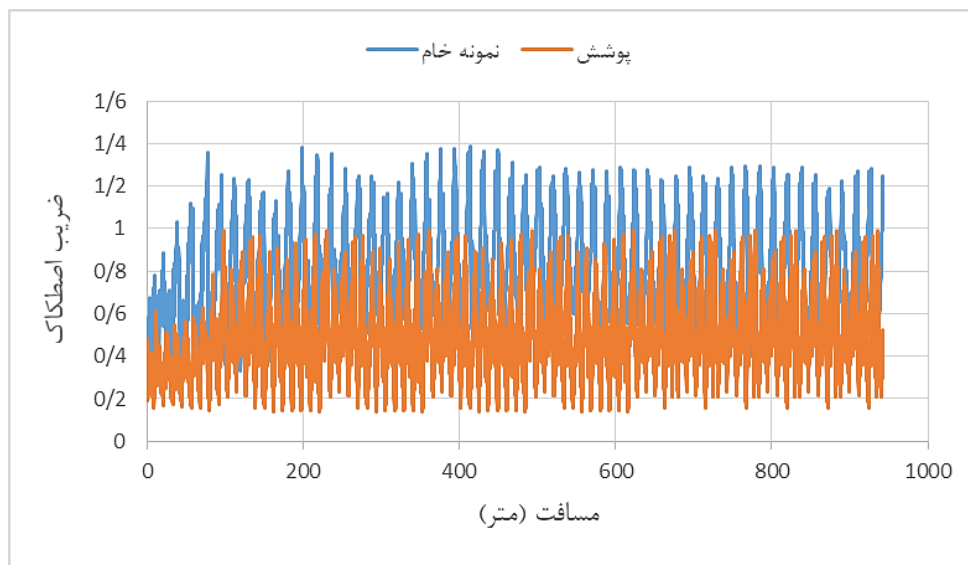
شکل ۴-۱۴: تغییرات ضریب اصطکاک برای نمونه N3 پس از طی مسافت ۲۸۳ متر.



شکل ۴-۱۵: تغییرات ضریب اصطکاک برای نمونه N3 پس از طی مسافت ۵۶۶ متر.

با توجه به شکل ۴-۱۶ می‌توان مشاهده کرد که با طی کردن مسافت ۹۴۳ m ضریب اصطکاک پوشش (محدوده ۰/۲-۱) و نمونه خام (محدوده ۰/۴-۱/۲) هر دو مقداری افزایش پیدا کرده و پس از آن ثابت می‌شوند که دلیل آن می‌تواند تغییر در نوع مکانیزم سایش باشد. همان طور که گارسیالوئیز و

همکارانش [۲۸] در تحقیق خود اشاره کردند، رفتار اصطکاک مستقل از بایاس اعمالی در طول رشد است و با افزایش جریان نیتروژن شکل گیری ذرات باقی مانده که توسط شکست فیلم سرچشمه می‌گیرند بیشتر می‌شود و تغییر تدریجی از سایش چسبنده به ساینده به عنوان عامل اصلی افزایش ضریب اصطکاک و نرخ سایش به وجود می‌آید. با طی کردن مسافت ۹۴۳ m پوشش به طور کامل تخریب و از سطح حذف می‌شود.



شکل ۴-۱۶: تغییرات ضریب اصطکاک برای نمونه N3 پس از طی مسافت ۹۴۳ متر.

از آن جهت که نتایج به دست آمده با نتایج به دست آمده از آنالیز XRD و نانوفوروندگی تطابق دارند، در آنالیز XRD حضور فاز h-BN تأیید شد. این فاز با ساختار هگزاگونال سبب کاهش ضریب اصطکاک می‌شود و از طرفی حضور همین فاز در نتایج آزمون نانوفوروندگی سبب کاهش سختی پوشش شد. عواملی نظیر ولتاژ بایاس، مقدار گاز نیتروژن، دمای زیرلایه و ... می‌توانند در این موضوع دخیل باشند. همان طور که چالیکس^۱ و همکارانش [۴۰] در پژوهش خود به این موضوع اشاره کردند که افزایش ولتاژ بایاس سبب کاهش مقاومت در برابر سایش و بهبود ضریب اصطکاک می‌شود.

¹ Chaleix

سائولا^۱ و همکارانش [۴۱] در بررسی اثر ولتاژ بایاس بر رفتار تریبولوژیکی پوشش‌های TiCN ایجاد شده به روش کند و پاش فرکانس رادیویی متوجه شدند که رفتار تریبولوژیکی پوشش‌ها به شدت به ولتاژ بایاس اعمال شده در حین پوشش‌دهی وابسته است. آن‌ها مشاهده کردند که پوشش‌های ایجاد شده بدون ولتاژ بایاس بدترین رفتار تریبولوژیکی را از خود نشان می‌دهند. در ادامه با اعمال ولتاژ بایاس ۷۰ V- مشاهده کردند که مقاومت به ساییش افزایش پیدا کرده و ضریب اصطکاک کاهش یافته است.

^۱ Saoula

فصل ۵ نتیجه گیری و پیشنهادها

۵-۱- خلاصه نتایج

۱. پوشش کامپوزیتی TiBN با ضخامت ۲/۶ میکرومتر به روش کند و پاش جریان مستقیم روی فولاد ابزار اعمال گردید.
۲. نتایج به دست آمده از آنالیز SEM نانوساختار بودن پوشش را تأیید کردند. همچنین تصاویر به دست آمده پوششی متراکم و بدون تخلخل را نشان دادند.
۳. سختی و مدول یانگ به دست آمده از آزمون نانوفروروندگی با توجه به اعمال ولتاژ بایاس و گاز واکنشی نیتروژن که سبب تشکیل فاز h-BN می شود مقادیر کمتری را نسبت به سایر پژوهش‌های صورت گرفته در این زمینه از خود نشان دادند.
۴. به دلیل حضور فاز h-BN در پوشش، نتایج به دست آمده از آزمون سایش ضریب اصطکاک کم پوشش در مقابل نمونه خام را نشان دادند.

۵-۲- پیشنهادها

۱. استفاده از روش‌های دیگر پوشش دهی مانند اسپری پلاسما، رسوب دهی با باریکه الکترونی و ...
۲. بررسی تأثیر ولتاژ بایاس روی خواص مکانیکی و تریبولوژیکی پوشش‌های TiBN
۳. بررسی تأثیر نرخ جریان گاز روی خواص مکانیکی و تریبولوژیکی پوشش‌های TiBN
۴. بررسی امکان شکل گیری فاز c-BN به عنوان یک فاز سخت در پوشش کامپوزیتی TiBN
۵. تحقیق و پژوهش در زمینه پوشش‌های جدید تر و کارآمدتر نظیر CrAlN، TiCN و ...

منابع

منابع فارسی

۱. صراف ماموری ر، خضایی م، (۱۳۹۵)، "معرفی و خواص تریبولوژیکی سرامیک های نانوساختار" چاپ اول، انتشارات جهاد دانشگاهی، تهران.
۲. میرعباس زاده ک، نایی پ، (۱۳۸۶)، "تکنولوژی ساخت لایه نازک و کاربردهای آن" چاپ دوم، انتشارات دانشگاه صنعتی امیر کبیر، تهران.
۳. کفاش یزدی ص، مقیم م، "مقدمه ای بر لایه های نازک" نانوساختارها، موجود در سایت:
<http://edu.nano.ir>
۴. محمدی م، اصلانی ن، (۱۳۹۵)، "نانوساختارها و نانومواد: سنتز، خواص و کاربردها" چاپ اول، انتشارات دانشگاه صنعتی شریف، تهران.
۵. علم خواه ح، "پوشش نانوساختار نیتريد تیتانیوم؛ سنتز، خواص و کاربردها" موجود در سایت:
<http://hardcoating.ir>
۷. گودرزی، م، ۱۳۹۵، پایان نامه ارشد، بررسی تاثیر پوشش های سرامیکی بر روی عملکرد و خواص صفحات دوقطبی تیتانیومی مورد استفاده در پیل های سوختی پلیمری، دانشکده شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود.
۱۷. مشایخی ج، (۱۳۹۳)، "مبانی لایه نشانی و آنالیز نانوساختار" چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی، تهران.
۱۸. شریفی ن، بهزادی ف، "روش های سنتز، آنالیز و کاربردهای لایه های نازک" نانوساختارها، موجود در سایت:
<http://edu.nano.ir>
۱۹. "کند و پاش" موجود در سایت: <http://thinfilmscience.com>
۳۲. تلافی م، ابویی و، (۱۳۹۳)، "آشنایی با روش های نوین شناخت و آنالیز مواد" چاپ اول، انتشارات فدک ایساتیس، تهران.
۳۶. قربان، م، ۱۳۹۲، پایان نامه ارشد، ساخت لایه های نازک سرامیکی از جنس زیرکونیا-آلومینا به روش ریخته گری نواری-تزریق پلیمری، دانشکده مکانیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

منابع انگلیسی

6. Marin-Ayral, R.M., et al., *Simultaneous synthesis and densification of titanium nitride by high pressure combustion synthesis*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. 20(14): p. 2679-2684.
8. Prokudina, V.K., *Titanium Nitride*, in *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, I.P. Borovinskaya, et al., Editors. 2017, Elsevier: Amsterdam. p. 398-401.
9. Pierson, H.O., *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications*. 1996: Elsevier Science.
10. Gromov, A.A. and L.N. Chukhlomina, *Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties and Applications*. 2015: Wiley. 332.
11. Vel, L., G. Demazeau, and J. Etourneau, *Cubic boron nitride: synthesis, physicochemical properties and applications*. Materials Science and Engineering: B, 1991. 10(2): p. 149-164.
12. Zhang, W., et al - ۳/۲۴ , *Cubic Boron Nitride Films: Properties and Applications A2 - Sarin, Vinod K*, in *Comprehensive Hard Materials*. 2014, Elsevier: Oxford. p. 607-639.
13. Gissler, W., *Structure and properties of Ti-B-N coatings*. Surface and Coatings Technology, 1994. 68 :۶۹-p. 556-563.
14. Effenberg, G. and S. Ilyenko, *Ternary Alloy Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data*. 2004: Springer.
15. Ma, X., C. Li, and W. Zhang, *Study on the phase diagram of the Ti-B-N system and the interfacial reaction of the Ti/BN joints*. Materials Science and Engineering: A, 2005. 392(1): p. 394-402.
16. Tracton, A.A., *Coatings Technology: Fundamentals, Testing, and Processing Techniques*. 2006: CRC Press.
20. Meng, L.-J. and M.P.d. Santos, *Characterization of titanium nitride films prepared by d.c. reactive magnetron sputtering at different nitrogen pressures*. Surface and Coatings Technology, 1997. 90(1): p. 64-70.
21. Bavadi, R. and S. Valedbagi, *Physical properties of titanium nitride thin film prepared by dc magnetron sputtering*. Materials Physics and Mechanics, 2012. 15: p. 167-172.
22. Chavda, M.R., et al., *Tribological Characterization of TiN Coatings Prepared by Sputtering*. Procedia Technology, 2016. 23: p. 36۴۱/-
23. Shinichi, K., et al., *Rf-sputter deposition of boron nitride thin films*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1991. 59-60: p. 341-343.

24. Ding, X.Z., X.T. Zeng, and H. Xie, *Cubic boron nitride films deposited by unbalanced RF magnetron sputtering and pulsed DC substrate bias*. *Thin Solid Films*, 2003. 429(1): p. 22-27.
25. Ulrich, S., J. Ye, and M. Stüber, *Influence of Ar–N₂ gas composition on the magnetron-sputter deposition of cubic boron nitride films*. *Surface and Coatings Technology*, 2010. 205: p. S96-S98.
26. Selbach, E., K. Schmidt, and M. Wang, *Investigations on cubic Ti(B,N) films prepared by reactive diode R.F. sputtering from a TiB₂ target*. *Thin Solid Films*, 1990. 188(2) : (p. 267-274.
27. Tamura, M. and H. Kubo, *Ti-B-N coatings deposited by magnetron arc evaporation*. *Surface and Coatings Technology*, 1992. 54-55: p. 255-260.
28. García-Luis, A., et al., *Mechanical properties of nanocrystalline Ti–B–(N) coatings produced by DC magnetron sputtering*. *Surface and Coatings Technology*, 2005. 200(1): p. 734-738.
29. García-González, L., et al., *Structure and mechanical properties of TiBN coatings fabricated by dc reactive sputtering technique*. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007. 186(1): p. 362-366.
30. Cicek, H., et al., *The effect of nitrogen flow rate on TiBN coatings deposited on cold work tool steel*. Vol. 28. 2014. 1140-1148.
31. Rupa, P.K.P., P.C. Chakraborti, and S.K. Mishra, *Structure and indentation behavior of nanocomposite Ti–B–N films*. *Thin Solid Films*, 2014. 564: p. 160-169.
34. Aihua, L., et al., *Friction and wear properties of TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN PVD nitride coatings*. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012. 31: p. 82-88.
35. Fischer-Cripps, A.C., *Nanoindentation*. 2013: Springer New York.
37. Wang, Q., F. Zhou, and J. Yan, *Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests*. *Surface and Coatings Technology*, 2016. 285: p. 203-213.
38. Broszeit, E., et al., *Tribological properties of r.f. sputtered Ti-B-N coatings under various pin-on-disc wear test conditions*. *Surface and Coatings Technology*, 1993. 58(1): p. 29-35.
39. Héau, C., et al., *Ultra-hard Ti–B–N coatings obtained by magnetron sputtering*. *Surface and Coatings Technology*, 1997. 97(1): p. 60-65.
40. Chaleix, L. and J. Machet, *Study of the composition and of the mechanical properties of TiBN films obtained by D.C. magnetron sputtering*. *Surface and Coatings Technology*, 1997. 91(1): p. 74-82.
41. Saoula, N., et al., *Influence of substrate bias on the structure and properties of TiCN films deposited by radio-frequency magnetron sputtering*. *Thin Solid Films*, 2016. 616: p. 521-529.

Abstract

Wear is the damaging, gradual removal or deformation of material at solid surfaces in mechanical or chemical condition. Like creep and fatigue, Wear is the processes that cause material damage and degradation, therefore the costs associated with wear in the industry are high. Advancement in surface engineering and the appearance of new anti-wear coatings, such as TiN, CrAlN, TiBN, etc., led to increase of wear resistance and friction improvement of component. In this research, TiBN coating was deposited on a DIN-4964 tool steel by direct current sputtering technique. The effect of nitrogen amount and bias voltage on the coating properties was investigated. Phase identification, morphology and surface microstructure, coating thickness, and the elemental distribution in coatings were studied by using X-ray diffraction and field emission scanning electron microscopy equipped with energy dispersive spectroscopy. The mechanical properties and tribological behaviors of coatings were evaluated by nanoindentation and pin on disk test. The XRD results and FESEM investigation confirmed the formation of nanostructure TiBN on the coatings and the amount of Young's modulus and hardness were respectively 4.65 GPa and 222.85 GPa. Increasing of nitrogen flow rate led to formation of more BN phase in the coatings. The presence of the h-BN phase in the coating reduced the coating coefficient of friction in comparison to tool steel substrate.

Keywords: TiBN coating; Sputtering; Nanoindentation; Wear test; Coefficient of Friction



Faculty of Chemical and Materials Engineering

M.Sc. Thesis in Ceramic Engineering

Deposition of TiBN Nanostructure Coating on Tools Steel and Study of its Mechanical and Tribological Properties

By: Seyed Khashayar Shahrokhi

Supervisor:

Dr. Majid Mohammadi

September 2018