

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی شیمی و مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد مرکب

مشخصه‌یابی و بررسی خواص خوردگی پوشش کامپوزیتی
 TiB_2/Cu اعمال شده روی زیرلایه فولاد زنگ‌نزن
آستنییتی ۳۰۴ به روش کندوپاش مغناطیسی

نگارنده : امیر کاویانی

اساتید راهنما :

دکتر محسن کریمی

دکتر منصور بزرگ

استاد مشاور :

دکتر مرضیه عباسی

اسفند ۱۴۰۰

تعهد نامه

اینجانب امیر کاویانی کتولی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد و متالورژی دانشکده مهندسی شیمی و مواد دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه مشخصه یابی و بررسی خواص خوردگی پوشش کامپوزیتی TiB_2/Cu اعمال شده روی زیرلایه فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴ به روش کندوپاش مغناطیسی تحت راهنمایی دکتر محسن کریمی و دکتر منصور بزرگ متعهد می شوم

- 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 می باشد 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 می باشد . 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 نمی باشد.

چکیده

در این تحقیق به بررسی اثر متغیرهای توان فرکانس رادیویی، ولتاژ بایاس زیرلایه و فشار کاری روی فازهای ایجاد شده، مورفولوژی سطح، خواص مکانیکی و شیمیایی، پوشش کامپوزیتی دی‌بوراید تیتانیوم-مس تولید شده با روش کندوپاش مغناطیسی درون گاز خنثی آرگون، روی زیرلایه فولاد زنگ‌زن آستنیتی پرداخته شده است. برای بررسی ساختار ماده، ترکیب شیمیایی و خواص مکانیکی و شیمیایی پوشش تولید شده از آنالیزها و آزمون‌های پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، آنالیز عنصری، آزمون نانو فرورندگی، آزمون امیدانس و پلاریزاسیون الکتروشیمیایی استفاده شد. طبق بررسی‌های انجام شده مشاهده شد که با افزایش متغیر توان فرکانس رادیویی متصل به ماده هدف مس، نرخ کندوپاش این ماده هدف افزایش پیدا کرد و به طبع آن میزان مس موجود در ترکیب شیمیایی پوشش افزایش یافت، همچنین با افزایش مقدار این متغیر اندازه دانه‌های پوشش تولید کاهش یافت و مقاومت خوردگی پوشش نیز کمتر شد. برای بررسی تاثیر متغیر ولتاژ بایاس اعمال شده به زیرلایه، در سه مقدار مختلف ۰V، ۵۰V و ۱۰۰V- اثر این متغیر بررسی شد. مشاهده گردید با افزایش مقدار این متغیر، عیوبی روی سطح لایه ایجاد گردید که باعث کاهش مقاومت خوردگی این پوشش شد. در انتها تاثیر متغیر فشار کاری بر روی پوشش تولید شده بررسی شد. مشاهده گردید با کاهش مقدار فشار کاری، نرخ کندوپاش و مقاومت به خوردگی پوشش افزایش می‌یابد همچنین با کاهش مقدار این متغیر، مقدار مس موجود در مرزخانه‌ها افزایش می‌یابد که باعث کاهش سختی پوشش تولید شده از ۳/۸۵ GPa به ۱/۷۶ GPa می‌گردد.

واژگان کلیدی:

پوشش کامپوزیتی، دی‌بوراید تیتانیوم-مس، کندوپاش مغناطیسی، ولتاژ بایاس، نانوفرورندگی، پلاریزاسیون

فهرست مطالب

۱	فصل ۱ : مقدمه
۲	۱-۱ مقدمه
۳	فصل ۲ : مروری بر منابع
۴	۱-۲ فولاد
۴	۲-۲ انواع فولادها
۵	۱-۲-۲ فولادهای زنگ‌نزن
۶	۳-۲ اهمیت پوشش‌دهی فولادها
۶	۴-۲ فرایندهای پوشش‌دهی فولادها
۷	۵-۲ تاریخچه کندوپاش
۸	۶-۲ سیستم کندوپاش
۹	۷-۲ مکانیزم کندوپاش
۱۱	۸-۲ انواع روش‌های کندوپاش مغناطیسی
۱۱	۱-۸-۲ کندوپاش مغناطیسی DC
۱۲	۲-۸-۲ کندوپاش مغناطیسی RF
۱۲	۳-۸-۲ کندوپاش واکنشی
۱۳	۴-۸-۲ کندوپاش میدان بسته مغناطیسی
۱۴	۵-۸-۲ کندوپاش مغناطیسی پالسی
۱۴	۹-۲ پلاسما
۱۵	۱-۹-۲ نواحی پلاسما
۱۷	۱۰-۲ پوشش‌های بورایدی
۱۸	۱۱-۲ دی‌بوراید تیتانیوم
۱۹	۱-۱۱-۲ بهبود خواص دی‌بوراید تیتانیوم
۲۰	۲-۱۱-۲ افزودن عناصر مختلف

۲۷	تغییر پارامترهای لایه‌نشانی	۳-۱۱-۲
۳۵	فصل ۳: روش تحقیق	
۳۶	آماده‌سازی نمونه‌ها	۱-۳
۳۸	دستگاه کندوپاش مغناطیسی	۲-۳
۳۸	جنس ماده هدف	۳-۳
۳۹	شرایط و روش پوشش‌دهی	۴-۳
۴۰	روش‌های ارزیابی خواص پوشش‌ها	۵-۳
۴۰	بررسی فازهای موجود در پوشش	۱-۵-۳
۴۱	بررسی ریزساختار و مورفولوژی سطح	۲-۵-۳
۴۱	آزمون نانوفروروندگی	۳-۵-۳
۴۵	آزمون امیدانس الکتروشیمیایی	۴-۵-۳
۴۶	آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی	۵-۵-۳
۴۷	شماتیکی از مراحل روش تحقیق	۶-۳
۴۹	فصل ۴: نتایج و بحث	
۵۰	بررسی عوامل متغیر	۱-۴
۵۰	توان RF	۱-۱-۴
۶۸	ولتاژ بایاس	۲-۱-۴
۸۰	فشار کاری	۳-۱-۴
۹۵	فصل ۵: نتیجه‌گیری و پیشنهادات	
۹۶	خلاصه نتایج	۱-۵
۹۷	پیشنهادات	۲-۵

فهرست اشکال

- شکل ۱-۲ شماتیکی از طبقه‌بندی کلی فولادها..... ۵
- شکل ۲-۲ شماتیک فرایند لایه‌نشانی به روش کندوپاش ۱۰
- شکل ۲-۳ شماتیک کلی از روش کندوپاش مغناطیسی RF ۱۲
- شکل ۲-۴ شماتیک کندوپاش میدان بسته مغناطیسی ۱۳
- شکل ۲-۵ نواحی مختلف پلازما ۱۵
- شکل ۲-۶ ساختار کریستالی دی‌بوراید تیتانیوم ۱۸
- شکل ۲-۷ نتایج سختی بر حسب مقدار نیکل افزوده ۲۱
- شکل ۲-۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح در سمت چپ و سطح مقطع در سمت راست با مقادیر مختلف نیکل. شکل (الف) و (ب) عاری از نیکل، شکل (ج) و (د) حاوی ۶/۲ at.% نیکل و شکل (ه) و (ی) حاوی ۱۲/۶ at.% نیکل می‌باشد ۲۲
- شکل ۲-۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (الف) نمونه‌ی عاری از نیکل و (ب) نمونه‌ی حاوی Ni ۱۰/۸at.% ۲۳
- شکل ۲-۱۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا از نمونه‌ی حاوی Ni ۱۰/۸at.% ۲۴
- شکل ۲-۱۱ نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی و شماتیکی از ریزساختار دانه‌ها و جهت رشد ترک‌ها ۲۶
- شکل ۲-۱۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح مقطع با میزان ولتاژ بایاس مختلف، (الف) بایاس ۲۰۰۷-، (ب) بایاس ۱۰۷+ و (ج) بایاس ۵۰۷+ ۲۷
- شکل ۲-۱۳ الگوی XRD پوشش دی‌بوراید تیتانیوم در مقادیر مختلف ولتاژ بایاس ۲۹
- شکل ۲-۱۴ مقدار تنش باقی‌مانده بر حسب ولتاژ بایاس در دماهای، اتاق، ۳۰۰°C و ۵۰۰°C ۳۰
- شکل ۲-۱۵ نرخ لایه‌نشانی نمونه‌ها در مقادیر مختلف ولتاژ بایاس به همراه ضخامت پوشش تشکیل شده... ۳۱
- شکل ۲-۱۶ مقایسه مشخصات کیفی پوشش در محیط‌های مختلف گازی..... ۳۳
- شکل ۳-۱ نمونه‌ای از زیرلایه‌های پولیش شده قبل از لایه‌نشانی ۳۷
- شکل ۳-۲ دستگاه کندوپاش دانشگاه صنعتی شاهرود ۳۸
- شکل ۳-۳ تصویر SEM از نوک فرورونده سه وجهی برکویچ ۴۳

- شکل ۳-۴ نمونه‌ای از منحنی نیرو _ جابجایی حاصل از آزمون نانوفروروندگی ۴۴
- شکل ۳-۵ دستگاه نانوفروروندگی دانشگاه صنعتی شاهرود ۴۵
- شکل ۳-۶ دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات دانشگاه صنعتی شاهرود ۴۶
- شکل ۳-۷ شماتیکی از مراحل انجام روش تحقیق ۴۷
- شکل ۴-۱ الگوی پراش مربوط به نمونه‌های RF(10) تا RF(40) ۵۱
- شکل ۴-۲ تصاویر برازش قله پراش اشعه ایکس (الف) نمونه RF(30) و (ب) نمونه RF(40) ۵۴
- شکل ۴-۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح (a-d) و سطح مقطع (e-h) به ترتیب RF(10)-RF(40) ۵۷
- شکل ۴-۴ طیف پراش انرژی پرتو ایکس مربوط به نمونه RF(40) ۶۰
- شکل ۴-۵ توزیع عناصر بدست آمده در آنالیز Mapping برای نمونه RF(10) ۶۱
- شکل ۴-۶ توزیع عناصر بدست آمده در آنالیز Mapping برای نمونه RF(30) ۶۲
- شکل ۴-۷ توزیع عناصر بدست آمده در آنالیز Mapping برای نمونه RF(40) ۶۳
- شکل ۴-۸ منحنی نایکوئیست الکتروشیمیایی مربوط به نمونه‌های RF(10) و RF(20) ۶۴
- شکل ۴-۹ منحنی نایکوئیست الکتروشیمیایی مربوط به نمونه‌های زیرلایه و RF(20) ۶۵
- شکل ۴-۱۰ مدار معادل استفاده شده در آزمون‌های الکتروشیمیایی ۶۵
- شکل ۴-۱۱ منطبق‌سازی منحنی نایکوئیست مربوط به نمونه RF(10) با مدار معادل ۶۶
- شکل ۴-۱۲ منحنی پلاریزاسیون الکتروشیمیایی نمونه‌های RF(10) و RF(20) ۶۷
- شکل ۴-۱۳ الگوی پراش مربوط به نمونه‌های V(0)، V(-50) و V(-100) ۷۰
- شکل ۴-۱۴ تصاویر برازش قله پراش اشعه ایکس (الف) نمونه V(0)، (ب) نمونه V(-50) و (ج) نمونه V(-100) ۷۱
- شکل ۴-۱۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی (الف) و (ج) مربوط به نمونه V(0)، (ب) و (د) مربوط به نمونه V(-100) ۷۴
- شکل ۴-۱۶ طیف پراش انرژی پرتو ایکس مربوط به نمونه V(0) ۷۶
- شکل ۴-۱۷ طیف پراش انرژی پرتو ایکس مربوط به نمونه V(-50) ۷۶
- شکل ۴-۱۸ توزیع عناصر بدست آمده در آنالیز Mapping برای نمونه V(0) ۷۷
- شکل ۴-۱۹ توزیع عناصر بدست آمده در آنالیز Mapping برای نمونه V(-50) ۷۷

- شکل ۴—۲۰ منحنی نایکوئیست الکتروشیمیایی مربوط به نمونه‌های $V(0)$ و $V(-100)$ ۷۸
- شکل ۴—۲۱ منحنی پلاریزاسیون الکتروشیمیایی نمونه‌های $V(0)$ و $V(-100)$ ۷۹
- شکل ۴—۲۲ الگوی پراش مربوط به نمونه‌های $P(3E-2)$ ، $P(8E-3)$ و $P(2E-3)$ ۸۲
- شکل ۴—۲۳ تصاویر فیت قله پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه‌های، (الف)، $P(3E-2)$ ، (ب)، $P(8E-3)$ و (ج)،
 $P(2E-3)$ ۸۳
- شکل ۴—۲۴ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی مربوط سطح و سطح مقطع نمونه‌های، $P(3E-2)$ ،
 $P(8E-3)$ و $P(2E-3)$ ۸۶
- شکل ۴—۲۵ طیف پراش انرژی پرتو ایکس مربوط به نمونه $P(8E-3)$ ۸۷
- شکل ۴—۲۶ توزیع عناصر به دست آمده از آنالیز Mapping برای نمونه‌های $P(3E-2)$ ، $P(8E-3)$ و $P(2E-3)$ ۸۸
- شکل ۴—۲۷ منحنی نایکوئیست الکتروشیمیایی مربوط به نمونه‌های $P(3E-3)$ و $P(2E-3)$ ۸۹
- شکل ۴—۲۸ منحنی پلاریزاسیون الکتروشیمیایی نمونه‌های $P(3E-2)$ و $P(2E-3)$ ۹۰
- شکل ۴—۲۹ سختی و مدول یانگ پوشش TiB_2-Cu بر حسب مقدار مس موجود در پوشش ۹۳

فهرست جداول

- جدول ۱-۲ برخی از خواص فیزیکی، مکانیکی و اکسیداسیون دی‌بوراید ها ۱۷
- جدول ۲-۲ نتایج سختی و مدول یانگ اندازه‌گیری شده به روش نانوسختی ۲۵
- جدول ۳-۲ مقایسه مقادیر مختلف ولتاژ بایاس و تنش باقی‌مانده در پوشش TiB_2 ۲۸
- جدول ۴-۲ مقادیر سختی، مدول یانگ و تنش پسماند تعدادی از نمونه‌ها ۳۱
- جدول ۵-۲ مشخصات مکانیکی زیرلایه و پوشش ۳۲
- جدول ۱-۳ ترکیب شیمیایی زیرلایه فولادی ۳۶
- جدول ۱-۴ عوامل لایه‌نشانی مربوط به بررسی متغیر توان RF ۵۰
- جدول ۲-۴ اندازه بلورک‌های فاز TiB_2 ۵۵
- جدول ۳-۴ نتایج آنالیز عنصری صفحه‌ای برای نمونه‌های RF(10)، RF(30) و RF(40) ۵۸
- جدول ۴-۴ نتایج حاصل از منطبق‌سازی نمونه‌ها با مدار معادل ۶۷
- جدول ۵-۴ نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های RF(10) و RF(20) ۶۸
- جدول ۶-۴ عوامل لایه‌نشانی مربوط به بررسی ولتاژ بایاس ۶۹
- جدول ۷-۴ نتایج محاسبه اندازه بلورک‌های TiB_2 و Cu ۷۲
- جدول ۸-۴ نتایج آنالیز عنصری EDS برای نمونه‌های V(0) و V(-50) ۷۵
- جدول ۹-۴ نتایج حاصل از منطبق‌سازی نمونه‌ها با مدار معادل ۷۸
- جدول ۱۰-۴ نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های V(0) و V(-100) ۸۰
- جدول ۱۱-۴ عوامل لایه‌نشانی مربوط به بررسی متغیر فشارکاری ۸۰
- جدول ۱۲-۴ نتایج محاسبه اندازه بلورک‌های TiB_2 و Cu ۸۴
- جدول ۱۳-۴ نتایج حاصل از منطبق‌سازی نمونه‌ها با مدار معادل ۸۹
- جدول ۱۴-۴ نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های P(2E-3) و P(3E-2) ۹۱
- جدول ۱۵-۴ نتایج آزمون نانوفروروندگی ۹۲

فصل ۱ : مقدمه

۱-۱ مقدمه

امروزه فولادها در صنایع مختلف کاربردهای گسترده‌ای دارند. ضعف فولادها در خواص مکانیکی و تریبولوژیکی و خواص خوردگی موجب محدودیت استفاده از آنها می‌گردد که برای رفع این محدودیت‌ها از مهندسی سطح و پوشش‌دهی استفاده می‌شود.

خانواده بوراید فلزات واسطه به عنوان یک ترکیب سرامیکی با خواص منحصر به فردی همانند، نقطه ذوب بالا، سختی بالا، مقاومت خوردگی و همینطور هدایت الکتریکی خوب، شناخته می‌شود. خواص ویژه دی‌بوراید تیتانیوم، این ترکیب را گزینه مناسبی برای پوشش‌های مقاوم در برابر سایش، مانند ابزار برش کرده است. این پوشش با استفاده از روش کندوپاش مغناطیسی که یک روش متداول برای تولید پوشش‌های لایه نازک است بر روی زیرلایه فولادی اعمال می‌شود. با تغییر متغیرهای کندوپاش مغناطیسی مثل توان اعمال شده به کاتد، ولتاژ بایاس اعمال شده به زیرلایه و فشار کاری محفظه خلأ یا تغییر در ترکیب شیمیایی پوشش با اضافه کردن یک ترکیب دیگر به پوشش مثل عنصر مس، کیفیت پوشش تولید شده و خواص آن تغییر می‌کند که در این تحقیق به بررسی خواص مکانیکی و خوردگی پوشش TiB_2-Cu می‌پردازیم.

فصل ۲ : مروری بر منابع

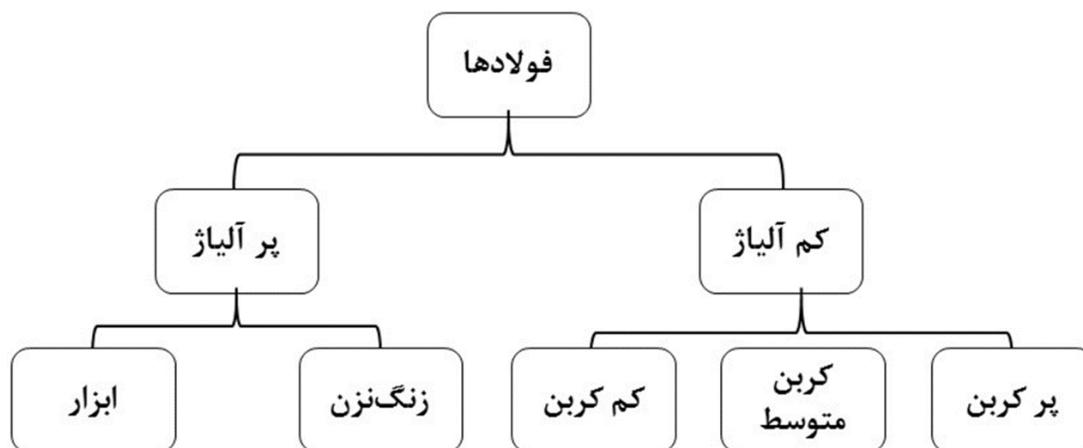
۲-۱ فولاد

فولاد، آلیاژی تشکیل شده از آهن و کربن می‌باشد. بخش عمده فولاد را عنصر آهن تشکیل می‌دهد، درصد وزنی کربن در فولادها از ۰/۰۰۲ تا ۲/۱ متغیر است. عناصر دیگری مثل منگنز، سیلیسیوم، گوگرد و فسفر در تشکیل فولادها نقش دارند. علاوه بر این عناصر، عناصر دیگری مثل، کروم، نیکل، مولیبدن، بور و وانادیوم در فولادها هستند و با وجود اینکه مقدار کمی از آنها در فولادها وجود دارد، تأثیر زیادی روی خواص فولادها می‌گذارند [۱].

۲-۲ انواع فولادها

فولادها را از جنبه‌های مختلفی می‌توان دسته‌بندی کرد. مهمترین دسته‌بندی فولادها، بر اساس عناصر آلیاژی موجود در آنها می‌باشد. از لحاظ عناصر آلیاژی فولادها به دو دسته فولادهای کربنی ساده یا کم آلیاژ و فولادهای آلیاژی تقسیم‌بندی می‌شوند. فولادهای کربنی ساده، خود به سه دسته کم کربن، کربن متوسط و پر کربن و فولادهای آلیاژی نیز به دو دسته، فولاد زنگ‌نزن^۱ و فولاد ابزار تقسیم‌بندی می‌شود [۲]. در شکل ۱-۲ شماتیکی از طبقه‌بندی فولادها نشان داده شده است.

^۱ Stainless Steel



شکل ۲-۱ شماتیکی از طبقه‌بندی کلی فولادها

۲-۲-۱ فولادهای زنگ‌نزن

فولادهای زنگ‌نزن دارای حداقل ۱۲ درصد وزنی، عنصر Cr هستند. مقاومت این فولاد در برابر خوردگی به علت وجود یک پوشش لایه نازک از جنس اکسید طبیعی کروم می‌باشد که به سرعت در حضور اکسیژن بر سطح فلز ایجاد می‌شود [۳].

فولادهای زنگ‌نزن را با توجه به ساختارشان می‌توان به پنج دسته، فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی، فریتی، مارتنزیتی، دوپلکس و فولادهای زنگ‌نزن رسوب سخت شونده، تقسیم کرد.

۲-۲-۱-۱ فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی

فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی بزرگترین خانواده از فولادهای زنگ‌نزن می‌باشند. این فولادها دارای میکروساختار آستنیتی هستند که یک ساختار کریستالی وجوه مرکز پر^۱ دارند، همچنین این گروه دارای خواص غیرمغناطیسی است. فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی را می‌توان به دو زیرگروه سری ۲۰۰ و سری ۳۰۰ تقسیم‌بندی

^۱ Face Centered Cubic (FCC)

کرد. فولادهای زنگ‌نزن سری ۳۰۰، فولادهای آلیاژ کروم و نیکل می‌باشند که از پرکاربردترین فولادهای این گروه هستند. معروف‌ترین درجه^۱ این فولادها، فولاد ۳۰۴ است که با نام فولاد ۱۸/۸ یا ۱۸/۱۰ نیز شناخته می‌شود، که در آن ۱۸٪ کروم و ۸ یا ۱۰ درصد نیکل استفاده می‌شود [۴].

۲-۳ اهمیت پوشش‌دهی فولادها

از فولادها در گستره وسیعی از کاربردها مثل راکتورهای هسته‌ای، مهندسی پزشکی، توربین‌های آبی، سلول‌های سوختی و صنایع غذایی استفاده می‌شود [۵]، با این حال، ضعف در خواص مکانیکی و تریبولوژیکی آنها، مثل استحکام تسلیم پایین، سختی کم و مقاومت سایش ضعیف [۶]، گستره‌ی استفاده از فولادها را محدود می‌کند، علاوه بر این، فولادها در برخی از محیط‌های خوردنده، نیاز به تقویت مقاومت خوردگی دارند [۷]. برای بهبود خواص فولادها از روش‌های مختلف مهندسی سطح و پوشش‌دهی استفاده می‌شود.

۲-۴ فرایندهای پوشش‌دهی فولادها

پوشش‌ها و روش‌های پوشش‌دهی متنوعی برای بهبود خواص الکتریکی، تریبولوژیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و مکانیکی فولادها طراحی شده است. پوشش‌های مختلفی مثل، کربن شبه الماس^۲ [۸]، نیتريد کروم [۹]، هماتیت^۳ [۱۰]، هیدروکسی آپاتیت [۱۱]، Al_2O_3/TiO_2 [۱۲]، TiB_2 [۱۳] و ... با روش‌های متنوعی همچون،

¹ Grade

² DLC

³ Fe_2O_3

سل- ژل [۱۱]، لایه‌نشانی قوس فیلتر شده^۱ [۱۴]، نیتراسیون پلاسمایی^۲ [۱۵]، کندوپاش مغناطیسی^۳ [۱۳] و ... روی فولادهای آستنیتی اعمال می‌شوند.

کندوپاش مغناطیسی، یکی از روش‌های لایه‌نشانی فیزیکی از فاز بخار^۴ است که بصورت گسترده برای رسوب پوشش‌های سخت در چند سال اخیر استفاده شده است. این روش برای تحقیقات امروزی و برای تولید گستره وسیعی از رسوب ترکیبات و آلیاژها کاربرد دارد. علت محبوبیت این روش را می‌توان به چند عامل نسبت داد، از جمله اینکه دستگاه کندوپاش مغناطیسی قادر به تولید فیلم‌های ترکیبی نازک با استوکیومتری قابل کنترل و همچنین قادر به تولید ترکیبات با نرخ رسوب بالا در مقیاس صنعتی می‌باشد [۱۶].

۲-۵ تاریخچه کندوپاش

پدیده کندوپاش برای اولین بار در سال ۱۸۵۲ میلادی درون یک لوله تخلیه گازی با جریان مستقیم^۵، توسط محققى به نام گرو^۶، مشاهده شده. او متوجه شد که سطح کاتد، توسط یون‌های گازی ایجاد شده در اثر تخلیه الکتریکی درون لوله، کنده شده و ذرات آن روی دیواره درونی لوله نشست کرده است [۱۷]. در سال ۱۸۷۷ میلادی، محقق دیگری به نام رایت^۷، با استفاده از مشاهدات آقای گرو در مورد پدیده کندوپاش، به بررسی کاربردی این پدیده پرداخت. او اقدام به ایجاد پوشش‌های لایه نازک فلزی، که خواص نوری^۸ خوبی داشتند، بر روی لنزهای بکار رفته در تلسکوپ کرد [۱۸].

¹ Filterd Arc Deposition

² Plasma nitriding

³ Magnetron sputtering

⁴ Physical Vapour Deposition

⁵ DC Gas discharge tube

⁶ Grove

⁷ Wright

⁸ Optic

در سال ۱۸۷۹ میلادی، پژوهشگری به نام کروکس^۱، با بهبود در سیستم خلا لوله تخلیه الکتریکی [۱۹]، به بررسی مشخصات محیط گازی درون لوله که در سال‌های بعد پلاسما نام گرفت با استفاده از طیف سنجی نوری^۲ پرداخت. در طی این تحقیقات او متوجه شد که حول قطب منفی لوله یعنی کاتد، یک ناحیه تاریک ایجاد می‌شود [۲۰]، این ناحیه، ناحیه تاریک کروکس نام گرفت. چندین سال بعد یعنی در سال ۱۹۰۷، محققى به نام استون^۳، با بررسی بیشتر ناحیه تاریک کروکس، یک ناحیه تاریک دیگر که درون ناحیه تاریک کروکس قرار داشت را مشاهده کرد، این ناحیه از نظر ضخامت بسیار نازک‌تر از ناحیه تاریک کروکس بود و در مجاورت کامل کاتد قرار داشت [۲۱]. این ناحیه به نام همین محقق ناحیه تاریک استون نام گرفت.

در سال ۱۹۳۵ میلادی اولین تحقیق توسط آقای پنینگ^۴، روی روش کندوپاش در حضور میدان مغناطیسی انجام شد، با گذشت زمان و گسترش بیشتر این پدیده، در سال ۱۹۶۰ میلادی کندوپاش مغناطیسی به عنوان یک روش مناسب برای رسوب‌دهی لایه‌های نازک شناخته شد [۲۲]. با پیشرفت تکنولوژی در اواخر سال ۱۹۷۰ تا اوایل سال ۱۹۸۰ میلادی این روش برای لایه‌نشانی فلزات، با نرخ رسوب بالا، به سرعت گسترش پیدا کرد [۲۳]. امروزه این روش استفاده گسترده‌ای در تمیزکاری سطح، حکاکی^۵ و رسوب لایه‌های نازک روی سطح دارد [۱۷].

۲-۶ سیستم کندوپاش

همانطور که ذکر شد کندوپاش، یکی از رایج‌ترین روش‌های پوشش‌دهی سطح در فاز بخار است. در این روش ذرات در دمای پایین از کاتد جدا شده و به سمت زیرلایه برای لایه‌نشانی هدایت می‌شوند. مشابه سایر روش‌های

¹ Crookes

² Optical spectroscopy

³ Aston

⁴ Penning

⁵ Etching

رسوبدهی فیزیکی در خلأ، مراحل روش کندوپاش مغناطیسی نیز عبارتند از: (۱) تبخیر ماده منبع، (۲) انتقال بخار از منبع به زیرلایه و (۳) رسوب لایه نازک بر روی زیرلایه با انباشت بخار ماده هدف^۱ بکار رفته می‌باشد. در این روش، به منظور این که ماده هدف به فاز بخار تبدیل شود، از ذرات پر انرژی یک گاز یونیزه که معمولاً یک گاز نجیب و اغلب گاز آرگون است، استفاده می‌شود. اتم‌های گاز با اعمال انرژی به پلاسما تبدیل می‌شوند که در اثر آن گونه‌های فعال اتمی و یونی در حجم پلاسما ایجاد می‌گردد. از طرفی در ناحیه بین حجم پلاسما و ماده هدف، منطقه غلاف پلاسمایی^۲ نامیده می‌شود که در این ناحیه ذرات با انرژی زیاد سطح ماده هدف را بمباران کرده و با برهمکنش فیزیکی موجب کنده شدن آنها از سطح ماده هدف می‌گردند. ذرات جدا شده در میدان پلاسما شتاب می‌گیرند. ماده هدف که به ولتاژ منفی متصل است نقش کاتد را دارد، زیرلایه به زمین متصل است و در واقع آند است و لایه ای از جنس هدف روی آن رسوبدهی می‌شود.

با این روش می‌توان ریزساختار پوشش را با تنظیم متغیرهای فرآیند، از جمله میزان توان اعمالی به کاتد، نوع توان (RF یا DC^۳ یا DC^۴ پالسی) اعمال شده به کاتد، ولتاژ بایاس اعمال شده به زیرلایه، نوع گاز بکار رفته در محفظه خلأ، دمای زیرلایه، فشار کاری، فاصله بین کاتد و زیرلایه و زمان لایه‌نشانی، کنترل کرد [۱۳].

۲-۷ مکانیزم کندوپاش

با اعمال اختلاف پتانسیل بین آند و کاتد، گاز نجیب درون محفظه، یونیزه می‌شود، و یک حجم پلاسمایی را ایجاد می‌کند. درصد زیادی از حجم این ناحیه پلاسمایی متشکل از یون‌های مثبت و الکترون‌ها می‌باشد. قسمت بین حجم پلاسما و کاتد، ناحیه تاریک کاتد یا غلاف پلاسمایی نام دارد، ضخامت این ناحیه بسته به ولتاژ

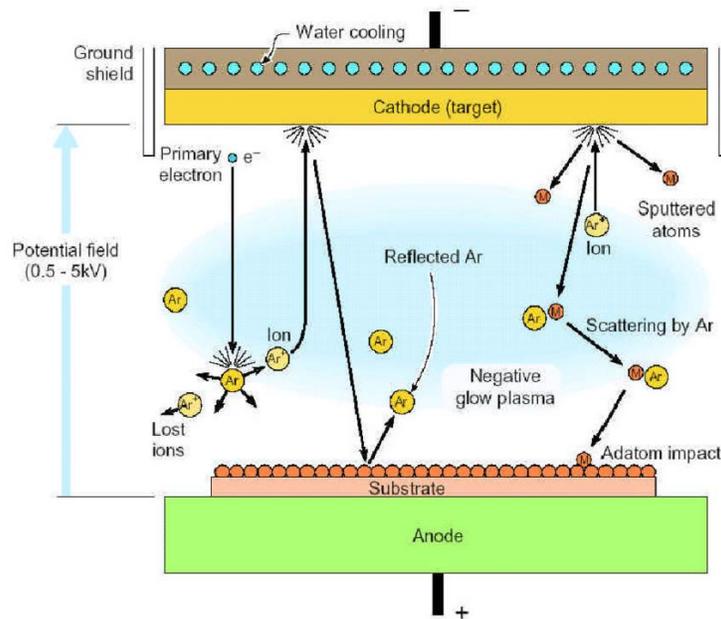
¹ Target

² Sheath

³ Radio Frequency

⁴ Direct Current

اعمالی، چگالی گاز، فاصله بین الکترودها و ... ، در بازه چند صد میکرومتر تا دو یا سه سانتی‌متر، متغیر است. یون‌های مثبت موجود در حجم پلاسما که حاوی انرژی چند صد الکترون‌ولت هستند، به سمت کاتد حرکت می‌کنند و با رسیدن به منطقه تاریک کاتد، به علت وجود میدان الکتریکی بسیار قوی، شتاب می‌گیرند و سطح ماده هدف را بمباران می‌کنند. بواسطه این بمباران یونی، اتم‌ها و الکترون‌هایی تحت عنوان الکترون ثانویه^۱ از سطح ماده هدف کنده می‌شوند. اکثر اتم‌های کنده شده بدون برخورد با ذرات موجود در پلاسما، از میان آن عبور خواهند کرد و با کمک عواملی همچون فشار کاری، میدان الکتریکی، ولتاژ بایاس، جریان گاز و ... ، به سمت آند یا همان زیرلایه هدایت می‌شوند، ولی الکترون‌های ثانویه در هنگام عبور از ناحیه کاتد شتاب گرفته و در قسمت پلاسما با برخوردهایی که با مولکول‌های گاز دارند باعث افزایش میزان یونیزاسیون در پلاسما می‌شوند. شکل ۲-۲، نمایانگر شماتیک از مکانیزم کندوپاش است.



شکل ۲-۲ شماتیک فرایند لایه‌نشانی به روش کندوپاش [۲۴]

^۱ Secondary electron

۲-۸ انواع روش‌های کندوپاش مغناطیسی

امروزه روش‌های گوناگونی برای تولید پوشش‌های لایه نازک به روش کندوپاش وجود دارد، روش‌های کندوپاش بر اساس نوع منبع تغذیه و نوع گاز ورودی، به روش‌های کندوپاش واکنشی^۱، کندوپاش با جریان مستقیم، کندوپاش با فرکانس رادیویی، کندوپاش میدان بسته مغناطیسی^۲ و کندوپاش مغناطیسی پالسی^۳ تقسیم می‌شوند.

۲-۸-۱ کندوپاش مغناطیسی DC

کندوپاش مغناطیسی DC روشی است که در آن پلاسمای گاز آرگون، بین ماده هدف و زیرلایه برقرار می‌شود و به منظور افزایش چگالی پلاسما و افزایش احتمال یونیزاسیون گاز آرگون از میدان مغناطیسی برای محدود کردن پلاسما در نزدیکی ماده هدف استفاده می‌شود، به این روش کندوپاش مغناطیسی با جریان مستقیم گفته می‌شود، میدان مغناطیسی به موازات سطح ماده هدف اعمال می‌شود که باعث می‌گردد الکترون‌ها در پلاسما به جای طی مسیر به صورت مستقیم، به صورت مارپیچ حرکت کنند، به این ترتیب الکترون‌ها پر انرژی‌تر می‌شوند و مسافت بیشتری را طی می‌کنند و همچنین اتم‌های بیشتری را یونیزه می‌کنند. در این روش ماده هدف باید رسانای الکتریسیته باشد. میدان مغناطیسی، پلاسما را در اطراف سطح ماده هدف محدود می‌کند، این دام الکترونی نرخ برخورد الکترون‌ها به مولکول‌های گاز را افزایش می‌دهد و باعث می‌شود لایه‌نشانی در فشارهای پایین‌تر انجام شود. به دلیل پایین بودن فشار گاز، ذرات کنده شده فضای محفظه را بدون برخورد طی می‌کنند

¹ Reactive Sputtering

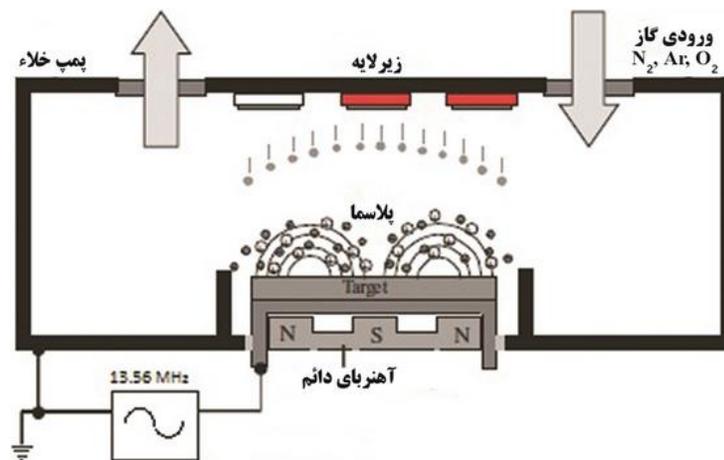
² Closed Field Magnetron Sputtering

³ Pulsed Magnetron Sputtering

که این باعث افزایش نرخ لایه‌نشانی می‌شود. در کندوپاش مغناطیسی DC از یک منبع تغذیه جریان مستقیم برای ایجاد لایه‌نشانی استفاده می‌گردد [۲۵].

۲-۸-۲ کندوپاش مغناطیسی RF

در کندوپاش فلزات با توجه به رسانا بودن آنها می‌توان با اعمال ولتاژ مستقیم کندوپاش را انجام داد اما برای مواد نیمه رسانا یا عایق در صورت استفاده از ولتاژ مستقیم، به علت عدم امکان انتقال بار بین یون‌ها و سطح، پتانسیل منفی سطح کاتد، به دلیل تجمع یون‌های مثبت روی آن کاهش می‌یابد و کندوپاش متوقف می‌شود. برای رفع این مشکل از روش کندوپاش با استفاده از فرکانس رادیویی استفاده می‌شود. شکل ۲-۳ شماتیک از روش کندوپاش مغناطیسی RF را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۳ شماتیک کلی از روش کندوپاش مغناطیسی RF [۲۵]

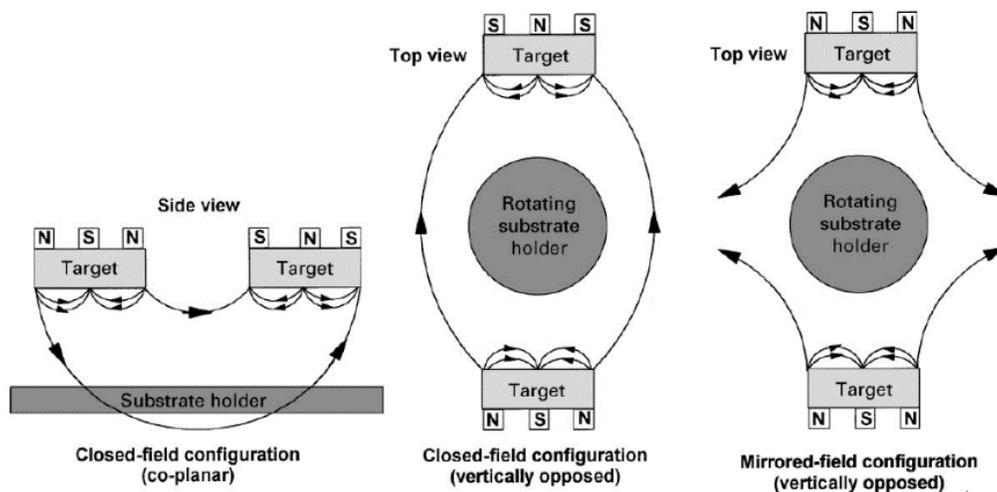
۳-۸-۲ کندوپاش واکنشی

در کندوپاش واکنشی، علاوه بر گاز آرگون که یک گاز خنثی است، از گازهای دیگری مثل اکسیژن و نیتروژن هم می‌توان استفاده کرد، این گازها ممکن است با اتم‌های در حال رشد بر روی زیرلایه ترکیب شوند و باعث

ایجاد ترکیب‌های اکسیدی، نیتریدی یا کاربیدی شوند. در این نوع از کندوپاش، گازهای ذکر شده وارد محفظه لایه‌نشانی می‌شوند و با لایه‌های نازک تولید شده واکنش می‌دهند. این فرآیند به طور گسترده‌ای برای تولید لایه‌های اکسیدی یا نیتریدی استفاده می‌شود.

۲-۸-۴ کندوپاش میدان بسته مغناطیسی

در کندوپاش میدان بسته مغناطیسی از دو ماده هدف استفاده می‌شود، در این سیستم آهن‌رباهای مورد استفاده را می‌توان با قطب‌های مغناطیسی مخالف یا موافق قرارداد، حالت اول قرارگیری به صورت آینه‌ای و حالت دوم بصورت میدان بسته مغناطیسی تعریف می‌شود، هر دو حالت قرار گیری این سیستم در شکل ۲-۴ به نمایش گذاشته شده است. در حالت اول یعنی شکل سمت راست، خطوط میدان به سمت دیواره‌های محفظه هدایت می‌شود، الکترون‌های ثانویه‌ای که این خطوط را دنبال می‌کنند از دست می‌روند و در نتیجه چگالی پلاسما در ناحیه زیرلایه کاهش می‌یابد. در حالت دیگر خطوط میدان مغناطیسی به هم متصل می‌شوند در نتیجه تلفات الکترون‌های ثانویه کمتر می‌شود و چگالی پلاسما در ناحیه زیرلایه افزایش می‌یابد. در شکل زیر نمای کناری و نمای بالای این سیستم را مشاهده می‌کنید [۲۶].



شکل ۲-۴ شماتیک کندوپاش میدان بسته مغناطیسی [۲۶]

۲-۸-۵ کندوپاش مغناطیسی پالسی

کندوپاش مغناطیسی پالسی امکان ایجاد لایه‌نشانی را در دمای پایین فراهم می‌سازد. این روش به طور گسترده‌ای در صنعت برای تولید لایه‌های عایق استفاده می‌شود. از آنجایی که نیروی اعمال شده به ماده هدف پالسی است، سرعت لایه‌نشانی پایین‌تر از حالت کندوپاش با جریان مستقیم است. فرکانس معمول برای این روش در محدوده ۱۰ kHz تا ۲۰۰ kHz است. نرخ لایه‌نشانی برای پوشش‌های سرامیکی در محدوده ده‌ها میکرومتر در ساعت است [۲۷].

۲-۹ پلاسما

پلاسما، گازی حاوی ذرات باردار و خنثی است که می‌تواند شامل، الکترون‌ها، یون‌های مثبت و منفی، رادیکال‌های آزاد، اتم‌ها و مولکول‌های خنثی باشد. پلاسما از نظر الکتریکی خنثی است، زیرا عدم تعادل در بار الکتریکی آن، باعث ایجاد میدان‌های الکتریکی می‌شود، که این میدان‌ها تمایل دارند بارها را به گونه‌ای منتقل کنند تا تعادل برقرار شود. برای تشکیل شدن و نگهداری پلاسما، یک منبع انرژی تعبیه می‌شود تا انرژی لازم برای یونیزاسیون فراهم گردد. برای پایدار بودن پلاسما باید نرخ یونیزاسیون با نرخ تلفات یون‌ها و الکترون‌ها برابر باشد. پلاسما اغلب به عنوان حالت چهارم ماده نام برده می‌شود، زیرا با افزودن انرژی به یک گاز، پدیدار می‌گردد. پلاسما توسط میدان‌های الکتریکی که توسط منبع تغذیه با جریان مستقیم یا متناوب^۱ ایجاد می‌شود، پایدار باقی می‌ماند. از پلاسما با عناوینی نظیر، تخلیه الکتریکی^۲، تخلیه گازی^۳ یا تخلیه تابشی^۴ یاد می‌شود. در واقع تفاوت جزئی میان تخلیه و پلاسما وجود دارد، این تفاوت در نواحی بوجود آمده در تخلیه، مثل غلاف

¹ Alternating Current

² Electric discharge

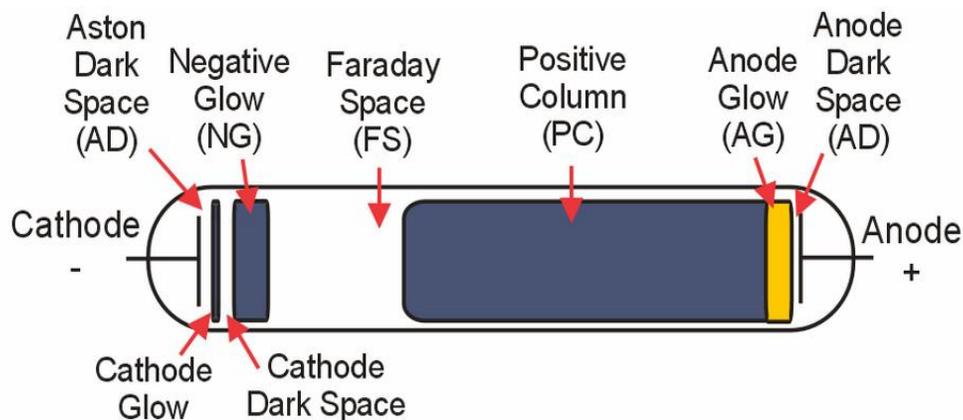
³ Gaseous discharge

⁴ Glow discharge

کاتدی است که در تعریف پلاسما صدق نمی‌کند، با این حال در عمل این تمایز قابل چشم پوشی است [۲۸]. بیان جزئیات مربوط به پلاسما خارج از گستره این تحقیق است، با این حال، به دلیل اینکه خصوصیات مختلف پلاسما یکی از عوامل موثر در مورفولوژی پوشش ایجاد شده است، به طور مختصری به شرح آن می‌پردازیم.

۲-۹-۱ نواحی پلاسما

همانطور که در شکل ۲-۵ نشان داده شده است، پلاسما یا تخلیه تابشی به چندین بخش تقسیم می‌گردد که در ادامه به اختصار در مورد هر یک از این نواحی توضیح داده می‌شود.



شکل ۲-۵ نواحی مختلف پلاسما [۲۹]

- فضای تاریک استون: ناحیه‌ای بسیار نازک که بلافاصله بعد از کاتد شروع می‌شود. در این ناحیه الکترون‌هایی که از سمت کاتد ساطع شده‌اند، شتاب می‌گیرند، اما هنوز انرژی کافی برای برانگیخته کردن اتم‌های گاز را ندارند [۲۷].

- **تابش کاندی:** در این ناحیه الکترون‌ها انرژی کافی برای تحریک اتم‌های گاز را بدست می‌آورند و اتم‌های برانگیخته به سرعت به حالت پایه برمی‌گردند، این تغییر حالت باعث ساطع شدن انرژی بصورت نور می‌شود [۲۷].
- **فضای تاریک کاندی:** در این ناحیه ولتاژ دچار افت شدیدی می‌شود، اختلاف پتانسیل بزرگ در این ناحیه کوچک باعث ایجاد میدان الکتریکی بزرگی می‌شود، الکترون‌ها در این ناحیه انرژی زیادی کسب می‌کنند و همچنین بیشترین میزان یونیزاسیون اتم‌ها در این قسمت رخ می‌دهد [۲۷].
- **تابش منفی:** الکترون‌ها قسمت زیادی از انرژی خود را در اثر برخورد با اتم‌های گاز از دست داده‌اند و نسبت به قبل به کنده حرکت می‌کنند، در این ناحیه الکترون‌ها با یون‌ها مجدداً ترکیب می‌شوند و آنها را برانگیخته می‌کنند. این برانگیختگی باعث ایجاد یک تابش مرئی می‌شود که در دستگاه کندوپاش قابل مشاهده است [۲۷].
- **ناحیه فارادی:** در این ناحیه الکترون‌ها انرژی بسیار کمی دارند [۲۷].
- **ستون مثبت:** در این ناحیه افت پتانسیل رخ می‌دهد ولی این افت، کمتر از کاهش پتانسیل در فضای تاریک کاند است [۲۲]، همچنین این منطقه حاوی گاز یونیزه شده کمی است و همینطور میدان الکتریکی به نسبت ضعیف است [۳۰].
- **تابش آندی:** افزایش میدان الکتریکی موجب درخشش آند می‌شود، این ناحیه در واقع مرز غلاف پلاسمایی در آند است [۲۷].
- **فضای تاریک آند:** کاهش چگالی الکترون‌ها در این ناحیه باعث ایجاد یک ناحیه تاریک دیگر می‌شود [۳۱] و حرکت شتاب‌دار الکترون‌ها به سمت آند رخ می‌دهد [۲۷].

۲-۱۰ پوشش‌های بورایدی

پوشش‌های بورایدی به علت وجود خواص مطلوب، مثل سختی بالا و پایداری شیمیایی خوب مورد توجه قرار گرفته‌اند. به علت مشکلات ناشی از انتشار گازهای حاوی بور، معمولاً از روش‌های لایه‌نشانی فیزیکی که اساساً جزء روش‌های واکنشی نیستند، برای ایجاد پوشش‌های بورایدی استفاده می‌شود [۳۲].

دی‌بوراید فلزات واسطه بطور همزمان دارای خواص فلزی و سرامیکی می‌باشند، از جمله خواص این دسته از مواد می‌توان به هدایت حرارتی بالا، مقاومت الکتریکی پایین، سختی و مدول الاستیک بالا، اشاره کرد [۳۳]. در جدول ۱-۲، برخی از خصوصیات فیزیکی و مکانیکی این گروه از مواد ذکر شده است.

جدول ۱-۲ برخی از خواص فیزیکی، مکانیکی و اکسیداسیون دی‌بورایدها [۳۳]

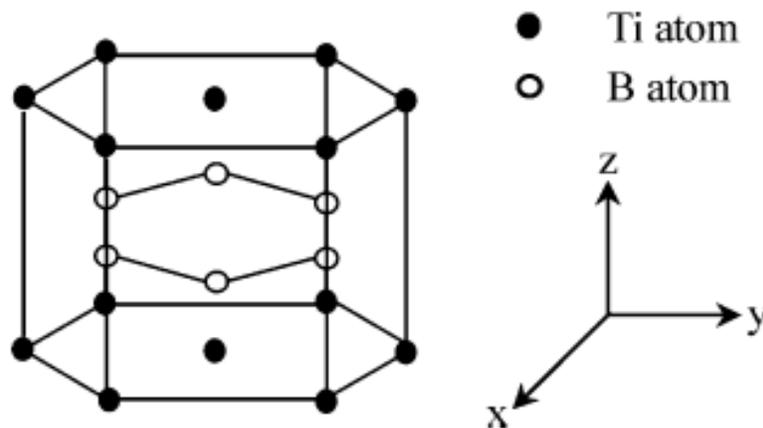
ماده	ساختار کریستالی	نقطه ذوب (°C)	چگالی (g/cc)	مقاومت الکتریکی ($\mu\Omega.cm$)	مدول الاستیک (GPa)	سختی (GPa)	چقرمگی شکست (MPa.m0.5)	مقاومت اکسیداسیون (°C)
TiB ₂	HCP	۳۲۲۵	۴/۵	۱۵-۹	۵۶۰-۵۰۰	۳۵-۲۵	۵-۴	۱۲۰۰>
ZrB ₂	HCP	۳۲۰۰	۶/۱	۳۲-۱۰	۵۰۰-۳۴۰	۲۵-۲۰	۴	۱۴۰۰-۱۲۰۰
HfB ₂	HCP	۳۳۸۰	۱۱/۲	۱۱	۴۸۰	۲۸-۲۱	—	۱۴۰۰-۱۲۰۰
TaB ₂	HCP	۳۰۴۰	۱۲/۵	۳۳	۵۵۱-۲۴۸	۲۵-۲۰	۴/۵	۱۴۰۰-۱۲۰۰
NbB ₂	HCP	۳۰۳۶	۶/۹	—	۶۳۷	۲۱	۴	—

خواص منحصر به فرد این مواد، آنها را برای کاربردهای مختلفی از قبیل بوته‌های ذوب فلزات، ابزار برش، قطعات مقاوم در برابر سایش، الکترودهای مربوط به ماشینکاری با تخلیه الکتریکی، کاتد سلول فرآیند هال-هرولت،

دستگاه‌های الکتریکی، سپر نوترونی در کاربردهای هسته‌ای، نازل موتور موشک، مواد دیرگداز و ... مناسب ساخته است [۳۳].

۱۱-۲ دی‌بوراید تیتانیوم^۱

دی‌بوراید تیتانیوم به عنوان یک سرامیک با ساختار هگزاگونال شناخته می‌شود، اتم‌های تیتانیوم و بور با پیوند کوالانسی بهم متصل شده‌اند که این باعث پایداری بالای ترمودینامیکی این ماده می‌شود [۳۴]. شماتیکی از ساختار این ترکیب را در شکل ۶-۲ مشاهده می‌کنید. از ویژگی‌های این ترکیب می‌توان به مقادیر بالای نقطه ذوب، سختی، نسبت استحکام به وزن، مقاومت سایش، مقاومت خوردگی و مقاومت اکسیداسیون اشاره کرد، همچنین این ترکیب با توجه به ساختار شبکه خاص خود و وجود انبوهی از الکترون‌های آزاد، خواص فلزی مثل هدایت الکتریکی و هدایت حرارتی خوبی دارد، که برخلاف ماهیت سرامیکی این ترکیب است [۳۵].



شکل ۶-۲ ساختار کریستالی دی‌بوراید تیتانیوم [۳۴].

^۱ TiB₂

تولید پوشش TiB_2 با روش‌های مختلف لایه‌نشانی فیزیکی از فاز بخار امکان پذیر است که در میان آنها کندوپاش مغناطیسی به دلیل سرعت بالای لایه‌نشانی و دمای به نسبت پایین لایه‌نشانی، روش مناسب و آسانی برای تولید این نوع پوشش در نظر گرفته می‌شود [۳۶].

از دی‌بوراید تیتانیوم در ابزار برش، زره‌های مقاوم در برابر ضربه^۱، بوته‌های ریخته‌گری [۳۷]، دستگاه‌های میکروالکترونیک^۲ و ... استفاده می‌شود، با این وجود تولید یک لایه نازک دی‌بوراید تیتانیوم با خواص مکانیکی مناسب برای استفاده‌های صنعتی رایج، دشوار است [۳۸]، با وجود خواص مطلوبی که از این ماده ذکر شد، این ترکیب به عنوان پوشش، استفاده تجاری گسترده‌ای ندارد، که دلیل آن شکنندگی این ترکیب، به علت وجود سطح بالایی از تنش‌های باقی‌مانده^۳ می‌باشد [۳۹]. بطور کلی، مشکلات اصلی این پوشش، چقرمگی پایین، تنش پسماند زیاد و خواص چسبندگی ضعیف روی اکثر زیرلایه‌ها می‌باشد که در طول فرآیند لایه‌نشانی یا بعد از آن ایجاد می‌گردند [۳۸].

۲-۱۱-۱ بهبود خواص دی‌بوراید تیتانیوم

پیشنهادات مختلفی برای رفع مشکلات پوشش TiB_2 ارائه شد، انتخاب روش مناسب برای لایه‌نشانی، ایجاد لایه میانی بین زیرلایه و پوشش [۴۰]، استفاده از پوشش‌های چندلایه [۴۱]، تولید پوشش با ساختار گرادیانی [۴۲]، افزودن عناصر مختلف به ساختار پوشش و همچنین بهینه‌سازی پارامترهای رسوب‌دهی مثل فشار کاری، دما، ولتاژ بایاس، توان اعمالی و ...، از جمله پیشنهادات ذکر شده برای رفع این مشکلات هستند. در ادامه به شرح چند مورد از این موارد می‌پردازیم.

¹ Impact resistant armor

² Microelectronic devices

³ Residual stress

۲-۱۱-۲ افزودن عناصر مختلف

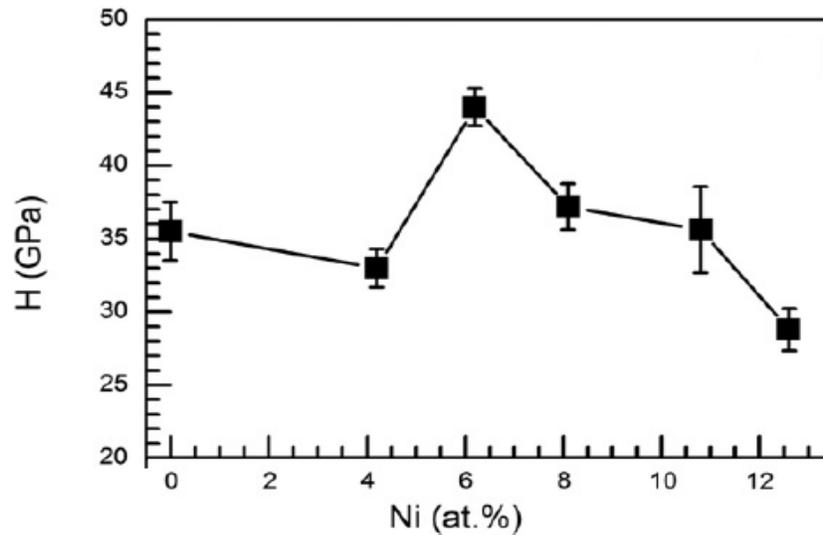
همانطور که ذکر شد یکی از راه‌های بهبود خواص پوشش TiB_2 ، ایجاد یک ترکیب کامپوزیتی از طریق اضافه کردن یک عنصر یا ترکیب دیگر به ساختار پوشش است، اضافه کردن ترکیب یا عنصر ثانویه به ساختار پوشش توسط روش کندوپاش مغناطیسی ممکن است به دو روش صورت گیرد، روش اول، اضافه کردن یک کاتد به دستگاه است، به این صورت که علاوه بر کاتد TiB_2 ، کاتد دیگری، با ترکیب یا عنصر ثانویه‌ی مورد نظر را می‌توان درون دستگاه قرارداد. برای مثال، افزودن ترکیب W_2B_5 ، به ساختار پوشش TiB_2 ، که منجر به ایجاد یک پوشش کامپوزیتی با ترکیب $(W,Ti)B_2$ می‌شود [۴۳]. روش دوم، ساخت یک کاتد با ترکیب مورد نظر است، به این صورت که می‌توان پودر مواد مورد نظر را با روش متالورژی پودر و عملیات زینترینگ^۱ ترکیب کرده و کاتد مورد نظر را مهیا کرد، برای مثال می‌توان به ایجاد پوشش کامپوزیتی $(Ti_{0.44}W_{0.29}Cr_{0.27})B_{1.90}$ ، اشاره کرد [۴۴]. در هر دو مثالی که ذکر گردید پوشش به روش کندوپاش مغناطیسی ایجاد شده است.

در سال ۲۰۱۳ میلادی، وانگ^۲ و همکارانش به بررسی پوشش TiB_2 ، با مقادیر مختلفی از Ni، در گستره‌ی ۰-۱۲/۶، با روش کندوپاش مغناطیسی و استفاده از دو کاتد Ni و TiB_2 پرداختند. در شکل ۲-۷ نمودار تغییرات سختی بر حسب مقادیر مختلف نیکل برای نمونه‌های مختلف نشان داده شده است. سختی برای نمونه‌ای که عاری از نیکل است، حدود ۳۵ GPa گزارش شد، با اضافه شدن نیکل به مقدار ۴/۲ at.%، سختی، مقداری کاهش پیدا کرد، بیشترین مقدار سختی گزارش شده ۴۴ GPa است که مربوط به نمونه‌ی حاوی ۶/۲ at.% نیکل می‌باشد، علت افزایش سختی در این نمونه وجود صفحه با بافت ترجیحی (۰۰۰۱) می‌باشد. با اضافه شدن

¹ Sintering

² Wang

بیشتر نیکل، سختی کاهش پیدا می‌کند، بطوریکه در نمونه‌ی حاوی ۱۲/۶ at.% نیکل، مقدار سختی به ۲۸ GPa رسیده است [۴۵].



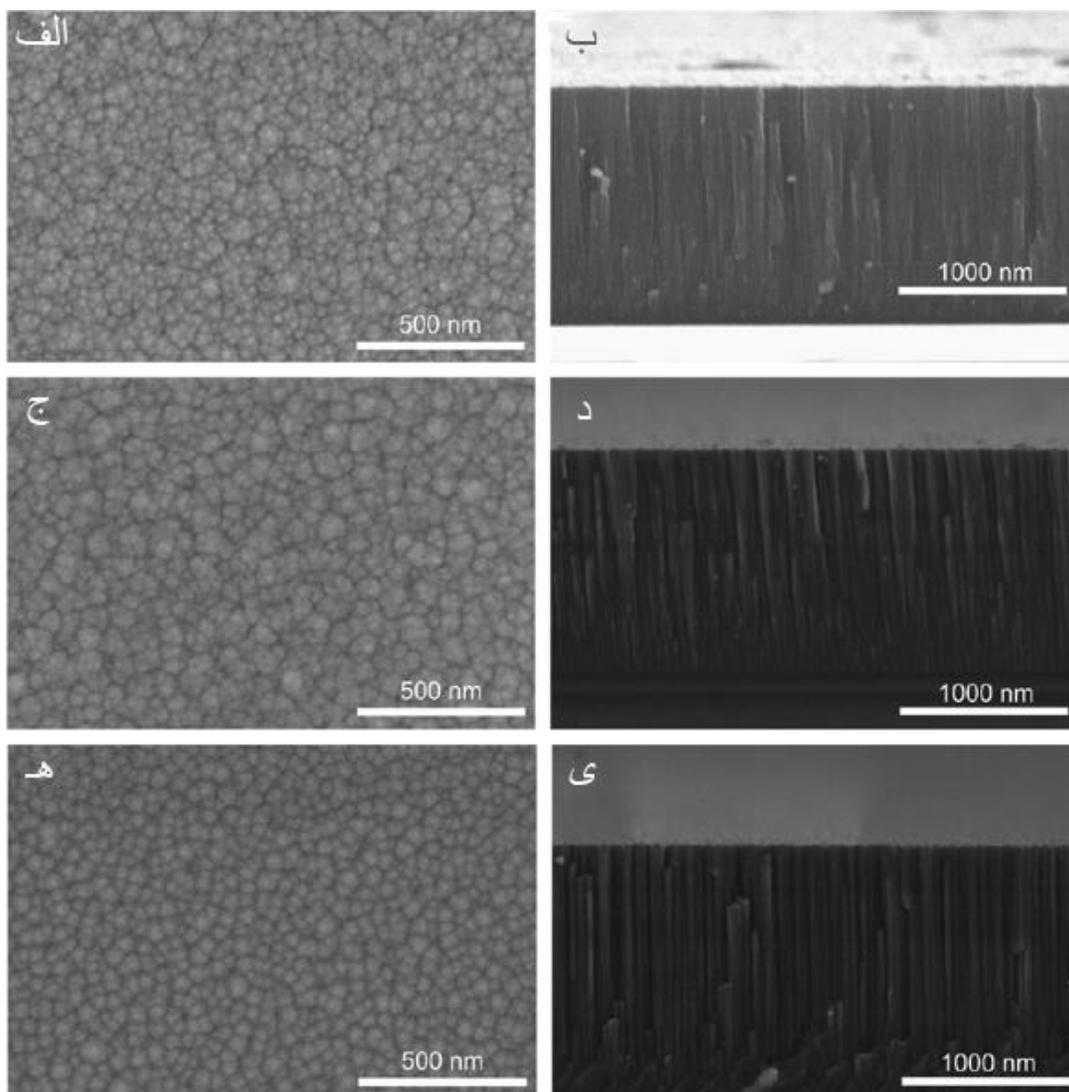
شکل ۲-۷ نتایج سختی بر حسب مقدار نیکل افزوده [۴۵].

مطابق تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ گرفته شده از سطح پوشش و سطح مقطع^۲ آن که در شکل ۲-۸ نشان داده شده است این پوشش طبق یک ساختار ستونی^۳ رشد کرده است و همچنین با افزایش میزان نیکل، ساختار ستونی پوشش یکنواخت‌تر می‌شود.

¹ Scanning Electron Microscope

² Cross section

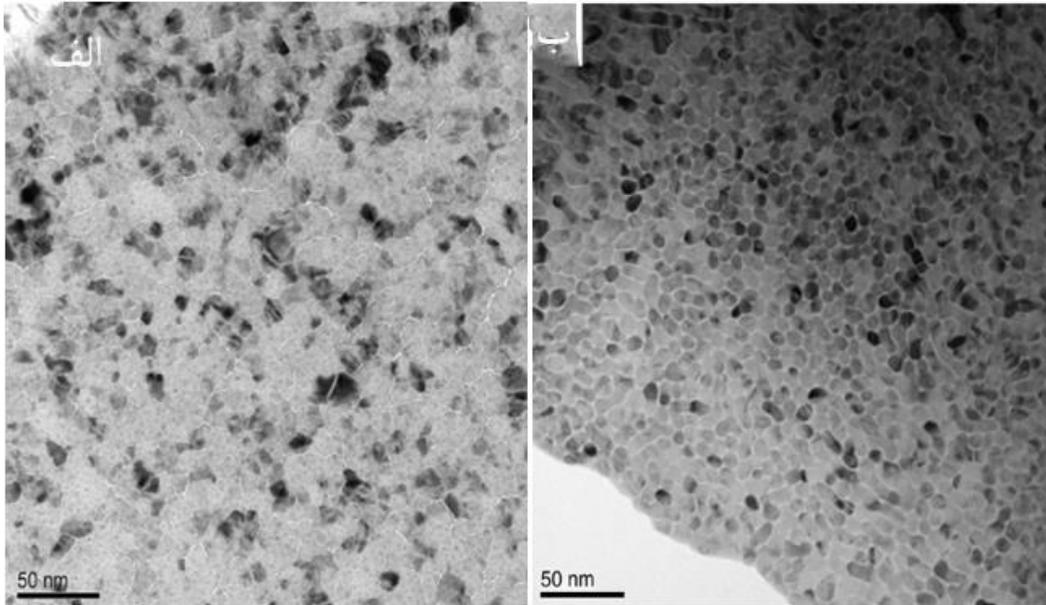
³ Columnar structure



شکل ۲-۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح در سمت چپ و سطح مقطع در سمت راست با مقادیر مختلف نیکل. شکل (الف) و (ب) عاری از نیکل، شکل (ج) و (د) حاوی ۶/۲ at.% نیکل و شکل (ه) و (ی) حاوی ۱۲/۶ at.% نیکل می‌باشد [۴۵]. همچنین مطابق تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری^۱ گرفته شده از سطح نمونه‌ی عاری از نیکل و نمونه‌ی حاوی Ni ۱۰/۸ at.%، که در شکل ۲-۹ نمایش داده شده، ساختار دانه‌های پوشش بطور مشخصی بهبود یافته است. با اینکه در مرزدانه‌های هر دو تصویر هیچ حفره یا ترکی مشاهده نمی‌شود ولی نمونه حاوی Ni ۱۰/۸ at.%

^۱ Transmission Electron Microscopy

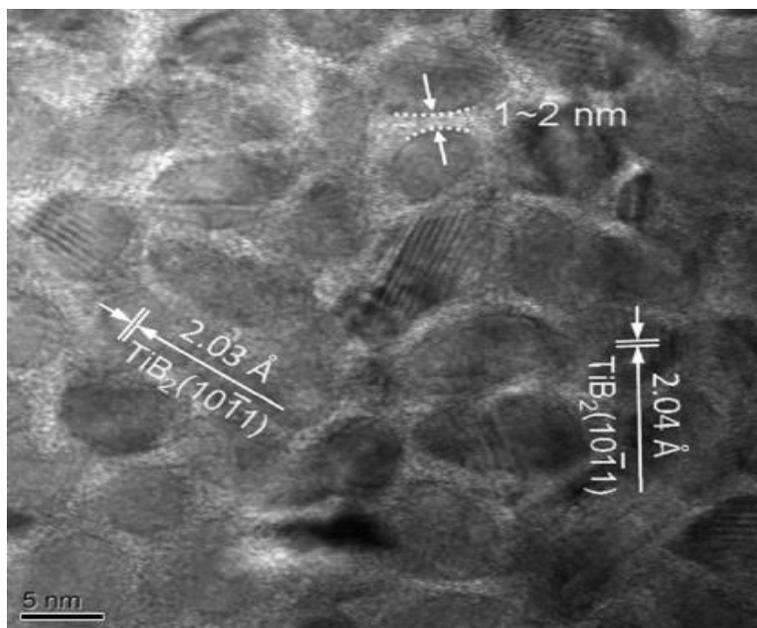
مورفولوژی یکنواخت‌تر و دانه‌های تشکیل شده کاملاً مشخصی دارد، علاوه بر این، تصویر این نمونه حاکی از آن است که پوشش ساختار نانوکامپوزیتی فلزی/سرامیکی ویژه‌ای دارد و دانه‌ها توسط مرزدانه‌های فلزی احاطه شده‌اند.



شکل ۲-۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (الف) نمونه‌ی عاری از نیکل و (ب) نمونه‌ی حاوی ۱۰/۸at.% Ni [۴۵].

با مطالعات بیشتر بر روی تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا^۱، از نمونه حاوی ۱۰/۸ at.% Ni، که در شکل ۲-۱۰ نشان داده شده، این نانوکامپوزیت، شامل دانه‌های TiB_2 با قطری در حدود ۵-۱۰ نانومتر است که این دانه‌ها توسط نیکل، که در مرزدانه قرار گرفته است، به یکدیگر متصل شده‌اند [۴۵].

^۱ High-Resolution Transmission Electron Microscopy



شکل ۲-۱۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا از نمونه‌ی حاوی Ni ۱۰/۸at.% [۴۵].

در سال ۲۰۱۸ میلادی، اسمولیک^۱ و همکارانش به بررسی پوشش TiB_2 ، با اضافه کردن مقادیر مختلف تنگستن پرداختند. این پوشش به روش کندوپاش مغناطیسی با حضور دو کاتد از جنس تنگستن خالص و TiB_2 انجام شد. نتایج این تحقیق نشان داد که با افزایش توان اعمالی به تنگستن و در نتیجه افزایش مقدار تنگستن، سختی و مدول یانگ پوشش افزایش می‌یابد، در جدول ۲-۲ مقایسه‌ای از سختی و مدول یانگ پوشش‌های اعمالی به نمایش گذاشته شده. همچنین با اضافه شدن مقدار تنگستن، ریزساختار پوشش تکه تکه^۲ می‌شود و ساختار ستونی شکل TiB_2 را به یک ساختار نانوکامپوزیت، با ترکیب (Ti-W-B, W10%)، تغییر می‌دهد و همینطور باعث تغییر در مکانیزم شکست این پوشش می‌شود، و در نتیجه چقرمگی شکست و مقاومت در برابر شکست ترد

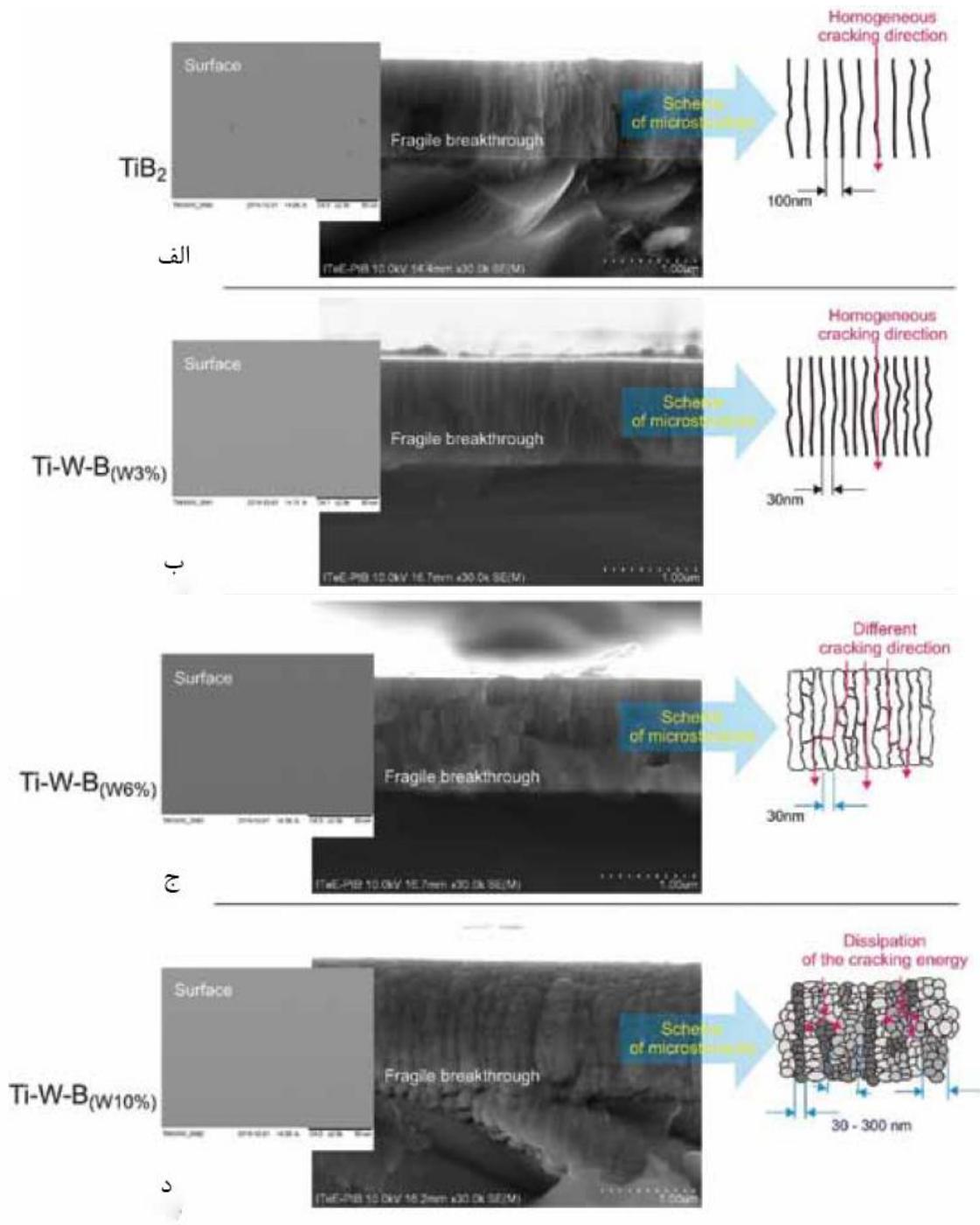
¹ Smolik

² Fragmentation

این پوشش افزایش می‌یابد [۳۹]. در شکل ۲-۱۱، نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی به همراه شماتیکی از ریزساختار این پوشش، نشان داده شده است.

جدول ۲-۲ نتایج سختی و مدول یانگ اندازه‌گیری شده به روش نانوسختی [۳۹]

پوشش (توان اعمال شده به تنگستن بر حسب W)	سختی (GPa)	مدول یانگ (GPa)
TiB ₂ (0)	۲±۳۴	۴۰.۵ ± ۵
Ti-W-B (25)	۲±۳۵,۵	۴۱.۵ ± ۱۰
Ti-W-B (50)	۲±۳۷	۴۲.۵ ± ۷
Ti-W-B (75)	۳±۳۸	۴۳.۵ ± ۵



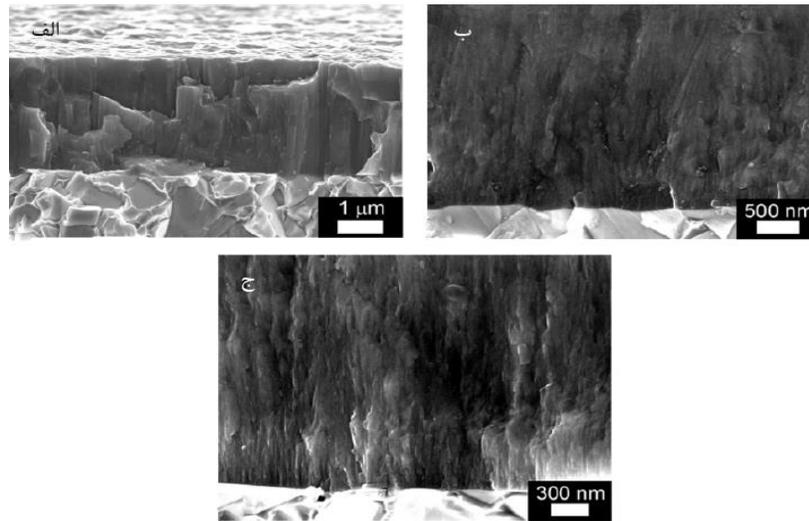
شکل ۲-۱۱ نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی و شماتیکی از ریزساختار دانه‌ها و جهت رشد ترک‌ها [۳۹].

۲-۱۱-۳ تغییر پارامترهای لایه‌نشانی

عوامل متعددی در فرآیند کندوپاش مغناطیسی تاثیر گذارند از جمله ولتاژ بایاس اعمالی به زیرلایه، نوع گاز نجیب مورد استفاده، فشار کاری، فاصله کاتد تا زیرلایه، زمان لایه‌نشانی، دمای لایه‌نشانی، توان اعمالی به کاتد و ... در ادامه به بررسی تاثیر چند عامل روی فرآیند کندوپاش می‌پردازیم.

۲-۱۱-۳-۱ ولتاژ بایاس

در سال ۲۰۰۱ میلادی، برگر^۱ و همکارانش به بررسی تأثیر مقادیر مختلف ولتاژ بایاس روی پوشش TiB_2 پرداختند. طبق بررسی‌های ایشان، با افزایش ولتاژ بایاس اعمالی به زیرلایه، نرخ لایه‌نشانی افزایش می‌یابد. با بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه که در شکل ۲-۱۲ نشان داده شده است، دریافتند که در مقادیر منفی بایاس، ساختار ستونی است، اما در مقادیر مثبت این پارامتر، در بزرگنمایی بالاتر، ساختار چگال و فیبری^۲ مشاهده شد.



شکل ۲-۱۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح مقطع با میزان ولتاژ بایاس مختلف، (الف) بایاس ۲۰۰-، (ب) بایاس ۱۰+ و (ج) بایاس ۵۰+ [۴۶].

^۱ BERGER

^۲ Dense and fibrous

همچنین با اعمال بایاس در بازه مثبت، تنش‌های باقی‌مانده بسیار کمتر از حالت اعمال بایاس منفی بود [۴۶]، در جدول ۲-۳ مقایسه‌ای از تنش‌های باقی‌مانده و مقدار بایاس اعمالی قابل مشاهده است.

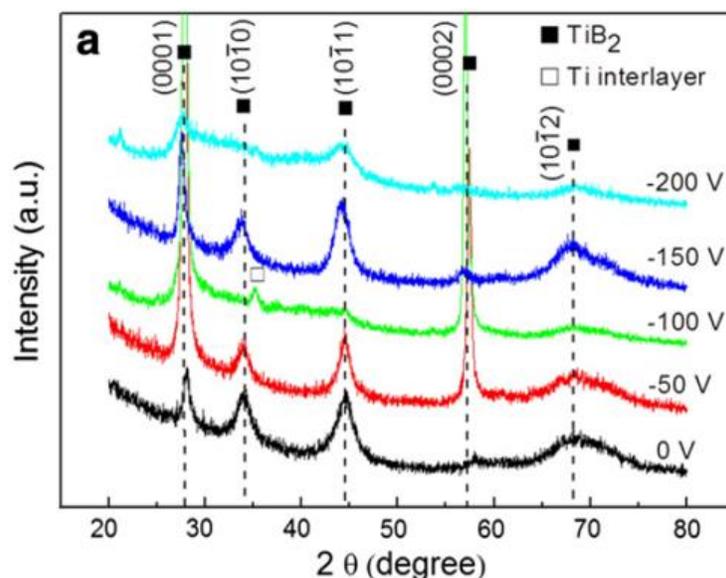
جدول ۲-۳ مقایسه مقادیر مختلف ولتاژ بایاس و تنش باقی‌مانده در پوشش TiB₂ [۴۶]

ولتاژ بایاس اعمال شده به زیر لایه (V)	مقدار تنش باقی‌مانده (GPa)
-۲۰۰	-۱۰/۲ ± ۱/۰
-۱۱۰	-۷/۳ ± ۰/۹
۰	-۶/۱ ± ۰/۶
+۱۰	-۰/۵ ± ۰/۲
+۲۵	-۰/۳ ± ۰/۲
+۳۵	-۰/۷ ± ۰/۲
+۵۰	-۰/۵ ± ۰/۲

طی تحقیقات دیگری، در سال ۲۰۱۴ میلادی، ژانگ^۱ و همکارانش به بررسی تاثیر ولتاژ بایاس بر ساختار فازهای تشکیل شده درون پوشش TiB₂ پرداختند. فاز اصلی تشکیل شده، دی‌بوراید تیتانیوم هگزاگونال بود با صفحاتی که در بافت‌های ترجیحی، (0001)، (10 $\bar{1}$ 0) و (10 $\bar{1}$ 1) رشد کرده بودند. همانطور که در شکل ۲-۱۳ نمایان است، مشاهده شد با افزایش ولتاژ بایاس در مقادیر منفی، قله‌های پراش^۲ به مقادیر کمتر θ متمایل شدند و همچنین شدت قله‌های پراش در ابتدای افزایش این ولتاژ، به سرعت زیاد شدند و با افزایش بیشتر مقدار ولتاژ بایاس در بازه منفی از شدت آنها کاسته شد. با افزایش ولتاژ بایاس از ۵۰- به ۱۰۰-، رشد صفحه در بافت ترجیحی (0001) کاملاً مشهود است [۴۷].

¹ Zhang

² Diffraction peaks



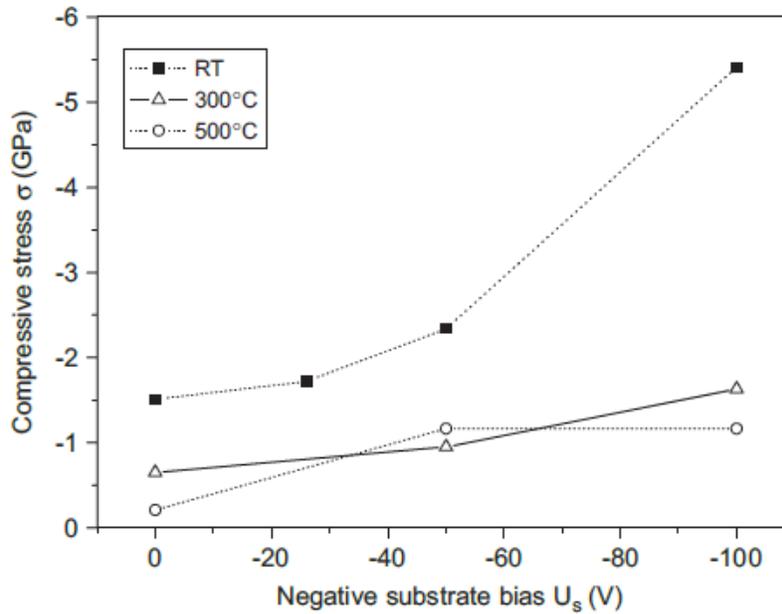
شکل ۲-۱۳ الگوی XRD پوشش دی‌بوراید تیتانیوم در مقادیر مختلف ولتاژ بایاس [۴۷].

۲-۱۱-۳-۲ دمای لایه‌نشانی

یکی دیگر از عوامل تاثیرگذار در فرایند کندوپاش، دمای اعمالی به زیرلایه است. کنترل این متغیر تاثیر زیادی روی ترکیب شیمیایی، ساختار فازهای ایجاد شده، مورفولوژی، خواص مکانیکی و تریبولوژیکی پوشش دارد [۴۷].

طبق تحقیقاتی که در سال ۲۰۰۸ میلادی توسط میکولا^۱ و همکارانش روی پوشش TiB₂ ایجاد شده با روش کندوپاش مغناطیسی، انجام شد، به این نتیجه رسیدند که با افزایش دمای زیرلایه در طول فرآیند لایه‌نشانی، تنش‌های باقی‌مانده ایجاد شده درون پوشش کاهش می‌یابد [۱۳]. شکل ۲-۱۴ مقایسه‌ای از تنش‌های باقی‌مانده بر حسب ولتاژ بایاس در سه دمای مختلف را به تصویر کشیده است.

¹ Mikula



شکل ۲-۱۴ مقدار تنش باقی مانده بر حسب ولتاژ بایاس در دماهای، اتاق، ۳۰۰°C و ۵۰۰°C [۱۳].

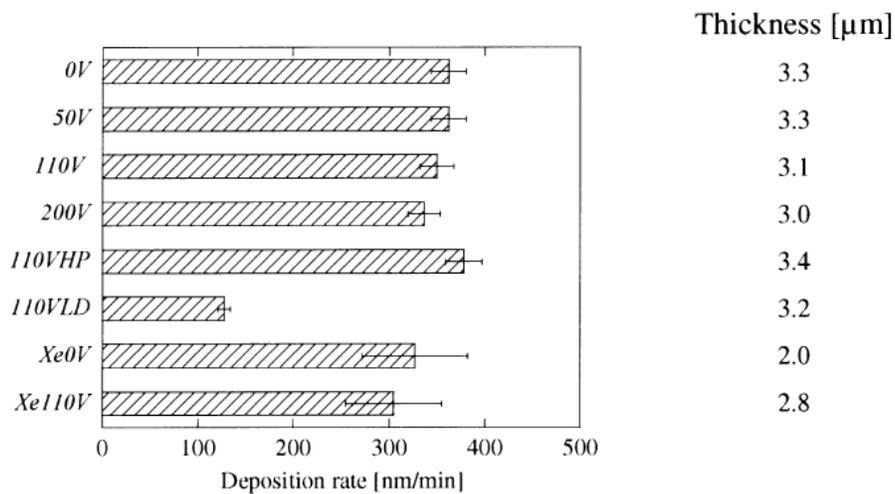
۲-۱۱-۳-۳ نوع گاز

یکی دیگر از عوامل تاثیر گذار در فرایند کندوپاش نوع گاز ورودی است که در نرخ یونیزاسیون پلاسما و در نتیجه نرخ لایه نشانی، و همچنین خواص مکانیکی و تریبولوژیکی پوشش، مؤثر است. با توجه به نوع پوشش مورد نظر، گاز یا گازهای ورودی انتخاب می گردد. اگر جنس پوشش مورد نظر، از نوع اکسیدی [۴۸] یا نیتریدی [۴۹] بود، مخلوطی از یک گاز واکنشی نظیر، اکسیژن یا نیتروژن و یک گاز خنثی مثل آرگون، استفاده می شود، در غیر این صورت تنها، یک گاز خنثی مورد استفاده قرار می گیرد.

در سال ۲۰۰۰ میلادی، برگر و همکارانش به مقایسه اثر دو نوع گاز خنثی متفاوت، بر ضخامت پوشش TiB_2 تشکیل شده بروی زیرلایه ای از جنس کاربید سمانتته^۱ پرداختند. همانطور که در شکل ۲-۱۵ نشان داده شده

^۱ Cemented carbide

است، تغییر گاز ورودی، از آرگون به زنون باعث کاهش نرخ لایه‌نشانی و ضخامت پوشش شده است. همچنین مقدار سختی و مدول یانگ پوشش تشکیل شده در حالتی که گاز آرگون مورد استفاده قرار گرفت، بیشتر گزارش شد، ولی تنش پسماند در حالتی که از گاز زنون استفاده شده بود مقدار بسیار کمتری داشت [۵۰].



شکل ۲—۱۵ نرخ لایه‌نشانی نمونه‌ها در مقادیر مختلف ولتاژ بایاس به همراه ضخامت پوشش تشکیل شده [۵۰].

همانطور که مشخص است، در جدول ۲—۴ مقایسه‌ای از نتایج سختی، مدول یانگ و تنش پسماند تعدادی از نمونه‌ها ذکر شده است.

جدول ۲—۴ مقادیر سختی، مدول یانگ و تنش پسماند تعدادی از نمونه‌ها [۵۰]

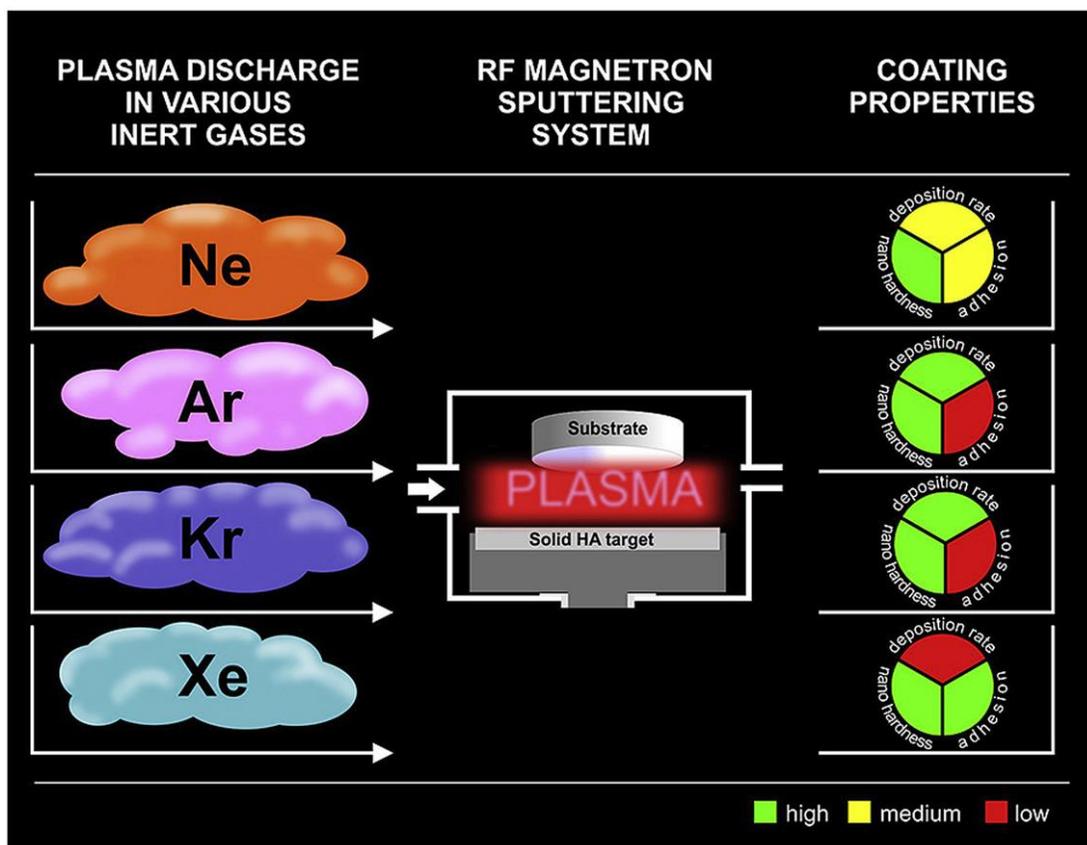
نمونه (نوع گاز)	سختی (GPa)	مدول یانگ (GPa)	تنش پسماند (GPa)
V (Ar)۰	48 ± 4	568 ± 31	$6/1 \pm 0/6$
V (Ar) ۱۱۰	52 ± 1	588 ± 36	$7/3 \pm 0/9$
V (Xe)۰	46 ± 6	572 ± 53	$0/5 \pm 0/5$
V (Xe)۱۱۰	45 ± 3	521 ± 16	$2/8 \pm 0/5$

در سال ۲۰۱۹ میلادی، فدوتکین^۱ و همکارانش طی پژوهشی، به بررسی اثر گازهای نجیب نئون، آرگون، کریپتون و زنون، بر روی نرخ لایه‌نشانی، مورفولوژی سطح، خواص مکانیکی و تریبولوژیکی پوشش فسفات کلسیوم اعمال شده به روی زیرلایه تیتانیوم، با روش کندوپاش مغناطیسی پرداختند. طی این تحقیقات مشخص شد که وزن اتمی گاز، بروی سایز کریستالیت‌های تشکیل شده و مورفولوژی سطح پوشش تاثیر دارد، به این صورت که با افزایش وزن اتمی گاز، سایز کریستالیت‌های پوشش، افزایش می‌یابد، همچنین مشخص شد پوشش تشکیل شده در محیط زنون کاملاً آمورف است و دارای بیشترین چسبندگی با زیرلایه می‌باشد [۵۱]. در جدول ۲-۵ مقایسه‌ای از مقادیر مدول یانگ، سختی و حداقل نیرویی که باعث ایجاد خراش روی سطح می‌شود را مشاهده می‌کنید و همچنین در شکل ۲-۱۶، مشخصات مختلف پوشش نظیر، نرخ لایه‌نشانی، چسبندگی و نانوسختی در محیط‌های گازی مختلف بصورت کیفی به نمایش گذاشته شده است.

جدول ۲-۵ مشخصات مکانیکی زیرلایه و پوشش [۵۱]

نمونه (نوع گاز)	مدول یانگ (GPa)	سختی (GPa)	نیروی خراش (mN)
زیرلایه	155 ± 8	$3/6 \pm 0/3$	-
اول (نئون)	207 ± 26	$12/6 \pm 3/5$	238 ± 23
دوم (آرگون)	202 ± 30	$13 \pm 2/2$	140 ± 19
سوم (کریپتون)	160 ± 24	$8 \pm 1/8$	162 ± 25
چهارم (زنون)	211 ± 32	$12 \pm 2/1$	> 500

¹ Fedotkin



شکل ۲-۱۶ مقایسه مشخصات کیفی پوشش در محیط‌های مختلف گازی [۵۱]

فصل ۳ : روش تحقیق

۳-۱ آماده‌سازی نمونه‌ها

به علت گستردگی استفاده از فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی در صنعت، زیرلایه مورد استفاده در این تحقیق از نوع فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ انتخاب گردید. ترکیب شیمیایی این آلیاژ با استفاده از آزمون کوانتومتری با دستگاه آکسفورد^۱ پژوهشکده متالورژی رازی مشخص گردید. در جدول ۳-۱ ترکیب شیمیایی این زیرلایه فولادی قابل مشاهده می‌باشد.

جدول ۳-۱ ترکیب شیمیایی زیرلایه فولادی

درصد وزنی	عنصر
پایه	Fe
۰/۰۲۴	C
۰/۶۵	Si
۱/۶۴	Mn
۰/۰۳۹	P
۰/۰۰۴	S
۱۸/۵۱	Cr
۰/۰۴	Mo
۸/۱۳	Ni
۰/۰۰۲	Al
۰/۱۶	Co
۰/۰۹	Cu
ناچیز	Nb
۰/۰۰۶	Ti
۰/۰۹	V
۰/۰۳	W
۰/۰۷	N

^۱ Oxford

بعد از تهیه ورق فولادی نمونه‌ها در ابعاد $15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ توسط دستگاه وایرکات^۱ برش داده شدند و در مرحله بعد به منظور آماده‌سازی سطحی نمونه‌ها با استفاده از سمباده‌های ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ به ترتیب سمباده‌زنی و در نهایت با محلول آلومینا پولیش شدند. به منظور حذف آلودگی‌های باقی‌مانده و چربی‌زدایی، نمونه‌ها به ترتیب در محلول‌های استون، اتانول و آب دی‌یونیزه هر کدام به مدت ۱۵ دقیقه درون دستگاه شست و شوی التراسونیک قرار گرفتند. در شکل ۱-۳ تعدادی از زیرلایه‌های پولیش شده قبل از مرحله لایه‌نشانی به نمایش گذاشته شده است.



شکل ۱-۳ نمونه‌ای از زیرلایه‌های پولیش شده قبل از لایه‌نشانی

^۱ Wire-cut

۲-۳ دستگاه کندوپاش مغناطیسی

پوشش‌ها توسط دستگاه اسپاترینگ سه کاتده مدل DST2-T ساخت شرکت پوشش‌های نانو ساختار اعمال گردید. این دستگاه مجهز به سه کاتد مغناطیسی آبگرد دو اینچی برای انجام لایه‌نشانی به روش کندوپاش و یک سامانه تبخیر حرارتی برای انجام لایه‌نشانی به روش تبخیر حرارتی و همچنین دارای دو منبع تغذیه RF و DC می‌باشد. در شکل ۲-۳ تصویری از این دستگاه قابل مشاهده می‌باشد.



شکل ۲-۳ دستگاه کندوپاش دانشگاه صنعتی شاهرود

۳-۳ جنس ماده هدف

به منظور ایجاد پوشش کامپوزیتی TiB_2-Cu از دو ماده هدف با قطر ۲ اینچ و ضخامت ۳ میلی‌متر با جنس‌های TiB_2 و Cu و با خلوص ۹۹/۵ درصد و ساخت کشور چین استفاده شد.

۳-۴ شرایط و روش پوشش دهی

برای شروع فرایند لایه‌نشانی در ابتدا قسمت‌های مختلف دستگاه توسط اتانول تمیز شد و سپس برخی از نقاط دستگاه برای جلوگیری از آلوده شدن در حین لایه‌نشانی توسط فویل آلومینیومی پوشانده شدند. نمونه‌ها بر روی نگه‌دارنده دستگاه قرار گرفتند و درب محفظه دستگاه بسته شد، لازم به ذکر است که در هر آزمایش ۵ نمونه داخل دستگاه قرار گرفت و همچنین فاصله نگه‌دارنده نمونه‌ها تا هر یک از ماده‌های هدف تقریباً ۱۰ سانتی‌متر اندازه‌گیری شد.

با روشن کردن دستگاه و تنظیم دمای مورد نیاز، که در این تحقیق 400°C در نظر گرفته شد، خلا اولیه با فشاری در محدوده 10^{-5} torr بدست آمد، سپس با تنظیم جریان گاز آرگون ورودی و دور موتور پمپ خلأ دستگاه کندوپاش مغناطیسی، فشار کاری مورد نیاز نیز حاصل شد. برای اعمال فشار کاری $10^{-2} \times 3$ torr، جریان گاز ورودی آرگون روی 30 sccm تنظیم شد، با افزایش یا کاهش میزان جریان گاز ورودی می‌توان فشار کاری آزمایش‌ها را زیاد یا کم کرد.

با روشن کردن منبع تغذیه DC و RF مقدار توان مورد نظر تنظیم گردید. توان RF متصل به ماده هدف Cu و توان DC متصل به ماده هدف TiB_2 بود. در نهایت زمان لایه‌نشانی و ولتاژ بایاس اعمالی به زیرلایه‌ها تنظیم شدند، که زمان لایه‌نشانی برای تمامی آزمایش‌ها روی ۹۰ دقیقه تنظیم شد.

۳-۵ روش‌های ارزیابی خواص پوشش‌ها

برای بررسی فازهای تشکیل شده، ریزساختار و مورفولوژی سطح، خواص مکانیکی و همینطور خواص شیمیایی پوشش‌ها از آنالیزهای مختلفی مثل پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی، نانوفروندگی^۱ و آزمون‌های خوردگی استفاده شد، در ادامه به توضیح مختصری از هر یک از آزمون‌های ذکر شده می‌پردازیم.

۳-۵-۱ بررسی فازهای موجود در پوشش

میدانیم که الگوی پراش اشعه ایکس برای هر ترکیب، منحصر بفرد می‌باشد و بطور کلی برای بررسی فازها و ترکیبات تشکیل شده درون پوشش از روش پراش اشعه ایکس^۲، استفاده می‌شود. سه دسته اصلی آنالیزهای این روش، آنالیز نرمال، آنالیز زاویه پایین^۳ و آنالیز لایه نازک^۴ است [۵۲] که در این تحقیق از آنالیز لایه نازک استفاده می‌کنیم. هدف اصلی آنالیز پراش اشعه ایکس تعیین زاویه‌های مربوط به هر پیک و سپس مشخص کردن فاصله بین صفحات اتمی و در نهایت تشخیص ترکیب یا فاز موجود در نمونه مجهول است. با بررسی پراش اشعه ایکس مربوط به هر نمونه علاوه بر تشخیص فازهای موجود در آن، می‌توان میزان بلورینگی ماده را با مقایسه شدت پیک‌های آن تعیین کرد [۵۳]. اطلاعات بدست آمده از آزمون پراش اشعه ایکس توسط نرم‌افزارهایی مثل HighScore Plus و Origin بررسی می‌شود.

برای تعیین فازهای موجود در پوشش‌ها از دستگاه XRD مدل Asenware AW-DX300، با طیف Cu K α و طول موج ۱/۵۴ Å، ولتاژ ۴۰ Kv و جریان ۳۰ A استفاده گردید. این آنالیز توسط شرکت نقش پراش صنعتی اصفهان انجام شد.

¹ Nanoindentation

² XRD

³ Low angel

⁴ Grazing

۳-۵-۲ بررسی ریزساختار و مورفولوژی سطح

ریزساختار و مورفولوژی پوشش‌ها تاثیر بسزایی در خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی آن‌ها دارد که این کار توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی^۱، مشخص گردید. مبنای عملکرد میکروسکوپ الکترونی روبشی، برهمکنش پرتوی الکترونی با ماده است، در این میکروسکوپ‌ها از الکترون به عنوان منبع تشکیل تصویر استفاده می‌شود. الکترون‌ها در میکروسکوپ‌های الکترونی می‌توانند طول موجی در حد آنگستروم داشته باشند و به همین دلیل به راحتی می‌توانند برای مشاهده نانو ساختارها استفاده شوند [۵۴]. به منظور انجام آنالیز شیمیایی می‌توان از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۲ به همراه این میکروسکوپ استفاده کرد. در این تحقیق برای بررسی مورفولوژی سطح و ریزساختار از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی، مدل TESCAN MIRA3 استفاده گردید. این آنالیز توسط شرکت مهامکس انجام شد.

۳-۵-۳ بررسی آزمون نانوفروروندگی

نانوفروروندگی یکی از تست‌های تعیین کننده مشخصات مکانیکی پوشش‌ها است که با آگاهی از جنس پوشش و هندسه فرورونده می‌توان مقادیر سختی، مدول الاستیک، متغیرهای خزش و تنش پسماند پوشش را مشخص کرد. اجزای اصلی آزمون نانو فرورونده، شامل ماده مورد آزمایش قرار گرفته، سنسورها و محرک‌های بکار رفته برای اندازه‌گیری نیروی اعمال شده و جابجایی فرورونده و نوک فرورونده^۳ می‌باشد [۵۵]. نوک فرورونده از الماس ساخته شده و اغلب به شکل‌های برکوویچ، گوشه مکعبی و مخروط کروی مورد استفاده قرار می‌گیرد. شکل ۳-۳ نمونه‌ای از یک نانو فرورونده سه وجهی برکوویچ را نمایش می‌دهد. نانوفروروندگی از اوایل دهه ۷۰

¹ Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)

² Energy Dispersive Spectrometer (EDS)

³ Indenter tip

میلادی گسترش یافت و با گذشت زمان و پیشرفت تکنولوژی اندازه نوک فرورونده کاهش یافت که این باعث بهبود صحت و دقت در مقادیر اندازه‌گیری عمق نفوذ و نیروی اعمال شده در این آزمون گردید. گستردگی استفاده از این تست، ناشی از افزایش کاربرد پوشش‌های لایه نازک و نمونه‌های با حجم کوچک در کاربردهای نوین مثل سیستم‌های میکروالکترونیک^۱، بیو مواد و ... می‌باشد. این آزمون در مقایسه با دیگر تست‌های مکانیکی، مراحل آماده‌سازی نمونه ساده‌تری دارد و همچنین می‌توان آن را جزء آزمون‌های غیرمخرب محسوب کرد [۵۶]. در این آزمون نیروی اعمال شده به نوک فرورونده از صفر تا مقدار بیشینه یعنی مقدار تعریف شده توسط کاربر دستگاه افزایش می‌یابد، لازم به ذکر است که بارگذاری باید به نحوی باشد که نوک فرورونده تا ۰/۱ از ضخامت کل پوشش در آن وارد شود. در این مرحله نیرو برای مدتی در حالت ثابت نگه‌داشته می‌شود سپس از مقدار بیشینه تا صفر برمی‌گردد، نیرو و عمق نفوذ فرورونده در هر لحظه از انجام آزمایش ثبت می‌گردد. اگر در ماده تغییر فرم پلاستیک ایجاد شود، اثر فرورونده روی سطح نمونه باقی می‌ماند و با اندازه‌گیری مساحت اثر باقی‌مانده می‌توان سختی نانوفروروندگی را با استفاده از رابطه ۱-۳ تعیین کرد، در این رابطه میزان سختی یعنی H، نیروی بیشینه یا P_{MAX} در واحد سطح یعنی A تعریف می‌شود [۵۷]. برخلاف دیگر آزمون‌های سختی سنجی اندازه مساحت اثر فرورونده در روش نانوفروروندگی بسیار کوچک است و اندازه‌گیری آن در برخی از موارد با روش‌های نوری امکان پذیر نیست، به همین دلیل از میکروسکوپ الکترونی استفاده می‌شود.

$$H = P_{max}/A \quad (\text{رابطه ۱-۳})$$

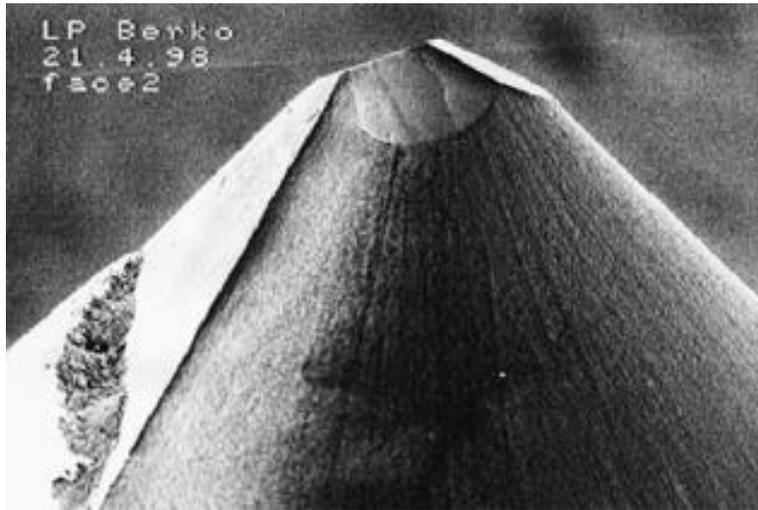
مساحت ناحیه فرورفته ایجاد شده توسط فرورونده برکوویچ از رابطه ۲-۳ محاسبه می‌شود. در این رابطه h_c عمق نفوذ فرورونده است و زاویه θ برای فرورونده برکوویچ مقدار مشخص $65/27^\circ$ می‌باشد.

$$A = 3\sqrt{3}h_c^2 (\tan \theta)^2 \quad (\text{رابطه ۲-۳})$$

¹ Microelectromechanical systems

در نهایت برای محاسبه سختی در آزمون نانوفروروندگی با فرورونده برکوویچ از رابطه ۳-۳ که در زیر مشخص شده می‌توان استفاده کرد.

$$H = P_{max} / 24.5h_c \quad (\text{رابطه ۳-۳})$$



شکل ۳-۳ تصویر SEM از نوک فرورونده سه وجهی برکوویچ [۵۸]

مدول نانوفروروندگی یا E_{IT} ، به طور معمول مقادیری مشابه با مدول یانگ نمونه دارد، این مقدار از رابطه ۴-۳ تعیین می‌شود، که در آن زیروندهای i و s به ترتیب مربوط به خواص فرورونده و نمونه می‌باشد، E_r نمایانگر مدول کاهش یافته^۱ نمونه و ν ، نسبت پواسون^۲ است.

$$E_{IT} = \frac{1-\nu_s^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1-\nu_i^2}{E_i}} \quad (\text{رابطه ۴-۳})$$

مقدار E_r از داده‌های آزمون فروروندگی تعیین می‌شود و به صورت زیر از رابطه ۵-۳ بیان می‌گردد، در این رابطه C ، سازگاری تماس و A_p ، مساحت منطقه تماس نوک فرورونده و نمونه است.

^۱ Reduced Modulus

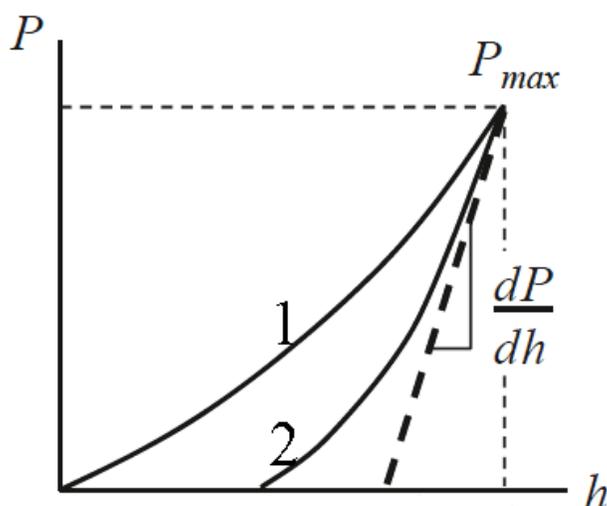
^۲ Poisson's ratio

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2C\sqrt{A_p}} \quad (\text{رابطه ۵-۳})$$

مقدار A_p ، در صورتی که از یک فرورونده برکوویچ استفاده شود از رابطه ۶-۳ محاسبه می‌شود.

$$\sqrt{A_p} = 4.896h_c \quad (\text{رابطه ۶-۳})$$

نمودار حاصل از نتایج آزمون نانوفروروندگی بصورت منحنی نیرو _ جابجایی گزارش می‌شود، این منحنی شامل دو مرحله بارگذاری و باربرداری است که در شکل زیر مرحله بارگذاری با شماره ۱ و مرحله باربرداری با شماره ۲ مشخص شده است. برای انواع مختلف فرورونده شکل کلی این منحنی به حالت نمایش داده شده در شکل ۴-۳ است.



شکل ۴-۳ نمونه‌ای از منحنی نیرو _ جابجایی حاصل از آزمون نانوفروروندگی

برای انجام این آزمون از دستگاه نانو سختی‌سنج مدل NHT3، ساخت شرکت آنتون پار^۱ موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود، مطابق استاندارد ISO 14577 یا ASTM E2546 استفاده شد. تصویر دستگاه نانوفروروندگی استفاده شده در این پژوهش، در شکل ۵-۳ قابل مشاهده است.

^۱ Anton Paar



شکل ۳-۵ دستگاه نانوفروزرودگی دانشگاه صنعتی شاهرود

۳-۵-۴ آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

جهت انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی از دستگاه پتانسیواستات / گالوانواستات همراه با سل سه الکترودی شامل الکتروود مرجع کالومل، الکتروود کمکی پلاتین و نمونه‌ها به عنوان الکتروود کار استفاده شد. محلول مورد استفاده در این آزمون، کلرید سدیم ۳/۵ درصد می‌باشد. برای آزمون امپدانس الکتروشیمیایی بازه فرکانسی ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz با دامنه پتانسیل ۱۰ mV انتخاب شد. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی معمولاً با اعمال یک سیگنال جریان متناوب بر روی یک سیستم الکتروشیمیایی در وضعیت پایدار^۱ و سپس اندازه‌گیری پاسخ جریان صورت می‌گیرد. از آنجا که مقدار سیگنال متناوب اعمال شده، یک سیگنال تحریک کوچک است، این آزمون یک تکنیک غیر مخرب به حساب می‌آید.

^۱ Steady-State

در این آزمون، پتانسیل اعمال شده به سیستم با مدولاسیون یک موج سینوسی کوچک، دچار اختلال شده و به صورت جریان سینوسی بر حسب تابعی از فرکانس مدولاسیون اندازه‌گیری می‌شود. امپدانس به صورت نسبت ولتاژ به جریان سیگنال تعریف می‌شود [۵۹].

برای انجام این آزمون از دستگاه پتانسیواستات / گالوانواستات مدل ورتکس وان^۱ ساخت شرکت ایویوم^۲ موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شد. تصویر دستگاه استفاده شده در این آزمون در شکل ۳-۶ قابل مشاهده است.



شکل ۳-۶ دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات دانشگاه صنعتی شاهرود

۳-۵-۵ آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی

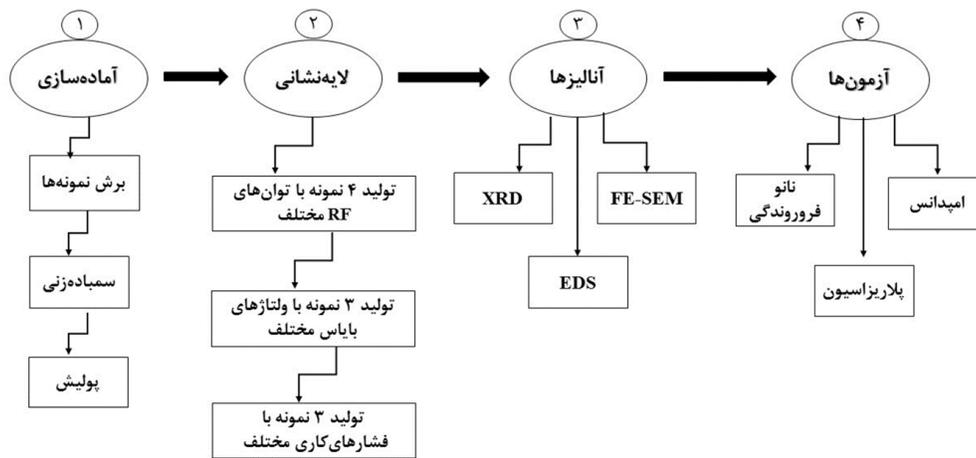
در آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی نیز سطح نمونه در بازه پتانسیل -250 mV تا 2000 mV نسبت به پتانسیل مدار باز با سرعت اسکن 1 mV/s رویش شد. به منظور پایداری پتانسیل قبل از انجام آزمون‌ها نمونه‌ها به مدت 30 دقیقه در محلول به صورت غوطه‌ور قرار گرفت. سطح برای تمام نمونه‌ها با توجه به سل استفاده شده 0.2 سانتی‌متر مربع بود. برای انجام این آزمون نیز از همان دستگاه پتانسیواستات / گالوانواستات معرفی شده در آزمون قبل استفاده می‌شود.

¹ Vertex-One

² Ivium

۳-۶ شماتیکي از مراحل روش تحقیق

در این قسمت شماتیکي از کل مراحل انجام گرفته در طی این پژوهش اعم از مراحل آماده‌سازی نمونه، تولید پوشش، آنالیزها و آزمون‌های کاربردی صورت گرفته روی نمونه‌ها در شکل ۳-۷ قابل مشاهده است.



شکل ۳-۷ شماتیکي از مراحل انجام روش تحقیق

فصل ۴ : نتایج و بحث

۴-۱ بررسی عوامل متغیر

در این تحقیق سه عامل توان RF، فشار کاری و ولتاژ بایاس متغیر می‌باشند که در ادامه به بررسی و تشریح هر یک از این عوامل و تاثیرگذاری آنها روی خواص مکانیکی و شیمیایی پوشش تولید شده به روش کندوپاش مغناطیسی با استفاده از آزمون پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی، آنالیز عنصری، آزمون نانوفروروندگی و آزمون خوردگی می‌پردازیم.

۴-۱-۱ توان RF

برای بررسی تاثیر عامل متغیر توان RF اعمال شده بر ماده هدف مس، روی مورفولوژی سطح، ساختار و خواص شیمیایی پوشش‌ها در چهار آزمایش مختلف و در حالتی که دیگر عوامل ثابت هستند، میزان توان اعمالی به ماده هدف مس را از ۱۰ W تا ۴۰ W، افزایش می‌دهیم. عوامل لایه‌نشانی مربوط به این آزمایش‌ها در جدول ۴-۱ گزارش شده است.

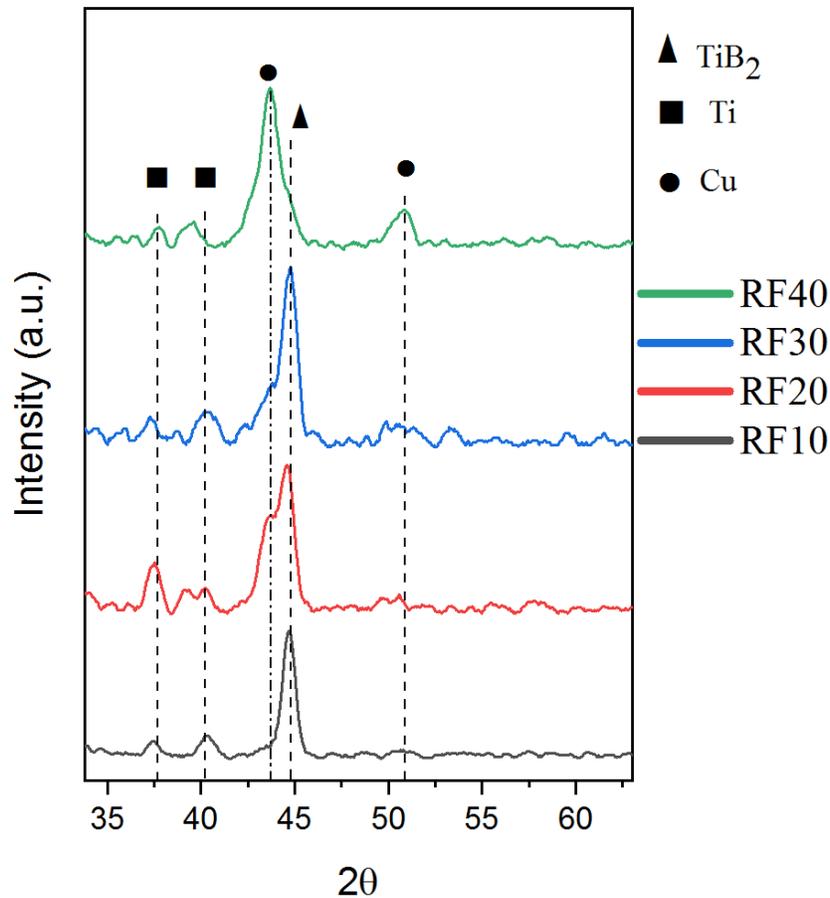
جدول ۴-۱ عوامل لایه‌نشانی مربوط به بررسی متغیر توان RF

پارامتر نمونه	توان DC (W)	توان RF (W)	فشار کاری (Torr)	دما (°C)	ولتاژ بایاس (V)	زمان (min)
RF(10)	۱۲۰	۱۰	3×10^{-2}	۴۰۰	۰	۹۰
RF(20)	۱۲۰	۲۰	3×10^{-2}	۴۰۰	۰	۹۰
RF(30)	۱۲۰	۳۰	3×10^{-2}	۴۰۰	۰	۹۰
RF(40)	۱۲۰	۴۰	3×10^{-2}	۴۰۰	۰	۹۰

مشاهدات و نتایج حاصل از آزمون‌های استفاده شده در بررسی تاثیر توان RF به روی ساختار و خواص شیمیایی پوشش TiB_2 ، به شرح زیر گزارش می‌شود.

۱-۱-۱-۴ الگوی پراش اشعه ایکس

الگوی پراش GIXRD مربوط به نمونه‌های RF(10) تا RF(40) در بازه زاویه 10° تا 65° و با زاویه گریزینگ 2° در شکل ۱-۴ به نمایش گذاشته شده است.



شکل ۱-۴ الگوی پراش مربوط به نمونه‌های RF(10) تا RF(40)

طبق بررسی‌های انجام گرفته روی تحقیقات گذشته، قله در زاویه با محدوده 43° مربوط به فاز مس [۶۰] با صفحه بلوری (۱۱۱) و قله در زاویه با محدوده 44° مربوط به فاز TiB_2 [۶۱] با صفحه بلوری (۱۰۱) می‌باشد. چنانچه در شکل ۴-۱ قابل مشاهده است، هر دو فاز Cu و TiB_2 تشکیل شده‌اند و همچنین در الگوی پراش نمونه RF(40) در حدود زاویه 51° قله مربوط به صفحه بلوری فاز مس [۶۲] پدیدار شده است که نشان دهنده رشد صفحات مس در بافت ترجیحی (۲۰۰) با افزایش مقدار توان RF به میزان ۴۰ وات می‌باشد. در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها افزایش میزان مس با افزایش توان RF به وضوح قابل مشاهده است. الگوی پراش برای نمونه RF(30) نسبت به دیگر نمونه‌ها همخوانی ندارد که علت این امر ممکن است یکنواخت نبودن چند پوشش تولید شده با توان ۳۰ وات یا تغییر شرایط دستگاه کندوپاش مورد استفاده باشد. به علت نزدیک بودن مقادیر θ_2 مربوط به فازهای Cu و TiB_2 ، قله‌های این دو فاز با یکدیگر همپوشانی دارند. برای تفکیک این قله‌ها از یکدیگر با استفاده از نرم‌افزار تحلیل داده به نام Origin Pro 2021، با انجام عملیات برازش چند قله^۱، قله مربوط به هر یک از فازها از یکدیگر جدا می‌شود. تصاویر مربوط به منطبق‌سازی قله‌ها^۲ برای نمونه‌های با توان RF(30) و RF(40) در شکل ۴-۲ نمایان است. در سمت راست این شکل‌ها، مقادیر عددی قله‌ها شامل، زاویه قله، پهنا در نصف مقدار بیشینه^۳، مساحت و معادله ریاضی منحنی مشخص است.

در نمونه RF(30)، قله مربوط به عنصر مس در زاویه $43/6^\circ$ قرار دارد که با رنگ سبز مشخص است، همچنین پهناي قله در نصف مقدار بیشینه، $1/46^\circ$ است و قله مربوط به ترکیب TiB_2 در زاویه $44/74^\circ$ قرار دارد که با رنگ قرمز مشخص است و پهناي قله در نصف مقدار بیشینه برای این ترکیب $0/9^\circ$ است.

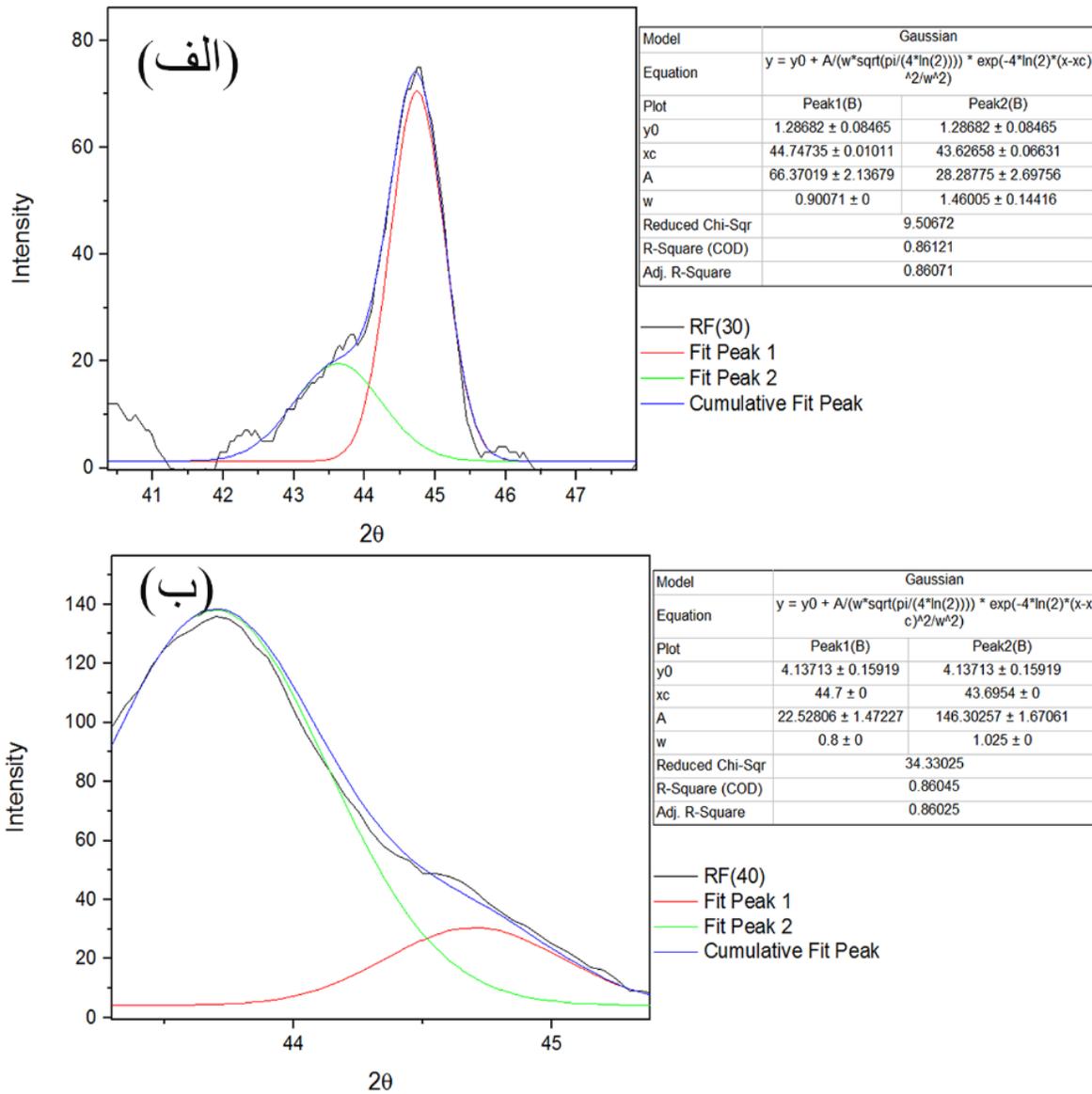
¹ Deconvolution

² Fit Peak

³ Full Width at Half Maximum (FWHM)

در نمونه RF(40) قله مربوط به عنصر مس در زاویه $43/69^\circ$ قرار دارد که با رنگ سبز مشخص است، همچنین پهنای قله در نصف مقدار بیشینه $1/02^\circ$ است و قله مربوط به ترکیب TiB_2 در زاویه $44/7^\circ$ قرار دارد که با رنگ قرمز مشخص است و پهنای قله در نصف مقدار بیشینه برای این ترکیب $0/8^\circ$ است. همانطور که در شکل ۲-۴ قابل مشاهده است با افزایش توان RF، شدت^۱ قله مس نیز افزایش می‌یابد. دلیل این مطلب این است که با افزایش توان RF اعمالی به ماده هدف مس، چگالی الکترون‌ها در حجم پلاسما افزایش یافته و در نتیجه یونیزاسیون گاز آرگون تقویت می‌شود. بنابراین چگالی گونه‌های فعال Ar^+ افزایش می‌یابد و بازده کندوپاش اتم‌های مس از ماده هدف مس، افزایش پیدا می‌کند.

¹ Intensity



شکل ۴—۲ تصاویر برازش قله پراش اشعه ایکس (الف) نمونه RF(30) و (ب) نمونه RF(40)

اندازه بلورکها^۱ از رابطه ۴-۱ که به رابطه شرر مشهور است [۶۳]، توسط محاسبه گر برخط^۱ محاسبه شد [۶۴]، در این رابطه، D میانگین ضخامت بلورکها در جهت گیری نرمال صفحات پراش (hkl) ، k ثابت شرر با اندازه

^۱ Crystallite Size

۰/۸۹، λ طول موج اشعه ایکس که در این تحقیق مقدار آن ۰/۱۵۴۱۸۴ نانومتر، β پهناى قله در نصف مقدار بیشینه و θ زاویه پراش می‌باشد.

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

اندازه بلورک‌های فاز TiB_2 با افزایش توان RF از ۱۱/۲۴ نانومتر به ۹/۴۳ نانومتر کاهش یافت. نتایج مربوط به محاسبه اندازه بلورک‌های TiB_2 در جدول ۴-۲ به نمایش گذاشته شده است، همچنین اندازه بلورک‌های فاز مس نیز با افزایش توان RF در بازه ۳۰ وات تا ۴۰ وات از مقدار ۶/۱۲ نانومتر تا ۸/۷۷ نانومتر افزایش می‌یابند. دلیل این تغییرات ممکن است کاهش مقدار TiB_2 و افزایش مقدار Cu موجود در پوشش با افزایش توان RF باشد.

جدول ۴-۲ اندازه بلورک‌های فاز TiB_2

اندازه بلورک (nm)	نمونه
۱۱/۲۴	RF(10)
۱۰/۲۶	RF(20)
۹/۹۷	RF(30)
۹/۴۳	RF(40)

۴-۱-۱-۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی

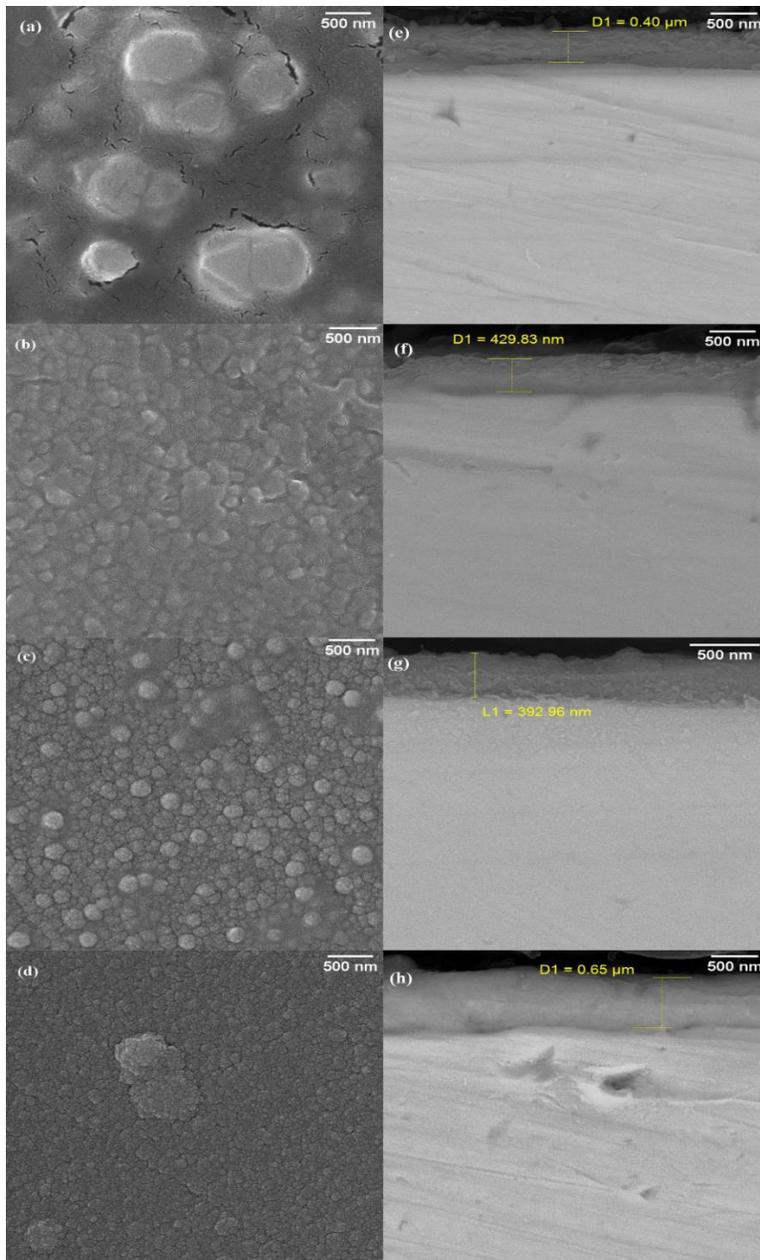
تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح و سطح مقطع نمونه‌ها در شکل ۴-۳ نمایان است، تصاویر a,b,c,d نمایشگر مورفولوژی سطح نمونه‌ها و تصاویر e,f,g,h نشان‌دهنده سطح مقطع نمونه‌ها می‌باشند. تصاویر سطح

¹ Online calculator

پوشش‌ها بیانگر ساختار دانه‌ای پوشش‌ها است که با افزایش توان RF و افزایش یونیزاسیون گاز خنثی به علت افزایش برخورد ذرات باردار و خنثی با سطح پوشش، اندازه و شکل دانه‌ها کوچک‌تر و یک دست‌تر می‌شوند [۳۸]، همچنین در ستون سمت راست شکل، تصاویر مربوط به سطح مقطع نمونه‌ها مشخص است.

برای گرفتن تصاویر سطح مقطع پوشش، باید بر روی نمونه‌ها مانت صورت گیرد و سپس از یک طرف سمباده‌زنی شوند تا سطح مقطع نمونه برای گرفتن تصویر آماده شود. در این تحقیق به علت ترد و شکننده بودن پوشش تولید شده برای جلوگیری از اعمال فشار روی نمونه در حین مانت کردن، از مانت سرد استفاده شد.

همانطور که در شکل زیر مشخص است، با افزایش توان RF از ۳۰ وات به ۴۰ وات، ضخامت پوشش از ۳۹۲ نانومتر به ۶۵۰ نانومتر افزایش می‌یابد. این افزایش ضخامت ناشی از افزایش نرخ کندوپاش ماده هدف مس با افزایش توان RF اعمال شده به ماده هدف مس می‌باشد که در قسمت قبل مطرح گردید.



شکل ۴-۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح (a-d) و سطح مقطع (e-h) به ترتیب RF(10)-RF(40)

۴-۱-۱-۳ آنالیز عنصری

آنالیز عنصری صفحه‌ای^۱ توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی برای نمونه‌های RF(10)، RF(30) و RF(40) انجام گرفت که نتایج آن در جدول ۳-۴ قابل مشاهده است.

جدول ۳-۴ نتایج آنالیز عنصری صفحه‌ای برای نمونه‌های RF(10)، RF(30) و RF(40)

نمونه	عنصر	درصد اتمی
RF(10)	Cu	۱۳/۶
	Ti	۴۶
	B	۴۰/۴
RF(30)	Cu	۱۱/۹
	Ti	۵۱/۲
	B	۳۶/۹
RF(40)	Cu	۴۳/۵
	Ti	۳۶/۴
	B	۲۰/۱

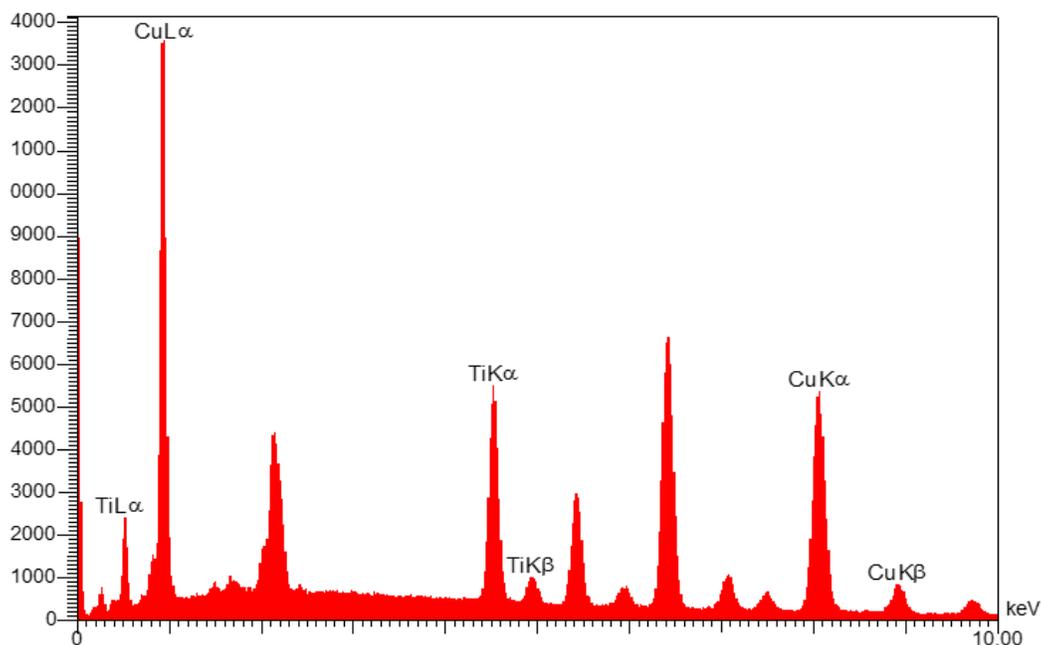
طبق نتایج گزارش شده در جدول بالا، درصد اتمی عنصر Cu در نمونه‌های RF(10) و RF(30) به ترتیب ۱۳/۶ درصد اتمی و ۱۱/۹ درصد اتمی بدست آمده است که تقریباً مقادیر عددی نزدیکی به یکدیگر دارند، مقدار درصد اتمی این عنصر در نمونه RF(40) به شدت افزایش پیدا کرده است و به مقدار ۴۳/۵ درصد اتمی رسیده است، دلیل این نتیجه نیز افزایش نرخ کندوپاش ماده هدف مس با افزایش توان RF می‌باشد.

با توجه به ثابت بودن توان DC متصل به ماده هدف TiB_2 درصد اتمی عنصر Ti، در نمونه‌های RF(10) و RF(30) به ترتیب ۴۶ درصد اتمی و ۵۱/۲ درصد اتمی بدست آمده است، که این مقدار با افزایش توان RF به میزان ۴۰ وات به ۳۶/۴ درصد اتمی کاهش یافته است. تغییرات مقادیر درصد اتمی برای عنصر B، مشابه تغییرات

^۱ Mapping

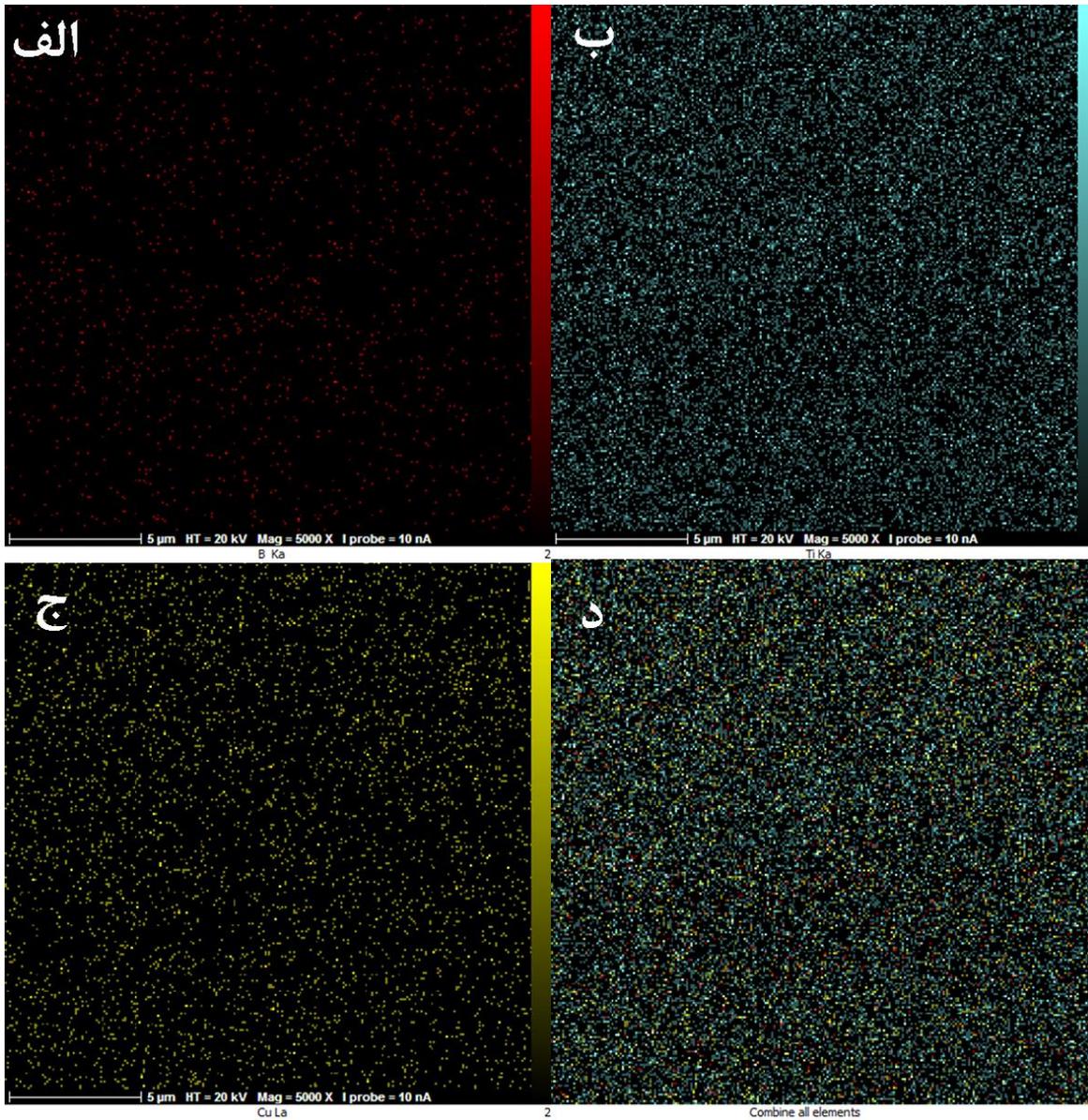
مقادیر درصد اتمی برای عنصر Ti می‌باشد. می‌توان از نتایج آنالیز عنصری نمونه‌ها دریافت که با افزایش مقدار مس موجود در پوشش، مقادیر تیتانیوم و بور کاهش می‌یابند.

ترکیب دی‌بوراید تیتانیوم یکی از ماده‌های هدف مورد استفاده در این تحقیق است، نسبت عنصر B به Ti، با توجه به استوکیومتری این ترکیب ۲ می‌باشد، که در این تحقیق نسبت استوکیومتری این عناصر، برای توان ۱۰ وات، ۰/۸۷، برای توان ۳۰ وات، ۰/۷۲ و برای توان ۴۰ وات، ۰/۵۵ می‌باشد. اختلاف در این مقادیر می‌تواند به علت مکانیزم کندوپاش اتم‌های مس و TiB_2 ، انباشت و رسوب روی لایه و یا تشکیل بلورک‌ها باشد. انرژی پیوند بین عنصر B در ترکیب TiB_2 بیشتر از انرژی پیوند کوالانسی بین عناصر Ti و B در این ترکیب می‌باشد [۶۵]. طیف پراش انرژی پرتو ایکس مربوط به نمونه RF(40) در شکل ۴-۴ قابل مشاهده است. محور افقی این شکل نمایشگر میزان انرژی بر حسب کیلو الکترون ولت و محور عمودی آن، نمایشگر شدت است. در این آنالیز با اندازه‌گیری انرژی پرتوهای ساطع شده می‌توان نوع عناصر مورد مطالعه را تشخیص داد و با اندازه‌گیری شدت پرتوهای ایکس، می‌توان غلظت عناصر نمونه را مشخص کرد، هر چه شدت قله مشاهده شده برای عنصر در نمودار بیشتر باشد، غلظت بیشتری از آن عنصر در نمونه مشاهده می‌گردد. عنصر بور به علت اینکه عدد اتمی کمی دارد در این آنالیز ممکن است با خطا گزارش شود و همچنین در نمودار طیف‌سنجی گزارش نگردد. قله‌هایی که در این شکل نام‌گذاری نگردیده‌اند، عناصر زیرلایه می‌باشند، که به علت ضخامت کم پوشش اعمال شده در این آزمون مشخص شده‌اند.

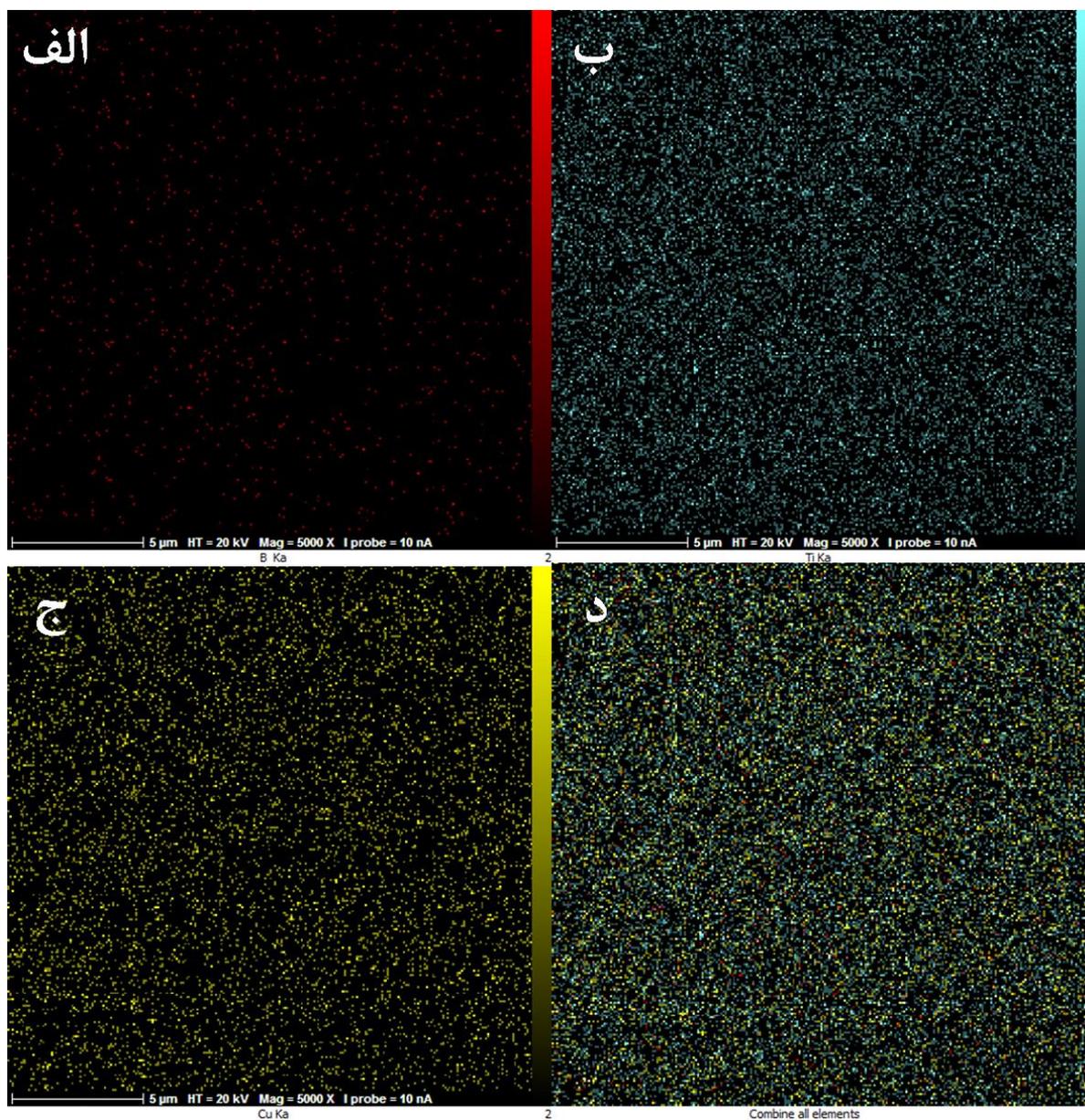


شکل ۴-۴ طیف پراش انرژی پرتو ایکس مربوط به نمونه RF(40)

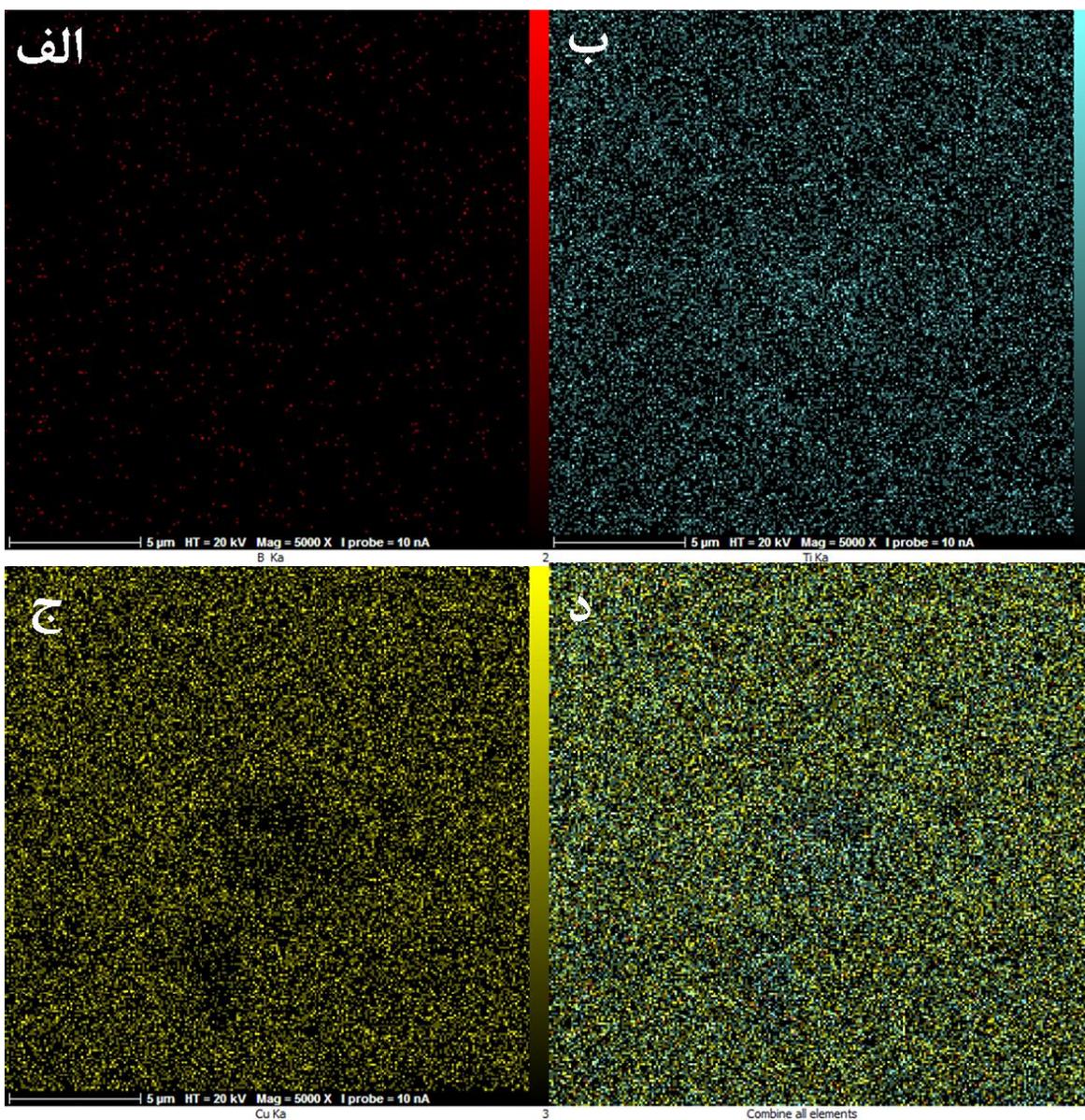
وجود عناصر مس، تیتانیوم و بور و همچنین نحوه توزیع این عناصر در سطح پوشش نمونه‌های RF(10)، RF(30) و RF(40) توسط آنالیز عنصری صفحه‌ای، به ترتیب در شکل‌های ۴-۵، ۴-۶ و ۴-۷ نشان داده شده است. برای تمامی این شکل‌ها در قسمت (الف)، نحوه توزیع عنصر بور، قسمت (ب)، عنصر تیتانیوم، قسمت (ج)، عنصر مس و در قسمت (د)، ترکیب تمام این عناصر مشخص است.



شکل ۴-۵ توزیع عناصر بدست آمده در آنالیز Mapping برای نمونه RF(10)



شکل ۴-۶ توزیع عناصر بدست آمده در آنالیز Mapping برای نمونه RF(30)

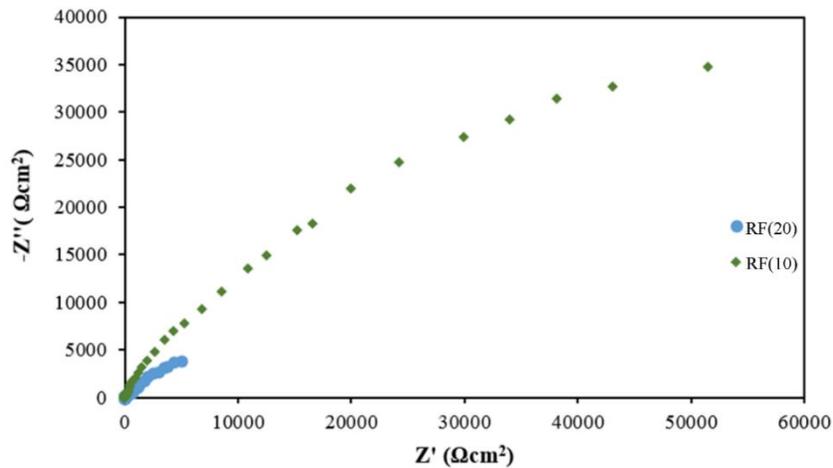


شکل ۴-۷ توزیع عناصر بدست آمده در آنالیز Mapping برای نمونه RF(40)

در تصاویر آنالیز عنصری صفحه‌ای از نمونه‌های RF(10)، RF(30) و RF(40)، افزایش انباشتگی عنصر مس با افزایش توان RF به وضوح قابل مشاهده است.

۴-۱-۱-۴ آزمون‌های الکتروشیمیایی

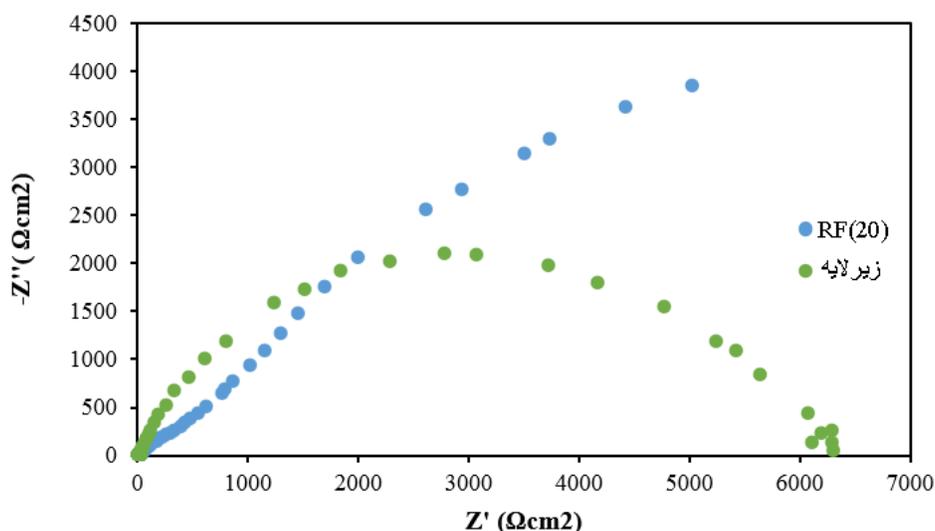
منحنی بدست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به دو نمونه RF(10) و RF(20) در شکل ۴-۸ نمایان است، در این شکل منحنی‌های نایکوئیست^۱ مربوط به این دو نمونه مشخص گردیده، طبق پژوهش‌های انجام شده با کاهش قطر این منحنی‌ها، مقاومت به خوردگی نمونه کاهش پیدا می‌کند [۶۶]، همانطور که در شکل زیر مشخص است با افزایش توان RF از ۱۰ وات به ۲۰ وات، قطر منحنی نایکوئیست کاهش پیدا می‌کند و این نشان می‌دهد که مقاومت به خوردگی کاهش پیدا می‌کند.



شکل ۴-۸ منحنی نایکوئیست الکتروشیمیایی مربوط به نمونه‌های RF(10) و RF(20)

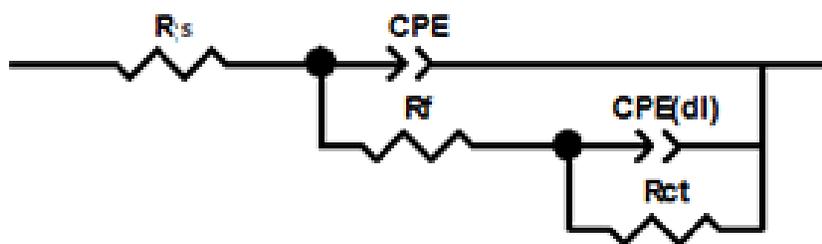
در شکل ۴-۹ منحنی نایکوئیست الکتروشیمیایی مربوط به دو نمونه بدون پوشش و RF(20) قابل مشاهده است، در این شکل مشخص است که قطر منحنی مربوط به نمونه بدون پوشش یا زیرلایه کوچک‌تر از قطر منحنی مربوط به نمونه RF(20) می‌باشد.

^۱ Nyquist



شکل ۴-۹ منحنی نایکوئیست الکتروشیمیایی مربوط به نمونه‌های زیر لایه و RF(20)

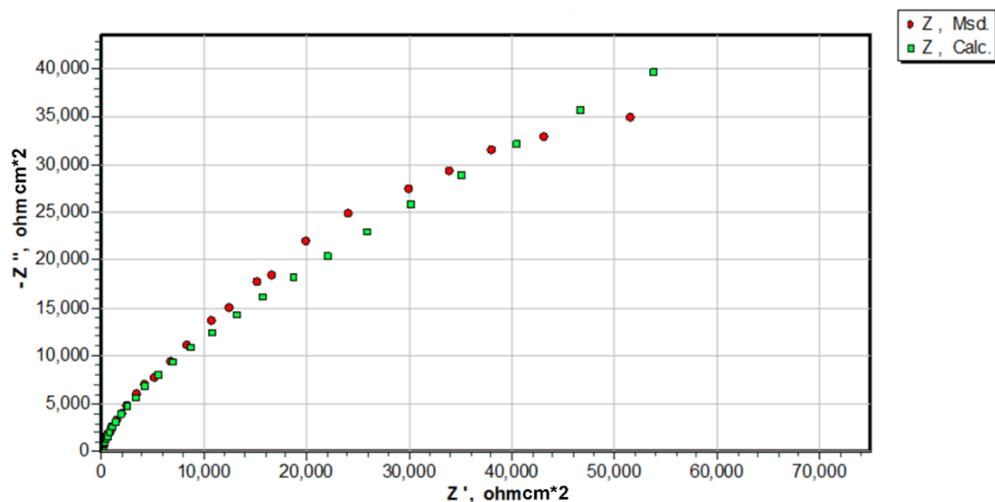
به منظور بررسی دقیق‌تر منحنی‌های نایکوئیست از مدار معادل شکل ۴-۱۰ استفاده شد و همچنین از نرم‌افزار Zsimp برای تحلیل این منحنی‌ها استفاده گردید. در مدار معادل R_s مربوط به مقاومت محلول، R_{ct} مربوط به مقاومت انتقال بار در فصل مشترک پوشش و زیر لایه و R_f مربوط به مقاومت لایه تولید شده می‌باشد.



شکل ۴-۱۰ مدار معادل استفاده شده در آزمون‌های الکتروشیمیایی

در شکل ۴-۱۱ تصویری از منطبق‌سازی منحنی نایکوئیست مربوط به نمونه RF(10) با مدار معادل نشان داده شده است، در این شکل رنگ قرمز مربوط به نمونه RF(10) و رنگ سبز مربوط به مدار معادل می‌باشد،

همچنین اطلاعات حاصل از منطبق‌سازی منحنی‌های نایکوئیست الکتروشیمیایی نمونه‌های زیرلایه، RF(10) و RF(20) با مدار معادل در جدول ۴-۴ مشخص است.



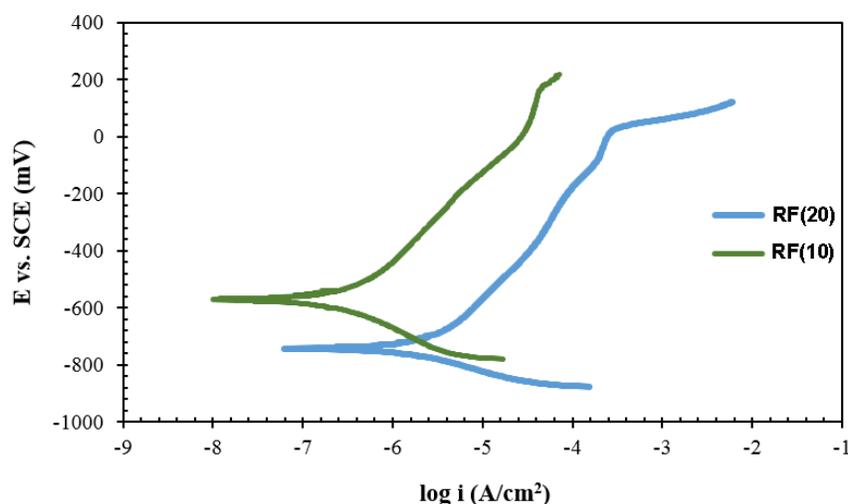
شکل ۴-۱۱ منطبق‌سازی منحنی نایکوئیست مربوط به نمونه RF(10) با مدار معادل

با توجه به نتایج حاصل از بررسی نمودار نایکوئیست الکتروشیمیایی می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش توان RF از ۱۰ وات به ۲۰ وات مقاومت لایه از $185/9 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$ به $17/7 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$ کاهش می‌یابد، همچنین مقاومت انتقال بار در فصل مشترک پوشش و زیرلایه از $19/9 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$ به $3/2 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$ کاهش پیدا می‌کند، مجموع متغیرهای R_f و R_{ct} بیانگر مقاومت پوشش تولید شده می‌باشد که با R_t نشان داده می‌شود که این میزان با افزایش توان RF کاهش می‌یابد، همچنین مقاومت خوردگی برای نمونه بدون پوشش معادل $6/1 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$ اندازه‌گیری شد که این مقدار نسبت به مقادیر مقاومت خوردگی برای نمونه‌های لایه‌نشانی شده کمتر است.

جدول ۴-۴ نتایج حاصل از منطبق‌سازی نمونه‌ها با مدار معادل

نمونه	R_{ct} ($K\Omega cm^2$)	R_f ($K\Omega cm^2$)	CPE_{ct} ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n	CPE_f ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n
RF(10)	۱۹/۹	۱۸۵/۹	۳۰/۵	۰/۸۰	۵۱/۵	۰/۸۴
RF(20)	۳/۲	۱۷/۷	۱۹۶/۲	۰/۹۲	۲۶۶/۱	۰/۸۸
زیرلایه	۶/۱	-	۶۵۹/۶	۰/۹۳	-	-

برای بررسی دقیق‌تر خواص الکتروشیمیایی، آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی روی پوشش‌ها انجام شد. شکل ۱۲-۴ منحنی پلاریزاسیون الکتروشیمیایی را برای نمونه‌های RF(10) و RF(20) را نمایش می‌دهد. برای تحلیل این منحنی‌ها از نرم‌افزار ایویوم استفاده شد، نتایج مربوط به تحلیل این منحنی‌ها در جدول ۴-۵ مشخص است.



شکل ۱۲-۴ منحنی پلاریزاسیون الکتروشیمیایی نمونه‌های RF(10) و RF(20)

با توجه به نتایج حاصل از بررسی منحنی‌های پلاریزاسیون مشاهده می‌شود که با افزایش توان RF از ۱۰ وات به ۲۰ وات، چگالی جریان خوردگی نیز از $0.4 \mu A/cm^2$ به $2.2 \mu A/cm^2$ افزایش می‌یابد و همچنین چگالی جریان

پسیو^۱ از $4/3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ به $40/4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ افزایش پیدا می‌کند، همچنین برای نمونه بدون پوشش، مقادیر چگالی جریان خوردگی و چگالی جریان پسیو به ترتیب $4/7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ و $-560 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ اندازه‌گیری شد که مشخص است این نمونه چگالی جریان خوردگی بیشتری نسبت به نمونه‌های لایه‌نشانی شده دارد. متغیرهای مختلفی مثل ترکیب شیمیایی، ریزساختار و عیوب مختلف، روی رفتار خوردگی پوشش‌ها تاثیرگذار هستند و نقش عمده‌ای در مقاومت به خوردگی ایفا می‌کنند [۶۷]. مطابق تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی برای نمونه‌های با توان RF مختلف، مشخص است که با افزایش توان RF دانه‌های پوشش تشکیل شده کوچک‌تر می‌شوند، طبق تحقیقات صورت گرفته می‌توان گفت که در ساختاری با اندازه دانه‌های درشت‌تر مقاومت خوردگی بیشتر از همان ساختار با اندازه دانه‌های کوچک‌تر می‌باشد که علت این امر را می‌توان افزایش مرزدانه‌های سطح نمونه در نظر گرفت [۶۸].

جدول ۴-۵ نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های RF(10) و RF(20)

نمونه	$i_{\text{passive}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$i_{\text{corr}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$
RF(10)	۴/۳	۰/۴
RF(20)	۴۰/۴	۲/۲
زیرلایه	-۵۶۰	۴/۷

۴-۱-۲ ولتاژ بایاس

برای بررسی تاثیر عامل متغیر ولتاژ بایاس اعمال شده بر زیرلایه، روی مورفولوژی سطح، ساختار و خواص شیمیایی پوشش‌ها در سه آزمایش مختلف و در حالتی که دیگر عوامل ثابت هستند، میزان ولتاژ بایاس اعمالی به زیرلایه، در مقادیر ۰ ولت، ۵۰- ولت و ۱۰۰- ولت قرار گرفت. متغیرهای فرآیند لایه‌نشانی مربوط به این آزمایش‌ها در جدول ۴-۶ قابل مشاهده است.

¹ Passive

جدول ۴-۶ عوامل لایه‌نشانی مربوط به بررسی متغیر ولتاژ بایاس

پارامتر نمونه	توان DC (W)	توان RF (W)	فشار کاری (Torr)	دما (°C)	ولتاژ بایاس (V)	زمان (min)
V(0)	۱۲۰	۲۰	3×10^{-2}	۴۰۰	۰	۹۰
V(-50)	۱۲۰	۲۰	3×10^{-2}	۴۰۰	-۵۰	۹۰
V(-100)	۱۲۰	۲۰	3×10^{-2}	۴۰۰	-۱۰۰	۹۰

مشاهدات و نتایج حاصل از آزمون‌های استفاده شده در بررسی تاثیر ولتاژ بایاس روی ساختار، و خواص شیمیایی پوشش TiB_2 ، به شرح زیر گزارش می‌شود.

۴-۱-۲-۱-۱ الگوی پراش اشعه ایکس

الگوی پراش GIXRD مربوط به سه نمونه V(0)، V(-50) و V(-100) در بازه زاویه 10° تا 60° و با زاویه گریزینگ 2° در شکل ۴-۱۳ به نمایش گذاشته شده است.

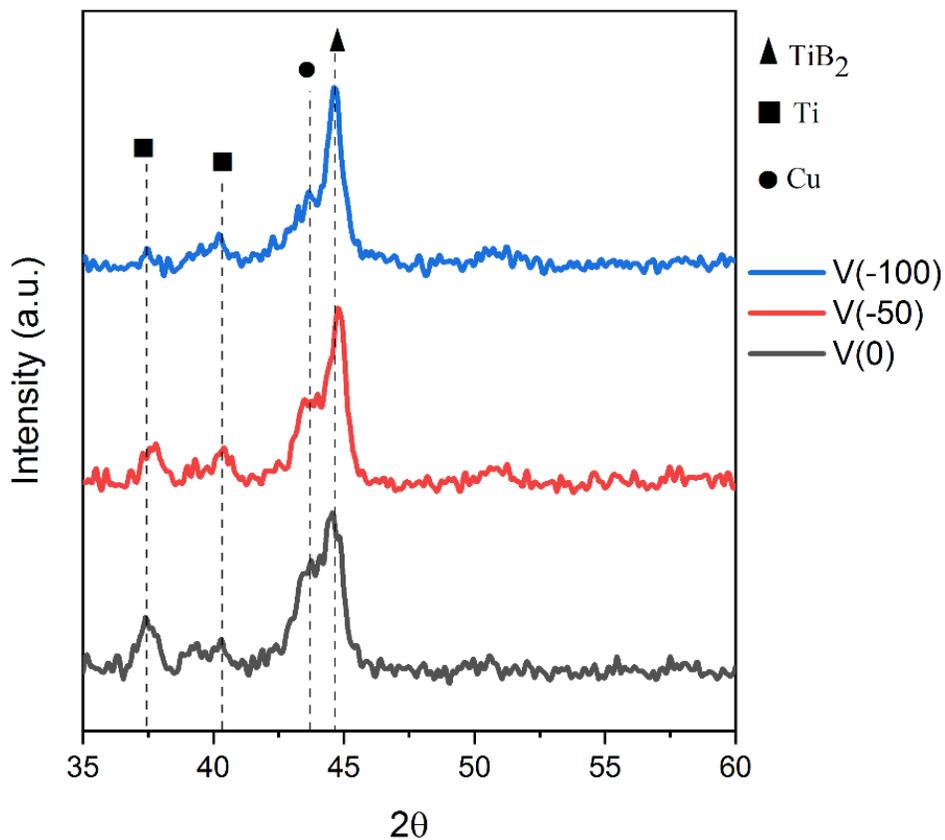
طبق توضیحات ذکر شده در قسمت ۴-۱-۱-۱-۱ قله در زاویه با محدوده 43° مربوط به فاز مس و قله در زاویه با محدوده 44° ، مربوط به فاز TiB_2 می‌باشد. در الگوی پراش اشعه ایکس مشخص شده در شکل ۴-۱۲ مشاهده می‌شود که با افزایش ولتاژ بایاس اعمالی به زیرلایه‌ها، شدت قله مربوط به فاز مس کاهش می‌یابد.

برای تفکیک این قله‌ها از یکدیگر مشابه توضیح ذکر شده در قسمت ۴-۱-۱-۱-۱ از یک نرم‌افزار تحلیل داده استفاده شد و قله مربوط به هر یک از فازها از یکدیگر جدا گردید. تصاویر مربوط به منطبق‌سازی قله‌ها برای نمونه‌های V(0)، V(-50) و V(-100) در شکل ۴-۱۴ نمایان است.

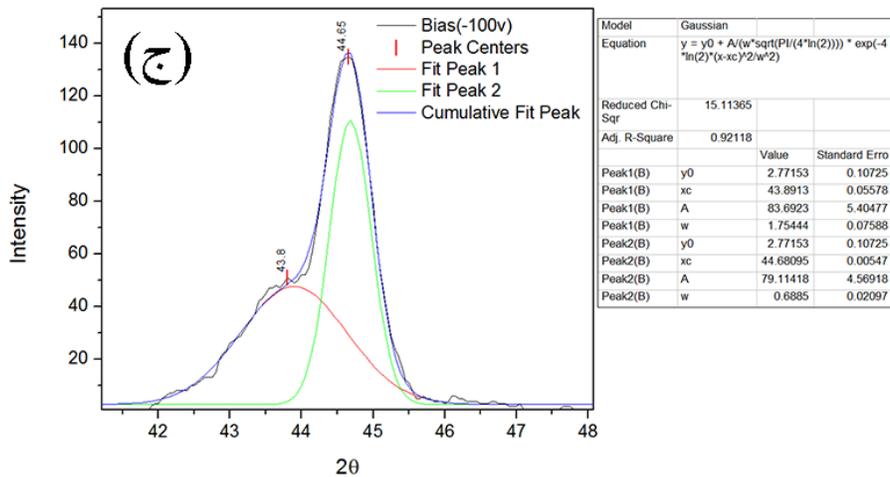
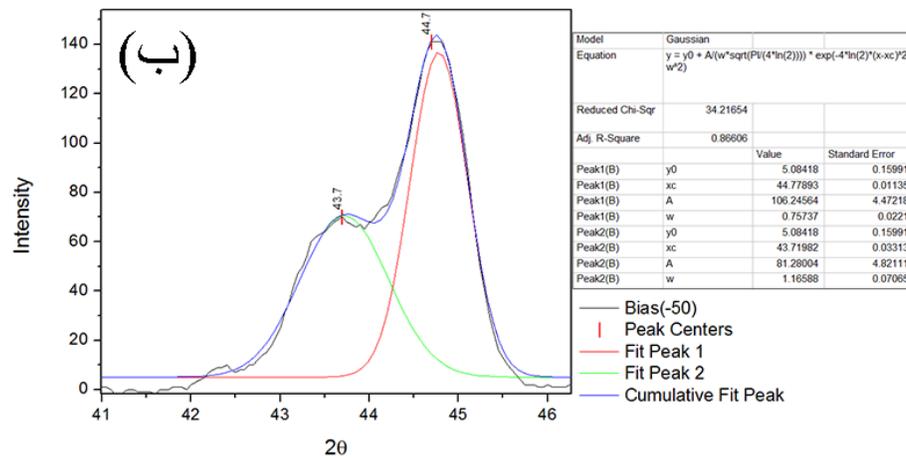
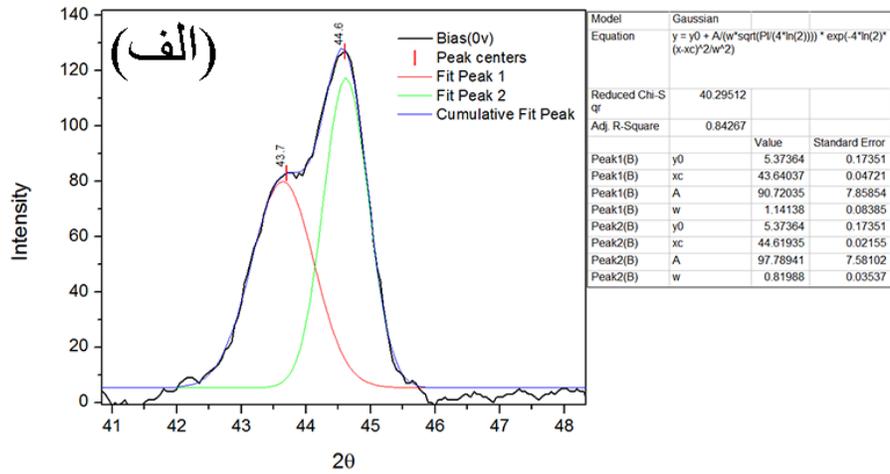
در نمونه V(0)، قله مربوط به عنصر مس در زاویه $43/64^\circ$ قرار دارد که با رنگ قرمز مشخص است، همچنین پهنای قله در نصف مقدار بیشینه، $1/14^\circ$ است و قله مربوط به ترکیب TiB_2 در زاویه $44/61^\circ$ قرار دارد که با رنگ سبز مشخص است و پهنای قله در نصف مقدار بیشینه برای این ترکیب $0/81^\circ$ است.

در نمونه $V(-50)$ ، قله مربوط به عنصر مس در زاویه $43/71^\circ$ قرار دارد که با رنگ سبز مشخص است، همچنین پهنای قله در نصف مقدار بیشینه، $1/16^\circ$ است و قله مربوط به ترکیب TiB_2 در زاویه $44/77^\circ$ قرار دارد که با رنگ قرمز مشخص است و پهنای قله در نصف مقدار بیشینه برای این ترکیب $0/75^\circ$ است.

در نمونه $V(-100)$ ، قله مربوط به عنصر مس در زاویه $43/89^\circ$ قرار دارد که با رنگ قرمز مشخص است، همچنین پهنای قله در نصف مقدار بیشینه، $1/75^\circ$ است و قله مربوط به ترکیب TiB_2 در زاویه $44/68^\circ$ قرار دارد که با رنگ سبز مشخص است و پهنای قله در نصف مقدار بیشینه برای این ترکیب $0/68^\circ$ است.



شکل ۴-۱۳ الگوی پراش مربوط به نمونه‌های $V(0)$ ، $V(-50)$ و $V(-100)$



شکل ۴—۱۴ تصاویر برازش قله پراش اشعه ایکس (الف) نمونه V(0)، (ب) نمونه V(-50) و (ج) نمونه V(-100)

طبق تحقیقات انجام شده توسط آدرونیس^۱ و همکارانش، افزایش ولتاژ بایاس اعمال شده به زیرلایه عامل مهمی در بلوری شدن فازهای تشکیل شده است [۶۹]. اندازه بلورک‌های Cu و TiB₂، از معادله شرر که در رابطه ۴-۱ ذکر شده، توسط محاسبه‌گر آنلاین [۶۴]، محاسبه شدند. با افزایش ولتاژ بایاس در مقادیر منفی، اندازه بلورک‌های مس از ۷/۸۴ نانومتر به ۵/۱۱ نانومتر کاهش یافت، این نتیجه در الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به این نمونه‌ها که در شکل ۴-۱۳ نمایان است، به این صورت قابل مشاهده است که با افزایش ولتاژ بایاس زیرلایه در مقادیر منفی، شدت قله‌های مربوط به فاز مس در نمونه‌های V(0)، V(-50) و V(-100)، یک روند نزولی پیدا کردند. همچنین اندازه بلورک‌های TiB₂ با افزایش ولتاژ بایاس در مقادیر منفی، از ۱۱/۰۸ نانومتر به ۱۳/۲۰ نانومتر افزایش پیدا کرد. نتایج مربوط به محاسبه اندازه بلورک‌های Cu و TiB₂، در جدول ۴-۷ قابل مشاهده است.

جدول ۴-۷ نتایج محاسبه اندازه بلورک‌های Cu و TiB₂

اندازه بلورک (nm)	فاز	نمونه
۱۱/۰۸	TiB ₂	V(0)
۷/۸۴	Cu	
۱۱/۹۷	TiB ₂	V(-50)
۷/۷۱	Cu	
۱۳/۲۰	TiB ₂	V(-100)
۵/۱۱	Cu	

۴-۱-۲-۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح و سطح مقطع نمونه‌های V(0) و V(-100)، در شکل ۴-۱۵ قابل مشاهده است، قسمت‌های (الف) و (ب) مربوط به مورفولوژی سطح پوشش‌ها و قسمت‌های (ج) و (د) مربوط به

¹ M. Audronis

تصاویر سطح مقطع نمونه‌ها می‌باشد. تصاویر ردیف بالا مربوط به نمونه $V(0)$ و تصاویر ردیف پایین مربوط به نمونه $V(-100)$ می‌باشد.

طبق تحقیقات صورت گرفته توسط گانگوپادهای^۱ و همکارانش در مورد اثرات ولتاژ بایاس زیرلایه روی مورفولوژی سطح پوشش‌های تولید شده با روش کندوپاش مغناطیسی، مشخص شد که افزایش ولتاژ بایاس اعمال شده به زیرلایه باعث افزایش جریان یون‌ها به سمت زیرلایه خواهد شد که این بیشتر باعث افزایش مکان‌های هسته‌زایی ترجیحی می‌شود به طوری که رشد دانه‌ها متوقف می‌گردد، بنابراین انتظار می‌رود افزایش ولتاژ بایاس زیرلایه باعث کاهش اندازه دانه شود. از سوی دیگر افزایش ولتاژ بایاس زیرلایه باعث افزایش دما و تحرک اتم‌ها و همچنین مهاجرت اتمی^۲ می‌شود که این باعث درشت شدن دانه‌های تشکیل دهنده پوشش تولید شده می‌گردد، تمام این عوامل در تغییر اندازه دانه با تغییر در ولتاژ بایاس مشارکت دارند. همچنین افزایش ولتاژ بایاس زیرلایه، بمباران مداوم سطح پوشش تشکیل شده را توسط یون‌های پر انرژی و ذرات خنثی تضمین می‌کند که این منجر به تراکم و فشرده شدن پوشش می‌شود [۷۰] و در صورتی که این بمباران بیش از حد مشخصی باشد، باعث کندوپاش مجدد^۳ می‌شود. کندوپاش مجدد روی لایه در حال رشد صورت می‌گیرد و باعث کنده شدن ذرات انباشته شده روی سطح زیرلایه و همچنین شکسته شدن برخی پیوندهای سطحی به ویژه پیوندهای ضعیف‌تر می‌گردد.

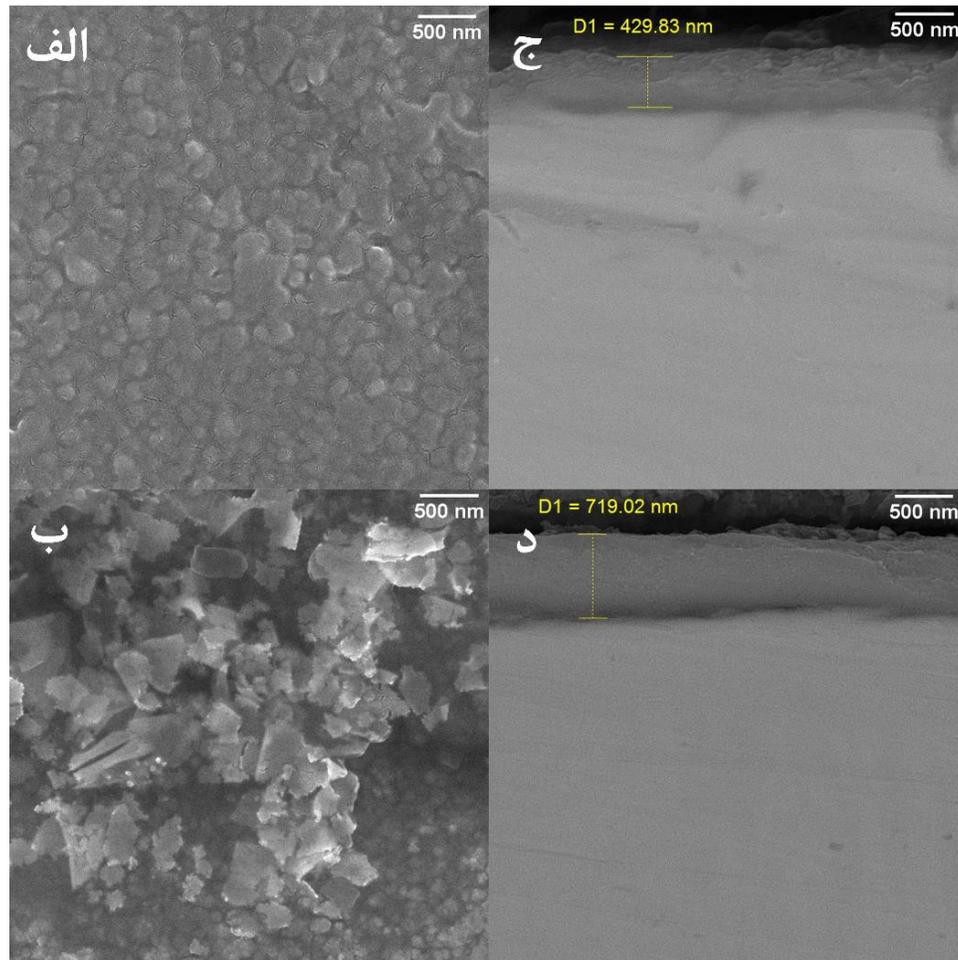
در تصاویر مربوط به مورفولوژی سطح این نمونه‌ها مشخص است که این پوشش‌ها ساختاری دانه‌ای دارند و همین‌طور در شکل (ج) که مربوط به نمونه $V(-100)$ می‌باشد، اثرات کندوپاش مجدد از سطح پوشش تولید شده مشخص است، اما به علت اینکه ضخامت پوشش تولید شده در نمونه $V(-100)$ بیشتر از نمونه $V(0)$ است،

¹ S. Gangopadhyay

² Atomic Migration

³ Re-Sputtering

می‌توان گفت که همچنان نرخ کندوپاش بیشتر از نرخ کندوپاش مجدد می‌باشد. همانطور که در شکل زیر مشخص است، با افزایش ولتاژ بایاس زیرلایه از ۰ ولت به ۱۰۰- ولت، ضخامت پوشش تولید شده از ۴۲۹ نانومتر به ۷۱۹ نانومتر افزایش می‌یابد.



شکل ۴-۱۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی (الف) و (ج) مربوط به نمونه $V(0)$ ، (ب) و (د) مربوط به نمونه $V(-100)$

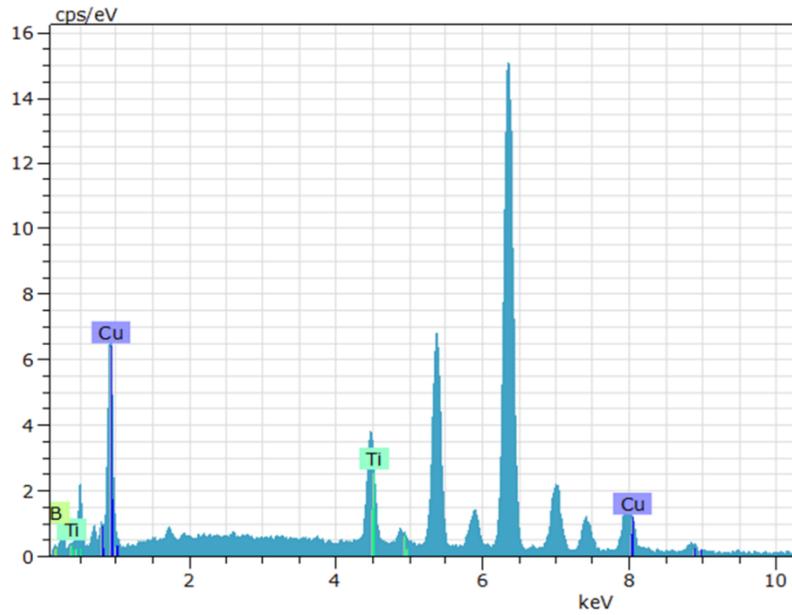
۴-۱-۲-۳ آنالیز عنصری

طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی برای نمونه‌های $V(0)$ و $V(-50)$ انجام گرفت که نتایج آن در جدول ۴-۸ قابل مشاهده است. طبق این نتایج بدست آمده مشاهده می‌شود با افزایش مقدار ولتاژ بایاس در مقادیر منفی از ۰ ولت تا ۵۰- ولت میزان مس موجود در پوشش تولید شده از ۷/۶ درصد اتمی به ۱۱/۵ درصد اتمی افزایش پیدا کرد که این افزایش به دلیل افزایش شار و انرژی یون‌هایی که به سطح می‌رسند می‌باشد، همچنین مجموع میزان عناصر تیتانیوم و بور موجود در پوشش از ۹۲/۴ به ۸۸/۵ کاهش پیدا کرد.

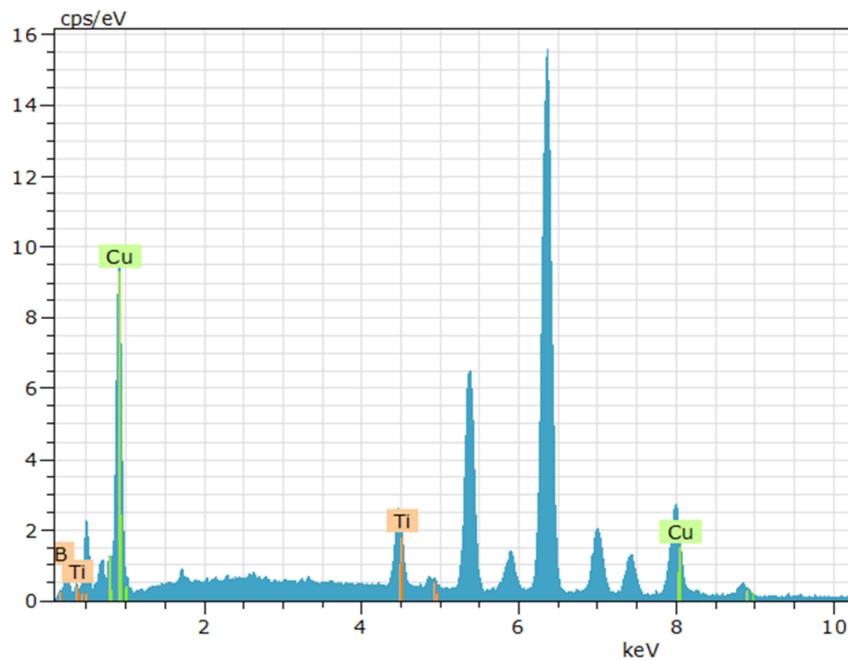
جدول ۴-۸ نتایج آنالیز عنصری EDS برای نمونه‌های $V(0)$ و $V(-50)$

نمونه	عنصر	درصد اتمی
$V(0)$	Cu	۷/۶
	Ti + B	۹۲/۴
$V(-50)$	Cu	۱۱/۵
	Ti + B	۸۸/۵

طیف پراش انرژی پرتو ایکس مربوط به آنالیز عنصری صفحه‌ای نمونه‌های $V(0)$ و $V(-50)$ به ترتیب در شکل‌های ۱۶-۴ و ۱۷-۴ قابل مشاهده است. به علت ضخامت کم پوشش تولید شده، در این آنالیز عناصر موجود در زیرلایه نیز ممکن است شناسایی شوند. قله‌های نام‌گذاری نشده در این شکل‌ها مربوط به عناصر موجود در زیرلایه می‌باشند، برای مثال قله موجود در انرژی $6/4 \text{ keV}$ که بیشترین شدت را در بین تمام قله‌ها دارد مربوط به آهن می‌باشد.



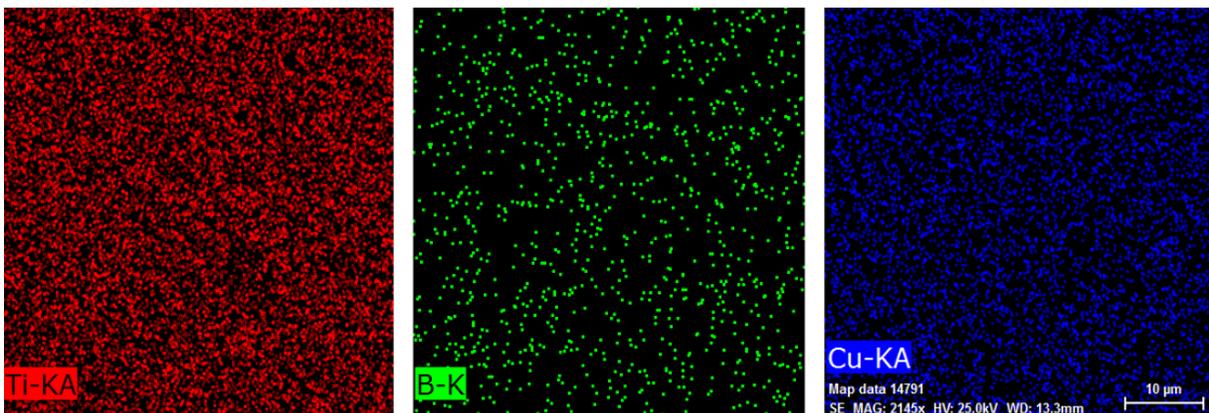
شکل ۴—۱۶ طیف پراش انرژی پرتو ایکس مربوط به نمونه V(0)



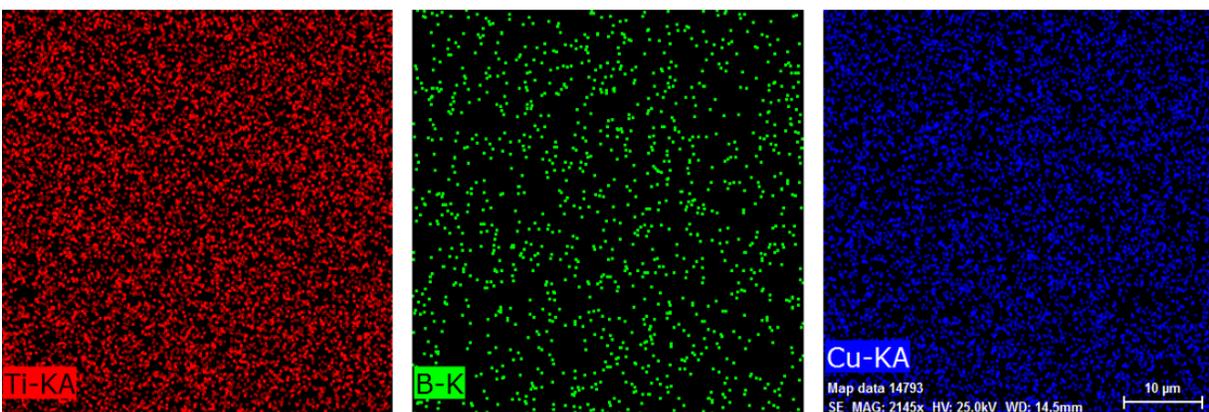
شکل ۴—۱۷ طیف پراش انرژی پرتو ایکس مربوط به نمونه V(-50)

همانطور که در تصاویر بالا مشخص است شدت قله مربوط به عنصر مس برای نمونه V(-50) بیشتر از شدت قله مس برای نمونه V(0) می‌باشد، این مسئله افزایش مقدار عنصر مس موجود در پوشش را با افزایش ولتاژ بایاس اعمال شده به زیرلایه تأیید می‌کند.

وجود عناصر مس، تیتانیوم و بور و همچنین نحوه توزیع این عناصر در سطح پوشش نمونه‌های V(0) و V(-50) توسط آنالیز عنصری صفحه‌ای، به ترتیب در شکل‌های ۴-۱۸ و ۴-۱۹ نشان داده شده است. تفاوت زیادی بین مقدار و نحوه توزیع یکنواخت عناصر در این دو نمونه وجود ندارد، اما با کمی دقت در نحوه توزیع عنصر مس هر دو نمونه می‌توان دریافت که مقدار مس موجود در نمونه V(-50)، اندکی بیشتر از نمونه V(0) می‌باشد.



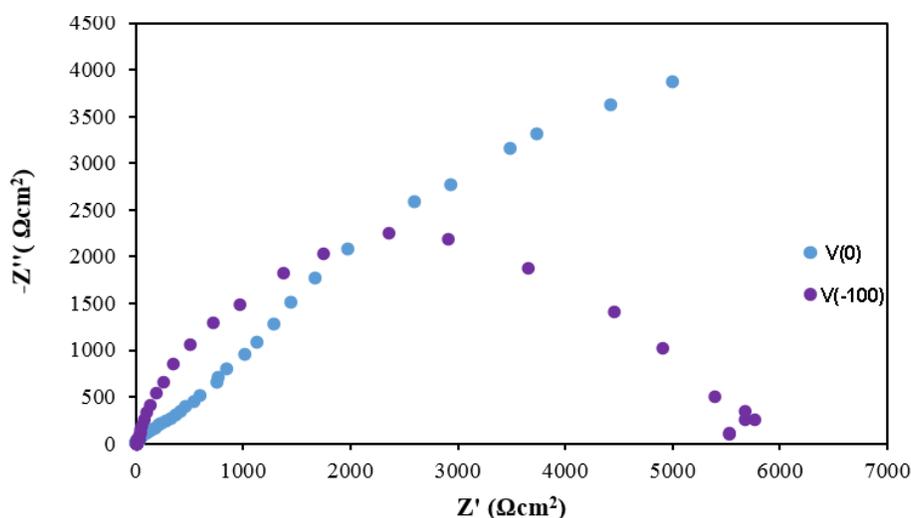
شکل ۴—۱۸ توزیع عناصر بدست آمده در آنالیز Mapping برای نمونه V(0)



شکل ۴—۱۹ توزیع عناصر بدست آمده در آنالیز Mapping برای نمونه V(-50)

۴-۲-۱-۴ آزمون‌های الکتروشیمیایی

نمودار بدست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به نمونه‌های $V(0)$ و $V(-100)$ در شکل ۴-۲۰ نشان داده شده است، همانطور که در شکل زیر قابل مشاهده است با افزایش ولتاژ بیاس در مقادیر منفی از ۰ تا -100 ولت، قطر منحنی نایکوئیست الکتروشیمیایی کاهش پیدا می‌کند و این نشان دهنده کاهش مقاومت خوردگی پوشش‌ها است.



شکل ۴-۲۰ منحنی نایکوئیست الکتروشیمیایی مربوط به نمونه‌های $V(0)$ و $V(-100)$

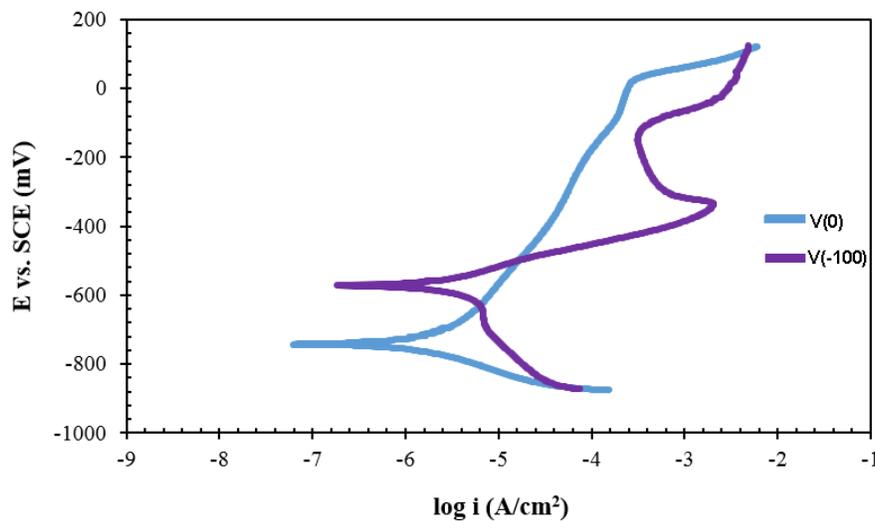
اطلاعات حاصل از منطبق‌سازی منحنی‌های نایکوئیست الکتروشیمیایی نمونه‌های $V(0)$ و $V(-100)$ با مدار معادل در جدول ۴-۹ مشخص است.

جدول ۴-۹ نتایج حاصل از منطبق‌سازی نمونه‌ها با مدار معادل

نمونه	$R_{ct} (K\Omega cm^2)$	$R_f (K\Omega cm^2)$	$CPE_{ct} (\mu S s^n cm^{-2})$	n	$CPE_f (\mu S s^n cm^{-2})$	n
$V(0)$	۳/۲	۱۷/۷	۱۹۶/۲	۰/۹۲	۲۶۶/۱	۰/۸۸
$V(-100)$	۰/۹۴	۶/۳	۲۲۰/۶	۰/۸۹	۶۶۳/۹	۰/۹۴

با توجه به نتایج حاصل از بررسی نمودار نایکوئیست الکتروشیمیایی می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش ولتاژ بایاس در مقادیر منفی، R_f از $17/7 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$ به $6/3 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$ کاهش می‌یابد، همچنین مقاومت انتقال بار در فصل مشترک پوشش و زیرلایه از $3/2 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$ به $0/94 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$ کاهش پیدا می‌کند، این نشان می‌دهد که مقاومت به خوردگی پوشش‌ها یا همان مقدار R_t با افزایش ولتاژ بایاس در مقادیر منفی، کاهش می‌یابد.

برای بررسی دقیق‌تر خواص الکتروشیمیایی، آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی روی پوشش‌ها انجام شد. شکل ۴-۲۱ منحنی‌های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی را برای نمونه‌های $V(0)$ و $V(-100)$ ، نمایش می‌دهد. برای تحلیل این منحنی‌ها از نرم‌افزار ایوپوم استفاده شد، نتایج مربوط به تحلیل این منحنی‌ها در جدول ۴-۱۰ مشخص است.



شکل ۴-۲۱ منحنی پلاریزاسیون الکتروشیمیایی نمونه‌های $V(0)$ و $V(-100)$

با توجه به نتایج حاصل از بررسی منحنی‌های پلاریزاسیون که در جدول ۴-۱۰ مشاهده می‌شود می‌توان گفت که با افزایش ولتاژ بایاس در مقادیر منفی، از ۰ ولت به -۱۰۰ ولت، چگالی جریان خوردگی از $2/2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ به $3/8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ افزایش پیدا می‌کند، همچنین چگالی جریان پسیو از $40/4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ به $436/1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ افزایش

می‌یابد. کاهش مقاومت خوردگی با افزایش ولتاژ بایاس ناشی از عدم یکنواختی سطح پوشش تشکیل شده و وجود عیوب روی سطح پوشش می‌باشد.

جدول ۴—۱۰ نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های V(0) و V(-100)

نمونه	$I_{\text{passive}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$I_{\text{corr}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$
V(0)	۴۰/۴	۲/۲
V(-100)	۴۳۶/۱	۳/۸

۴-۱-۳ فشار کاری

برای بررسی تاثیر عامل متغیر فشار کاری در فرآیند پوشش‌دهی، روی مورفولوژی سطح، خواص مکانیکی و شیمیایی پوشش‌ها، سه آزمایش با فشارهای مختلف 3×10^{-2} تور، 8×10^{-3} تور و 2×10^{-3} تور، که به ترتیب فشارهای بالا، متوسط و پایین این آزمایش بودند، در حالتی که دیگر عوامل ثابت هستند، انجام گرفت. عوامل لایه‌نشانی مربوط به این آزمایش‌ها در جدول ۴-۱۱ گزارش شده است.

جدول ۴—۱۱ عوامل لایه‌نشانی مربوط به بررسی متغیر فشار کاری

پارامتر نمونه	توان DC (W)	توان RF (W)	فشار کاری (Torr)	دما (°C)	ولتاژ بایاس (V)	زمان (min)
P(3E-2)	۱۲۰	۲۰	3×10^{-2}	۴۰۰	.	۹۰
P(8E-3)	۱۲۰	۲۰	8×10^{-3}	۴۰۰	.	۹۰
P(2E-3)	۱۲۰	۲۰	2×10^{-3}	۴۰۰	.	۹۰

مشاهدات و نتایج حاصل از آزمون‌های استفاده شده در بررسی تاثیر فشار کاری روی ساختار، خواص مکانیکی و شیمیایی پوشش TiB_2 ، به شرح زیر گزارش می‌شود.

۴-۱-۳-۱ الگوی پراش

الگوی پراش GIXRD مربوط به سه نمونه P(3E-2)، P(8E-3) و P(2E-3) در بازه زاویه 10° تا 60° و با زاویه گریزینگ 2° در شکل ۴-۲۲ قابل مشاهده است.

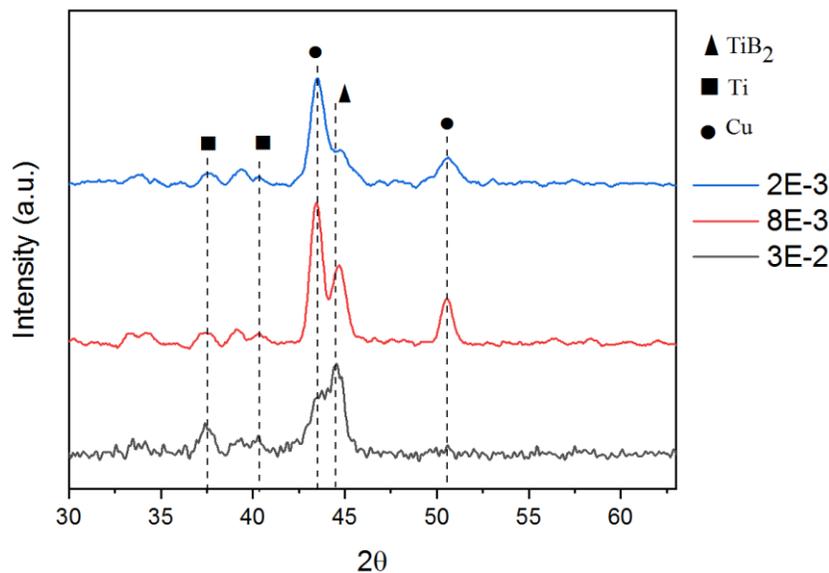
طبق توضیحات ذکر شده در قسمت‌های قبل، قله در زاویه‌هایی در حدود 43° و 51° مربوط به فاز مس و قله در زاویه در حدود 44° مربوط به فاز TiB_2 می‌باشد. در الگوی پراش اشعه ایکس مشخص شده در شکل ۴-۲۲، مشاهده می‌شود که با کاهش فشار کاری، شدت قله مربوط به ترکیب TiB_2 ، کاهش می‌یابد و همچنین با کاهش فشار کاری در مقادیر 8×10^{-3} تور و 2×10^{-3} تور، قله جدیدی در محدوده 51° ایجاد می‌شود که نشان دهنده رشد صفحات مس در بافت ترجیحی (۲۰۰)، در فشارهای کاری پایین می‌باشد. کاهش فشار کاری باعث افزایش انرژی ذرات و یون‌هایی می‌شود که به لایه در حال رشد روی زیرلایه می‌رسند، که این عامل، باعث افزایش نرخ تولید پوشش می‌گردد. این نتیجه در الگوی پراش اشعه ایکس این نمونه‌ها با ایجاد قله جدید مربوط به صفحه بلوری (۲۰۰) مشخص است. همچنین با کاهش فشار کاری در الگوی پراش اشعه ایکس می‌توان مشاهده کرد که شدت قله مربوط به TiB_2 کاهش پیدا می‌کند که ممکن است به معنی کاهش مقدار ترکیب TiB_2 در پوشش باشد و همینطور شدت قله مربوط به مس افزایش می‌یابد که ممکن است دلیل این افزایش، افزایش مقدار مس موجود در پوشش تولید شده باشد.

برای تفکیک این قله‌ها از یکدیگر و مشخص کردن مقادیر عددی قله‌ها، مشابه روال ذکر شده در قسمت‌های قبل با استفاده از یک نرم‌افزار تحلیل داده به نام Origin، قله مربوط به هر یک از فازها از یکدیگر جدا می‌شود. تصاویر مربوط به منطبق سازی قله‌ها برای نمونه‌های P(3E-2)، P(8E-3) و P(2E-3) در شکل ۴-۲۳ نشان داده شده است. در سمت راست این شکل مقادیر عددی قله‌ها شامل، زاویه قله، پهنا در نصف مقدار بیشینه، مساحت و معادله ریاضی منحنی مشخص است.

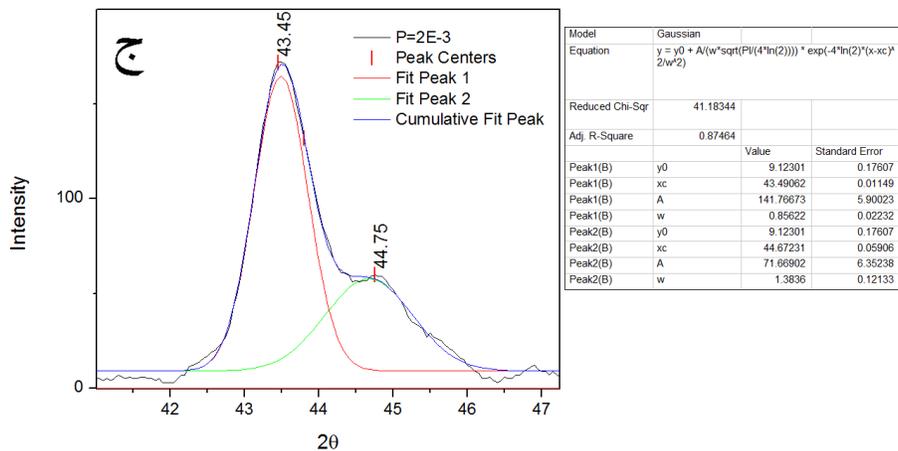
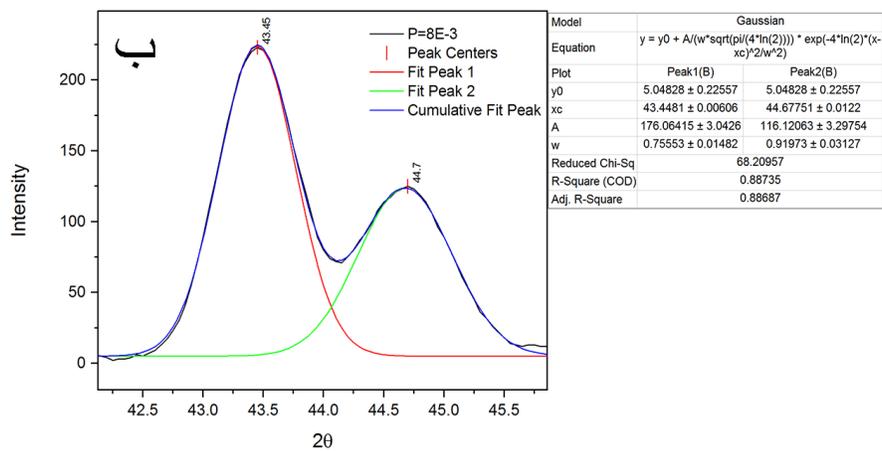
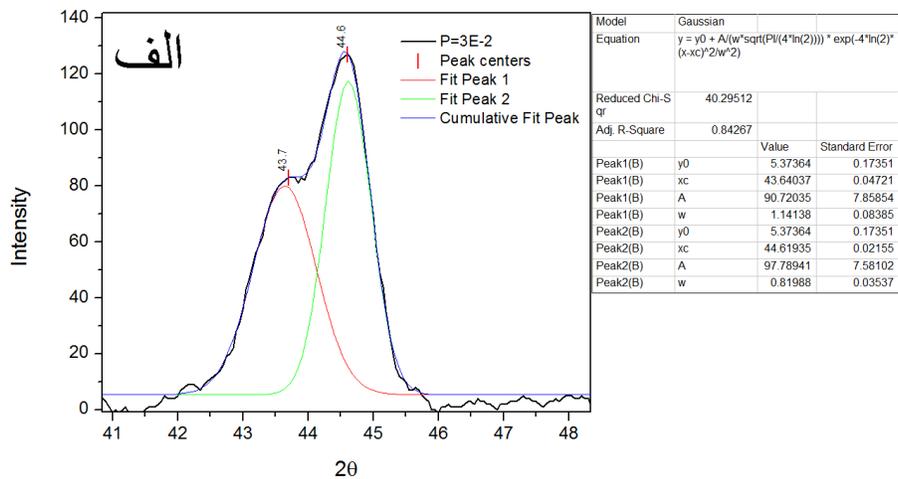
در نمونه P(3E-2)، قله مربوط به عنصر مس در زاویه $43/64^\circ$ قرار دارد که با رنگ قرمز مشخص است، همچنین پهنای قله در نصف مقدار بیشینه، $1/14^\circ$ است و قله مربوط به ترکیب TiB_2 در زاویه $44/61^\circ$ قرار دارد که با رنگ سبز مشخص است و پهنای قله در نصف مقدار بیشینه برای این ترکیب $0/81^\circ$ است.

در نمونه P(8E-3)، قله مربوط به عنصر مس در زاویه $43/45^\circ$ قرار دارد که با رنگ قرمز مشخص است، همچنین پهنای قله در نصف مقدار بیشینه، $0/75^\circ$ است، همچنین قله در زاویه $50/55^\circ$ نیز مربوط به فاز مس می‌باشد که پهنای قله در نصف مقدار بیشینه برای آن $0/76^\circ$ می‌باشد. قله مربوط به ترکیب TiB_2 در زاویه $44/67^\circ$ قرار دارد که با رنگ سبز مشخص است و پهنای قله در نصف مقدار بیشینه برای این ترکیب $0/91^\circ$ است.

در نمونه P(2E-3)، قله مربوط به عنصر مس در زاویه $43/49^\circ$ قرار دارد که با رنگ قرمز مشخص است، همچنین پهنای قله در نصف مقدار بیشینه، $0/85^\circ$ است، همچنین قله در زاویه $50/6^\circ$ نیز مربوط به فاز مس می‌باشد که پهنای قله در نصف مقدار بیشینه برای آن $1/25^\circ$ می‌باشد. قله مربوط به ترکیب TiB_2 در زاویه $44/67^\circ$ قرار دارد که با رنگ سبز مشخص است و پهنای قله در نصف مقدار بیشینه برای این ترکیب $1/38^\circ$ است.



شکل ۴—۲۲ الگوی پراش مربوط به نمونه‌های P(3E-2)، P(8E-3) و P(2E-3)



شکل ۴—۲۳ تصاویر فیت قله پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه‌های، (الف)، P(3E-2)، (ب)، P(8E-3) و (ج)، P(2E-3)

برای کاهش فشار کاری اعمال شده در آزمون کندوپاش مغناطیسی می‌توان جریان گاز آرگون عبوری در محفظه خلأ را کاهش داد یا با افزایش دور موتور پمپ خلأ توربو دستگاه کندوپاش، می‌توان میزان فشار کاری محفظه خلأ را تا میزان مورد نظر کاهش داد.

اندازه بلورک‌های فاز Cu و TiB₂، از معادله شرر که در رابطه ۴-۱ ذکر شده، توسط محاسبه‌گر آنلاین [۶۴]، محاسبه شدند. با کاهش فشار کاری از 3×10^{-2} تور به 2×10^{-3} تور، اندازه بلورک‌های فاز TiB₂، ۱۱/۰۸ نانومتر به ۶/۵۰ نانومتر کاهش یافت. نتایج مربوط به محاسبه اندازه بلورک‌های فاز Cu و TiB₂ در جدول ۴-۱۲ مشخص گردیده است.

جدول ۴-۱۲ نتایج محاسبه اندازه بلورک‌های TiB₂ و Cu

اندازه بلورک (nm)	فاز	نمونه
۱۱/۰۸	TiB ₂	P(3E-2)
۷/۸۴	Cu	
۹/۸۶	TiB ₂	P(8E-3)
۱۱/۹۱	Cu	
۶/۵۰	TiB ₂	P(2E-3)
۱۰/۵۱	Cu	

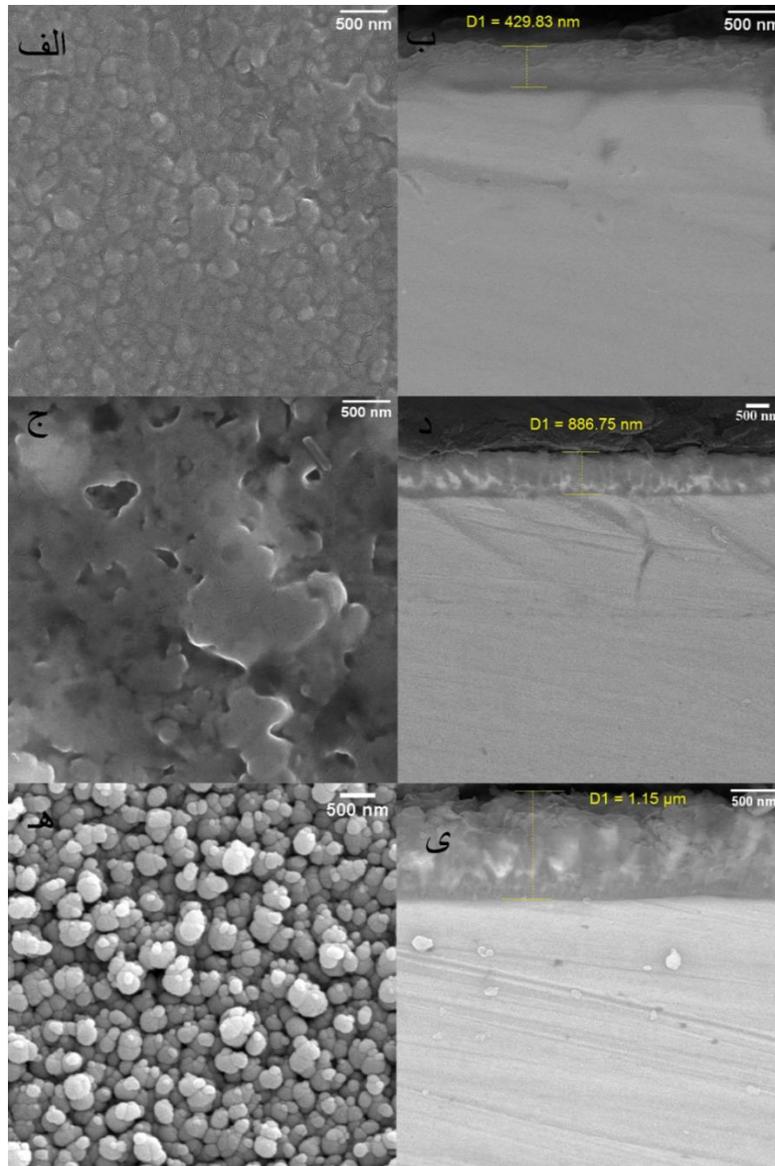
با کاهش فشار کاری و تغییر در رشد صفحات جدید بلوری مس در بافت ترجیحی (۲۰۰)، در نمونه P(8E-3)، اندازه بلورک‌های مس در این صفحه به ۱۲/۰۸ نانومتر و در نمونه P(2E-3)، این اندازه به ۷/۳۵ نانومتر رسید.

۴-۱-۳-۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی مورفولوژی سطح و سطح مقطع نمونه‌ها در شکل ۴-۲۴ قابل مشاهده است. تصاویر (الف) و (ب) مربوط به نمونه P(3E-2)، تصاویر (ج) و (د) مربوط به نمونه P(8E-3) و تصاویر (ه) و (ی)

مربوط به نمونه P(2E-3) می‌باشد، همچنین تصاویر ستون سمت چپ مربوط به مورفولوژی سطح و تصاویر ستون راست مربوط به سطح مقطع نمونه‌ها می‌باشد.

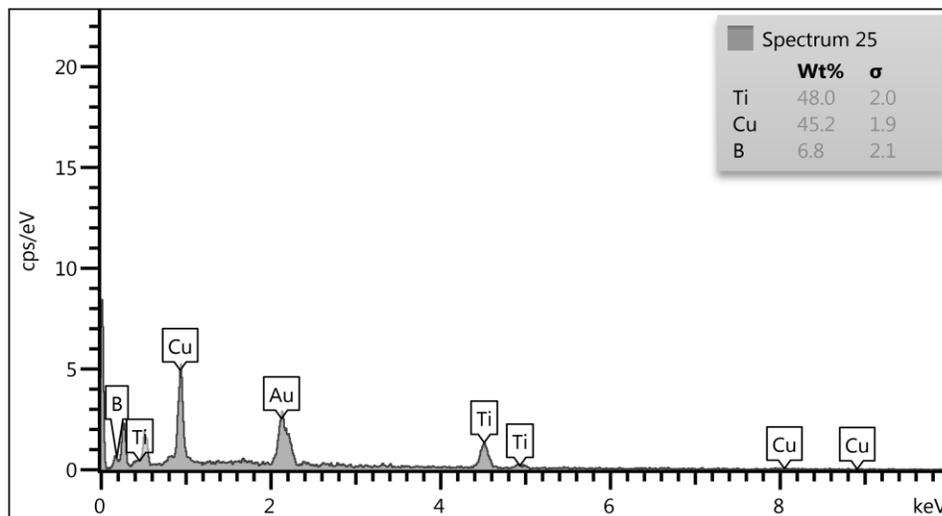
همانطور که در تصاویر مورفولوژی سطح مشخص است، با کاهش فشار از 3×10^{-2} تور به 2×10^{-3} تور، تراکم دانه‌های تشکیل دهنده پوشش افزایش می‌یابد یعنی با افزایش مقدار مس در پوشش، بخشی از اتم‌های مس در مرزدانه‌ها و بخش دیگر اتم‌های مس به طور تصادفی در سرتاسر پوشش توزیع می‌شوند [۳۸]. همانطور که در تصاویر سطح مقطع شکل زیر مشخص است ضخامت پوشش تولید شده نیز با کاهش فشار کاری افزایش پیدا کرده است، به این ترتیب که ضخامت پوشش برای نمونه P(3E-2)، ۴۲۹ نانومتر، برای نمونه P(8E-3)، ۸۸۶ نانومتر و برای نمونه P(2E-3) ضخامت پوشش به ۱۱۵۰ نانومتر رسیده است. این افزایش اندازه ضخامت تاییدی بر افزایش نرخ کندوپاش از ماده‌های هدف و همچنین کاهش نرخ کندوپاش مجدد از سطح پوشش می‌باشد.



شکل ۴—۲۴ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی مربوط سطح و سطح مقطع نمونه‌های، P(3E-2)، P(8E-3) و P(2E-3)

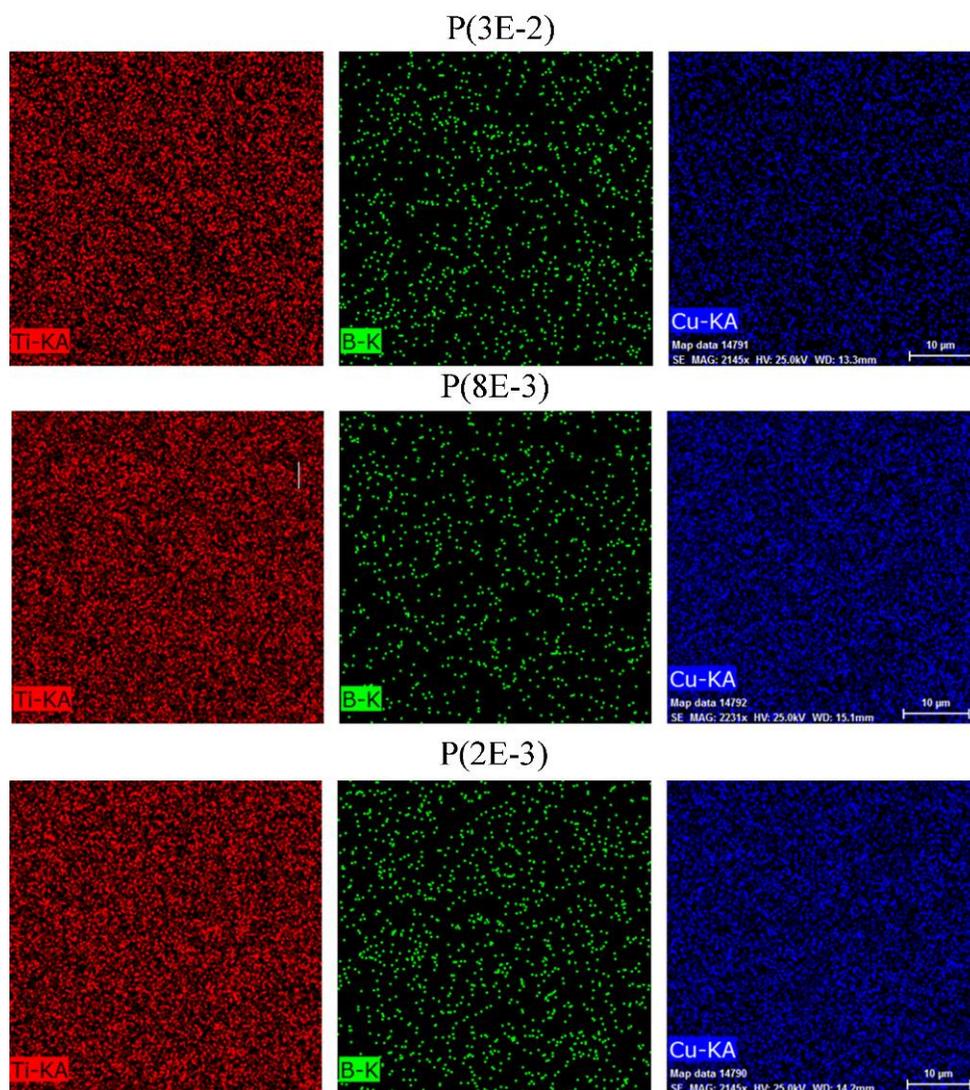
۴-۱-۳-۳ آنالیز عنصری

آنالیز عنصری نقطه‌ای از سطح نمونه P(8E-3)، در شکل ۴-۲۵ قابل مشاهده است. در این نمونه مقدار عنصر تیتانیوم، ۴۸٪ wt، عنصر بور ۶/۸٪ wt و عنصر مس ۴۵/۲٪ wt می‌باشد. با توجه به این نکته که ضخامت این نمونه زیاد است، قله‌های زیرلایه در نمودار مشخص نمی‌باشد.



شکل ۴—۲۵ طیف پراش انرژی پرتو ایکس مربوط به نمونه P(8E-3)

آنالیز عنصری صفحه‌ای برای نمونه‌های P(2E-3) و P(8E-3)، P(3E-2) انجام گرفت، و نتایج آن در شکل ۴-۲۶ قابل مشاهده است. در این تصاویر، انباشتگی و نحوه توزیع عناصر Ti، B و Cu مشخص شده است، رنگ قرمز مربوط به عنصر Ti، رنگ سبز مربوط به عنصر B و رنگ آبی مربوط به عنصر Cu می‌باشد. همانطور که در شکل زیر مشخص است، می‌توان گفت که با کاهش فشار کاری، انباشتگی رنگ آبی در شکل‌ها از بالا به پایین افزایش پیدا می‌کند پس می‌توان گفت که با کاهش فشار کاری، یونیزاسیون گاز آرگون افزایش پیدا می‌کند و این عامل سبب افزایش نرخ کندوپاش ماده هدف مس می‌گردد که به موجب آن میزان مس موجود در پوشش با کاهش فشار کاری، افزایش می‌یابد.

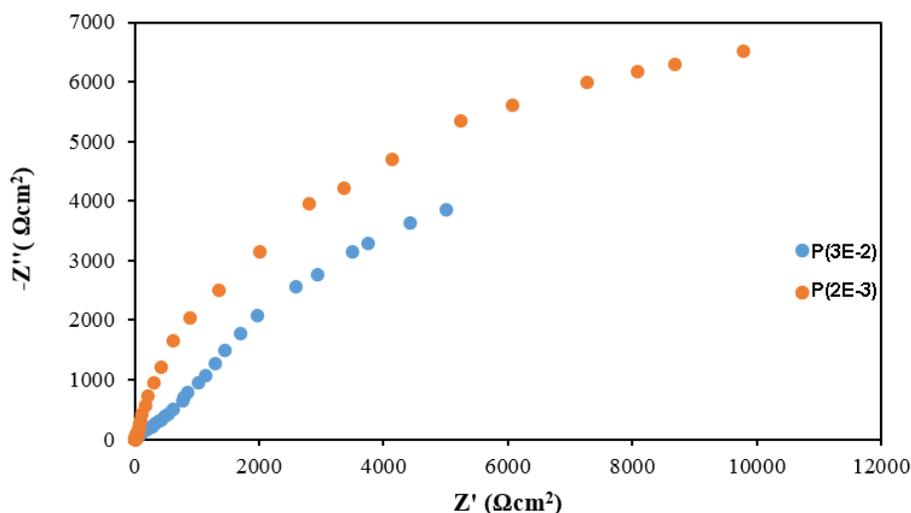


شکل ۴—۲۶ توزیع عناصر به دست آمده از آنالیز Mapping برای نمونه‌های P(3E-2)، P(8E-3) و P(2E-3)

۴-۳-۱-۴ آزمون‌های الکتروشیمیایی

نمودار بدست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به نمونه‌های P(2E-3) و P(3E-2) در شکل ۴-۲۷ مشخص است، همانطور که در شکل زیر قابل مشاهده است با کاهش فشار کاری از 3×10^{-2} تور به 2×10^{-3}

تور، قطر منحنی نایکوئیست الکتروشیمیایی افزایش پیدا می‌کند که این نشان دهنده افزایش مقاومت خوردگی پوشش‌ها است.



شکل ۴—۲۷ منحنی نایکوئیست الکتروشیمیایی مربوط به نمونه‌های P(2E-3) و P(3E-2)

اطلاعات حاصل از منطبق‌سازی منحنی‌های نایکوئیست الکتروشیمیایی نمونه‌های P(2E-3) و P(3E-2) با مدار معادل در جدول ۴—۱۳ مشخص است.

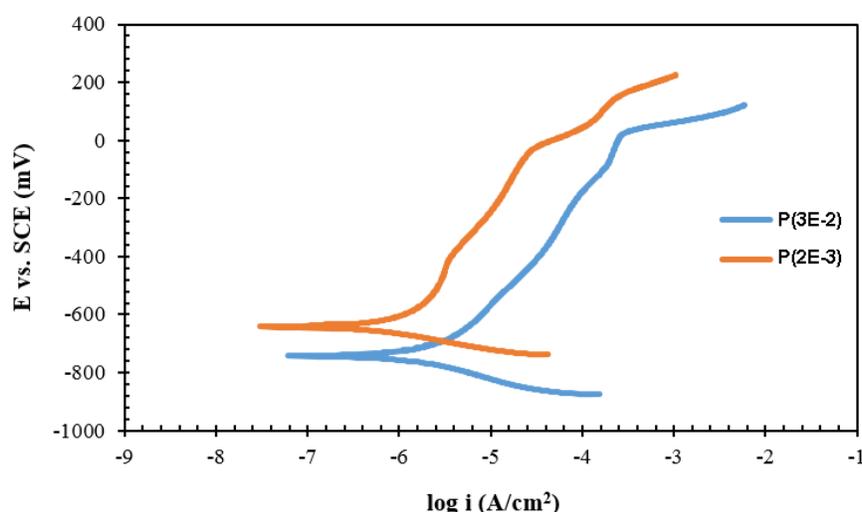
جدول ۴—۱۳ نتایج حاصل از منطبق‌سازی نمونه‌ها با مدار معادل

نمونه	R_{ct} ($K\Omega cm^2$)	R_f ($K\Omega cm^2$)	CPE_{ct} ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n	CPE_f ($\mu S s^n cm^{-2}$)	n
P(3E-2)	۳/۲	۱۷/۷	۱۹۶/۲	۰/۹۲	۲۶۶/۱	۰/۸۸
P(2E-3)	۱۰/۸	۴۵/۸	۶۶/۹	۰/۱۱۸۸	۱۳۶/۲	۰/۸۹

با توجه به نتایج حاصل از بررسی نمودار نایکوئیست الکتروشیمیایی می‌توان نتیجه گرفت که با کاهش فشار کاری، مقاومت لایه از $17/7 K\Omega cm^2$ به $45/8 K\Omega cm^2$ افزایش می‌یابد، همچنین مقاومت انتقال بار در فصل

مشترک پوشش و زیرلایه از $3/2 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$ به $10/8 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$ افزایش پیدا می‌کند، این نشان می‌دهد که مقاومت به خوردگی پوشش‌ها یعنی مقدار R_t با کاهش فشار کاری، افزایش می‌یابد.

برای بررسی دقیق‌تر خواص الکتروشیمیایی، آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی روی پوشش‌ها انجام شد. شکل ۴-۲۸ منحنی‌های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی را برای نمونه‌های $P(3E-2)$ و $P(2E-3)$ نمایش می‌دهد. برای تحلیل این منحنی‌ها از نرم‌افزار ایویوم استفاده شد، نتایج مربوط به تحلیل این منحنی‌ها در جدول ۴-۱۴ مشخص است.



شکل ۴-۲۸ منحنی پلاریزاسیون الکتروشیمیایی نمونه‌های $P(3E-2)$ و $P(2E-3)$

با توجه به نتایج حاصل از بررسی منحنی‌های پلاریزاسیون که در جدول ۴-۱۴ مشاهده می‌شود می‌توان گفت که با کاهش فشار کاری، از 3×10^{-2} تور به 2×10^{-3} تور، چگالی جریان خوردگی از $2/2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ به $0/87 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ کاهش می‌یابد، همچنین چگالی جریان پسیو از $40/4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ به $8/6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ کاهش پیدا می‌کند، با توجه به نتایج حاصل از بررسی‌های الکتروشیمیایی، مشاهده شد که با افزایش ضخامت پوشش تولید شده مقاومت خوردگی افزایش می‌یابد، علت این افزایش مقاومت را می‌توان کاهش عیوب موجود در سطح پوشش تولید شده دانست [۷۱].

جدول ۴-۱۴ نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های P(3E-2) و P(2E-3)

نمونه	$I_{\text{passive}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$I_{\text{corr}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$
P(3E-2)	۴۰/۴	۲/۲
P(2E-3)	۶/۸	۰/۸۷

۴-۱-۳-۵ نتایج آزمون نانوفروروندگی

برای انجام آزمون نانوفروروندگی در ابتدا نمونه‌ها زیر میکروسکوپ قرار گرفتند تا تصویری از سطح آنها مشخص شود. سپس نمونه‌ها روی دستگاه قرار گرفتند و مراحل انجام آزمون به ترتیب انجام شد.

برای انجام این آزمون با توجه به محدودیت‌های دستگاه، مقدار نیروی اعمال شده به پوشش، ۱۵ میلی‌نیوتن معین گردید که با نرخ ۱۰ میلی‌نیوتن بر دقیقه به نمونه اعمال شد. بعد از بارگذاری کامل، دستگاه به مدت ۱۰ ثانیه متوقف شد و سپس باربرداری با همان نرخ مشابه برای بارگذاری انجام شد، در نهایت با استفاده از نرم‌افزار مقادیر سختی و مدول یانگ گزارش گردید.

طبق تحقیقات متعدد توسط پژوهشگران سختی پوشش TiB_2 برای نمونه‌هایی با ضخامت پوشش تقریباً یک میکرون، ۳۰ تا ۵۰ گیگاپاسکال [۷۲] و همچنین مقدار مدول یانگ برای این پوشش بین ۲۲۰ تا ۳۱۰ گیگاپاسکال محاسبه گردید [۴۷]. نتایج سختی و مقادیر مدول یانگ آزمون نانوفروروندگی مربوط به نمونه‌های P(3E-2) و P(2E-3) در جدول ۴-۱۵ مشخص است. برای نمونه P(3E-2) با یک بار اندازه‌گیری مقدار سختی و مقدار مدول یانگ $361/13 \text{ GPa}$ بدست آمد، همین‌طور برای نمونه P(2E-3) مقادیر سختی و مدول یانگ به ترتیب در اولین اندازه‌گیری $1/76 \text{ GPa}$ و $370/77 \text{ GPa}$ و در دومین اندازه‌گیری $1/94 \text{ GPa}$ و $503/41 \text{ GPa}$ محاسبه شد.

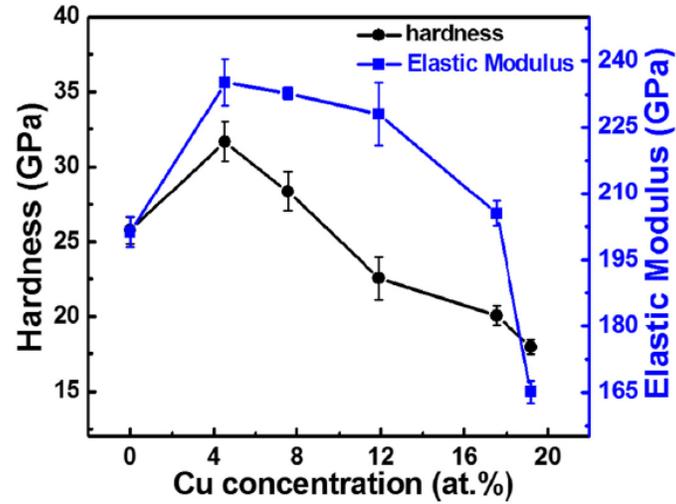
جدول ۴—۱۵ نتایج آزمون نانوفروروندگی

نمونه	مدول یانگ (GPa)	سختی (GPa)
P(3E-2)	۳۶۱/۱۳	۳/۸۵
P(2E-3)	۳۷۰/۷۷	۱/۷۶
	۵۰۳/۴۱	۱/۹۴

همانطور که در قسمت آنالیز عنصری این بخش مطرح شد با کاهش فشار کاری از ۳×10^{-2} تور به ۲×10^{-3} تور، میزان مس موجود در پوشش افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه این مساله باعث کاهش انرژی فصل مشترک بین دانه‌ها به علت تجمع بیش از حد فاز مس نرم در مرز دانه‌ها می‌شود [۳۸] که در نهایت منجر به کاهش مقادیر سختی پوشش تولید شده می‌گردد.

طبق تحقیقات چنگ دینگ^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۸ میلادی روی تاثیر مس بر پوشش TiB_2 مشخص شد که با افزایش مقدار درصد اتمی مس در ساختار پوشش، بیش از حد بهینه، مقدار سختی و مدول یانگ پوشش تولید شده، کاهش پیدا می‌کند، سختی محاسبه شده برای این پوشش با ضخامت تقریباً یک میکرون بین ۱۸ تا ۳۲ گیگاپاسکال و مدول یانگ بدست آمده برای این پوشش بین ۱۶۵ تا ۲۳۵ گیگاپاسکال محاسبه گردید [۳۸]. نمودار مربوط به تغییرات سختی و مدول یانگ بر حسب مقدار مس موجود در پوشش تولید شده در شکل ۴-۲۹ نشان داده شده است.

¹ Cheng Ding



شکل ۴—۲۹ سختی و مدول یانگ پوشش $\text{TiB}_2\text{-Cu}$ بر حسب مقدار مس موجود در پوشش [۳۸]

به علت شرایط دستگاه نانو فروروندگی و محدودیت‌های آن در کمترین مقدار نیروی اعمالی، عمق نفوذ نوک نانو فرورونده بیش از ۱۰٪ ضخامت پوشش بود، به همین دلیل زیرلایه روی اعداد گزارش شده در این آزمون تاثیرگذار می‌باشد.

فصل ۵ : نتیجه‌گیری و پیشنهادات

۵-۱ خلاصه نتایج

- پوشش کامپوزیتی TiB_2-Cu روی زیرلایه فولاد زنگ‌نزن آستنیتی با روش کندوپاش مغناطیسی اعمال گردید.
- نتایج آزمون پراش اشعه ایکس و آنالیز عنصری روی نمونه‌ها تشکیل پوشش کامپوزیتی TiB_2-Cu را تایید می‌کند.
- افزایش توان RF اعمال شده بر روی ماده هدف مس، موجب افزایش نرخ کندوپاش آن می‌گردد که به موجب آن، مقدار عنصر مس در پوشش تولید افزایش می‌یابد.
- افزایش توان RF اعمال شده بر روی ماده هدف مس، باعث کاهش اندازه دانه و یک دست شدن پوشش تولید شده می‌گردد.
- با افزایش توان RF از ۱۰ وات به ۲۰ وات مقاومت خوردگی پوشش‌ها، به علت زیاد شدن مرزدانه‌ها، کاهش پیدا کرد.
- مطابق پژوهش‌های صورت گرفته توسط محققین، افزایش ولتاژ بایاس در مقادیر منفی باعث افزایش اندازه بلورک‌های TiB_2 می‌شود.
- افزایش ولتاژ بایاس در مقادیر منفی، اثرات مخربی روی مورفولوژی سطح پوشش ایجاد می‌کند و باعث ایجاد عیوب روی سطح پوشش می‌شود.
- افزایش ولتاژ بایاس در مقادیر منفی باعث افزایش نرخ کندوپاش مجدد از سطح پوشش و ایجاد عیوب روی سطح آن می‌گردد این امر می‌تواند موجب کاهش مقاومت خوردگی پوشش‌ها شود.
- کاهش فشار کاری باعث افزایش نرخ کندوپاش می‌گردد که به موجب آن ضخامت پوشش نیز افزایش می‌یابد.

- کاهش فشار کاری باعث افزایش حضور مس در پوشش می‌شود.
- کاهش فشار کاری موجب افزایش ضخامت پوشش‌های تولید شده و کاهش عیوب سطحی پوشش‌ها می‌گردد که این امر باعث افزایش مقاومت خوردگی پوشش‌ها می‌شود.
- کاهش فشار کاری باعث افزایش حضور عنصر مس در مرزخانه‌ها می‌شود که این امر موجب کاهش سختی پوشش‌های تولید شده می‌گردد.
- نمونه بدون پوشش خواص خوردگی پایین‌تری نسبت به تمامی نمونه‌های پوشش‌دهی شده دارد.

۲-۵ پیشنهادات

- جهت بهبود کیفیت و همگن شدن پوشش‌های تولید شده، پیشنهاد می‌شود که در فرآیند تولید پوشش در دستگاه کندوپاش از پایه نگه‌دارنده متحرک استفاده شود تا با چرخش این نگه‌دارنده در طول پوشش‌دهی، پوشش به صورت یکنواخت روی سطح زیرلایه ایجاد گردد.
- جهت بهبود خواص و کیفیت پوشش تولید شده پیشنهاد می‌شود که فرآیند پوشش‌دهی در دماهای بالاتر انجام شود.
- جهت افزایش ضخامت پوشش‌های تولید پیشنهاد می‌شود که زمان فرآیند پوشش‌دهی افزایش پیدا کند.
- جهت افزایش نرخ کندوپاش پیشنهاد می‌شود که میزان توان‌های RF و DC اعمال شده بر ماده‌های هدف افزایش پیدا کند.

منابع

- [۱] انواع فولاد و کاربرد آن‌ها نحوه تولید انواع فولادها، (بی.تا)، موجود در سایت <https://www.modiranahan.com>
- [۲] دارابی.ا.م، (۱۳۹۸)، انواع فولاد و هر آنچه باید از آن بدانید، موجود در سایت <https://iran-mavad.com>
- [۳] مرکز آهن (۱۳۹۷)، معرفی جامع انواع فولادها و کاربرد آن در صنعت، موجود در سایت <https://www.markazeahan.com>
- [۴] فولاد زنگ‌نزن، موجود در سایت <https://fa.wikipedia.org>
- [5] M. Saravanan, A. Devaraju, N. Venkateshwaran, A. Krishnakumari, J. Saarvesh, *A review on recent progress in coatings on AISI austenitic stainless steel*, Mater. Today Proc. 5 (2018) 14392–14396.
- [6] M. Godec, Donik, A. Kocijan, B. Podgornik, D.A. Skobir Balantič, *Effect of post-treated low-temperature plasma nitriding on the wear and corrosion resistance of 316L stainless steel manufactured by laser powder-bed fusion*, Addit. Manuf. 32 (2020).
- [7] E. Alkhateeb, R. Ali, S. Virtanen, N. Popovska, *Electrochemical evaluation of the corrosion behavior of steel coated with titanium-based ceramic layers*, Surf. Coatings Technol. 205 (2011) 3006–3011.
- [8] M.S. Jellesen, T.L. Christiansen, L.R. Hilbert, P. Møller, *Erosion-corrosion and corrosion properties of DLC coated low temperature gas-nitrided austenitic stainless steel*, Wear. 267 (2009) 1709–1714.
- [9] M. Vite, M. Moreno-Ríos, E.A.G. Hernández, J.R. Laguna-Camacho, *A study of the abrasive resistance of sputtered CrN coatings deposited on AISI 316 and AISI H13 steel substrates using steel particles*, Wear. 271 (2011) 1273–1279.
- [10] S. Wu, C.H. Cheng, Y.J. Hsiao, R.C. Juang, W.F. Wen, *Fe₂O₃ films on stainless steel for solar absorbers*, Renew. Sustain. Energy Rev. 58 (2016) 574–580.
- [11] B. Aksakal, M. Gavgali, B. Dikici, *The Effect of Coating Thickness on Corrosion Resistance of Hydroxyapatite Coated Ti₆Al₄V and 316L SS Implants*, J. Mater. Eng. Perform. 19 (2010) 894–899.
- [12] K.A. Habib, J.J. Saura, C. Ferrer, M.S. Damra, E. Giménez, L. Cabedo, *Comparison of flame sprayed Al₂O₃/TiO₂ coatings: Their microstructure, mechanical properties and tribology behavior*, Surf. Coatings Technol. 201 (2006) 1436–1443.
- [13] M. Mikula, B. Grančič, V. Buršíková, A. Csuba, M. Držík, Š. Kavecký, A. Plecenik, P. Kúš,

Mechanical properties of superhard TiB₂ coatings prepared by DC magnetron sputtering, Vacuum. 82 (2007) 278–281.

[14] S.W. Huang, M.W. Ng, M. Samandi, M. Brandt, *Tribological behaviour and microstructure of TiC_xN_(1-x) coatings deposited by filtered arc*, Wear. 252 (2002) 566–579.

[15] A. Devaraju, A. Elayaperumal, J. Alphonsa, S. V. Kailas, S. Venugopal, *Microstructure and dry sliding wear resistance evaluation of plasma nitrided austenitic stainless steel type AISI 316LN against different sliders*, Surf. Coatings Technol. 207 (2012) 406–412.

[16] I. Safi, *Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review*, Surf. Coatings Technol. 127 (2000) 203–218.

[17] K. Wasa, *Sputtering Phenomena*, Sputtering Technol., second, Elsevier, (2012) pp. 41–75.

[18] A.W. Wright, V. *The Bakerian Lecture On the illumination of lines of molecular pressure, and the trajectory of molecules*, Philos. Trans. R. Soc. London. 170 (1879) 135–164.

[19] J.E. Greene, *Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017*, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 35 (2017) 05-204.

[20] W. Crookes, V. *The Bakerian Lecture.—On the illumination of lines of molecular pressure, and the trajectory of molecules*, Philos. Trans. R. Soc. London. 170 (1879) 135–164.

[21] F.W. Aston, *Experiments on a new cathode dark space in helium and hydrogen*, Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character. 80 (1907) 45–49.

[22] K. Wasa, *Sputtering Systems*, Sputter Depos. Technol. Fundam. Appl. Funct. Thin Film. Nano-Materials MEMS Second Ed., Elsevier, 2012: pp. 77–139.

[23] S.M. Rossnagel, *Magnetron sputtering*, J. Vac. Sci. Technol. A. 38 (2020) 060805.

[24] R.U.I. Miguel, D.O.S. Santos, *In-situ x-ray diffraction studies during growth of ni-ti shape memory alloy films and their complementary ex-situ characterization*, University of Lisbon, 2008.

[۲۵] باشگاه نانو (۱۴۰۰)، لایه‌نشانی به روش کندوپاش یونی (اسپاترینگ)، موجود در سایت <https://nanoclub.ir>

[26] P.J. Kelly, R.D. Arnell, *Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications*, Vacuum. 56 (2000) 159–172.

[27] martin Daněk, (2019), PHD.thesis, "*DESIGN OF WEAR RESISTANT COATINGS FOR*

HIGH TEMPERATURE INDUSTRIAL APPLICATIONS", Czech Technical University in Prague.

[28] Joseph L. Cecci, *Introduction to Plasma Concepts and Discharge Configurations*, pp. 14–78. in: *Handb. Plasma Process. Technol.*, 1st ed., William Andrew, 1990.

[29] Electric glow discharge, (n.d.). <https://www.plasma-universe.com/electric-glow-discharge/> (accessed March 5, 2021).

[30] M. Keidar, I.I. Beilis, *Electrical Discharges*, in: *Plasma Eng.*, Elsevier, 2013: pp. 103–126.

[31] A. Fridman, L. Kennedy, *Plasma Physics and Engineering*, Taylor & Francis Routledge, 2006.

[32] C. Mitterer, *Borides in Thin Film Technology*, *J. Solid State Chem.* 133 (1997) 279–291.

[33] B.R. Golla, A. Mukhopadhyay, B. Basu, S.K. Thimmappa, *Review on ultra-high temperature boride ceramics*, *Prog. Mater. Sci.* 111 (2020) 100651.

[34] L. Yu, X. Liu, H. Ding, X. Bian, *A new nucleation mechanism of primary Si by peritectic-like coupling of AlP and TiB₂ in near eutectic Al-Si alloy*, *J. Alloys Compd.* 432 (2007) 156–162.

[35] R.G. Munro, *Material properties of titanium diboride*, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 105 (2000) 709.

[36] M.J. Xia, H.Y. Ding, G.H. Zhou, Y. Zhang, *Improvement of adhesion properties of TiB₂ films on 316L stainless steel by Ti interlayer films*, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* 23 (2013) 2957–2961.

[37] R.G. Munro, *Material Properties of Titanium Diboride*, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 105 (2000) 709–720.

[38] J.C. Ding, T.F. Zhang, J.M. Yun, K.H. Kim, Q.M. Wang, *Effect of Cu addition on the microstructure and properties of TiB₂ films deposited by a hybrid system combining high power impulse magnetron sputtering and pulsed dc magnetron sputtering*, *Surf. Coatings Technol.* 344 (2018) 441–448.

[39] J. Smolik, A. Mazurkiewicz, H. Garbacz, A. Kopia, *Tungsten doped TiB₂ coatings obtained by magnetron sputtering*, *J. Mach. Constr. Maint. Probl. Eksploat.* 4 (2018) 27–32.

[40] N. Panich, P. Wangyao, P. Visuttipitukul, P. Sricharoenchai, Y. Sun, *Improvement in adhesion of sputtered TiB₂ nano-composite coatings onto high speed steel by a chromium interlayer*, *Mater. Trans.* 49 (2008) 2331–2334.

- [41] M. Berger, M. Larsson, *Mechanical properties of multilayer PVD Ti/TiB₂ coatings*, Surf. Eng. 16 (2000) 122–126.
- [42] A. V. Pshyk, L.E. Coy, L. Yate, K. Zaleski, G. Nowaczyk, A.D. Pogrebnjak, S. Jurga, *Combined reactive/non-reactive DC magnetron sputtering of high temperature composite AlN-TiB₂-TiSi₂*, Mater. Des. 94 (2016) 230–239.
- [43] O. V. Sobol', *Nanostructural ordering in W-Ti-B condensates*, Phys. Solid State. 49 (2007) 1161–1167.
- [44] A. Newirkowez, B. Cappi, R. Telle, H. Schmidt, *(Ti,W,Cr)B₂ coatings produced by dc magnetron sputtering*, Thin Solid Films. 520 (2012) 1775–1778.
- [45] H. Wang, B. Wang, S. Li, Q. Xue, F. Huang, *Toughening magnetron sputtered TiB₂ coatings by Ni addition*, Surf. Coatings Technol. 232 (2013) 767–774.
- [46] M. Berger, L. Karlsson, M. Larsson, S. Hogmark, *Low stress TiB₂ coatings with improved tribological properties*, Thin Solid Films. 401 (2001) 179–186. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01481-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01481-X).
- [47] T.F. Zhang, B. Gan, S. mo Park, Q.M. Wang, K.H. Kim, *Influence of negative bias voltage and deposition temperature on microstructure and properties of superhard TiB₂ coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering*, Surf. Coatings Technol. 253 (2014) 115–122.
- [48] A. Kozlovskiy, I. Shlimas, K. Dukenbayev, M. Zdorovets, *Structure and corrosion properties of thin TiO₂ films obtained by magnetron sputtering*, Vacuum. 164 (2019) 224–232.
- [49] I. Asempah, J. Xu, L. Yu, H. Luo, J.L. Liu, D. Yu, N. Ding, *The role of copper incorporation on the microstructure, mechanical and tribological properties of TiBN-Cu films by reactive magnetron sputtering*, J. Alloys Compd. 801 (2019) 112–122.
- [50] M. Berger, M. Larsson, S. Hogmark, *Evaluation of magnetron-sputtered TiB₂ intended for tribological applications*, Surf. Coatings Technol. 124 (2000) 253–261.
- [51] A.Y. Fedotkin, E.N. Bolbasov, A.I. Kozelskaya, G. Dubinenko, E. V. Shesterikov, A. Ashrafov, S.I. Tverdokhlebov, *Calcium phosphate coating deposition by radio frequency magnetron sputtering in the various inert gases: The pilot study*, Mater. Chem. Phys. 235 (2019). <https://mahamax.com> در موجود در
- [۵۲] آشنایی با انواع آنالیزهای دستگاه XRD (نرمال-زاویه پایین-لایه نازک)، موجود در <https://mahamax.com>

- [53] میر عباسی. ع، (۱۳۹۸)، آشنایی با آنالیز XRD (طیف سنجی پراش اشعه ایکس)، موجود در سایت <https://iran-mavad.com>
- [54] فرهادپور. م، شیرازی. م، (۱۳۹۹)، آشنایی با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، موجود در سایت <https://nanoclub.ir>
- [55] C.A. Schuh, *Nanoindentation studies of materials*, Mater. Today. 9 (2006) 32–40.
- [56] B. Poon, D. Rittel, G. Ravichandran, *An analysis of nanoindentation in linearly elastic solids*, Int. J. Solids Struct. 45 (2008) 6018–6033.
- [57] A.C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, Springer New York, New York, NY, 2011.
- [58] A.C. Fischer-Cripps, Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data, Surf. Coatings Technol. 200 (2006) 4153–4165. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.03.018>.
- [59] عبدالله پور. ح، (۱۳۹۸)، کاربرد روش طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی به عنوان یک روش غیرمخرب در پایش و تحلیل خوردگی، فناوری آزمون‌های غیر مخرب، دوره دوم شماره پنج، صفحات ۴۴–۵۹.
- [60] Y. Sun, V. Tran, D. Zhang, W. Bin Wang, S. Yang, *Technology and Antimicrobial Properties of Cu/TiB₂ Composite Coating on 304 Steel Surface Prepared by Laser Cladding*, Mater. Sci. Forum. 944 (2019) 473–479.
- [61] X.H. Zhang, J.C. Han, X.D. He, X.H. Zhang, C. Yan, B.L. Wang, Q. Xu, *Ablation-resistance of combustion synthesized TiB₂-Cu cermet*, J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 89–94.
- [62] J. Tu, N. Wang, Y. Yang, W. Qi, F. Liu, X. Zhang, H. Lu, M. Liu, *Preparation and properties of TiB₂ nanoparticle reinforced copper matrix composites by in situ processing*, Mater. Lett. 52 (2002) 448–452.
- [63] Q. Wang, F. Zhou, J. Yan, *Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests*, Surf. Coatings Technol. 285 (2016) 203–213.
- [64] XRD Crystallite (grain) Size Calculator (Scherrer Equation) - InstaNANO. <https://instanano.com/characterization/calculator/xrd/crystallite-size/> (accessed December 31st, 2021).
- [65] Y. Han, Y. Dai, D. Shu, J. Wang, B. Sun, *First-principles calculations on the stability of AlTiB₂ interface*, Appl. Phys. Lett. 89 (2006).
- [66] I. Taheridoustabad, M. Khosravi, Y. Yaghoubinezhad, *Fabrication of GO/RGO/TiC/TiB₂*

nanocomposite coating on Ti–6Al–4V alloy using electrical discharge coating and exploring its tribological properties, Tribol. Int. 156 (2021).

[67] Y. Zhang, X. Dong, J. Wu, *Corrosion behavior of sputtered Cr-Si-Ni and Cr-Si-Ni-Al resistive films in 0.1 M NaOH*, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 2702–2710.

[68] S. Gollapudi, *Grain size distribution effects on the corrosion behaviour of materials*, Corros. Sci. 62 (2012) 90–94.

[69] M. Audronis, A. Leyland, P.J. Kelly, A. Matthews, *Composition and structure-property relationships of chromium-diboride/ molybdenum-disulphide PVD nanocomposite hard coatings deposited by pulsed magnetron sputtering*, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 91 (2008) 77–86.

[70] S. Gangopadhyay, R. Acharya, A.K. Chattopadhyay, S. Paul, *Effect of substrate bias voltage on structural and mechanical properties of pulsed DC magnetron sputtered TiN–MoS_x composite coatings*, Vacuum. 84 (2010) 843–850.

[71] Y. Hayashi, M. Masuda, J. Lee, M. Kojima, *Study on corrosion properties of sputter coating of oxides on stainless steels*, Mater. Sci. Eng. A. 198 (1995) 71–74.

[72] C.M.T. Sanchez, B.R. Plata, M.E.H.M. da Costa, F.L. Freire, *Titanium diboride thin films produced by dc-magnetron sputtering: Structural and mechanical properties*, Surf. Coatings Technol. 205 (2011) 3698–370.

Abstract

In this study, the effect of various RF power, substrate bias voltage and working pressure on the generated phases, surface morphology, mechanical and chemical properties, titanium-copper diboride composite coating produced by magnetic sputtering in argon neutral gas, on stainless steel substrate Austenite is treated. X-ray diffraction analyzes and tests, scanning electron microscopy, elemental analysis, nanoindentation test, impedance test and electrochemical polarization were used to study the material structure, chemical composition and mechanical and chemical properties of the film. According to the studies, it was observed that with increasing the RF power applied to the copper target material, the sputtering rate of this target material increased and naturally the amount of copper in the chemical composition of the film increased. The corrosion resistance of the coating also decreased. To study the effect of the bias voltage applied to the substrate, in three different values 0 V, -50 V, -100 V the effect of this parameters was investigated. Finally, the effect of working pressure variable on the film was investigated. It was observed that with decreasing the amount of working pressure, sputtering rate and corrosion resistance of the coating increases, Also, by reducing the amount of this parameter, the amount of copper in the grain boundaries increases, which reduces the hardness of the film from 3.85 GPa to 1.76 GPa.

Keywords:

Composite coating, TiB_2/Cu , Magnetron sputtering, Bias voltage, Nanoindentation, Polarization



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemical and Materials Engineering
M.Sc. Thesis in Composite Engineering

**Characterization and Evaluation of Corrosion Properties
of TiB₂/Cu Composite Coating Applied on 304 Austenitic
Stainless Steel by Magnetron Sputtering**

By: Amir Kaviani

Supervisors:

Dr Mohsen Karimi

Dr Mansoor Bozorg

Advisor:

Dr. Marzieh Abbasi

March 2022