# تأثیر دمای پوشش دهی بر میکروساختار و خواص فرسایشی حفرهزایی پوشش نیترید تیتانیم اعمال شده بر روی فولاد زنگنزن ۳۱٦ به روش PACVD

زهرا یوسفی میابی، امیر عبدالهزاده و رضا سلطانعلیزاده

گروه مهندسی مواد، دانشکاه فنی مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس ( دریافت مقاله ۹٤/۰۹/۱۲– یذیرش مقاله : ۹۵/۰۶/۰۲)

چکیدہ

در این پژوهش، بهبود خواص فرسایشی فولاد زنگنزن آستنیتی AISI۳۱۹ توسط ایجاد لایه نانوساختار نیترید تیتانیم(TiN) به روش DC- PACVD مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، پوشش TiN، در سه دمای ٤٠، ٤٩ و ٥٠٥٥، و فرکانس ١٠ KHz، در چرخه کاری ثابت ٣٣٪ ایجاد شد. میکروساختار، سختی و خواص فرسایش پوششها به ترتیب بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و پراش پرتو ایکس، میکروسختی و آزمون فرسایش حفره زایی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش دمای پوشش دهی از ٤٧٠ تا ٥٠ده اندازه دانه پوشش بدلیل افزایش انرژی اتمها و کاهش درصد کلر از ١٢ به ٤٧ نانومتر افزایش میابد. با انجام آزمون فرسایش برای نمونههای پوشش دهی شده در دماهای مختلف، مشخص گردید که با کاهش دمای لایهنشانی خواص فرسایشی پوشش بهبود یافته و پوشش ایجاد شده در دمای ٢٠٠٤ دارای بهترین خواص فرسایشی است که ناشی از چسبندگی بهتر پوشش و اندازه دانه کمتر آن است.

واژههای کلیدی: پوشش نانو ساختار TiN، فولاد زنگنزن ۳۱٦، فراَیند PACVD، خواص فرسایشی.

## The Effect of Deposition Temperature on the Microstructure and Erosion Properties of the TiN Coating by PACVD on 316 Austenitic Stainless Steel

Z. Yousefi Mayabi, A. Abdolahzadeh and R. Soltanalizadeh Department of Materials Engineering , Tarbiat Modares University

(Received 03 December 2015, accepted 26 June 2016)

#### Abstract

In this study, in order to improve surface properties of 316 austenitic stainless steel and its erosive properties, nanostructured TiN layers by PACVD method were developed. The TiN coatings were deposited on AISI 316 austenitic stainless at three different temperatures 470, 490 and 510  $^{\circ}$ C and duty cycle 33% by means of PACVD method. Microstructure and cavitation resistance were characterized by techniques such as field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), XRD, micro hardness, erosion tests. The results indicated that with increasing deposition temperature from 470 to 510  $^{\circ}$ C, grain size of coating increased from 12 to 47 nm. It was found that at 470  $^{\circ}$ C, has the best erosive properties.

Keywords: TiN nanostructured coating, PACVD process, AISI 316 stainless steel, Erosive properties.

E-mail of corresponding author: <u>Zadeh@modares.ac.ir</u>.

مقاومت به خوردگی خوب، شکلپذیری بالا و چسبندگی خوب، کاهش مییابد [٥ و ٤]. همچنین تحقیقات نشان دادهاند که TiN با ترکیب استوکیومتریک دارای کمترین میزان فرسایش حفرهزایی است [٥].

خواص فرسایشی مواد متعارف به استحکام کششی، انرژی کرنشی، قابلیت ارتجاعی، چکش خواری، سختی، مقاومت خستگی و ریزساختار بستگی دارد. مقاومت فرسایشی فولاد پوشش دهی شده به خواص پوشش و زیرلایه است [۵ و ۲]. شدت تحت تاثیر چسبندگی پوشش به زیرلایه است [۵ و ۲]. از آنجایی که پوشش های ایجاد شده به روش PACVD (رسوب دهی شیمیایی از بخار به کمک پلاسما) نسبت به پوشش های ایجاد شده به روش PVD از چسبندگی و خواص مطلوب تری بهرهمند است، در این تحقیق تصمیم گرفته شد تا این پوشش به روش DACVD بر روی فولاد زنگ نزن مالیوب تری ایمان شده و اثر دمای پوشش دهی بر مقاومت به فرسایش پوشش نیترید تیتانیوم مورد مطالعه قرار گیرد.

#### مواد و روش تحقیق

در این پژوهش نمونههای دیسکی شکل به ابعادmm ٥×٢٦ از جنس فولاد زنگ نزن AISI ۳۱٦ تهیه شد که ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ آورده شده است. سطح نمونهها با استفاده از سنباده زنی و پولیش کاملا آینه ای و توسط استون چربی گیری شد. به منظور از بین بردن هر گونه آلودگی سطحی، در ابتدای عملیات پوشش دهی نمونهها به مدت ۳۰ دقیقه تحت فرآیند کند و پاش قرار داده شدند. پوشش نیترید تیتانیوم بهدلیل مقاومت بالا در برابر خوردگی،

مقدمه

سایش و فرسایش کاربردهای زیادی در صنایع مختلف از جمله مصارف هوافضا، تجهیزات پزشکی و صنایع خودروسازی پیدا کرده است. از روش های اعمال این پوشش می توان به رسوبدهی فیزیکی از فاز بخار (PVD)، رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)، آبکاری و فرآیندهای پاششی اشاره کرد [۱]. بهبود خواص فرسایشی الیاژهای مختلف همواره در دستور کار محققان سطح قرار داشته است. فرسایش حفرهزایی یکی از مهم ترین مکانیزم-های فرسایش است که ترکیبی از دو پدیده حفرهزایی و فرسایش است. اگر امواج حاصل از انفجار حفرهها باعث فرسایش حفرهزایی اتفاق میافتد [۲].

روش های مختلفی برای مقاومسازی سطح در برابر فرسایش وجود دارد که از آن جمله می توان به ایجاد پوشش های مقاوم به فرسایش با روش هایی نظیر پوشش دهی پاششی قوسی و پلاسمایی، سختکاری لیزری، روکش کاری، یون نشانی، پوشش های الکترولس نیکل و نیز به پوشش دهی از طریق جوشکاری اشاره کرد [۲]. تعدادی از محققان پوشش ایجاد کرده و مقاومت فرسایشی این فولاد را بهبود بخشیده و با بررسی خواص خستگی TiN دریافتند که نرخ فرسایش حفرهزایی با افزایش داکتیلیته و سختی، بافت ریز دانه،

	С	Si	Mn	Р	Cr	Mo	Ni	Al
	0.032	0.3	1.28	0.03	16.20	2.06	10.0	0.026
I	S	Nb	Ti	V	W	Cu	Co	Fe
	< 0.003	0.015	0.003	0.093	0.06	0.35	0.05	Base

**جدول ۱**. ترکیب شیمیایی فلز پایه بر حسب درصد وزنی( wt.w).

پوشش TiN روی نمونههای آماده شده در سه دمای ٤٧٠، ٤٩٠ و ٥١٥ درجه سانتیگراد به روش PACVD با جریان DC ثابت و شرایط ذکر شده در جدول ۲ ایجاد شد. برای این امرTiCl4 به کمک گاز حامل H2 با نرخ ۱۲SCCM وارد محفظه گردید و دمای آن در ٤٠ درجه سانتیگراد ثابت نگه داشته شد. نمونهها در داخل محفظه بر روی صفحه کاتدی سیستم در زیر نازل گاز TiCl4 قرار گرفتند.

به منظور بررسی مورفولوژی و اندازهگیری ضخامت لایه ایجاد شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به نشر ميدانى(FE-SEM) استفاده شد. جهت بررسى مقاومت فرسایشی نمونهها، آزمون فرساشی حفرهزایی غیر تماسی انجام گرفت. برای انجام این آزمون طبق استاندارد -ASTM G032 دستگاه آلتراسونيک (شکل ۱) و ملزومات آن تهيه شد. دستگاه آلتراسونیک به کار رفته در این آزمون دارای توان ۷۰۰ وات بود که توانایی تولید فرکانس ۲۰KHz و دامنه ارتعاشی ۵۰-۲۰۰ میکرومتر را داشت. آزمایش برای هر نمونه به مدت ۸ ساعت انجام گرفت. در حین انجام آزمون پس از هر نیم ساعت، نمونهها از محل قرار گیریشان باز شده، توسط استون مورد شستشو قرار گرفته و وزن آنها با ترازوی دیجیتال با دقت <sup>1</sup>۰<sup>-</sup>۴gr اندازه گیری شد. به این ترتیب نرخ کاهش وزن آنها مورد محاسبه قرار گرفت و نمودار آن رسم شد. سطح نمونههای تحت فرسایش قرار گرفته توسط SEM مورد مطالعه قرار گرفت.

.PA	<b>جدول ۲</b> . شرایط ثابت فرآیند پوششدهی به روش PACVD								
	دبی N2	دبی Ar	دبی H2						
	∧o Sccm	No. Sccm	۲۰۰ Sccm						
	دبی TiCl4	فركانس	جريان						
	17Sccm	١٠KH	٥A						
	ولتاژ	فشار	زمان						
	7. · V	٤mbar	۱۸۰ min						



**شکل۱**. شماتیکی از دستگاه آلتراسونیک مورد استفاده برای آزمون فرسایش حفره زایی غیرتماسی.

#### نتايج و بحث

در شکل ۲ نمونه پوشش دهی شده با TiN در دمای 2°۰۷ آورده شده است. رنگ این پوشش طلایی است. در مواردی که اکسیژن در محفظه دستگاه وجود داشته باشد، در سطح نمونه TiO2 تشکیل شده و ظاهر نمونه به رنگ بنفش سوخته درمیآید. دلیل تغییر رنگ پوشش TiN را می توان به مقدار نیتروژن وارد شده به ساختار تیتانیم مرتبط دانست. اگر تمام فضاهای اکتاهدرال در شبکه TI با اتمهای نیتروژن اشغال شود، پوشش ایجاد شده طلایی رنگ خواهد بود، اما در صورت کمتر یا بیشتر بودن اتمهای نیتروژن در فضاهای اکتاهدرال، رنگ آن نقرهای یا مسی خواهد شد [۱ و۷].



**شکل ۲**. نمونه پوششدهی شده باTiN در دمای ۲۰<sup>°</sup>۷۰ .

شکل ۳ ریزساختار سطوح پوشش داده شده در دماهای مختلف را نشان میدهد. تصاویر FE-SEM حاکی از آن است که با افزایش دمای رسوبگذاری از ۲۷۰ تا C<sup>o</sup>۰۱۰، اندازه دانه های لایه TiN ایجاد شده، از ۱۲ به ٤٧ نانومتر افزایش مییابد. با افزایش دمای پوشش دهی، دو عامل سبب افزایش اندازه ذرات پوشش مي گردد: عامل اول را مي توان طبق رابطه فیک ارایه کرد. بدین صورت که با افزایش دما، انرژی اتمها افزایش یافته و اتمها می توانند با سرعت بیشتری حرکت کرده و نفوذ بیشتر رخ میدهد و به تبع آن دانهها بیشتر رشد کرده و اندازه آنها بزرگتر خواهد شد [۸]. عامل دوم مقدار کلر موجود در درون پوشش است. کلر همواره به عنوان یک ناخالصی در پوشش دهی TiN در فرآیند PACVD وجود دارد و در حین رشد لایه TiN اتمهای کلر در داخل ساختار TiN نفوذ کرده و در آن حل می شود. زمانی که مقدار درصد کلر در پوشش از حد حلالیت آن بگذرد، کـلر دیگر نمی تواند در داخل ساختار TiN وارد شود و به اجبار در مرز دانههای TiN قرار می گیرد. این امر سبب می شود کلر موجود در مرز دانهها از رشد دانههای TiN جلوگیری کند. در تحقیق حاضر با افزایش دمای پوششدهی میزان کلر موجود در پوشش كاهش پيدا كرده است. اين امر خود سبب حذف عامل بازدارنده رشد دانههای TiN شده و اندازه دانهها بزرگتر می شوند [۸ و ۹].

برای بررسی تخریب فرسایشی نمونهها، به سبب متفاوت بودن چگالی زیرلایه و پوششTiN، از نمودار کاهش جرم نسبت به زمان استفاده شد. شکل ٤ نمودار کاهش جرم در اثر فرسایش حفرهزایی نسبت به زمان را برای فلز پایه و نمونههای پوشش دهی شده در شرایط مختلف نشان می دهد. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که نمونه بدون پوشش به مقدار قابل ملاحظهای بیشتر از سایر نمونهها تحت فرسایش قرار گرفته و ایجاد پوشش TiN روی فولاد زنگ نزن آستنیتی

سبب افزایش مرحله جوانهزنی بیش از پنج برابر و کاهش جرم کم شده کل تا نصف، برای تمام حالتهای پوششدهی در مقایسه با نمونه بدون پوشش می شود.



**شکل ۳.** تصاویر FE-SEM از سطوح پوشش دهی شده در دماهای الف) ٤٩٠، ب) ٤٩٠ و ج) ٥١٠°C.



شکل ٤. اثر دمای پوششدهی بر کاهش جرم در آزمون فرسایش.

برای تمامی نمونه ها بعد از گذشت حدود هفت ساعت نمودار کاهش جرم بر حسب زمان آزمون فرسایش حفره زایی، موازی نمودار فلز پایه شده است. مکانیزم غالب در طی فرسایش حفره زایی زیرلایه، خستگی سطحی است. به این صورت که ابتدا فولاد زنگ نزن آستنیتی دچار تغییر شکل پلاستیک شده و باندهای لغزشی ایجاد و باعث ایجاد و رشد ترک هایی در محل های تمرکز تنش شده که این ترک ها در نهایت باعث می شود [11].

طبق نتایج شکل ٤ برای زمانی در حدود نیم ساعت ابتدایی برای نمونه بدون پوشش کاهش وزنی رخ نداده است، این میتواند به دلیل رخ دادن پدیدههایی نظیر تبدیل آستنیت به فاز آلفا (مارتنزیت) و ایجاد تغییر شکل پلاستیک در فولاد زنگ نزن آستنیتی باشد که انرژی تخریبی حبابهای فرسایش حفرهزایی را جذب کرده و از کاهش جرم نمونه جلوگیری میکند. نتایج XRD شکل ٥ برای نمونه فرسایش یافته نشان می دهد که حتی با وجود پوشش TiN روی زیرلایه، باز هم این تغییر فاز رخ داده است. این تغییر فاز قسمتی از انرژی تخریبی حبابهای فرسایش حفرهزایی را جذب کرده و

توسط پوشش TiN با مدول یانگ و سختی بالا جذب شده و مرحله جوانهزنی افزایش پیدا کرده است

همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، پس از ۳ ساعت آزمون فرسایش حفرهزایی، برجستگی هایی روی سطح نمونه ایجاد شده است که ناشی از لغزش و تغییر شکل پلاستیک زیرلایه و عدم تغییر شکل پلاستیک پوشش است. اگر پوشش از چسبندگی مطلوبی برخوردار باشد تا حدودی تغییر شکل پلاستیک زیرلایه را تحمل میکند. پس از جـ ذب مقداری از انرژی پوشش از نـواحی تمرکز تنش شروع به تخریب میکند[۱۲].



**شکل ۵.** نمودار Grazing XRD برای نمونه پوششردهی شده در دمای ۲۰۰۵ بعد از آزمون فرسایش.



**شکل۲.** تصویر SEM از سطح نمونه پوششدهی شده با TiN بعد از ۳ ساعت آزمون فرسایش.

مطابق شکل ۷ فرسایش پوششها از میکرو زبریهای موجود در سطح شروع و روی سطح حفرههایی ایجاد شده است. زیرلایه دچار تغییر شکل پلاستیک شده و میزان زیادی از انرژی تخریبی را جذب کرده، تا زمانی که نابه جایی ها قفل شده و دیگر نمی توانند حرکت کنند. از این پس ذرات جامدی از سطح پوشش و یا سطح زیرلایه جدا شده است. حبابهای منفجر شده در نزدیکی سطح جامد سبب حالت ارتجاعی شده و انرژی حاصل از انفجار قادر به تغییر شکل پلاستیک و لایه لايه شدن پوشش در برخي نقاط شده و در نهايت سبب كنده شدن پوشش میشود. مقاومت فرسایشی پوششهای سخت وابستگی شدیدی به چسبندگی پوشش به زیرلایه، اندازه دانه، زبری سطح و سختی پوشش ایجاد شده دارد[۱۲] . با افزایش دمای پوشش دهی به دلیل افزایش میزان تنش پسماند، چسبندگی پوشش ضعیفتر میشود. همچنین با افزایش دمای پوششدهی، اندازه دانه پوشش بزرگتر و زبری سطح بیشتر می شود. تمام این عوامل سبب می شوند تا مقاومت فرسایشی پوشش ایجاد شده در دمای بیشتر، ضعیفتر شود.



**شکل ۷**. تصاویر SEM از سطح نمونههای پوشش دهی شده در دمای الف)C°۰۷، ب) C°۶۹ و ج) C°۰۱۰ بعد از ۳ ساعت آزمون فرسایش.

### نتيجه گيري

پس از ایجاد لایه TiN به روش PACVD بر روی فولاد زنگنزن ۳۱٦ در سه دمای ٤٧٠، ٤٩٠ و ٥١٠° نتایج زیر حاصل گردید:

- یوسفی میابی و همکاران، تأثیر دمای پوشش دهی بر میکروساختار و خواص فرسایشی حفرهزایی پوشش، علوم و مهندسی سطح۲۹(۱۳۹۵) 🛛 ۱۰۰
  - 2. ASTM, ASTM G 032\_Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus, 2009.
  - C. b. In, SP .Kim, J. S. Chun, Corrosion behavior of TiN films obtained by plasma-assisted chemical vapor deposition, Journal of materials science, 29(1994)818-824.
  - S. Mtinsterer, K. Kohlhof, Cavitation protection by low temperature TiCN coatings, Surface and Coatings Technology, 74 (1995) 642-647.
  - A. Krella, A. Czyzniewsk, Cavitation erosion resistance of nanocrystalline TiN coating deposited on stainless steel, Wear, 265 (2008) 963-970.
  - S. Ahmed, K. Hokkirigawa, R. Oba, *Fatigue failure of SUS 304 caused by* vibratory cavitation erosion, Wear, 177(1994)129-137.
  - K. S. Mogensen, N. B. Thomsen, S. S. Eskildsen, C. Mathiasen, J. B&tiger, A parametric study of the microstructural, mechanical and tribological properties of PACVD TiN coatings, Surface and Coatings Technology, 99 (1998) 140-146.
  - 8. W. Kern, V. S. Ban, *Thin Film process*, Academic press,London, 1978.
  - M. Stoiber, E. Badisch, C. Lugmair, C. Mitterer, *Low-friction TiN coatings deposited by PACVD*, Surface and Coatings Technology, 163–164 (2003) 451–456.

 ۱) با افزایش دمای پوشش دهی از ٤٧٠ به C°۵۱۰، اندازه دانه های پوشش به دلیل افزایش انرژی اتم ها و کاهش درصد کلر، از ۱۲ به ٤٧ نانومتر افزایش می یابد.

۲) ایجاد پوشش TiN روی فولاد 316 سبب افزایش زمان لازم برای مرحله جوانهزنی در طی فرسایش حفرهزایی بیش از پنج برابر و موجب کاهش جرم کاهش یافته کل در حدود نصف، در طی آزمون فرسایش میشود. این امر میتواند به دلیل جذب انرژی تخریبی حبابهای فرسایش حفرهزایی، توسط پوشش TiN با سختی بالا باشد. مرحله جوانه زنی در نمونه پوشش داده شده در ۲۷۰ درجه سانتیگراد بیشتر از سایر نمونهها بوده و نسبت به نمونه بدون پوشش از نیم ساعت به دو ساعت افزایش یافته است.

۳) ضربات ناشی از حبابها سبب تغییر فازی در فولاد زنگ نزن آستنیتی میشود که طی فرسایش حفرهزایی آستنیت به فاز آلفا تغییر مییابد. این تغییر فازی با وجود پوشش TiN هم رخ میدهد و بخشی از انرژی تخریبی حبابها را جذب میکند و عمر دوره جوانهزنی را افزایش. میدهد.

 ٤) پوشش ایجاد شده در دمای C<sup>o</sup>C دارای مقاومت فرسایشی بهتری نسبت به پوشش ایجاد شده در دماهای ٤٩٠ و C<sup>o</sup>C است. این امر به دلیل اندازه دانههای کوچکتر است.

مراجع

 S .Zhang, W.Zhu, *TiN coating of tool steels: a review*, Journal of Materials Processing Technology, 39(1993) 165-177.

- E. De Las Heras, D.A. Egidi, P. Corengia, D. González-Santamaría, M. Flores Martinez, Duplex surface treatment of an AISI 316L stainless steel; microstructure and tribological behaviour, Surface & Coatings Technology, 202 (2008) 2945– 2954.
- A. Krella, *The influence of TiN coatings* properties on cavitation erosion resistance, Surface & Coatings Technology 204 (2009) 263-270.
- 12. A. Krella, An experimental parameter of cavitation erosion resistance for TiN coatings, Wear 270 (2011) 252–257.