

# تأثیر دمای پوشش دهی بر میکروساختار و خواص فرسایشی حفره‌زایی پوشش نیتريد تیتانيم اعمال شده بر روی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ به روش PACVD

زهرا یوسفی میابی، امیر عبدالله‌زاده و رضا سلطانه‌علی‌زاده

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

( دریافت مقاله ۹۴/۰۹/۱۲ - پذیرش مقاله : ۹۵/۰۴/۰۶ )

## چکیده

در این پژوهش، بهبود خواص فرسایشی فولاد زنگ‌نزن آستنیتی AISI 316 توسط ایجاد لایه نانو ساختار نیتريد تیتانيم (TiN) به روش DC-PACVD مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، پوشش TiN، در سه دمای ۴۷۰، ۴۹۰ و ۵۱۰°C و فرکانس ۱۰ KHz، در چرخه کاری ثابت ۳۳٪ ایجاد شد. میکروساختار، سختی و خواص فرسایش پوشش‌ها به ترتیب بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و پراش پرتو ایکس، میکروسختی و آزمون فرسایش حفره‌زایی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش دمای پوشش‌دهی از ۴۷۰ تا ۵۱۰°C اندازه دانه پوشش بدلیل افزایش انرژی اتم‌ها و کاهش درصد کلر از ۱۲ به ۴۷ نانومتر افزایش می‌یابد. با انجام آزمون فرسایش برای نمونه‌های پوشش‌دهی شده در دماهای مختلف، مشخص گردید که با کاهش دمای لایه‌نشانی خواص فرسایشی پوشش بهبود یافته و پوشش ایجاد شده در دمای ۴۷۰°C 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 ۳۱۶، فرآیند 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. Abdolhazadeh 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 °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 °C, grain size of coating increased from 12 to 47 nm. It was found that at 470 °C, has the best erosive properties.

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

**E-mail of corresponding author:** [Zadeh@modares.ac.ir](mailto:Zadeh@modares.ac.ir).

## مقدمه

مقاومت به خوردگی خوب، شکل‌پذیری بالا و چسبندگی خوب، کاهش می‌یابد [۵ و ۴]. همچنین تحقیقات نشان داده‌اند که TiN با ترکیب استوکیومتریکی دارای کمترین میزان فرسایش حفره‌زایی است [۵].

خواص فرسایشی مواد متعارف به استحکام کششی، انرژی کرنشی، قابلیت ارتجاعی، چکش‌خواری، سختی، مقاومت خستگی و ریزساختار بستگی دارد. مقاومت فرسایشی فولاد پوشش‌دهی شده به خواص پوشش و زیرلایه و همچنین به شدت تحت تأثیر چسبندگی پوشش به زیرلایه است [۵ و ۶]. از آنجایی که پوشش‌های ایجاد شده به روش PACVD (رسوب دهی شیمیایی از بخار به کمک پلاسما) نسبت به پوشش‌های ایجاد شده به روش PVD از چسبندگی و خواص مطلوب‌تری بهره‌مند است، در این تحقیق تصمیم گرفته شد تا این پوشش به روش PACVD بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ اعمال شده و اثر دمای پوشش‌دهی بر مقاومت به فرسایش پوشش نیتريد تیتانیوم مورد مطالعه قرار گیرد.

## مواد و روش تحقیق

در این پژوهش نمونه‌های دیسکی شکل به ابعاد ۱۶×۵ mm از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶ AISI تهیه شد که ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ آورده شده است. سطح نمونه‌ها با استفاده از سنباده زنی و پولیش کاملاً آینه‌ای و توسط استون چربی‌گیری شد. به منظور از بین بردن هر گونه آلودگی سطحی، در ابتدای عملیات پوشش‌دهی نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه تحت فرآیند کند و پاش قرار داده شدند.

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

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

پوشش نیتريد تیتانیوم به دلیل مقاومت بالا در برابر خوردگی، سایش و فرسایش کاربردهای زیادی در صنایع مختلف از جمله مصارف هوافضا، تجهیزات پزشکی و صنایع خودروسازی پیدا کرده است. از روش‌های اعمال این پوشش می‌توان به رسوب‌دهی فیزیکی از فاز بخار (PVD)، رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)، آبکاری و فرآیندهای پاششی اشاره کرد [۱]. بهبود خواص فرسایشی آلیاژهای مختلف همواره در دستور کار محققان سطح قرار داشته است. فرسایش حفره‌زایی یکی از مهم‌ترین مکانیزم‌های فرسایش است که ترکیبی از دو پدیده حفره‌زایی و فرسایش است. اگر امواج حاصل از انفجار حفره‌ها باعث خستگی و از بین رفتن ماده و کاهش وزن آن شود، پدیده فرسایش حفره‌زایی اتفاق می‌افتد [۲].

روش‌های مختلفی برای مقاوم‌سازی سطح در برابر فرسایش وجود دارد که از آن جمله می‌توان به ایجاد پوشش‌های مقاوم به فرسایش با روش‌هایی نظیر پوشش‌دهی پاششی قوسی و پلاسمایی، سخت‌کاری لیزری، روکش‌کاری، یون نشانی، پوشش‌های الکترولس نیکل و نیز به پوشش‌دهی از طریق جوشکاری اشاره کرد [۲]. تعدادی از محققان پوشش TiN را به روش PVD بر سطح فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۱۶ ایجاد کرده و مقاومت فرسایشی این فولاد را بهبود بخشیده و با بررسی خواص خستگی TiN دریافتند که نرخ فرسایش حفره‌زایی با افزایش داکتیلته و سختی، بافت ریز دانه،



شکل ۱. شماتیکی از دستگاه آلتراسونیک مورد استفاده برای آزمون فرسایش حفره‌زایی غیر تماسی.

### نتایج و بحث

در شکل ۲ نمونه پوشش دهی شده با TiN در دمای  $470^{\circ}\text{C}$  آورده شده است. رنگ این پوشش طلایی است. در مواردی که اکسیژن در محفظه دستگاه وجود داشته باشد، در سطح نمونه  $\text{TiO}_2$  تشکیل شده و ظاهر نمونه به رنگ بنفش سوخته درمی‌آید. دلیل تغییر رنگ پوشش TiN را می‌توان 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 و ۷].



شکل ۲. نمونه پوشش دهی شده با TiN در دمای  $470^{\circ}\text{C}$ .

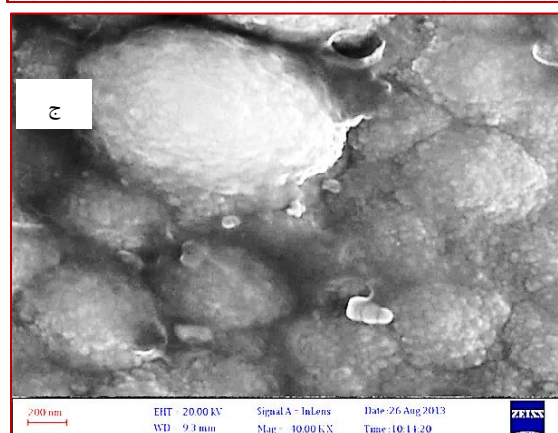
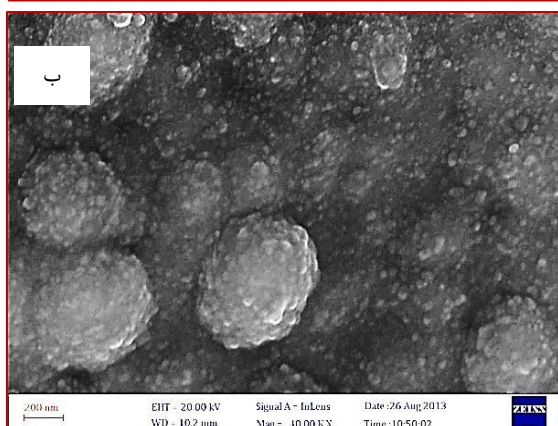
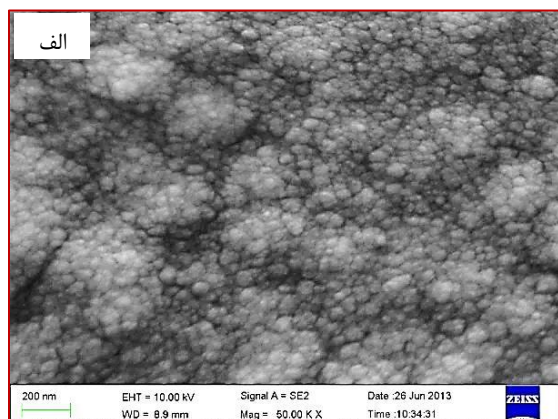
پوشش TiN روی نمونه‌های آماده شده در سه دمای  $470^{\circ}\text{C}$ ،  $490^{\circ}\text{C}$  و  $510^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد به روش PACVD با جریان DC ثابت و شرایط ذکر شده در جدول ۲ ایجاد شد. برای این امر  $\text{TiCl}_4$  به کمک گاز حامل  $\text{H}_2$  با نرخ  $12\text{SCCM}$  وارد محفظه گردید و دمای آن در  $40^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد ثابت نگه داشته شد. نمونه‌ها در داخل محفظه بر روی صفحه کاتدی سیستم در زیر نازل گاز  $\text{TiCl}_4$  قرار گرفتند.

به منظور بررسی مورفولوژی و اندازه‌گیری ضخامت لایه ایجاد شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به نشر میدانی (FE-SEM) استفاده شد. جهت بررسی مقاومت فرسایشی نمونه‌ها، آزمون فرسایشی حفره‌زایی غیر تماسی انجام گرفت. برای انجام این آزمون طبق استاندارد ASTM-G032 دستگاه آلتراسونیک (شکل ۱) و ملزومات آن تهیه شد. دستگاه آلتراسونیک به کار رفته در این آزمون دارای توان  $700\text{W}$  و وات بود که توانایی تولید فرکانس  $20\text{KHz}$  و دامنه ارتعاشی  $50-200$  میکرومتر را داشت. آزمایش برای هر نمونه به مدت  $8$  ساعت انجام گرفت. در حین انجام آزمون پس از هر نیم ساعت، نمونه‌ها از محل قرارگیری‌شان باز شده، توسط استون مورد شستشو قرار گرفته و وزن آن‌ها با ترازوی دیجیتال با دقت  $10^{-4}\text{gr}$  اندازه‌گیری 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.

جدول ۲. شرایط ثابت فرآیند پوشش‌دهی به روش PACVD

دبی $\text{N}_2$	دبی Ar	دبی $\text{H}_2$
۸۵ Sccm	۱۵۰ Sccm	۲۰۰ Sccm
دبی $\text{TiCl}_4$	فرکانس	جریان
۱۲Sccm	۱۰KH	۵A
ولتاژ	فشار	زمان
۶۰۰V	۴mbar	۱۸۰ min

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 می‌شود.

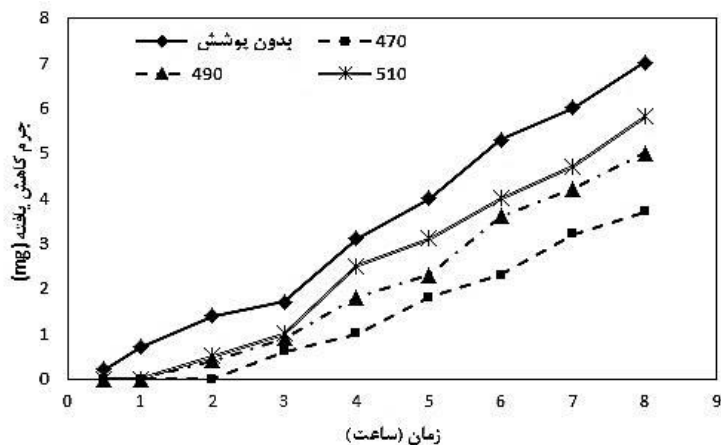


شکل ۳. تصاویر FE-SEM از سطوح پوشش‌دهی شده در دماهای الف)

۴۷۰، ب) ۴۹۰ و ج) ۵۱۰°C.

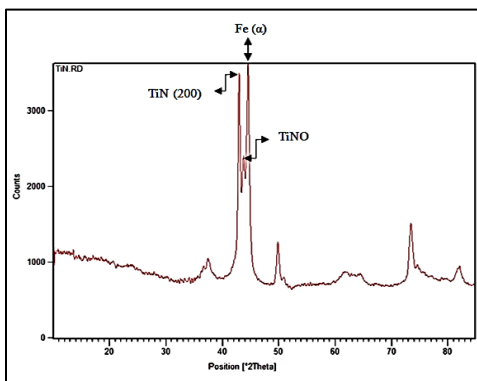
شکل ۳ ریزساختار سطوح پوشش داده شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. تصاویر FE-SEM حاکی از آن است که با افزایش دمای رسوب‌گذاری از ۴۷۰ تا ۵۱۰°C، اندازه دانه‌های لایه TiN ایجاد شده، از ۱۲ به ۴۷ نانومتر افزایش می‌یابد. با افزایش دمای پوشش‌دهی، دو عامل سبب افزایش اندازه ذرات پوشش می‌گردد: عامل اول را می‌توان طبق رابطه فیک ارایه کرد. بدین صورت که با افزایش دما، انرژی اتم‌ها افزایش یافته و اتم‌ها می‌توانند 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 پوشش‌دهی TiN در فرآیند PACVD وجود دارد و در حین رشد لایه TiN اتم‌های کلر در داخل ساختار TiN نفوذ کرده و در آن حل می‌شود. زمانی که مقدار درصد کلر در پوشش از حد حلالیت آن بگذرد، کلر دیگر نمی‌تواند در داخل ساختار TiN وارد شود و به اجبار در مرز دانه‌های TiN قرار می‌گیرد. این امر سبب می‌شود کلر موجود در مرز دانه‌ها از رشد دانه‌های TiN جلوگیری کند. در تحقیق حاضر با افزایش دمای پوشش‌دهی میزان کلر موجود در پوشش کاهش پیدا کرده است. این امر خود سبب حذف عامل بازدارنده رشد دانه‌های TiN شده و اندازه دانه‌ها بزرگ‌تر می‌شوند [۸ و ۹].

برای بررسی تخریب فرسایشی نمونه‌ها، به سبب متفاوت بودن چگالی زیرلایه و پوشش TiN، از نمودار کاهش جرم نسبت به زمان استفاده شد. شکل ۴ نمودار کاهش جرم در اثر فرسایش حفره‌زایی نسبت به زمان را برای فلز پایه و نمونه‌های پوشش‌دهی شده در شرایط مختلف نشان می‌دهد. 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



شکل ۴. اثر دمای پوشش دهی بر کاهش جرم در آزمون فرسایش.

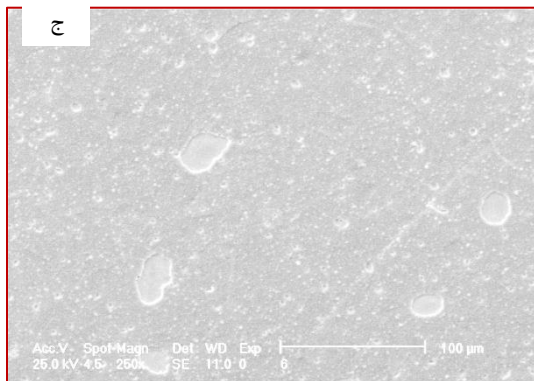
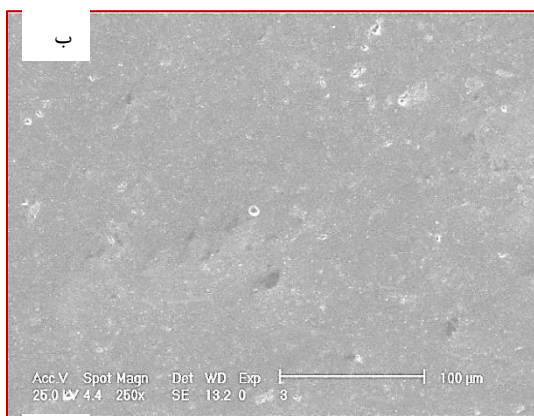
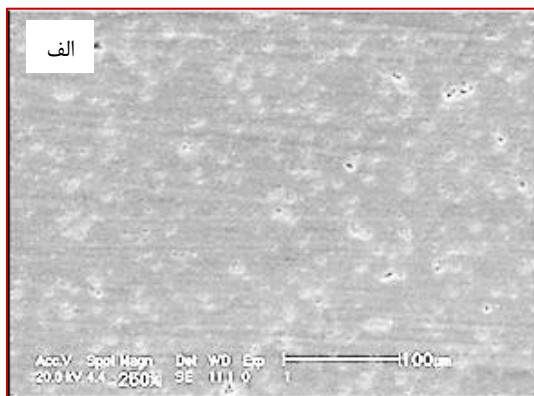
توسط پوشش TiN با مدول یانگ و سختی بالا جذب شده و مرحله جوانه‌زنی افزایش پیدا کرده است همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، پس از ۳ ساعت آزمون فرسایش حفره‌زایی، برجستگی‌هایی روی سطح نمونه ایجاد شده است که ناشی از لغزش و تغییر شکل پلاستیک زیرلایه و عدم تغییر شکل پلاستیک پوشش است. اگر پوشش از چسبندگی مطلوبی برخوردار باشد تا حدودی تغییر شکل پلاستیک زیرلایه را تحمل می‌کند. پس از جذب مقداری از انرژی پوشش از نواحی تمرکز تنش شروع به تخریب می‌کند [۱۲].



شکل ۵. نمودار Grazing XRD برای نمونه پوشش دهی شده در دمای ۴۷۰°C بعد از آزمون فرسایش.

برای تمامی نمونه‌ها بعد از گذشت حدود هفت ساعت نمودار کاهش جرم بر حسب زمان آزمون فرسایش حفره‌زایی، موازی نمودار فلز پایه شده است. مکانیزم غالب در طی فرسایش حفره‌زایی 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 ترک‌هایی در محل‌های تمرکز تنش شده که این ترک‌ها در نهایت باعث تخریب سطحی و سبب ایجاد حفره‌ها در سطح نمونه‌ها می‌شود [۱۱].

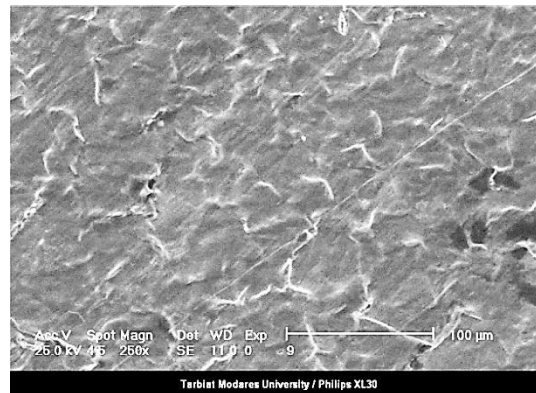
طبق نتایج شکل ۴ برای زمانی در حدود نیم ساعت ابتدایی برای نمونه بدون پوشش وزنی رخ نداده است، این می‌تواند به دلیل رخ دادن پدیده‌هایی نظیر تبدیل آستنیت به فاز آلفا (مارتنزیت) و ایجاد تغییر شکل پلاستیک در فولاد زنگ نزن آستنیتی باشد که انرژی تخریبی حباب‌های فرسایش حفره‌زایی را جذب کرده و از کاهش جرم نمونه جلوگیری می‌کند. نتایج XRD شکل ۵ برای نمونه فرسایش یافته نشان می‌دهد 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 تخریب را به تعویق انداخته است. بخش دیگر انرژی تخریبی



شکل ۷. تصاویر SEM از سطح نمونه‌های پوشش‌دهی شده در دمای (الف) ۴۷۰°C، (ب) ۴۹۰°C و (ج) ۵۱۰°C بعد از ۳ ساعت آزمون فرسایش.

### نتیجه‌گیری

پس از ایجاد لایه TiN به روش PACVD بر روی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ در سه دمای ۴۷۰، ۴۹۰ و ۵۱۰°C نتایج زیر حاصل گردید:



شکل ۶. 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 نابه‌جایی‌ها قفل شده و دیگر نمی‌توانند 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 شدن پوشش در برخی نقاط شده و در نهایت سبب کنده شدن پوشش می‌شود. مقاومت فرسایشی پوشش‌های سخت و وابستگی شدیدی به چسبندگی پوشش به زیرلایه، اندازه دانه، زبری سطح و سختی پوشش ایجاد شده دارد [۱۲]. با افزایش دمای پوشش‌دهی به دلیل افزایش میزان تنش پسماند، چسبندگی پوشش ضعیف‌تر می‌شود. همچنین با افزایش دمای پوشش‌دهی، اندازه دانه پوشش بزرگ‌تر و زبری سطح بیشتر می‌شود. تمام این عوامل سبب می‌شوند تا مقاومت فرسایشی پوشش ایجاد شده در دمای بیشتر، ضعیف‌تر شود.

2. ASTM, ASTM G 032\_Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus, 2009.
  3. 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.
  4. S. Mtinsterer, K. Kohlhof, *Cavitation protection by low temperature TiCN coatings*, Surface and Coatings Technology, 74 (1995) 642-647.
  5. A. Krella, A. Czyzniewsk, *Cavitation erosion resistance of nanocrystalline TiN coating deposited on stainless steel*, Wear, 265 (2008) 963-970.
  6. S. Ahmed, K. Hokkirigawa, R. Oba, *Fatigue failure of SUS 304 caused by vibratory cavitation erosion*, Wear, 177(1994)129-137.
  7. 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.
  9. 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 ۴۷۰°C به ۵۱۰°C، اندازه دانه‌های پوشش به دلیل افزایش انرژی اتم‌ها و کاهش درصد کلر، از ۱۲ به ۴۷ نانومتر افزایش می‌یابد.
- (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 ۴۷۰ 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 آستینیتی می‌شود که طی فرسایش حفره‌زایی آستینیت 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.
- (۴) پوشش ایجاد شده در دمای ۴۷۰°C دارای مقاومت فرسایشی بهتری نسبت به پوشش ایجاد شده در دماهای ۴۹۰ و ۵۱۰°C است. این امر به دلیل اندازه دانه‌های کوچکتر است.

#### مراجع

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

10. 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.
11. 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.