



اثر درصد چرخه کار بر خواص مکانیکی پوشش نانو ساختار TiAlN ایجاد شده به

روش PACVD در سامانه جریان مستقیم پالسی

حسن علم خواه^۱، امیر عبداله زاده^۲، فرزاد محبوبی^۳، علیرضا صبوری روح اقدم^۴

۱ گروه مواد، دانشکده مهندسی دانشگاه بوعلی سینا همدان (استادیار)

۲ گروه شناسایی، بخش مهندسی مواد دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس (استاد)

۳ دانشکده معدن و متالورژی دانشگاه صنعتی امیرکبیر (دانشیار)

۴ گروه خوردگی، بخش مهندسی مواد دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس (دانشیار)

چکیده

هدف از این مقاله، بررسی اثر درصد چرخه کار به عنوان یکی از متغیرهای پلاسما بر خواص مکانیکی پوشش نانو ساختار نیتريد تیتانیوم-آلومینیوم (TiAlN) است. برای این منظور از روش رسوب گذاری شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاسما^۱ (PACVD) در سامانه جریان مستقیم پالسی استفاده شد. برای بررسی متغیر درصد چرخه کار، پوشش‌ها در درصدهای ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درصد و در دمای لایه نشانی ۴۷۰ درجه سانتی گراد، فرکانس ۱۰ کیلوهرتز، فشار ۳ میلی بار به مدت ۲۱۰ دقیقه اعمال شدند. نتایج بدست آمده از آزمون FE-SEM، XRD، nano-indentation، EDS و دستگاه اندازه گیری تنش پسماند دلالت دارد که با کاهش درصد چرخه کار از ۵۰ تا ۳۰ درصد، شاخص تغییر شکل پلاستیکی (H^3/E^2) از مقدار ۰/۴ به ۰/۶ افزایش می یابد. بهبود خواص مکانیکی با کاهش درصد چرخه کار احتمالاً به دلیل افزایش تنش پسماند، کاهش اندازه دانه و کاهش ضریب بافت بلوری در جهت (۱۱۱) است که ارتباط هریک از آنها بر خواص مکانیکی پوشش در مقاله بحث شده است.

واژه‌های کلیدی: پوشش نانو ساختار TiAlN؛ درصد چرخه کار؛ خواص مکانیکی؛ سامانه پالسی جریان مستقیم PACVD

1- h.Elmkhah@basu.ac.ir

2- Plasma-assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD).

مقدمه

پوشش نانوساختار نیتريد تیتانیوم آلومینیوم (TiAlN)، محلول جامد جانشینی Al در ساختار بلوری TiN است. از این رو پوشش TiAlN در مقایسه با پوشش TiN خواص مطلوبی خواهد داشت. لذا در صنایع امروزی پوشش TiAlN به عنوان یک جایگزین مناسب برای پوشش TiN معرفی شده [۱] و این پوشش به عنوان یکی از پوشش های سخت، کاربردهای گسترده ای در صنعت یافته است. سختی بالا [۲]، مقاومت در برابر سایش [۳]، خواص مکانیکی مطلوب [۴] و مقاومت در برابر اکسیداسیون [۵] از جمله مزایایی است که باعث گسترش روزافزون آن در صنایع مختلف شده است.

برای اعمال پوشش نانوساختار TiAlN روش های متنوع رسوب گذاری فیزیکی از فاز بخار (PVD) [۶ و ۴] و روش های رسوب گذاری شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاسما [۵] استفاده شده است. در این میان به علت امکان لایه نشانی قطعات با شکل هندسی پیچیده، پوشش دهی تنها با استفاده از روش PACVD امکان پذیر می باشد [۷]. برای بهره گیری از روش PACVD، منبع تغذیه های متفاوتی از جمله RF، DC و پالسی جریان مستقیم وجود دارد که در آن متغیرهای پلاسمایی متفاوت خواهد بود. به عنوان مثال در سامانه های با منبع تغذیه جریان مستقیم پالسی، متغیر درصد چرخه کار^۱ بسیار اثرگذار می باشد.

درصد چرخه کار یکی از مهمترین متغیرها در میان پارامترهای سامانه های پالسی-DC است. درصد چرخه کار به نسبت زمان روشنایی به کل زمان روشنایی و خاموشی اطلاق می شود (شکل ۱ و رابطه ۱). لذا از یک طرف درصدهای بالای چرخه کار بیان گر بالا بودن میزان روشن بودن فرایند است و از طرف دیگر پلاسمای تخلیه تابان در زمان روشنایی ایجاد می شود [۸].

$$Duty\ Cycle = \frac{\tau_{on}}{\tau_{on} + \tau_{off}} \quad (1)$$

بنابراین در فرایندهای لایه نشانی، یونیزاسیون اتم ها و مولکول ها در زمان های روشنایی اتفاق می افتد و فرایند لایه نشانی در زمان های خاموشی، انجام خواهد شد. لذا میزان زمان روشنایی می تواند بر خواص و کیفیت نهایی پوشش ها اثرگذار باشد.

تاکنون محققان زیادی در زمینه متغیرهای پوشش دهی TiAlN با استفاده از روش PACVD مطالعه نموده اند، از جمله اثر میزان آلومینیوم [۵]، خواص مکانیکی پوشش های چندلایه ای [۳] ولی تاکنون تحقیقاتی در زمینه متغیر چرخه کار بر خواص مکانیکی پوشش نانوساختار TiAlN مشاهده نشد. به دلیل اهمیت پلاسما در فرایند PACVD در سامانه جریان مستقیم پالسی، آگاهی از ویژگی ها و متغیرهای پلاسمایی ضروری می باشد.

لذا هدف از این مقاله بررسی اثرات درصد چرخه کار بر خواص مکانیکی پوشش نانوساختار TiAlN اعمال شده با روش PACVD در سامانه جریان مستقیم پالسی می باشد.

مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از فولاد ابزار گرم کار AISI H13 (DIN 1.2344) به عنوان زیرلایه استفاده شد (فولاد حاوی ۴/۷ درصد کروم و یک درصد وانادیم است). نمونه‌ها به شکل استوانه‌ای به ارتفاع یک سانتی‌متر و در قطر دو و پنج سانتی‌متر تهیه شده و تحت عملیات حرارتی کویچ و بازگشت قرار گرفتند. برای کویچ کردن نمونه‌ها تا دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۳۰ دقیقه و برای عملیات بازگشت، نمونه‌ها تا دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۴۵ دقیقه گرم شده و سپس به ترتیب در روغن و هوا سرد شدند [۹].

قبل از فرایند لایه‌نشانی، ابتدا عملیات نیتروژن‌دهی پلاسمایی^۱ به مدت ۴ ساعت و در دمای ۴۸۵ درجه سانتی‌گراد اعمال شد. برای دستیابی به خواص مطلوب در فرایند PN، ترکیب گازی نیتروژن و هیدروژن نسبت به یکدیگر به ترتیب ۲۵ و ۷۵ درصد انتخاب شد تا با پرهیز از تشکیل لایه سفید ترکیبی به عملیات مطلوب نیتروژن‌دهی دست‌یافت [۱۰].

برای بهبود چسبندگی پوشش‌های TiAlN بر روی زیرلایه فولادی، در همه آزمایش‌ها پوشش میان‌لایه TiN به مدت ۶۰ دقیقه اعمال شد. شرایط لایه‌نشانی پوشش میان‌لایه در جدول ۱ آمده است. برای پیوستگی پوشش‌ها، هر دو لایه TiAlN و TiN به صورت پیوسته و در یک محفظه دستگاه DC-PACVD انجام شد. جدول ۱ جزئیات کامل فرایند لایه‌نشانی اعم از شرایط فشار محفظه، دمای لایه‌نشانی، بسامد، ولتاژ اعمالی، درصد‌های چرخه کار و نسبت جریان گازهای مورد استفاده، آورده شده است.

پیش‌ماده‌های $TiCl_4$ و $AlCl_3$ در دمای محیط به ترتیب در حالت مایع و جامد هستند. برای انتقال پیش‌ماده به داخل محفظه، ابتدا آن‌ها به وسیله گرم‌کن‌های مخصوصی به ترتیب تا دمای ۴۰ و ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد گرم شده و سپس با استفاده از جریان گاز H_2 (به عنوان گاز حامل)، به داخل محفظه واکنش هدایت می‌شوند. در شکل ۲ شمایی از دستگاه PACVD و متعلقات آن آورده شده است.

برای مطالعه ساختار بلوری پوشش‌ها از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD, N8 Bruker) و نرم‌افزار JADE6.5 برای بررسی ریزساختار و مورفولوژی پوشش و سطح مقطع آن از میکروسکوپ الکترونی روشی گسیل میدان (FE-SEM, ZEISS-Sigma)، برای ارزیابی سختی از دستگاه نانودندان‌گذاری و برای اندازه‌گیری تنش پسماند از دستگاه لیزری (Stress Tester, J&L technology) استفاده شدند.

نتایج و بحث

الف) اثرات درصد چرخه کار بر ساختار بلوری و مورفولوژی پوشش

شکل ۳ نمودارهای پراش پرتو ایکس پوشش‌های نانو ساختار TiAlN در درصد‌های مختلف چرخه کار و نمودار مربوط به پوشش نانو ساختار TiN را برای مقایسه نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودارها مشاهده می‌شود، ساختار بلوری TiAlN در هر سه نمونه تشکیل شده است. حضور مقدار مشخصی از آلومینیوم در ساختار بلوری

1- Plasma Nitride (PN).

TiN، تشکیل محلول جامد TiAlN را در پی خواهد داشت. دو دلیل برای حضور محلول جامد وجود دارد. اول اینکه، ساختارهای بلوری حاوی آلومینیومی دیگری از جمله AlN و Al₂O₃ در نمودارهای پراش پرتوی ایکس مربوطه مشاهده نشد. دوم اینکه همه نمودارهای XRD مربوط به پوشش های TiAlN به مقدار جزئی به سمت 2θ بیشتر سوق پیدا کرده است. چون شعاع اتمی فلز آلومینیوم (R_{Al}=۰/۱۴۳ nm) کوچک تر از اتم های فلز تیتانیوم (R_{Ti}=۰/۱۴۶ nm) است، لذا با جانشینی اتم های آلومینیوم با اتم های تیتانیوم و کاهش پارامتر شبکه و فاصله صفحات بلوری، جایجایی نمودار به سمت راست دور از انتظار نبوده است.

امکان اندازه گیری، اندازه دانه در پوشش های نانو ساختار TiAlN با استفاده از نمودارهای XRD و جایگزاری آن در رابطه شرر وجود دارد. این میزان با اندازه گیری عرض پیک در نیمه ارتفاع بلندترین پیک^۱ بر حسب رادیان و جایگزاری آن در رابطه (۲) وجود دارد [۱۱].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

که در این رابطه D اندازه دانه، K ثابت ماده، λ طول موج و β مقدار FWHM می باشد. با توجه به وجود میکرو کرنش (ε) در ساختار بلوری، اندازه دانه بدست آمده از رابطه شرر چندان قابل اطمینان نیست. لذا با استفاده از نرم افزار JADE6.5 امکان اندازه گیری میزان میکرو کرنش وجود دارد. برای حذف اثر ناشی از آن بر اندازه واقعی دانه، می توان از رابطه ویلیامسون-هال استفاده نمود [۱۲]. همان طور که در رابطه (۳) ملاحظه می شود، اثر میکرو کرنش در رابطه در نظر گرفته شده و تا حدودی مقدار واقعی اندازه دانه محاسبه می شود.

$$\beta \frac{\cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin\theta \quad (3)$$

با اندازه گیری اندازه دانه با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال ملاحظه می شود که با افزایش درصد چرخه کار از ۳۰ تا ۵۰ درصد، اندازه دانه بلوری حدوداً ۲ برابر شده است (شکل ۴). یکی از پارامترهای مؤثر در اندازه دانه بلوری، زمان اختصاص یافته به فرایند جوانه زنی می باشد. از یک طرف در درصد های چرخه کار کم، زمان روشنایی کم و زمان خاموشی زیاد می باشد. از طرف دیگر جوانه زنی در زمان های خاموشی اتفاق می افتد، لذا فرصت جوانه زنی افزایش یافته و بالطبع موجب افزایش محل جوانه زنی شده و اندازه دانه کاهش می یابد.

شکل ۵، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح پوشش های نانو ساختار TiAlN اعمال شده در درصد های مختلف چرخه کار را نشان می دهد. بر اساس شواهد موجود و محاسبات ترمودینامیکی که در مقاله دیگر بررسی شد، نوع مکانیسم جوانه زنی و رشد پوشش به صورت رشد لایه ای-جزیره ای تشخیص داده شد. همچنین در درصد های بالای چرخه کار، علاوه بر جوانه زنی غیر همگن، یکسری جوانه زنی همگن هم اتفاق افتاد که با کاهش درصد چرخه کار، میزان جوانه های همگن کاهش یافت. بر اساس آزمون آنالیز عنصری EDS، ترکیب شیمیایی جوانه های همگن، مشابه پوشش اصلی بود (شکل ۵).

ب) اثر درصد چرخه کار بر خواص مکانیکی پوشش نمودارهای شکل ۶ خواص مکانیکی (از جمله سختی و مدول یانگ) پوشش های نانو ساختار TiAlN اعمال شده در درصد های مختلف چرخه کار را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود با افزایش درصد چرخه کار، خواص مکانیکی پوشش، دچار کاهش محسوسی می شود. برای ارزیابی بهتر از خواص مکانیکی، شاخص تغییر شکل پلاستیکی^۱ تعریف شده است (رابطه ۴) که در آن هر دو عنصر مهم خواص مکانیکی تحت تأثیر آن خواهد بود.

$$(۴) \quad H^3/E^2 = \text{شاخص تغییر شکل پلاستیکی}$$

محاسبات شاخص تغییر شکل پلاستیکی در نمودار شکل ۷ آورده شده است. همان طور که ملاحظه می شود، نتایج به دست آمده در نمودار شکل ۷ و شکل ۶ بر یکدیگر منطبق هستند.

برای تحلیل و ارزیابی خواص مکانیکی به دست آمده از نمودار شکل ۷ از سه اثر مهم (۱) تنش پسماند فشاری، (۲) اثر ضریب بافت بلوری و (۳) اثر اندازه دانه می توان بهره جست.

تنش پسماند فشاری از عوامل مهم برای تحلیل سختی به وجود آمده در مواد می باشد. به نحوی که با افزایش تنش پسماند، سختی بالایی از پوشش انتظار می رود. هر چند به ظاهر موجب بهبود خواص مکانیکی پوشش می شود ولی بالا بودن بیش از حد تنش پسماند، امکان کاهش استحکام چسبندگی و در نتیجه پوسته پوسته شدن پوشش را در پی خواهد داشت.

شکل ۸ نمودار مربوط به میزان تنش پسماند به دست آمده برای پوشش های TiAlN در درصد های مختلف چرخه کاری می باشد که حداکثر تنش پسماند در چرخه کار ۳۰ درصد گزارش شده است.

همچنین ضریب بافت بلوری در جهت (۱۱۱) که از نسبت شدت پیک در جهت (۱۱۱) به مجموع شدت پیک ها بدست می آید، یکی از معیارهای مطلوب قابل اندازه گیری در تحلیل خواص مکانیکی می باشد. با کاهش درصد چرخه کار از ۵۰ به ۳۰ درصد، ضریب بافت بلوری از ۰/۷۵ به ۰/۴ کاهش یافته است. کاهش ضریب بافت بلوری نشان گر خروج از جهت لغزش (۱۱۱) به جهات دیگر است و بالطبع موجب دستیابی به سختی بالاتر می شود. (شکل ۴)

بر اساس رابطه هال-پچ، اندازه دانه اثر معکوسی بر خواص مکانیکی مواد دارد. بدین منظور که با کاهش اندازه دانه و افزایش مرزدانه ها، استحکام مکانیکی از جمله سختی پوشش افزایش می یابد. همان طور که قبلاً اشاره شد، شکل ۴، اندازه دانه پوشش نانو ساختار TiAlN اعمال شده در درصد های مختلف چرخه کار را نیز نشان می دهد. همان طور که ملاحظه می شود با افزایش چرخه کار، اندازه دانه بلوری افزایش می یابد. با افزایش درصد چرخه کار از ۳۰ به ۵۰ درصد، اندازه دانه دو برابر شده است. همان طور که قبلاً اشاره شد، در درصد های بالای چرخه کار، انتظار یونیزاسیون بیشتر و تشکیل بیشتر الکترون میسر می باشد. به دلیل دمای بسیار بالای الکترون، امکان افزایش موضعی دمای سطح وجود دارد که خود سبب درشت شدن اندازه دانه می شود.

۱- Plastic deformation index (PDI).

اثر درصد چرخه کار ...

نتیجه گیری

۱) درصد چرخه کار به عنوان یکی از پارامترهای اثرگذار بر ساختار بلوری، مکانیسم رشد و سرعت لایه نشانی پوشش می باشد.

۲) با افزایش درصد چرخه کار، به دلیل افزایش چگالی یونی در پلاسما، احتمال جوانه زنی هم زمان به صورت جوانه زنی و رشد همگن و غیرهمگن وجود دارد.

۳) با کاهش درصد چرخه کار، زمان خاموشی افزایش یافته و لذا فرصت بیشتری برای جوانه زنی و رشد پوشش خواهند داشت و موجب افزایش سرعت رشد خواهد شد. بنابراین با کاهش درصد چرخه کاری از ۵۰ تا ۳۰ درصد، به ترتیب سرعت لایه نشانی دو برابر و اندازه دانه نصف شد.

مراجع

1. W. D. Münz, Titanium aluminum nitride films: A new alternative to TiN coatings, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 4, 2717 (1986).
2. H.E. Rebenne, D.G. Bhat, Review of CVD TiN coatings for wear-resistant applications: deposition processes, properties and performance, *Surface and Coatings Technology* 63 (1994) 1-13.
3. S. PalDey, S.C. Deevi, Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review, *Materials Science and Engineering A* 342 (2003) 58-79.
4. P.W. Shum, W.C. Tam, K.Y. Li, Z.F. Zhou, Y.G. Shen, Mechanical and tribological properties of titanium-aluminium-nitride films deposited by reactive close-field unbalanced magnetron sputtering, *Wear* 257 (2014) 1030-1040.
5. C. W. Kim, K. H. Kim, Anti-oxidation properties of TiAlN film prepared by plasma-assisted chemical vapor deposition and roles of Al, *Thin Solid Films* 307 (1997) 113-119.
6. D.Y. Wang, Y.W. Li, C.L. Chang, W.Y. Ho, Deposition of high quality (Ti,Al)N hard coatings by vacuum arc evaporation process, *Surface and Coatings Technology* 114 (1999) 109-113.
7. H. Randhawa, Review of plasma-assisted deposition processes, *Thin Solid Films* 196 (1991) 329.
8. M. Raoufi, Sh. Mirdamadi, F. Mahboubi, Sh. Ahangarani, M.S. Mahdipoor, H. Elmkhah, Correlation between the surface characteristics and the duty cycle for the PACVD-derived TiN nanostructured films, *Surface and Coatings Technology* 205 (2011) 4980-4984.
9. T. V. Rajan, C. P. Sharma, Ashok K. Sharma, *Heat Treatment: Principles and Techniques*, PHI Learning Pvt. Ltd., 2004.

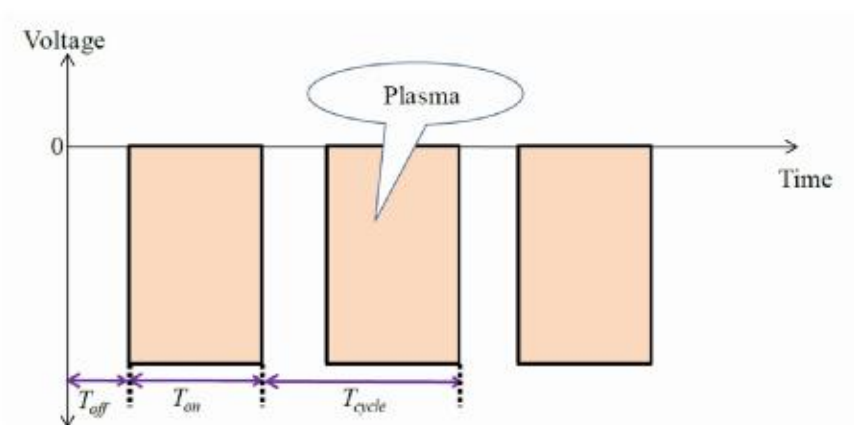
۱۰. ح. علم خواه، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۸۸.

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

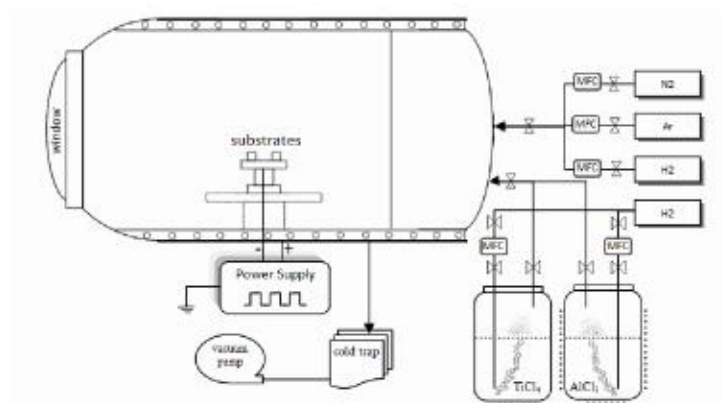
11. T. Zhou, P. Nie, X. Cai, P. K. Chu, Influence of N₂ partial pressure on mechanical properties of (Ti,Al)N films deposited by reactive magnetron sputtering, *Vacuum* 83 (2009) 1057-1059.
12. V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole, Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 6 (2012) 6-12.

جدول ۱: متغیرهای فرایند نیتروژن دهی پلاسمایی و جزئیات آن.

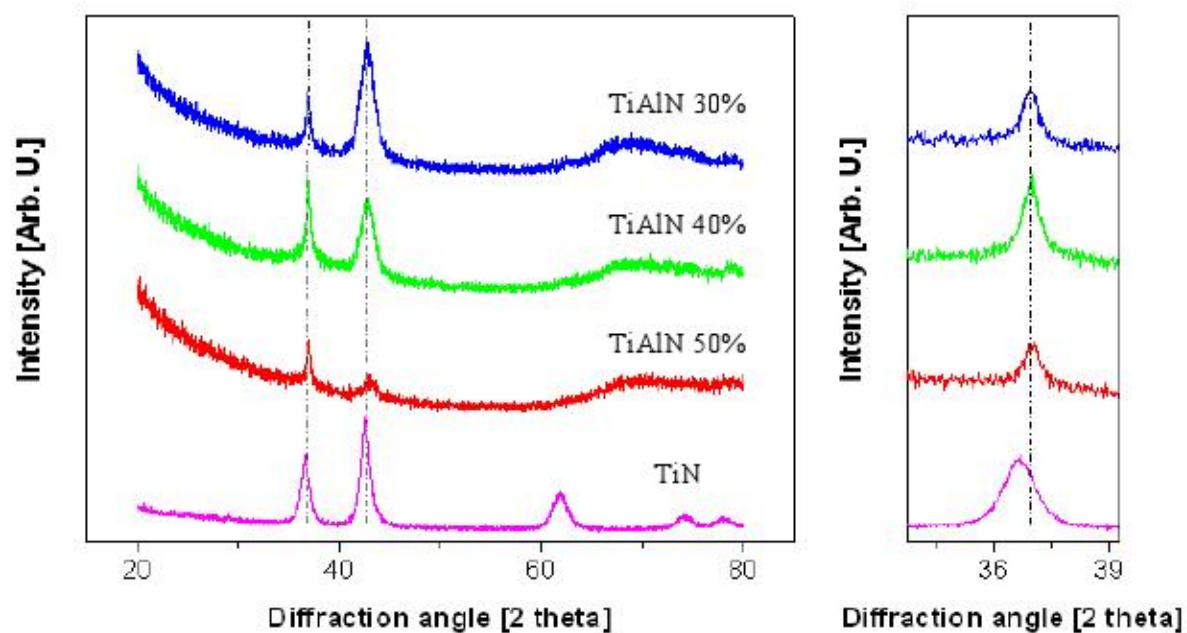
متغیر	پوشش TiN (میان لایه)	پوشش TiAlN (لایه اصلی)
زمان فرایند (دقیقه)	۶۰	۱۵۰
دمای فرایند (سانتی گراد)	۴۷۰	۴۷۰
درصد چرخه کار $\frac{t_{on}}{t_{off} + t_{on}}$	۳۰	۵۰ ۴۰ ۳۰
فشار محفظه (میلی بار)	۳	۳
بسامد (کیلوهرتز)	۱۰	۱۰
ولتاژ اعمالی (ولت)	۵۹۰	۶۲۰
جریان گازها (sccm) $H_2/Ar/N_2$	۲۰۰/۱۵۰/۵۰	۴۰۰/۱۵۰/۵۰



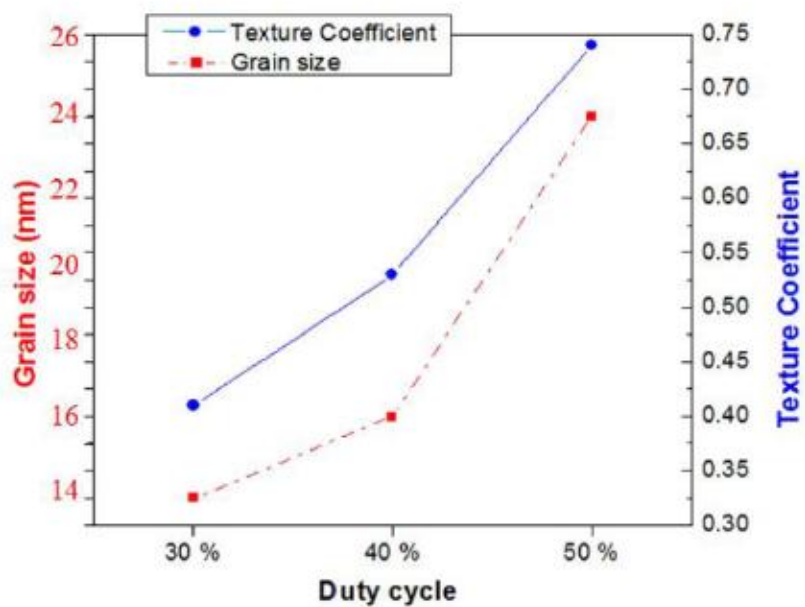
شکل ۱: شماتیکی از نمودار جریان مستقیم پالسی.



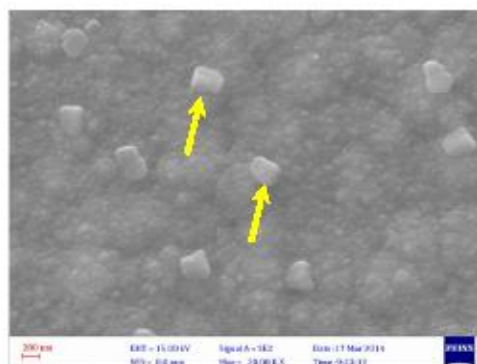
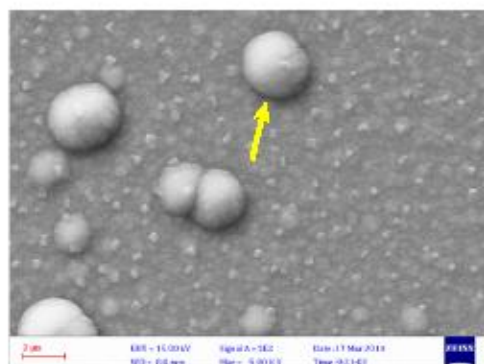
شکل ۲: شمایی از فرایند PACVD برای ایجاد پوشش نانو ساختار TiAlN و متعلقات آن.



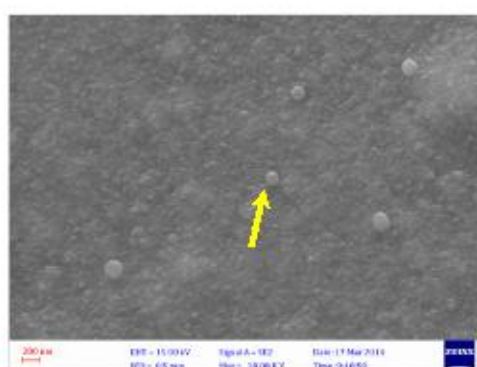
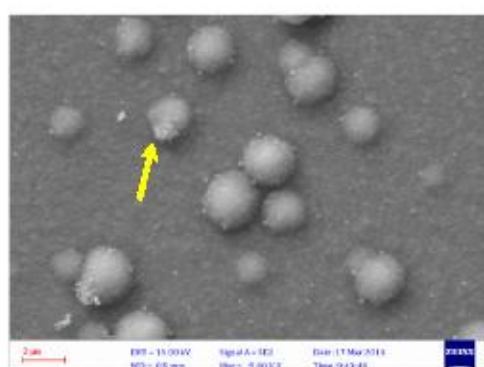
شکل ۳: نمودارهای الگوی پراش پوشش TiN و پوشش های TiAlN اعمال شده در درصد های مختلف چرخه کار.



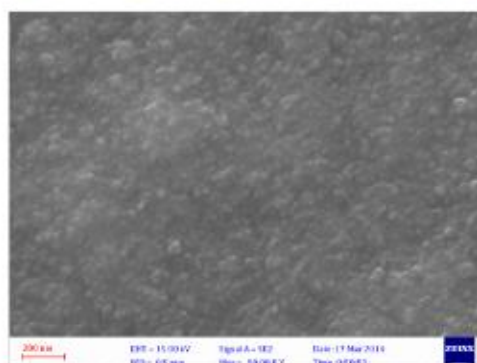
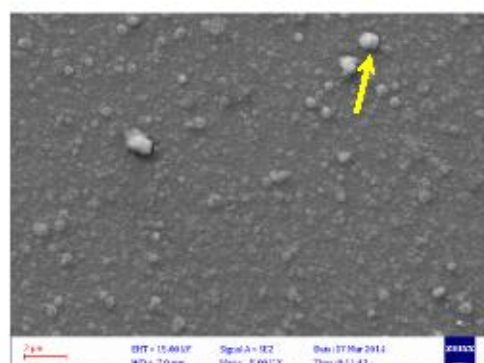
شکل ۴: اندازه دانه و ضریب بافت بلوری پوشش های TiAlN اعمال شده در درصد های مختلف چرخه کار.



(الف)



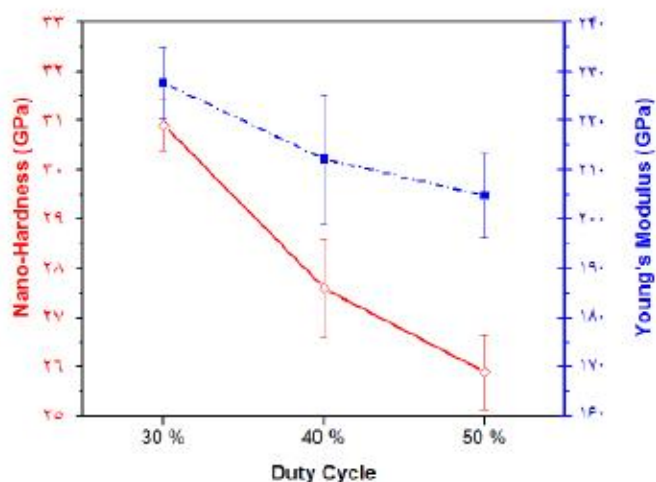
(ب)



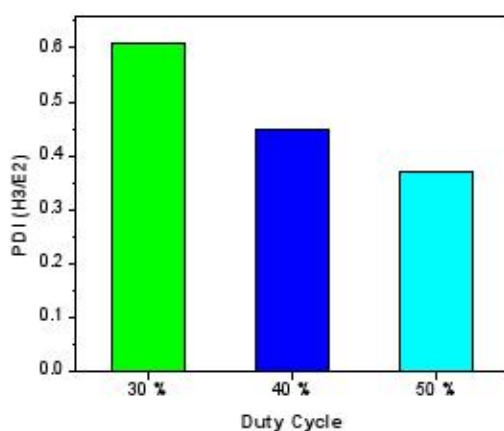
(ج)

شکل ۵: تصاویر SEM از سطح پوشش‌های نانو ساختار $TiAlN$ اعمال شده در درصد‌های مختلف چرخه کار (الف) ۵۰، (ب) ۴۰ و (ج) ۳۰ درصد.

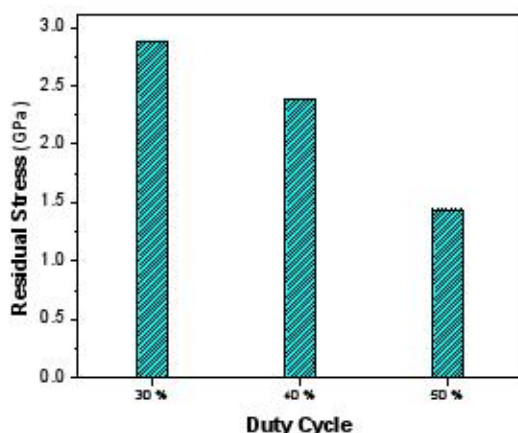
شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح



شکل ۶: نمودار سختی و مدول یانگ پوشش‌های نانو ساختار $TiAlN$ اعمال شده در درصدهای مختلف چرخه کار.



شکل ۷: شاخص تغییر شکل پلاستیکی پوشش‌های نانو ساختار $TiAlN$ اعمال شده در درصدهای مختلف چرخه کار.



شکل ۸: مقایسه تنش پسماند پوشش‌های $TiAlN$ اعمال شده در درصدهای مختلف چرخه کار.