Archive of SID

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

بهمن‌ماه ۱۳۹۴

انجمن علوم و تکنولوژی سطح ایران

روش‌های پوشش‌دهی CVD و PVD بر روی فلزات صنعتی

هادی خدایاری[۱]، محمد مجیدپور[۲]

۱. شرکت پنها (دانشجوی کارشناسی ارشد)

۲. شرکت پنها (کارشناسی ارشد)

چکیده

تعداد زیادی از دانشمندان قصد دارند تا یک پوشش را بهبود بخشند یا بهینه کنند، تمرکز روی کارایی یک ناحیه خاص(به عنوان مثال عملکرد اصطکاک) یا برای یک کاربرد خاص(همانند ابزار فرزکاری) مدنظر است. ویژگی‌های پوشش تولید شده به مواد انتخاب شده، فرآیند رسوب دهی زیرلایه‌ای که پوشش داده می‌شود و عملیات قبل و بعد از پوشش دهی بستگی دارد.

بهینه کردن پوشش باید بوسیله آنالیز این پارامترها انجام شود. برای تکمیل کردن آزمایشات عملی، تکنیک های محاسباتی به طور گسترده ای برای افزایش فهم از این نوع پوشش ها استفاده شده است. هدف از این کار انجام شده، بررسی توسعه های اخیر در CVD وPVD می باشد.

واژه‌های کلیدی: CVD، PVD، پوشش، سایش، خوردگی.

[1]. Hadi_khodayari@yahoo.com

www.SID.ir

Archive of SID

مقدمه

سایش، در شکل های مختلف خودش،می تواند در یک محدوده وسیعی از کاربرهایش مشاهده شود. ازدست دادن مواد اجتناب ناپذیر است اگر تماسی در بین حرکت دو جسم وجود داشته باشد، قسمت مهندسی باید مکانیسمی که رخ می دهد و سرعتی که مواد شروع به از بین رفتن می کنند را تعیین کنند. این را می توان حتی برای سختترین و زبرترین سطوح بیان کرد. تریبولوژی علمی است که اجسامی که در تماس،حرکت نسبی، اصطکاک، سایش هستند را مطالعه می کند.

ضربه اقتصادی سایش و خوردگی بزرگ است و می تواند به طور قابل توجهی هزینه های عملیاتی یک سازمان را تحت تاثیر قرار دهد. سایش می‌تواند اجزای ماشین را معیوب کند، نیازمند به تعویض کند ودر نهایت از کارافتادگی یک عمل است [۲و۱].

سایش مواد می تواند دلالت جدی داشته باشد بر ایمنی محل کار و همچنین زندگی روزمره. برای مثال سایش می تواند در موارد زیر اگر یک مهره جک پیچی هواپیما برنز آلومینیوم، دچار سایش شوند منجر به حادثه بسیار شدید می شوند [۳] و در نتیجه این عیب ها، خلبان کنترل هواپیما را از دست می دهد [۴].

تکنولوژی مدرن به طور قابل توجهی عملیات سطح منطقه ایی و مهندسی سطح را گسترش داده است.Voevodin و همکارانش از بافت سطحی لیزر برای ایجاد یک مخزن یا فرورفتگی در یک پوشش TiCN استفاده کرده اند [۵]. لیزر یک مقدار کمی از مواد سطح را برمی دارد و این مقدار از دست رفته کم با یک روان سازنده جامد از طریق PVD(ترکیب فیزیکی بخار)پر می شود. دراین روش کارایی هیبریدی ممکن پذیر است،به این طریق کهTiCN مقاوم به سایش سخت را با روان سازنده MoS_2 ترکیب می کنند. دو تکنولوژی خیلی برجسته روش های پوشش دهی PVD و CVD هستند.

پوشش های تولید شده دارای کیفیت بالایی هستند، یکنواخت هستند، دارای نقص اندک، سطح نهایی عالی(وابسته به زیر لایه است) و تنوع مواد پوشش دهنده گسترده است.

تکنولوژی حاضر را می توان برحسب ماهیت فرآیند، دمای عملیاتی و ویژگی های پوشش تولید شده دسته بندی کرد.در حالتی ویژگی های پوشش PVD و CVD به طور کامل در همه جهات شبیه هستند. همانند ضخامت، دانسیته و سطح نهایی. این قابل مقایسه است با تکنیک پاشش شعله ای که پوشش ها به طور معمول ضخیم، متخلخل و سطح نهایی زبرتری هستند.

ترسیب بخار شیمیایی Chemical Vapour Deposition (CVD)

ترسیب بخار شیمیایی فرآیندی است که در اوایل قرن گذشته وجود داشته است و یک تکنولوژی رشد یافته نامیده می شده است [۶]. یکی از اولین مثال های این تکنیک فرآیند Mond است که برای خالص سازی نیکل استفاده می شده است. فرآیند شامل تبخیر نیکل ناخالص و همزمان ترکیب آن با یک گاز حامل، انتقال، تماس

www.SID.ir

Archive of SID

بازیرلایه، متعاقب آن واکنش شیمیایی که نیکل را به سطح پیوند می داد [۷]. سطح بالای سمی بودن محصولات که تولید می شده است مسأله ساز بود.

به تازگی واژه CVD گسترش داده شده است و شامل گستره وسیعی از تکنولوژی هایی است که مفهوم اصلی بخار یک فلز و استفاده از واکنش شیمیایی در پیوند دادن پوشش به زیر لایه را پیشرفت داده است. در شکل ۱ نمای کلی از فرآیند CVD نشان داده شده است. به طور کلی چهار مرحله در طی رسوب دهی وجود دارد: فرموله کردن بخار واکنش دهنده، انتقال این بخار، واکنش شیمیایی بین بخار و زیر لایه حرارت داده شده و در نهایت حذف محصولات اضافه. این ها باید در راکتور که بستگی به ماهیت فراریت ماده شیمیایی دارد انجام شود. فشار در راکتور باید زیر فشار اتمسفر باشد. دمای راکتور را می توان تا ۱۵۰۰درجه سانتی گراد بالا برد که بستگی به مسیر فرآیندهای خاص دارد [۸].

پوشش رسوب داده شده شامل کمی خلل و فرج و ناقصی هستند و خیلی متراکم می باشند. پوشش هایCVD ضخیمتر از رسوب هایی هستند که توسط PVD پوشش داده می شوند،از۱۰میکرو متر تا ۱ میلی متر.

خاصیت پوشش ها بستگی دارد به مواد، دمای رسوب دهی، فشار راکتور(ظرف واکنش)، نوع و سرعت جریان گاز حامل. یک بازه خیلی گسترده از مواد را می توان توسط این روش رسوب داد، از نیکل و کرم تا فلزات سرسخت. ازفلزات نوع سرسخت به طور گسترده ای با این فرآیند برای بهبود خواص الکتریکی، ترمودینامیکی و مکانیکی زیر لایه استفاده می شود.

TiN وTiC به طورگسترده ای برای ساخت ابزار برشی استفاده می شوند و می تواند مقاومت به سایش ابزارهای استیلD3 را تا 24% افزایش دهد [۹و۱۰].

یک سطح پیشرفت در این تکنولوژی، بر روی کاهش دمای عملیاتی فرآیند تمرکز کرده است، بنابراین اجازه می دهد زیرلایه های متفاوتی استفاده شود.یک مثال موفق CVD به کمک پلاسما است.

Plasma Assisted Chemical vapour Deposition (PACVD) کاهش قابل توجهی در دمای زیرلایه وجود دارد و همچنین کاهش قابل توجهی در فشار و در نهایت سرعت ترکیب کاهش می یابد [۸].

ترسیب بخار فیزیکی Physical Vapoure deposition (PVD)

این یک تکنولوژی رشد یافته است که در هوافضا، ابزارهای برشی و تولیدات انرژی صنعتی و غیره کاربرد دارد. استفاده از این تکنولوژی به طور قابل توجهی به علت کیفیت بالای پوشش تولید شده افزایش یافته است. علاوه بر این فرآیند محصولات اضافی مضر هم تولید نمی کند که برای محیط زیست مضر هستند. محصولات فرآیند CVD بخارات سمی هستند که فوق العاده می توانند مضر باشند و اضافه کنید به این مسأله هزینه ای برای رفع ایمنی این مواد شیمیایی و گازها متحمل می کند که می تواند قابل توجه باشد و خط تولید را پیچیده کند.

به عنوان یک نتیجه PVD فرآیند خیلی جذاب برای پوشش هایی است که در یک محدوده گسترده ای استفاده می شوند. به عنوان مثال، مقاومت به سایش، مقاومت به خوردگی، استفاده های نوری و الکتریکی. دیگر ویژگی

www.SID.ir

Archive of SID

های مطلوب این روش دمای پایین فرآیند و محدوده گسترده از موادی است که می تواند رسوب داده شوند. به هر حال یک اشکال آن این است که ترسیب در خط دید صورت می گیرد و شکل های هندسی پیچیده را نمی توان به طور یکنواخت پوشش داد.

یکی از قدیمی ترین و گسترده ترین فرآیندهایی که استفاده می شود روش تبخیر در خلاء است. برای این فرآیند یک جریانی ازبین یک هدف عبور داده می شود که ما می خواهیم تبخیر کنیم و از طریق مقاومت حرارتی مواد تبخیر می شوند.

موادی که می توانند ترکیب داده شوند محدودیت هایی دارند، رسوب دادن آلیاژها و همچنین اعمال کردن پوشش می تواند مسأله ساز باشد.یک فرم خیلی فراگیر از PVD ، فرآیند کاتد پرانی رسوب است که در شکل ۲ نشان داده شده است.

برای تولید بخار، یک هدف از مواد پوششی با یونها بمباران می شوند.

شرایط عمومی عملیاتی برای PVD به شرح زیر است:

۱) دمای عملیاتی پایین و به طور معمول از ۲۰۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی گراد.

۲) بدون اینکه ماده هدف حرارت داده شود بخار تولید می شود.

۳) فشارخیلی پایین راکتور، در محدوده 0.5-1Pa .

۴) سرعت ترکیب در حدود 0.1μm/min .

علاوه براین اینها که متغیرند، روش تولید یون بر روی پوشش تولید شده اثر می گذارد.

سه روش اصلی برای یونیزاسیون گاز در داخل راکتور وجود دارد: دیودDC، RF و ماگنترون.

یک مزیت اصلی این سیستم رنج خیلی گسترده از موادی است که می توانند رسوب داده شوند. محدوده ای از پوشش های کروم و نیکل استاندارد در برابر ترسیب آلیاژها، سرامیک ها و اکسید ها و دیگر ترکیبات(همانندTiN).

این روش همچنین قادر است پوششی از برخی پلیمرها نیز تولید کند. به علت دمای پایین رسوب دهی، این امکان هست که گستره متنوع و وسیعی از زیرلایه ها را پوشش دهیم. پوشش های تولید شده نازک و خیلی متراکم هستند و می توانند سطح نهایی خیلی خوبی داشته باشند، اگرچه این بستگی به کیفیت نهایی سطح زیرلایه دارد.

در حالتی که اجزاء پوشش داده شوند، باید در معرض شرایطی قرار بگیرند تا نشان دهد که خواص مورد نیاز پوشش، بدست آمده است. برای کاربردهای مکانیکی، هسته ها در شرایط بارگذاری، حرکت، محیط شیمیایی، تماس و دما هستند. خاصیت مورد بررسی پوشش ها سختی، چقرمگی، دانسیته، تخلخل، ضریب انبساط گرمایی، صافی سطح، مقاومت در برابر سایش و خوردگی است.

مواد پوشش، فرآیند ترسیب و فرآیندهای متغیر برای تهیه یک پوشش با خاصیت مطلوب انتخاب می شوند.

www.SID.ir

Archive of SID

برخی از مثالهای پوشش مقاوم به سایش و سخت عبارتند از: TiN, WC,TiC ,CrAlN ,MoN ,CrN, WC- Co,TiAlV ,AlTiN ,TiB_2 ,SiCN [۱۱].

خواص مواد

بررسی زیر لایه وقتی که یک پوشش را انتخاب می کنیم به خاطر تعدادی از دلایل خاصیتی ضروری است. با توجه به خاصیت مکانیکی، اگر پوشش خیلی سخت و ترد باشد منجر به لایه لایه شدن، ترک خوردن پوشش می شود. خاصیت حرارتی زیر لایه و پوشش می تواند به طور مساوی مهم باشد اگر فرآیند در دمای بالا رخ می‌دهد. اگر سرعت انبساط حرارتی هر دو یکسان نباشد امکان پوسته پوسته شدن پوشش و یا اینکه استرس در پوشش افزایش داده می شود.در نهایت جنبه شیمیایی زیرلایه و پوشش نیاز است تا بررسی شود؛خوردگی به همراه سایش می تواند در مدت زمان، سرعت حذف مواد حمله ور شود و اگر محیط کار دارای رطوبت بالا است یا اگر دمای فرآیند بالا است این رژیم امکان پذیر است.

برای جلوگیری از خوردگی زیر لایه و پوشش باید ماهیت شیمیایی نزدیک به هم داشته باشند و تا جایی که امکان دارد گونه های کار باید از نظر شیمیایی خنثی باشند. سختی پوشش و رفتار الاستیک و پلاستیک مواد خاصیت های مهمی هستند که باید مدنظر قرار داشته باشند [۱۲].

مثال های مطالعه شده

در این بخش دو پوشش با تکنولوژی بالا ارائه شده است.یکی از این پوششها فرم فوق شبکه(Superlattic) است و پوشش دوم یک کامپوزیت با ماتریکس فلزی است.

پوشش‌های فوق شبکه

پوشش های فوق شبکه ای یک فرم پالوده شده ازنوع پوشش چند لایه ای که ضخامت لایه ها در رنج 1-20mmاست [۱۲]. همانند صفحه ها (تیغه های)خیلی نازک یک ساختار کریستالی ستونی هستند که از طریق لایه های مجاور گسترش می یابد و در نهایت از طریق ضخامت پوشش.

در شکل ۳ ساختار پوشش چند لایه ای و ابرلایه‌ای نشان داده شده است.

مطالعه ای که توسط K.Bozin و همکارانش انجام شده است، مقایسه پوشش چند لایه ای در برابر پوشش ابرشبکه ای ترکیب TiHfCrN است.یک سیستم arc-PVD برای تولید هر دو نوع پوشش بکار گرفته شده است. نقطه برداشت در این حالت یک هدف 70/30% از Ti-Hf و یک هدف از Cr با خلوص 99.9% است. در تولید پوشش چندلایه ای تنها یک هدف در یک زمان فعال بوده است، در حالیکه گونه کار یا همان زیرلایه با سرعت زاویه ای ثابت برای تامین کردن یک پوشش سطح چرخانده می شده است. هدف فعال سپس تعویض می شود تا لایه های مختلف مشاهده شوند. برای پوشش ابرشبکه ای هر دو هدف فعال هستند در حالیکه سرعت

www.SID.ir

Archive of SID

چرخش زیر لایه ضخامت صفحات ابرشبکه را تعیین می کند. با توجه به تستهای انجام شده نتیجه این مطالعه عبارت است از اینکه هیچ ارتباطی بین خاصیت اصطکاکی پوشش و عملکرد سایش آن وجود ندارد. علاوه بر این مقاومت به سایش با کاهش ضخامت لایه ابر شبکه بهبود بخشیده می شود.

کامپوزیت با ماتریکس شبکه ای(MMC)

کار گسترده ای بر روی کامپوزیت با ماتریکس شبکه ای به خاطر تعدادی از دلایل وجود دارد. یکی از بزرگترین مزایای این ساختار پوششی، پتانسیل ترکیب کردن خاصیت دو یا چند ماده غیر مشابه است.در این روش یک ماده ممکن است برای مقاومت ترکیبی از سایش و خوردگی در دمای بالا تشکیل شده باشد.

در شکل ۴ ساختارMMC نشان داده شده است ممکن است معایبی هم در این روش وجود داشته باشد. اگر یک ماده تنزل داده شود قبل از اینکه یکی دیگر بتواند سرعت سایش را افزایش دهد. این عیب در WC-Co MMC مشاهده شده است. در جایی که جدایی انتخاب شده در فاز چسبنده کبالت در نتیجه حذف ذرات تنگستن کاربید سخت از پوشش انجام شده است.

در حالت انتخاب شده سایش ماده به فاز سخت در مواد خام کبالت حذف شده نسبت داده شده است.علاوه بر این ذرات اکسید شده سخت تشکیل شده در طی فرآیند سایش نیز فاز چسبنده را معیوب می کند.

اگر فاز چسبنده به طور کافی قوی نباشد مقاومت کردن در برابر محیط نسبت به هر مزیت از WC سخت از دست می رود.

به هر حال اگر یک روان ساز جامد نسبتا سخت به جای Co (کبالت) استفاده شود،کارایی پوشش ممکن است افزایش پیدا کند [۱۳].

نتیجه‌گیری

سایش به عنوان یک فرم از انرژی و اتلاف بهره وری ارتباط عمده برای بسیاری از صنایع است.

یک طراحی مهندسی در موقعیت بحرانی در ارتباط با ترکیب کردن سایش و هزینه های آن که می تواند متحمل کند،است. پوشش ها یک راه حل مقرون به صرفه برای این مسأله به خاطر چندین دلیل هستند.آنها می توانند طول عمر قطعه را افزایش دهند،آنها می توانند برای بهبود خاصیت یک زیرلایه ارزان استفاده شوند و در نهایت آنها می توانند در برخی از حالات برای تعمیر یک پوشش خراب شده استفاده شود.

در مجموع پوشش ها یک روش خیلی مفید برای کاربردهای محافظتی هستند.با میکرو ساختارهای ابرشبکه ای نویدهای خیلی بزرگی به دست آمده است.

www.SID.ir

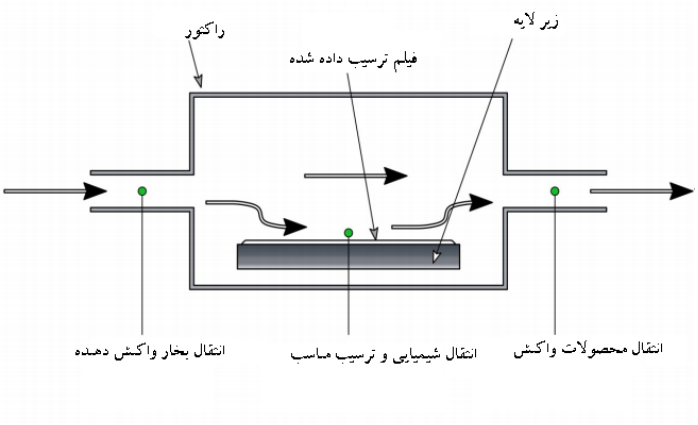
Archive of SID

مراجع

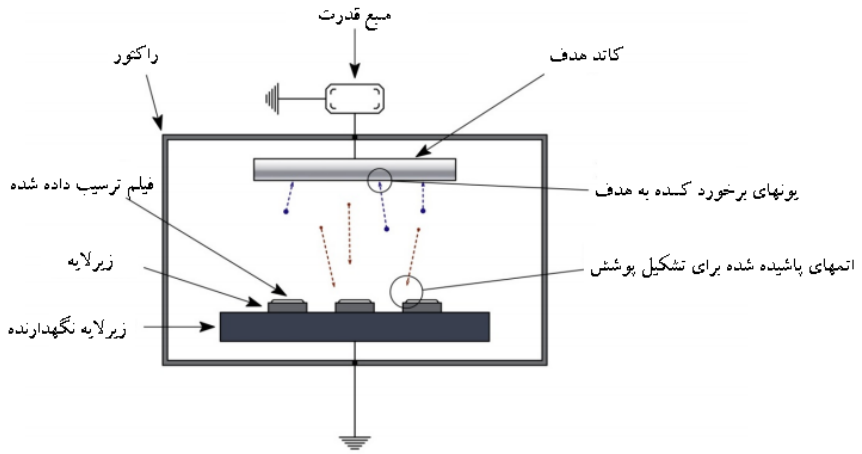
1. Tichy, J.A. and D.M. Meyer, Review of solid mechanics in tribology. International Journal of Solids and Structures, 2000. 37(1-2): p. 391-400.
2. Jost, P., Lubrication (Tribology) Education and Research.UK Department of Education and Science, HMSO, 1966.
3. Blanchet, T.A., et al., Grease-lubricated wear of aluminum bronze for jackscrew application. Wear. 255(7-12): p. 1238-1250.
4. Carmody, C., Abstract of aviation accident report Alaska airlines flight 261, md-83, n963as Pacific ocean about 2.7 miles north of Anacapa Island California January 31, 2000 Ntsb/aar-02/01, 2002. p. 292.
5. Voevodin, A.A. And J.S. Zabinski, Laser surface texturing for adaptive solid lubrication. Wear, 2006. 261(11-12): p. 1285-1292.
6. Pochet, L.F., P. Howard, and S. Safaie, CVD coatings: from cutting tools to aerospace applications and its future potential. Surface and Coatings Technology, 1997. 94-95: p. 70-75.
7. Wronski, Z.S. And G.J.C. Carpenter, Carbon Nano shells obtained from leaching carbonyl nickel metal powders. Carbon, 2006. 44(9): p. 1779-1789.
8. Grainger, S., Engineering coatings: design and application. 1989, [S.l.]: Industrial Press, Inc.
9. Zeghni, A.E. and M.S.J. Hashmi, Comparative wear characteristics of tin and tic coated and uncoated tool steel. Journal of Materials Processing Technology, 2004. 155-156: p. 1923-1926.
10. ASM Handbook. Vol. 18. 1992.
11. Montgomery, S., Kennedy, D., O'Dowd, N.: PVD and CVD Coatings for the Metal Forming Industry. Matrib 2010, Croatia.
12. Klocke, F. And H.W. Raedt, Formulation and testing of optimized coating properties with regard to tribological performance in cold forging and fine blanking applications. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 19(4-6): p. 495-505.
13. Myint, M.H., et al., Evaluation of wear mechanisms of Y-TZP and tungsten carbide punches. Journal of Materials Processing Technology, 2003. 140(1-3): p. 460-464.

www.SID.ir

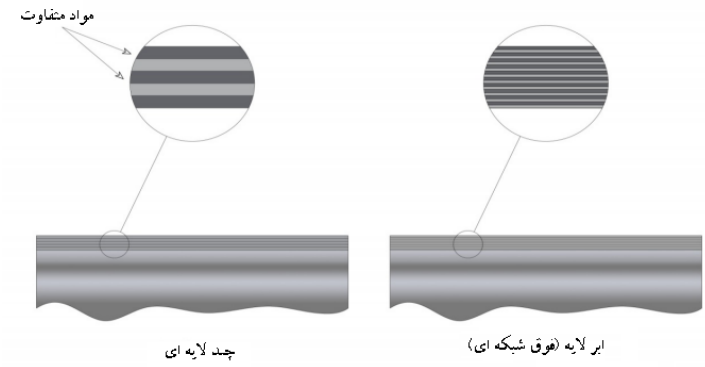
Archive of SID



شکل ۱: نمای کلی از CVD



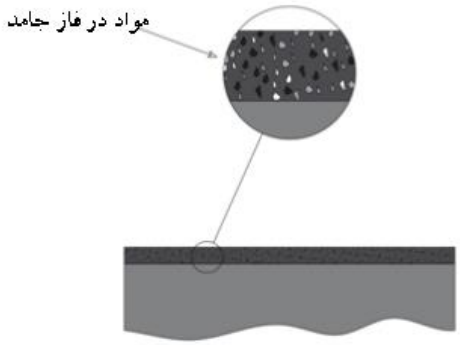
شکل ۲: نمای کلی از PVD



شکل ۳: نمای کلی از ساختار چند لایه‌ای و ابرلایه‌ای

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۳: نمای کلی از ساختار MMC

www.SID.ir