



بررسی اثر ضخامت و حضور فازهای کریستالی (Ti,Al)CN بر رفتار تریبولوژیکی پوشش های کربن شبه الماسی

لاله ظهیری^۱، محمدرضا سائری^۲، شهرام علیرضایی^۳، علیرضا افخمی^۴

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشگاه شهرکرد

۲. استادیار، دانشگاه شهرکرد

۳. استادیار، مؤسسه آموزش عالی نقش جهان، بهارستان، اصفهان

۴. کارشناس ارشد مهندسی مواد، گروه شناورهای زیر سطحی

چکیده

در این پژوهش رفتار تریبولوژیکی پوشش های کربن شبه الماسی تولید شده به روش قوس کاتدی، در دو حالت خالص و در حضور فازهای کریستالی (Ti,Al)CN، در دو ضخامت ۱/۵ و ۳ میکرون بررسی شد. ساختار پوشش ها توسط آزمون های رامان و XRD مورد ارزیابی قرار گرفت و رفتار سایشی پوشش ها، توسط آزمون pin-on-disc بررسی شد. مورفولوژی و زبری پوشش ها، توسط AFM مورد بررسی قرار گرفت. پس از آزمون سایش، جهت بررسی سطوح سایش از تصاویر میکروسکوپ نوری و SEM استفاده شد. نتایج حاصل از آزمون ها، بهبود رفتار تریبولوژیکی پوشش های DLC در حضور فازهای کریستالی (Ti,Al)CN و در ضخامت های پایین را نشان داد. به گونه ای که نرخ سایش و ضریب اصطکاک بدست آمده برای پوشش های (Ti,Al)CN/DLC در اتمسفر نرمال، به ترتیب در حدود $10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ و $1/6$ و $0/2$ بود.

واژه های کلیدی: کربن شبه الماسی، رفتار تریبولوژیکی، قوس کاتدی

مقدمه

پوشش های کربن شبه الماسی (DLC^۱) به دلیل داشتن خواص فوق العاده ای چون ضریب اصطکاک پایین، سختی بالا، مقاومت به سایش و خوردگی بالا و خنثی بودن از لحاظ شیمیایی در دو دهه ی اخیر کاربردهای زیادی در صنعت پیدا کرده اند B1X. اگرچه پوشش های شبه الماسی خواص فوق العاده ای دارند، اما چسبندگی این پوشش ها به دلیل داشتن تنش پسماند بالا به زیرلایه های فلزی، به ویژه وقتی زیرلایه فولاد زنگ نزن باشد، بسیار پایین است و پوشش به سرعت از روی سطح ورقه می شود B2X. دلیل عمده ی بالا بودن تنش پسماند در این پوشش ها به روش تولید آن ها باز می گردد. از آنجا که پایداری حرارتی این پوشش ها پایین است، در دماهای پایین تولید می شوند. در نتیجه تنش های فشاری بالایی در پوشش باقی می ماند B1X. راهکار های مختلفی جهت کاهش میزان تنش های پسماند و بهبود چسبندگی این پوشش ها به سطح ارائه شده اند. یکی از این روش ها وارد نمودن عناصر و ترکیبات مختلف در زمینه ی کربن آمورف و تولید پوشش های نانو کامپوزیتی است. پوشش های نانو کامپوزیتی در سال های اخیر به دلیل داشتن خواص منحصر به فردی مثل سختی فوق العاده، تافنس خوب و مقاومت به سایش بالا، بسیار مورد توجه قرار گرفته اند B3X. به عنوان مثال نشان داده شده است که حضور اتم های Si در شبکه ی کربن آمورف، یک روش موثر برای پایداری ساختار پوشش و آزاد سازی بخشی از تنش های پسماند، در آن است. با حضور سیلیسیم، تنش های پسماند کاهش می یابد اما مقاومت به سایش پوشش هم کاهش خواهد یافت B4X. در تحقیق دیگری تاثیر حضور نانو ذرات TiC در ساختار DLC مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که در حضور TiC، سختی پوشش افزایش می یابد و ساختار پوشش پایدار می شود. به علاوه مشاهده شده است که حضور اتم های نیتروژن در ساختار می تواند به نحو چشمگیری تنش های پسماند را کاهش دهد B5X. روش دیگر، استفاده از یک لایه ی میانی بین زیرلایه و پوشش کربنی است به ویژه اگر زیرلایه فولادی باشد. آزمایشات نشان داده است که پوشش کربن شبه الماسی به سه دلیل نمی تواند مستقیماً بر روی زیرلایه ی فولادی قرار گیرد:

- نفوذ کربن به زیرلایه، جوانه زنی DLC را به تاخیر می اندازد.
- آهن بر روی رشد جوانه های sp^2 اثر کاتالیستی دارد که باعث تشکیل گرافیت می شود.
- ضریب انبساط حرارتی این پوشش ها و فولاد سازگار نیست، در نتیجه تنش بالایی در فصل مشترک ایجاد شده و استحکام چسبندگی پایینی ایجاد می کند.

برای غلبه بر این مشکلات گستره ی وسیعی از مواد، شامل کاربیدها و نتریدها می توانند به عنوان لایه ی میانی بین پوشش و زیرلایه قرار گیرند B6X. در این تحقیق نیز از یک لایه ی میانی از جنس TiN بین زیرلایه ی فولادی و پوشش کربنی استفاده شده است. ضمن آنکه اثر حضور فازهای کریستالی، بر روی کارآیی پوشش کربن شبه الماسی بررسی شده است. قابل ذکر است که روش قوس کاتدی به دلیل انرژی بالایی که دارد، پلاسمای بسیار قوی ایجاد می کند که باعث می شود پوششی با سختی و تراکم بالاتر ایجاد شود و به همین دلیل

۱. Diamond Like Carbon

در این تحقیق به عنوان روش پوشش دهی استفاده شد B5X.

مواد و روش تحقیق

پوشش های DLC در اتمسفری از گاز استیلن بر روی زیرلایه ایی از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶ به شکل دیسکی با ضخامت ۱۰ میلیمتر و قطر ۳۸ میلیمتر، در دمای ۲۵۰ درجه ی سانتیگراد و فشار ۵ میلی بار در دو ضخامت ۱/۵ و ۳ میکرون رسوب گذاری شد. پیش از رسوب گذاری، سطح زیرلایه ها با سنباده های ۱۰۰ تا ۲۰۰۰ پرداخت شده و با پودر آلومینا پولیش گردید. یک مرحله ی دیگر برای تمیز کردن سطح نیز با استفاده از پلاسمای گاز آرگون انجام شد. جهت بهبود چسبندگی پوشش به زیرلایه ی فولادی، پوشش TiN به عنوان لایه ی میانی با استفاده از هدف تیتانیومی در اتمسفری از گاز نیتروژن بر روی سطح رسوب گذاری شد. جهت بررسی تاثیر حضور فازهای کریستالی در زمینه ی DLC بر خواص تریبولوژیکی آن، دو پوشش (Ti,Al)CN/DLC با همان ضخامت پوشش های DLC خالص و با استفاده از دو هدف TiAl، در اتمسفری از گازهای نیتروژن و استیلن، در شرایط یکسان تولید شد. پس از عملیات پوشش دهی، ساختار پوشش ها با استفاده از آزمون های XRD (PHILIPS)، در ولتاژ ۴۵ کیلو ولت و جریان ۳۵ میلی آمپر با پرتو مسی به طول موج ۰/۱۵۴۰۶ نانومتر) و رامان (SENTERRA)، لیزر دیود با طول موج ۷۸۵ نانومتر) مورد ارزیابی قرار گرفت. مورفولوژی و زبری سطح پوشش ها نیز، توسط AFM بررسی شد. جهت بررسی رفتار سایشی، نمونه های پوشش دهی شده تحت آزمون pin-on-disc قرار گرفت، در شرایطی که دما و رطوبت نسبی هوا به ترتیب ۲۸ درجه ی سانتیگراد و ۳۰ درصد بود. پین از جنس فولاد ۵۲۱۰۰ با سختی ۶۵ راکول بوده و مسافت لغزشی ۷۰۰ متر و نیروی اعمالی ۱۰ نیوتون در نظر گرفته شد. جهت بررسی سطح سایش از تصاویر میکروسکوپ نوری و SEM (PHILIPS) استفاده شد.

نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به پوشش (Ti,Al)CN/DLC را نشان می دهد. همانطور که در این شکل مشخص است ۴ فاز کریستالی Ti_2N ، Ti_2AlN ، Ti_2Ti و Al_2Ti ، در ساختار پوشش قرار دارند. ماده ی سرامیکی سختی است و زمانی به وجود می آید که انرژی پلاسمای بسیار بالا باشد و به دلیل استفاده از فرآیند قوس کاتدی، تشکیل آن قابل پیش بینی بود B5X. Ti_2AlN نیز ماده ای با سختی فوق العاده بالا است که از لحاظ ترمودینامیکی، پایداری بالایی دارد B5X. Al_2Ti نیز یک ترکیب بین فلزی با مدول الاستیک بالا و دارای ساختاری پایدار می باشد و حضور آن در طیف احتمالاً مربوط به تشکیل ماکروس ها _ که جزء جدا نشدنی فرآیند قوس کاتدی هستند _ می باشد B5X. TiC نیز ترکیبی با سختی بالا است و نشان داده شده که می تواند ساختار پوشش را پایدار کند B5X.

در شکل ۲ طیف رامان مربوط به هر دو پوشش DLC و (Ti,Al)CN/DLC، با ضخامت ۱/۵ میکرون مشاهده می شود. طیف سنج رامان یک روش غیر مخرب برای مشخصه یابی کربن کریستالی، نانو کریستالی و آمورف است. یک نوار نامتقارن وسیع در محدوده ی $1700-1000\text{cm}^{-1}$ مشخصه ی کربن آمورف یا کربن شبه الماسی

است. طیف رامان این پوشش ها یک منحنی شامل دو پیک از D به G است که به ترتیب در محدوده cm^{-1} ۱۳۳۰-۱۲۸۰ و cm^{-1} ۱۶۳۰-۱۵۰۰ قرار دارند، هرچند ممکن است پیک های اضافی هم در نمودار وجود داشته باشند. پیک G مشخصه ی تک کریستال گرافیت است که حاصل کشش پیوندهای C-C به صورت E_{2g} در یک لایه ی گرافیتی است و پیک D مشخصه ی بی نظمی در ساختار گرافیت و در نتیجه ی ارتعاشات به صورت A_{1g} می باشد. بنابراین D نشان دهنده ی بی نظمی^۱ و G نشان دهنده ی گرافیت^۲ است X^{۱۰} و B^۲. همانطور که شکل ۲ نشان می دهد در مورد این دو پوشش نیز دو پیک D و G در همان محدوده های ذکر شده حضور دارند که این حضور نشان می دهد پوشش، DLC است. به علاوه هو^۳ و هون^۴ در پژوهش های خود دریافتند که حرکت پیک G به سمت فرکانس های پایین تر و کاهش نسبت I_D/I_G ، تنش های داخلی در پوشش را کاهش می دهد B^{۱۱} و X^{۱۳}.

در شکل ۳، تصاویر سه بعدی گرفته شده از سطح دو پوشش DLC و $(\text{Ti,Al})\text{CN/DLC}$ توسط AFM آورده شده است. همانطور که در این شکل مشخص است و مقادیر زبری سطح نشان می دهد، ۰/۰۱۵ میکرون برای پوشش DLC و ۰/۰۲۲ میکرون برای پوشش $(\text{Ti,Al})\text{CN/DLC}$ ، با جوانه زنی فازهای کریستالی در زمینه ی کربن شبه الماسی، زبری سطح افزایش می یابد.

نتایج آزمون سایش نیز پس از طی مسافت ۷۰۰ متر در شکل ۴ و جدول ۱ آمده است. همانطور که از داده های این جدول و شکل ۴ بر می آید، پوشش DLC خالص با ضخامت بالا، بیشترین نرخ سایش و بزرگترین ضریب اصطکاک را دارد. به طور کلی می توان گفت با افزایش ضخامت برای هر دو نوع پوشش، نرخ سایش افزایش می یابد. در حالیکه این افزایش برای پوشش های $(\text{Ti,Al})\text{CN/DLC}$ محسوس نیست، در مورد پوشش های DLC افزایش چشمگیری در نرخ سایش پوشش با افزایش ضخامت، مشاهده می شود. پوشش های DLC به دلیل داشتن تنش های پسماند زیاد، نمی توانند در ضخامت های بالا تولید شوند چراکه به سرعت از روی سطح ورقه می شوند و ذرات جدا شده روی سطح به عنوان ذرات ساینده عمل کرده و نرخ سایش و ضریب اصطکاک پوشش را افزایش می دهند B^{۱۲}X. اما حضور فازهای کریستالی، در زمینه می تواند میزان تنش های پسماند را کاهش دهد. همانطور که در شکل ۲ مشخص است، در حضور فازهای کریستالی پیک G به سمت عدد موج های پایین تر جابه جا می شود و نسبت I_D/I_G کاهش یافته و به دنبال آن تنش های پسماند در پوشش، کاهش می یابد. از سوی دیگر، با کاهش نسبت I_D/I_G ، درصد پیوندهای sp^3 در پوشش افزایش می یابد. افزایش پیوندهای sp^3 ، سختی پوشش را افزایش می دهد B^{۱۳}X و B^{۱۴}X. این دو پدیده موجب می شوند که پوشش های $(\text{Ti,Al})\text{CN/DLC}$ نسبت به پوشش های DLC نرخ سایش پایین تری داشته باشند. در مورد پوشش های $(\text{Ti,Al})\text{CN/DLC}$ نیز در ضخامت بالاتر نرخ سایش، بیشتر خواهد بود اما به دلیل کاهش میزان تنش های

1. Disordered

2. Graphitic

۳ . Wu

۴ . Hon

پسماند در حضور فازهای کریستالی (Ti,Al)CN، این افزایش چندان محسوس نیست. در مورد ضریب اصطکاک نیز می توان گفت که، رویداد پدیده ی گرافیت زایی در حین فرآیند سایش، موجب می شود که ضریب اصطکاک این پوشش ها مقادیر پایینی داشته باشد B15X. همانطور که نمودارهای موجود در شکل ۵ نشان می دهند، در حضور فازهای کریستالی ضریب اصطکاک، مقادیر کمتری دارد. وقتی سطح DLC در معرض هوا قرار می گیرد، ضریب اصطکاک آن به دلیل رخداد پدیده ی اکسیداسیون در اثر وجود اکسیژن و رطوبت افزایش می یابد B16X. به نظر می رسد حضور فازهای کریستالی و مقاوم به اکسیداسیون (Ti,Al)CN توانسته است میزان اکسیداسیون سطح و به دنبال آن ضریب اصطکاک پوشش را کاهش دهد. در شکل ۵ تصویر حاصل از میکروسکوپ نوری برای هر ۴ نمونه، پیش از انجام هر نوع آزمونی بر روی آن ها مشاهده می شود. همانطور که در این شکل مشخص است، پوشش های DLC به دلیل داشتن تنش های پسماند زیاد، ورقه شده اند که این پدیده در مورد DLC با ضخامت بالاتر، مشهودتر است اما اثری از ورقه شدن روی سطح پوشش های (Ti,Al)CN/DLC وجود ندارد. شکل ۶ تصویر میکروسکوپ نوری مربوط به همین ۴ پوشش را پس از تست سایش نشان می دهد. واضح است که آسیب های سطحی در پوشش های DLC خالص، نسبت به پوشش های (Ti,Al)CN/DLC به مراتب بیشتر است که پیشتر به دلایل آن اشاره کردیم. شکل ۷ نیز تصویر خط سایش از هر ۴ نمونه را نشان می دهد که با SEM گرفته شده است. شکل ۷ الف مربوط به پوشش DLC خالص با ضخامت ۱/۵ میکرون است. در این تصویر وجود خطوط سینوسی، نشان دهنده ی اثر بشکه ای شدن^۱، به دلیل بالا بودن تنش های پسماند در پوشش است B13X. به علاوه کندگی های موجود روی سطح نشان دهنده ی فعال شدن مکانیزم سایش چسبان در این پوشش است. شکل ۷ ب تصویری از پوشش DLC خالص با ضخامت ۳ میکرون را نشان می دهد. حضور شیارهای موازی و کندگی های موجود روی سطح، به ترتیب حاکی از فعال شدن مکانیزم های سایش خراشان و چسبان است که به طور همزمان فعال شده اند و همین امر موجب می شود که این پوشش، نرخ سایش بالایی داشته باشد، ضمن آنکه ذرات سایشی نیز روی سطح به چشم می خوردند. در شکل ۷ ج تصویر پوشش (Ti,Al)CN/DLC با ضخامت ۱/۵ میکرون دیده می شود. لایه های موجود روی سطح نشان می دهد که در حضور فازهای کریستالی، مکانیزم سایش تغییر کرده و سایش ورقه ای فعال شده است. شکل ۷ د نیز تصویری از همین پوشش در ضخامت ۳ میکرون است. پوسته ایی شدن پوشش و در نتیجه فعال شدن سایش ورقه ایی و آسیب های سطحی بیشتر در مقایسه با همین پوشش با ضخامت ۱/۵ میکرون، در این شکل واضح است.

نتیجه گیری

حضور فازهای کریستالی (Ti,Al)CN در زمینه ی DLC، از طریق جلوگیری از اکسیداسیون، ضریب اصطکاک پوشش های DLC را کاهش می دهد. از سوی دیگر کاهش میزان تنش های پسماند و پایدار شدن پوشش در

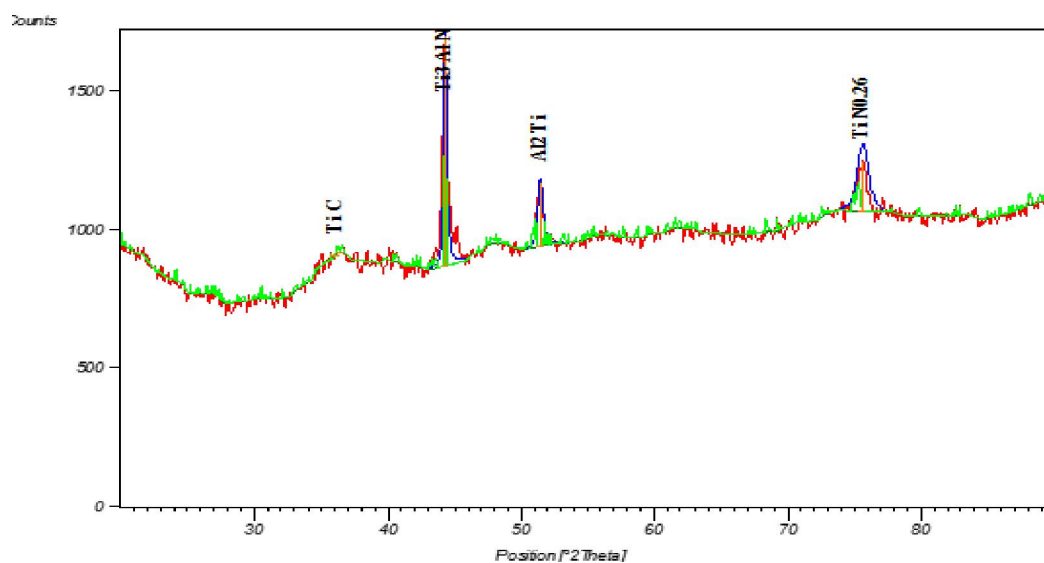
حضور این فازهای کریستالی این امکان را فراهم می کند که بتوان، پوشش های کربن شبه الماسی را بدون تغییر چندانی در کارآیی آن ها در ضخامت های بالاتر تولید کرد.

مراجع

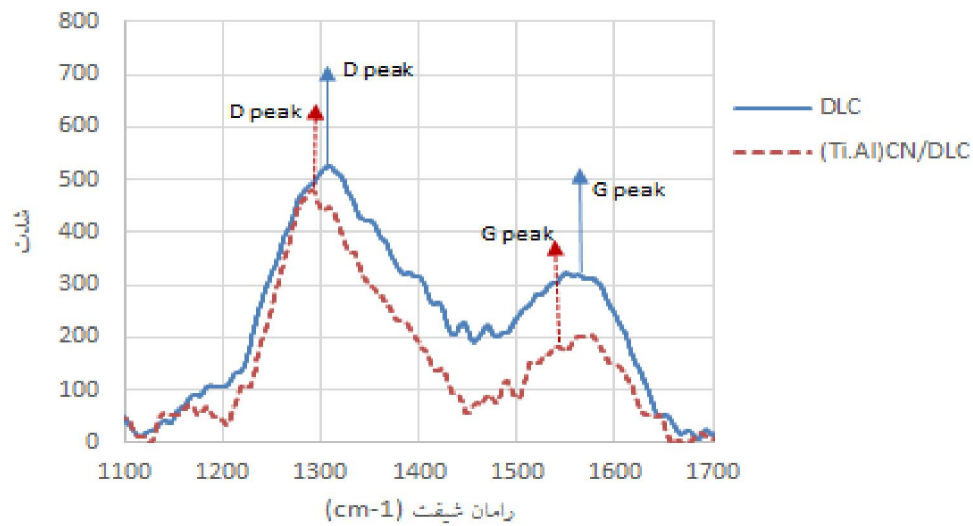
۱. J. Deng, M. Braun, ∇Residual stress and microhardness of DLC multilayer coatings∇, *Diamond and Related Materials*, 1996, 5, 475-482.
۲. M. Azzi, P. Amirault, M. Paquette, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu,∇ Corrosion performance and mechanical stability of TiN/DLC coating system: Role of interlayers ∇, *Surface & Coatings Technology*, ۲۰۱۰, ۲۰۴, ۳۹۸۶-۳۹۹۴.
۳. S. Zhang, Y. Fu, H. Du, X.T. Zeng, Y.C. Liu, "Magnetron sputtering of nanocomposite (Ti,Cr)CNyDLC coatings", *Surface and Coatings Technology*, ۱۶۲, ۲۰۰۲, ۴۲-۴۸.
۴. V. Singh, " Synthesis, structure, and tribological behavior of nanocomposite DLC based thin", Department of Mechanical, Louisiana State University, ۲۰۰۴, ۹-۱۲.
5. L. Wang, J.F. Su, X. Nie," Corrosion and tribological properties and impact fatigue behaviors of TiN- and DLC-coated stainless steels in a simulated body fluid environment", *Surface and Coatings Technology*, 205,2010, 1599-1605.
6. C.F.M. Borges, E. Pfender, J. Heberlein, ∇Influence of nitrided and carbonitrided interlayers on enhanced nucleation of diamond on stainless steel TiN/DLC ∇, *Diamond and Related Materials*, ۲۰۰۱, ۱۰, ۱۹۸۳-۱۹۹۰.
۷. M. Stappen, K. Bruyn, C. Quaeys, L. Stals, V. Poulek,∇Deposition and properties of thick corrosion and wear-resistant TiN Coatings∇, *Surface & Coatings Technology*, ۱۹۹۵, ۷۴-۷۵, ۱۴۳-۱۴۶.
۸. G. Cheng, D. Han, C. Liang, X. Wu, R. Zheng,∇Influence of residual stress on mechanical properties of TiAlN thin films∇, *Surface & Coatings Technology* , ۲۰۱۳, ۲۲۸, ۳۲۸-۳۳۰.
۹. J. Lapin,∇ TiAl-Based Alloys: Present Status And Future Perspectives∇, *Metal*, ۲۰۰۹, ۵, ۱۹-۲۱.
۱۰. F.R. Marciano, E.C. Almeida, D.A. Lima-Oliveira, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi,∇ Improvement of DLC electrochemical corrosion resistance by addition of fluorine∇, *Diamond & Related Materials*, ۲۰۱۰, ۱۹, ۵۳۷-۵۴۰.
۱۱. D. Tischler, Z. Budinska, I. Stepanek,∇ Si and Gradient Layer Formed by RF PACVD Technology∇, *Surface and Coatings Technology*, ۲۰۱۲, ۲۰۶, ۲۱۱۰-۲۱۱۴.
۱۲. M. Jellesen, L. Christiansen, L.Hilbert, ∇ Erosion–corrosion and corrosion properties of DLC coated low temperature gas-nitrided austenitic stainless steel∇", *Wear*, ۲۰۰۹, ۲۶۷, ۱۷۰۹-۱۷۱۴.
۱۳. Q. Weia, A.K. Sharma, J. Sankara, J. Narayana, ∇ Mechanical properties of diamond-like carbon composite thin films prepared by pulsed laser deposition∇, *Composites*, 1999, 30, 675–684.
14. N. W.Khun, E.Liu, M. D. Krishna, ∇ Structure, Adhesive Strength and Electrochemical Performance of Nitrogen Doped Diamond-Like CarbonThin Films Deposited via DC Magnetron Sputtering∇, *Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10, 4752–4757.
15. H. Ollendorf, D. Schneider, ∇ A comparative study of adhesion test methods for hard coatings ∇, *Surface and Coatings Technology*, ۱۹۹۹, ۱۱۳, ۸۶-۱۰۲.
۱۶. F. Zhao, H.Li, L. Ji, Y. Wang, H. Zhou, J. Chen, " Ti-DLC films with superior friction performance", *Diamond & Related Materials*, ۲۰۱۰, ۱۹, ۳۴۲-۳۴۹.

جدول ۱: خواص سایشی پوشش های شبه الماسی

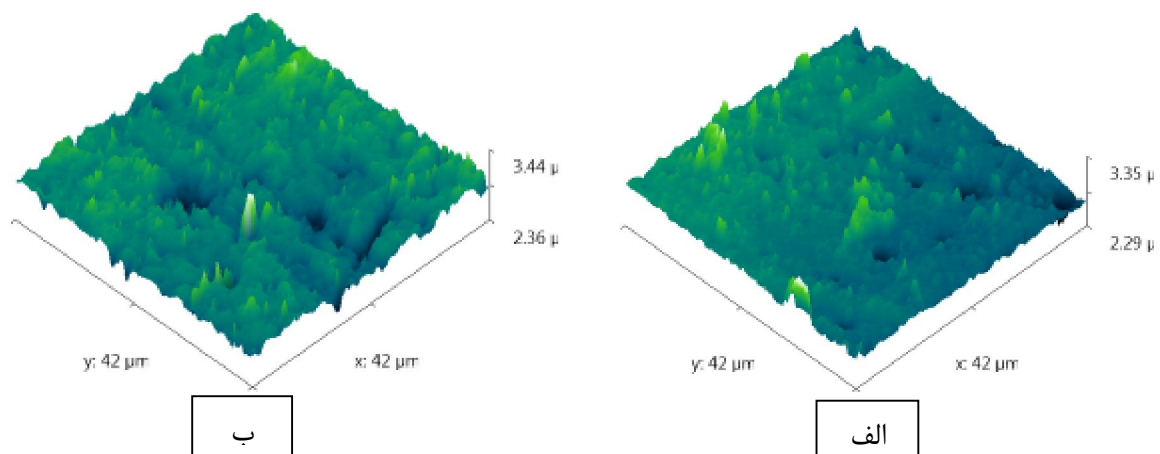
نرخ سایش (mm ³ /N.m)	ضریب اصطکاک	زبری (μm)	ضخامت (μm)	پوشش
$1/6 \times 10^{-7}$	۰/۳۳	۰/۰۱۵	۱/۵	DLC
$2/7 \times 10^{-6}$	۰/۶۲	۰/۰۲۱	۳	DLC
$1/58 \times 10^{-7}$	۰/۲۱	۰/۰۲۲	۱/۵	(Ti,Al)CN/DLC
$1/88 \times 10^{-7}$	۰/۲۲	۰/۰۸۲	۳	(Ti,Al)CN/DLC



شکل (۱). الگوی پراش مربوط به پوشش (Ti,Al)CN/DLC.

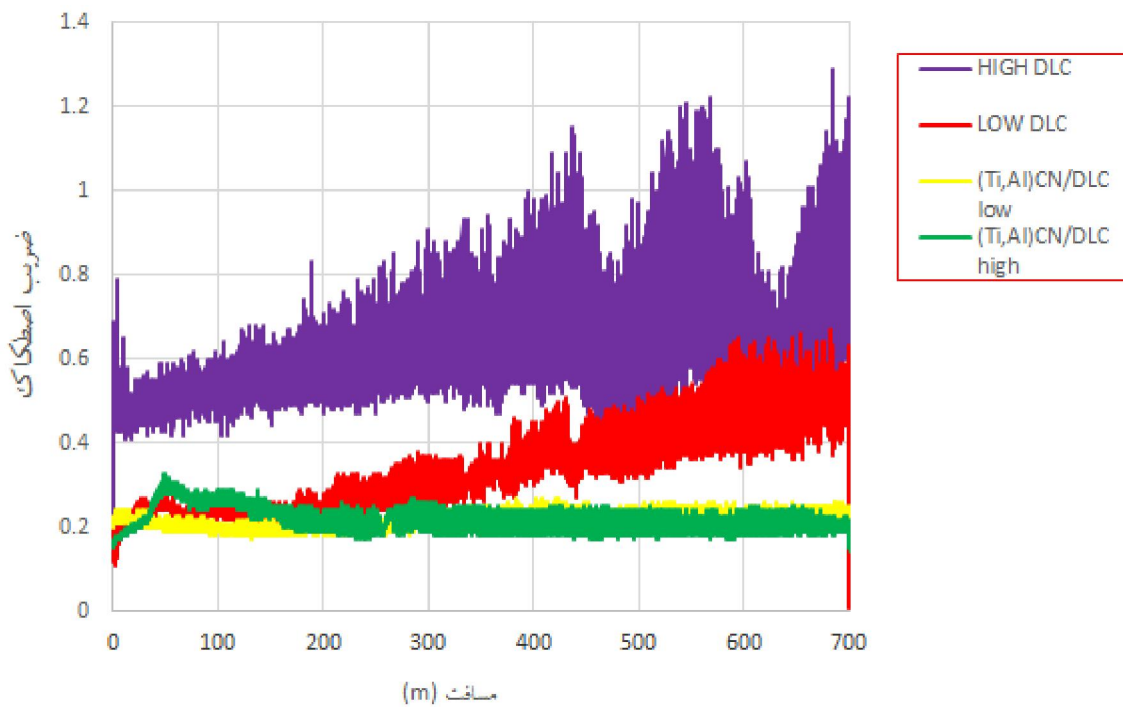


شکل (۲). طیف رامان مربوط به پوشش های DLC و (Ti,Al)CN/DLC .

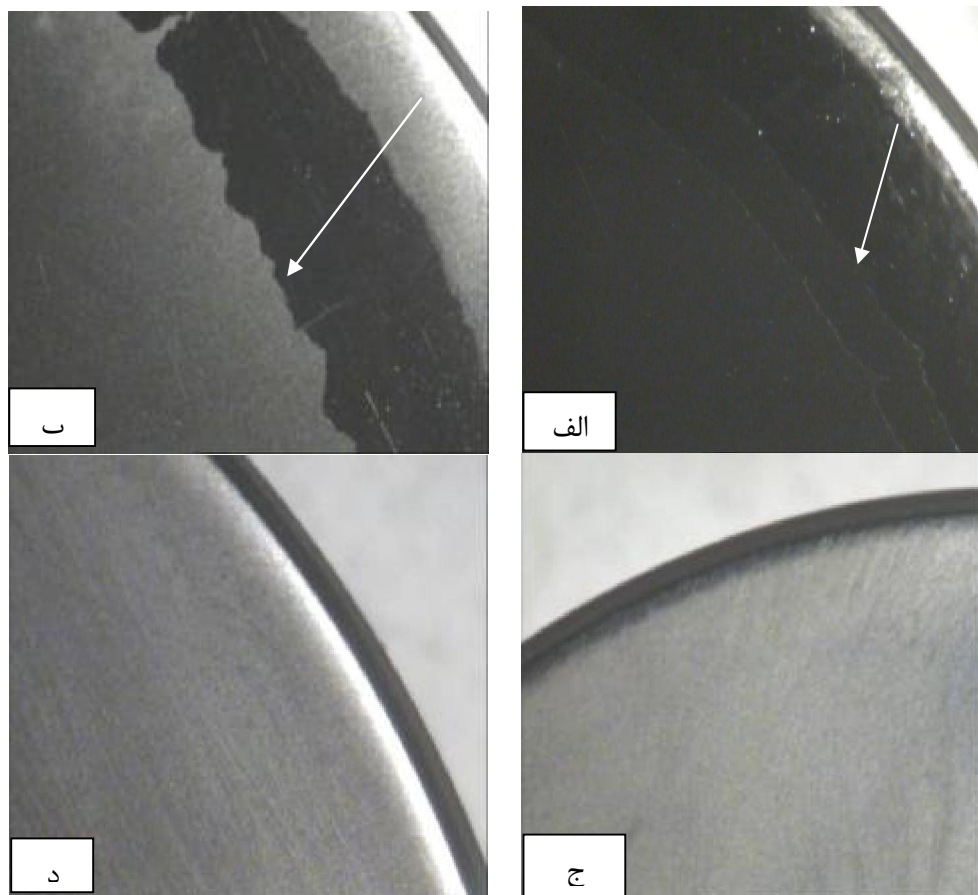


شکل (۳). تصویر سه بعدی از مورفولوژی سطح پوشش الف) DLC و ب) (Ti,Al)CN/DLC .

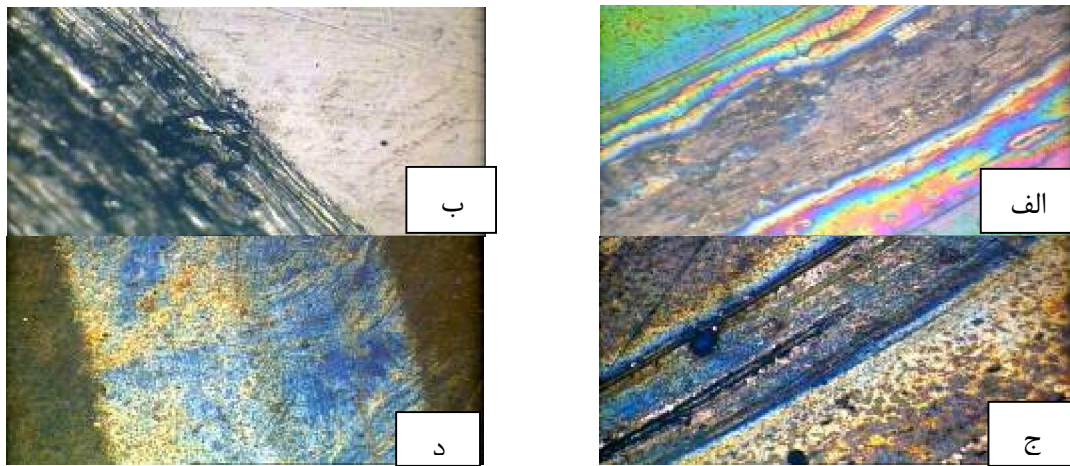
پانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح



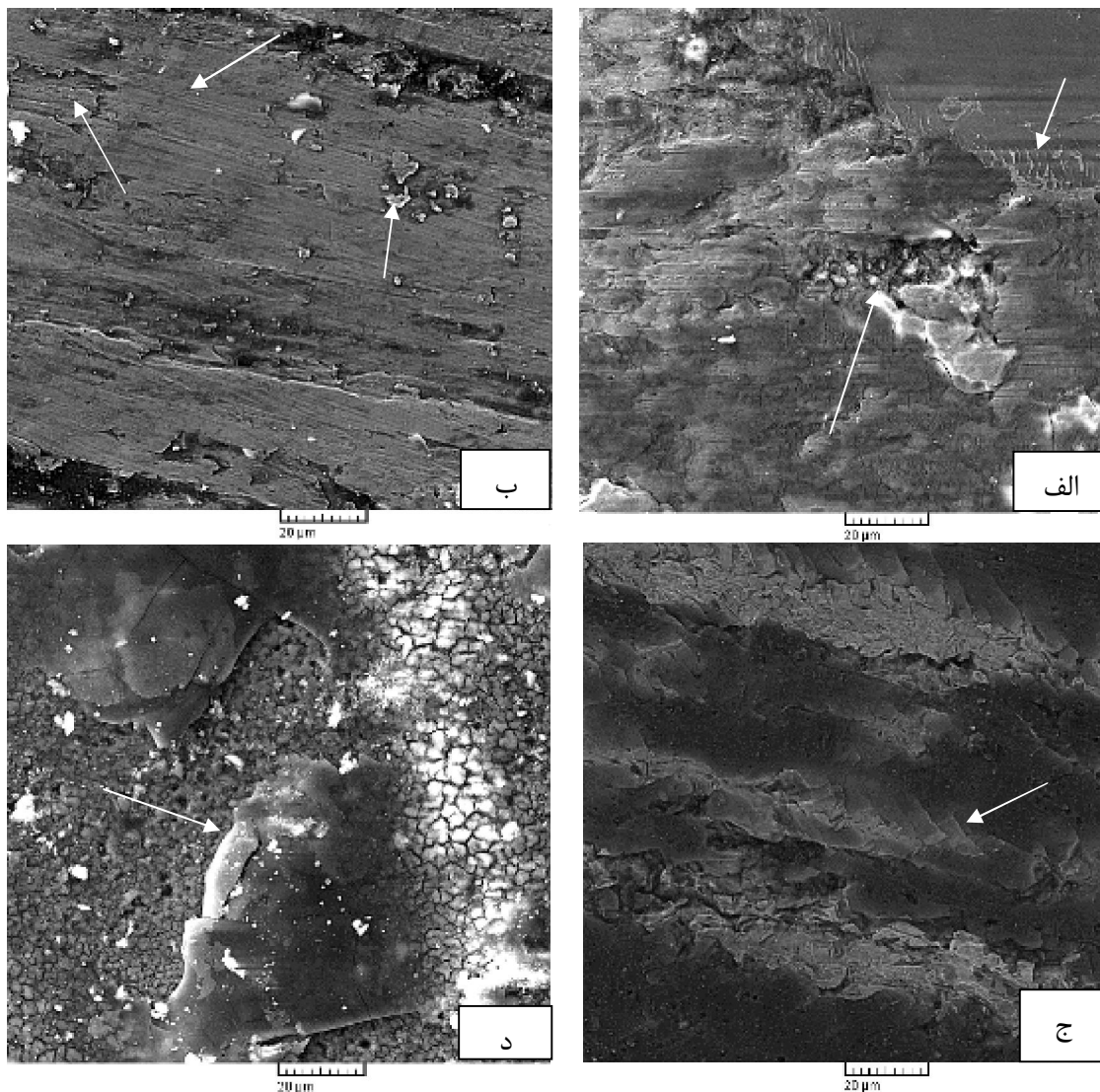
شکل (۴). نمودار ضریب اصطکاک بر حسب مسافت برای پوشش های DLC و (Ti,Al)CN/DLC.



شکل (۵). تصویر گرفته شده از سطح پوشش الف (low DLC، ب high DLC، ج (Ti,Al)CN/DLC low، د (Ti,Al)CN/DLC high) بوسیله ی میکروسکوپ نوری



شکل (۶). تصویر گرفته شده از سطح سایش یافته از پوشش الف (low DLC، ب) high DLC، (ج) (Ti,Al)CN/DLC low (د) (Ti,Al)CN/DLC high بوسیله ی میکروسکوپ نوری



شکل (۷). تصویر گرفته شده از سطح سایش یافته از پوشش الف (low DLC، ب) high DLC، (ج) (Ti,Al)CN/DLC low (د) (Ti,Al)CN/DLC high بوسیله ی میکروسکوپ SEM