



بررسی تأثیر شرایط پوشش دهی بر ریزساختار و سختی پوشش نیتريد تیتانیوم (TiN) ایجاد شده به روش PACVD

زهرا یوسفی میایی^۱، امیر عبداله زاده^۲، رضا سلطانهلینزاده^۳

^۱ تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی مواد (کارشناس ارشد مهندسی مواد)

^۲ تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی مواد (استاد)

^۳ تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی مواد (کارشناس ارشد مهندسی نانو مواد)

چکیده

نیتريد تیتانیوم به دلیل دارا بودن خواص مهندسی منحصر به فرد نظیر مقاومت سایشی عالی، نقطه ذوب بالا، مقاومت به خوردگی مطلوب و سختی بالا کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف پیدا کرده است. در این پژوهش پوشش TiN در سه دمای ۴۷۰، ۴۹۰ و ۵۱۰°C و در چرخه کاری ۳۳ درصد بر روی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۱۶ به روش PACVD اعمال شد. ارزیابی ریزساختار و خواص مکانیکی پوشش با استفاده از پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، سختی سنجی برینل و ویکرز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در این روش و در تمام شرایط پوشش همگن بر روی نمونه‌ها ایجاد می شود. با افزایش دمای پوشش دهی از ۴۷۰ به ۵۱۰°C، اندازه دانه‌های پوشش از حدود ۱۲ به ۴۷ نانومتر و ضخامت پوشش ایجاد شده از ۱/۷ به ۱/۹ میکرومتر افزایش می یابد. نتایج سختی سنجی نشان داد که با افزایش دمای پوشش دهی از ۴۷۰ به ۴۹۰°C، سختی نمونه‌ها از ۱۸۲۰ به ۱۹۳۰ ویکرز افزایش و در دمای ۵۱۰°C به ۱۹۰۰ ویکرز کاهش می یابد.

واژه‌های کلیدی: پوشش نانو ساختار TiN، فرآیند PACVD، خواص ساختاری و فازی.

مقدمه

از اواسط دهه شصت میلادی ترکیبی تحت عنوان نیتريد تیتانیوم^۱ (TiN) معرفی شد، که به خاطر دارا بودن خواص منحصر به فرد، به سرعت جای خود را در مهندسی سطح پیدا کرد. از این ماده به عنوان پوشش در صنایع هوافضا، تجهیزات پزشکی، قالب‌ها و سنبه‌ها، صنایع خودروسازی و ابزارهای برشی استفاده می‌شود [۲, ۱]. از روش‌های اعمال این پوشش می‌توان به رسوب فیزیکی از فاز بخار (PVD)، رسوب شیمیایی از فاز بخار (CVD)، آبکاری و فرآیندهای پاششی اشاره کرد [۱]. زیرلایه‌هایی که می‌توانند دماهای بالای پوشش دهی به روش CVD را تحمل کنند، محدود است. در فرآیند PVD دمای رسوب دهی پایین تر از فرآیند CVD است ولی از محدودیت‌های فرآیند PVD عدم توانایی لایه‌نشانی قطعات پیچیده و نیز چسبندگی نسبتاً کم پوشش به زیرلایه است. روش PACVD ترکیبی از یک فرآیند شیمیایی و یک فرآیند فیزیکی می‌باشد. می‌توان گفت که این فرآیند همانند پلی است که برای از بین بردن فاصله بین CVD و PVD به کار برده می‌شود [۳].

روش رسوب دهی از فاز بخار به کمک پلاسما (PACVD) شامل واکنش شیمیایی و یا تجزیه بین واکنش گره‌های گازی در یک محیط فعال شده توسط پلاسما می‌باشد که سبب ایجاد محصول جامد پایدار می‌شود. فرآیند ترسیب شامل واکنش گازی هموزن که در فاز گازی رخ می‌دهد و واکنش هتروژن که روی همسایگی سطح حرارت دیده که به ترتیب منجر به ایجاد پودر یا فیلم می‌شوند، می‌باشد. شکل ۱ شمایی از سیستم PACVD را نشان می‌دهد [۴ و ۵]. از آنجایی که در PACVD از پلاسما به عنوان محیط فعال استفاده می‌شود، و اتم‌ها عمدتاً در اثر برخورد الکترون‌ها تجزیه می‌شود، واکنش‌ها در دماهای پایین امکان پذیر می‌شود و لایه‌های نازک معمولاً در دماهای کم تر رسوب می‌کنند. بنابراین محدودیت‌های ترمودینامیکی و واکنش پذیری فرآیند CVD حذف می‌شود [۶ و ۷].

از آنجایی که پوشش‌های ایجاد شده به روش PACVD نسبت به پوشش‌های ایجاد شده به روش PVD از چسبندگی و خواص بهتری بهره‌مند می‌باشند و نسبت به پوشش‌های CVD در دماهای پایین تر ایجاد می‌شوند، تصمیم بر این شد تا برای اولین بار پوشش TiN به روش PACVD بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ اعمال شده و خواص ریزساختاری پوشش نیتريد تیتانیوم ایجاد شده 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 با ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول ۱ تهیه شد. 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 پوشش دهی نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه تحت فرآیند کندوپاش قرار داده شدند.

^۱ Titanium Nitride

پانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

پوشش TiN بر روی نمونه‌های آماده شده، به روش PACVD در شرایط ذکر شده در جدول ۲ ایجاد شد. برای این امر $TiCl_4$ به کمک گاز حامل H_2 با نرخ ۱۲ Sccm وارد محفظه گردید. دمای آن در ۴۰ درجه سانتی-گراد ثابت نگه داشته شد. نمونه‌ها در داخل محفظه بر روی صفحه‌ای که به عنوان کاتد سیستم بود، در زیر نازل گاز $TiCl_4$ قرار گرفتند.

به منظور بررسی مورفولوژی و اندازه‌گیری ضخامت لایه‌ی ایجاد شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) استفاده شد. به منظور بررسی آنالیز فازی و شناسایی ترکیب TiN ایجاد شده بر روی زیرلایه از روش تفرق اشعه ایکس (XRD) با پرتو $CuK\alpha$ و زاویه تابش یک درجه استفاده شد. برای اندازه‌گیری سختی پوشش‌ها، از دستگاه سختی سنجی Micromet^۱-Buehler Ltd استفاده شد. در این آزمون نیروی ۲۵ گرم به مدت ۱۰ ثانیه بر سطح نمونه اعمال شد. روی هر نمونه سه بار آزمون سختی انجام گرفت و میانگین این سه عدد گزارش شد. برای اندازه‌گیری زبری سطح نمونه‌ها ابتدا سطح آن‌ها با استون چربی‌گیری شدند و سپس زبری توسط دستگاه Shimadzu مدل M اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

شکل ۲ تصویری از نمونه‌ی پوشش‌دهی شده را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود، رنگ طلایی TiN، به طور یکنواخت بر سطح نمونه ایجاد شده است.

شکل ۳ الگوی پراش اشعه X را برای پوشش ایجاد شده را نشان می‌دهد. نتایج آزمون پراش اشعه ایکس روی نمونه‌ها نشان‌دهنده وجود فاز TiN در پوشش بوده و پیک اصلی در همه موارد، صفحه (۲۰۰) TiN است. سایر پیک‌های موجود متعلق به صفحات دیگر فاز TiN است که در شکل مشخص شده است. از روش XRD و پهنای پیک ماکزیمم برای اندازه‌گیری اندازه دانه استفاده شد. طبق این روش:

$$D = (0.94 \lambda / \beta \cos\theta) \quad (1)$$

در این رابطه، D اندازه دانه کریستالی، λ طول موج اشعه ایکس (بر حسب آنگستروم)، β پهنای پیک تفرق (بر حسب رادیان) و θ زاویه تفرق اشعه ایکس (بر حسب درجه) می‌باشد [۶]. برای الگوی پراش، عرض پیک (۲۰۰) در نیمه ارتفاع اندازه‌گیری و اندازه دانه‌ها برای حالت‌های مختلف پوشش‌دهی محاسبه شد. مقادیر به دست آمده در جدول ۳ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش دمای پوشش‌دهی از ۴۷۰ به ۵۱۰ °C اندازه دانه‌های پوشش از ۱۲ به ۴۷ نانومتر افزایش یافته است. با افزایش دما مقدار FWHM کاهش پیدا کرده است که نشان‌دهنده افزایش اندازه دانه‌ها می‌باشد.

با افزایش دمای پوشش‌دهی، دو عامل سبب افزایش اندازه ذرات پوشش می‌گردد. نخست 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 [۷].

عامل دوم مقدار کلر موجود در درون پوشش می‌باشد. کلر همواره به عنوان یک ناخالصی در پوشش دهی TiN توسط 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 به صورت اتمی در مرز دانه‌های TiN قرار می‌گیرد. این امر سبب می‌شود کلر موجود در مرز دانه‌ها از رشد دانه‌های TiN جلوگیری کند [۸,۷]. با افزایش دمای پوشش دهی، واکنش تشکیل TiN و واکنش تجزیه TiN_xCl_y به Cl و HCl و خارج شدن کلر از ترکیب TiN به طور سینتیکی افزایش می‌یابد. در نتیجه در دماهای بالاتر، میزان کلر کمتری در پوشش باقی می‌ماند. این امر خود سبب حذف عامل بازدارنده رشد دانه‌های TiN شده و اندازه دانه‌ها بزرگ‌تر می‌شوند [۸].

شکل ۵ نشان‌دهنده سطح شکست پوشش TiN بر اثر نیروی خراش است. این سطح با زاویه 45° توسط FE-SEM تصویر برداری شده و سطح و ضخامت لایه تصویر برداری شده است. برای به دست آوردن ضخامت واقعی پوشش‌ها، ضخامت به دست آمده از تصاویر FE-SEM با توجه به روابط مثلثاتی در جذر عدد ۲ ضرب شد. نتایج ضخامت سنجی به دست آمده برای شرایط مختلف پوشش دهی در جدول ۴ آمده است. نتایج به دست آمده نشان دهنده این است که با افزایش دمای پوشش دهی، ضخامت پوشش ایجاد شده از $1/7$ به $1/9$ میکرومتر به طور جزئی افزایش یافته است. دلیل این امر، افزایش سرعت نفوذ سطحی اتم‌های گازی جذب شده می‌باشد که این خود سبب افزایش احتمال جذب اتم‌ها در مکان‌های پرانرژی سطح شده و ضخامت پوشش افزایش می‌یابد.

در شکل ۶ نتایج آزمون میکروسختی نمونه‌های پوشش دهی شده در دماهای مختلف آورده شده است. با افزایش دمای پوشش دهی از $470^\circ C$ به $490^\circ C$ ، سختی نمونه‌ها از 1820 ویکرز به 1930 افزایش یافته و در دمای $510^\circ C$ به 1900 ویکرز کاهش یافته است و یک مقدار ماکزیمم نسبی در دمای $490^\circ C$ دارا می‌باشد. با افزایش دمای پوشش دهی، اندازه دانه‌های پوشش افزایش پیدا کرده و طبق رابطه هال - پچ بایستی سختی پوشش کاهش پیدا می‌کند. از طرفی دیگر به دلیل کاهش درصد کلر موجود در ترکیب پوشش با افزایش دما، به دلیل کاهش عنصر ناخالصی از ترکیب و مرز دانه‌های پوشش، سختی پوشش افزایش پیدا می‌کند. کلر به عنوان مهم‌ترین عامل کاهش سختی TiN مطرح می‌باشد. بدین صورت که کلر وارد شده به پوشش ابتدا به داخل شبکه FCC پوشش TiN نفوذ می‌کند و بعد از ایجاد پیوند یونی با اتم‌های شبکه، در پوشش حل می‌شود. پس از این که کلر وارد شده به درون پوشش از حد حلالیت TiN بیش‌تر گردد، کلر دیگر نمی‌تواند وارد شبکه TiN شود و در مرز دانه‌های پوشش TiN به صورت اتمی قرار می‌گیرد. کلر به صورت اتمی در مرز دانه‌های پوشش یک ناخالصی بوده و سختی پوشش TiN را کاهش می‌دهد. این دو عامل به صورت رقابتی عمل می‌کنند [۹,۸].

در دمای $490^\circ C$ تأثیر کاهش درصد کلر بیشتر بوده و سختی پوشش ایجاد شده ماکزیمم مقدار شده است. در دماهای بالاتر از $490^\circ C$ که تأثیر کاهش کلر کم‌رنگ‌تر بوده، با افزایش دمای پوشش دهی، سختی پوشش ایجاد شده به واسطه افزایش اندازه دانه‌ها، کاهش پیدا کرده است.

شکل ۷ نمودار زبری سطح نمونه‌های پوشش‌دهی شده در دماهای مختلف رسوب‌گذاری را نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده حاکی از این است که در چرخه کار ثابت، با افزایش دمای رسوب‌گذاری از ۴۷۰ تا ۵۱۰°C زبری سطح نمونه‌ها از ۰/۱۲ تا ۰/۲۱ میکرومتر افزایش یافته است. این روند به تامین بهتر انرژی برای نفوذ اتم‌ها و رشد دانه‌ها در دماهای بالاتر مربوط می‌شود. با افزایش دمای پوشش‌دهی، اندازه دانه‌های پوشش بزرگتر شده و هر چه اندازه دانه‌های پوشش بزرگتر باشند، زبری سطح نمونه‌ها بیشتر خواهد شد.

نتیجه‌گیری

- (۱) با اعمال پوشش TiN به روش PACVD، پوششی یکنواخت در دماهای ۴۷۰، ۴۹۰ و ۵۱۰°C ایجاد می‌شود.
- (۲) با افزایش دمای پوشش‌دهی از ۴۷۰ به ۵۱۰°C، اندازه دانه‌های پوشش از حدود ۱۲ به ۴۷ نانومتر افزایش می‌یابد.
- (۳) با افزایش دمای پوشش‌دهی، ضخامت پوشش ایجاد شده از ۱/۷ به ۱/۹ میکرومتر به طور جزئی افزایش یافته است. دلیل این امر، افزایش سرعت نفوذ سطحی اتم‌های گازی جذب شده می‌باشد که این خود سبب افزایش احتمال جذب اتم‌ها در مکان‌های پرانرژی سطح شده و ضخامت پوشش افزایش می‌یابد.
- (۴) با افزایش دمای پوشش‌دهی از ۴۷۰ به ۴۹۰°C، سختی نمونه‌ها از ۱۸۲۰ به ۱۹۳۰ ویکرز افزایش می‌یابد و در دمای ۵۱۰°C به ۱۹۰۰ ویکرز کاهش می‌یابد.
- (۵) با افزایش دمای رسوب‌گذاری از ۴۷۰ تا ۵۱۰°C زبری سطح نمونه‌ها از ۰/۱۲ تا ۰/۲۱ میکرومتر افزایش می‌یابد. این روند احتمالاً به تامین بهتر انرژی برای نفوذ اتم‌ها و رشد دانه‌ها در دماهای بالاتر مربوط می‌شود.

مراجع

۱. S. Zhang, W. Zhu, "TiN coating of tool steels: a review", *Journal of Materials Processing Technology*, ۳۹, (۱۹۹۳), Pages ۱۶۵-۱۷۷.
۲. K. Bartsch, A. Leonhardt, U. Langer and K. Künanz, New PACVD-hard material layers for wear protection of high-speed steel, *Surface and Coatings Technology*, Volumes ۹۴-۹۵, ۱۹۹۷, Pages ۱۶۸-۱۷۳.
۳. K.S. Mogensen, N.B. Thomsen, S.S. Eskildsen, C. Mathiasen and J. B. ttiger , A parametric study of the microstructural, mechanical and tribological properties of PACVD TiN coatings, *Surface and Coatings Technology*, ۹۹, Issues ۱-۲, ۱۹۹۸, Pages ۱۴۰-۱۴۶.
۴. A. Sherman, "chemical Vapor Deposition For Microelectronics (principle, technology and applications)", Noyes Publication, (۲۰۰۷), Pages ۱۱۹-۱۶۵.
۵. R. F. Bunshah, C. V. Deshpandey, "Plasma Assisted Vapor Deposition Processes and Some Applications", *Surface and Coatings Technology*, ۲۷, (۱۹۸۶), Pages ۱-۲۱.
۶. C. E. Kril, R. Berringer, "Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis", *Philosophical Magazine*, ۷۷, (۱۹۹۸), Pages ۶۲۱-۶۴۰.

۷. M. Stoiber, E. Badisch, C. Lugmair, C. Mitterer, "Low-friction TiN coatings deposited by PACVD", *Surface and Coatings Technology*, ۱۶۳-۱۶۴, (۲۰۰۳), Pages ۴۵۱-۴۵۶.
۸. 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 TN coatings", *Surface and Coatings Technology*, ۹۹, (۱۹۹۸), Pages ۱۴۰-۱۴۶.
۹. E. De Las Heras, D.A. Egidi, P. Corengia, D. González-Santamaría, M. Flores Martinez, Duplex surface treatment of an AISI ۳۱۶L stainless steel; microstructure and tribologica l behaviour, *Surface & Coatings Technology*, ۲۰۲, (۲۰۰۸), Pages ۲۹۴۵- ۲۹۵۴.

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

C	Si	Mn	P	Cr	Mo	Ni	Al
۰.۰۳۲	۰.۳	۱.۲۸	۰.۰۳	۱۶.۲۰	۲.۰۶	۱۰.۰	۰.۰۲۶
Co	Cu	S	Nb	Ti	V	W	Fe
۰.۰۵	۰.۳۵	<۰.۰۰۳	۰.۰۱۵	۰.۰۰۳	۰.۰۹۳	۰.۰۶	Base

جدول ۲- شرایط ثابت عملیات پوشش دهی

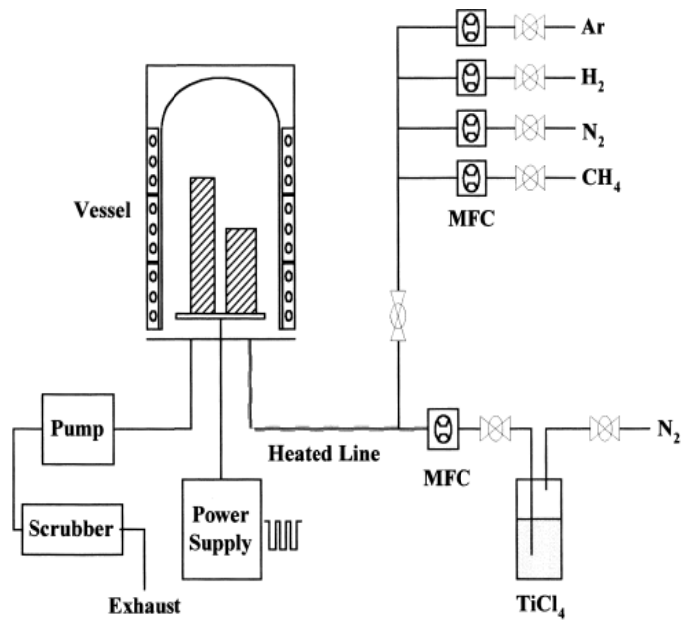
زمان	فشار	ولتاژ	جریان	فرکانس	دبی $TiCl_4$	دبی H_2	دبی Ar	دبی N_2
۱۸۰ min	۴ mbar	۶۰۰ V	۵ A	۱۰ KH	۱۲ SCCM	۲۰۰ SCCM	۱۵۰ SCCM	۸۵ SCCM

جدول ۳- مشخصات مربوط به پیک‌های اصلی حاصل از طیف اشعه ایکس و نتایج حاصل از آن

پارامتر شبکه ($^{\circ}A$)	اندازه دانه (nm)	فاصله صفحات ($^{\circ}A$)	FWHM (2θ)	دمای پوشش دهی ($^{\circ}C$)
۴/۰۹۸	۱۲	۲/۰۴۹	۰/۸۲۱	۴۷۰
۴/۶۲۱	۲۲/۴	۲/۰۶۳	۰/۴۰۴	۴۹۰
۴/۶۵۳	۴۷	۲/۱۷۸	۰/۲۵۱	۵۱۰

جدول ۴- ضخامت پوشش نمونه‌ها در شرایط مختلف پوشش دهی

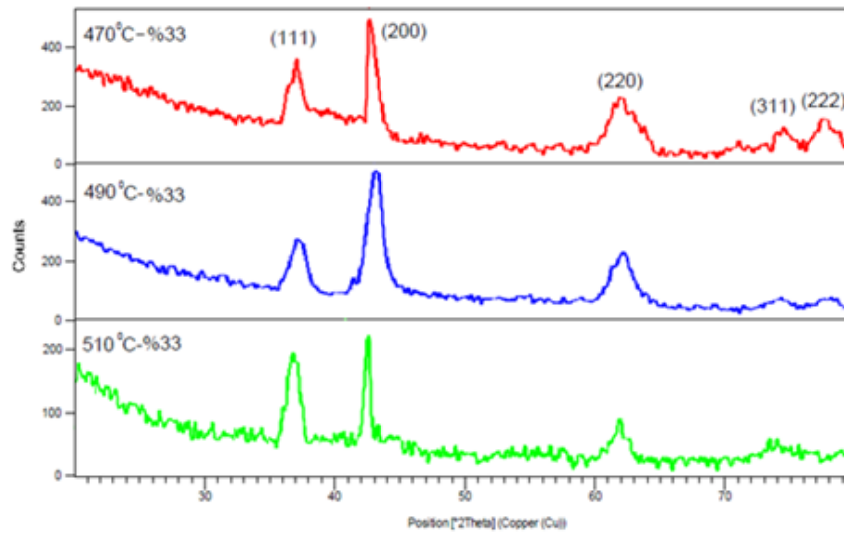
شرایط پوشش دهی	ضخامت پوشش (μm)
دمای $470^{\circ}C$ و چرخه کاری ۳۳٪	1.7 ± 0.1
دمای $490^{\circ}C$ و چرخه کاری ۳۳٪	1.8 ± 0.1
دمای $510^{\circ}C$ و چرخه کاری ۳۳٪	1.9 ± 0.1



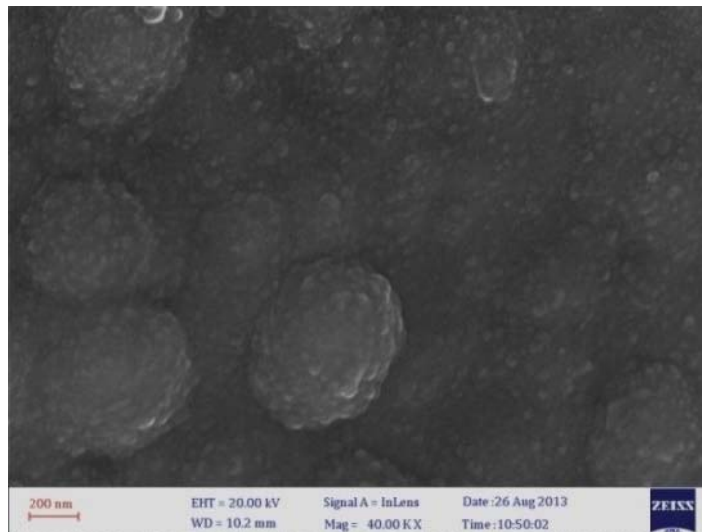
شکل ۱- تصویر شماتیک از سیستم PACVD [۱۹].



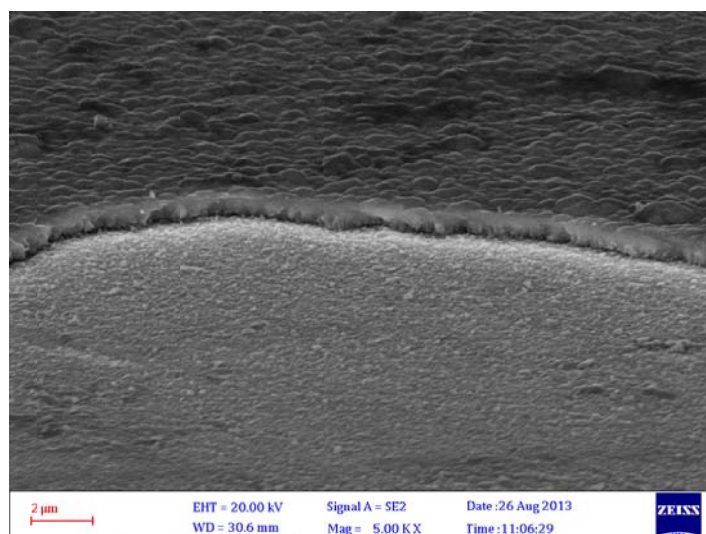
شکل ۲- نمونه پوشش دهی شده با TiN در دمای ۴۷۰°C و چرخه کاری ۳۳٪.



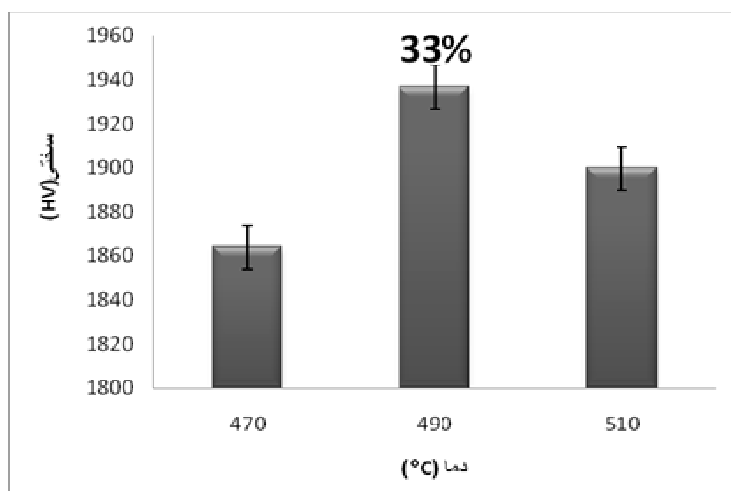
شکل ۳- نتایج XRD برای نمونه‌های TiN پوشش دهی شده در دماهای ۴۷۰، ۴۹۰، و ۵۰۰°C.



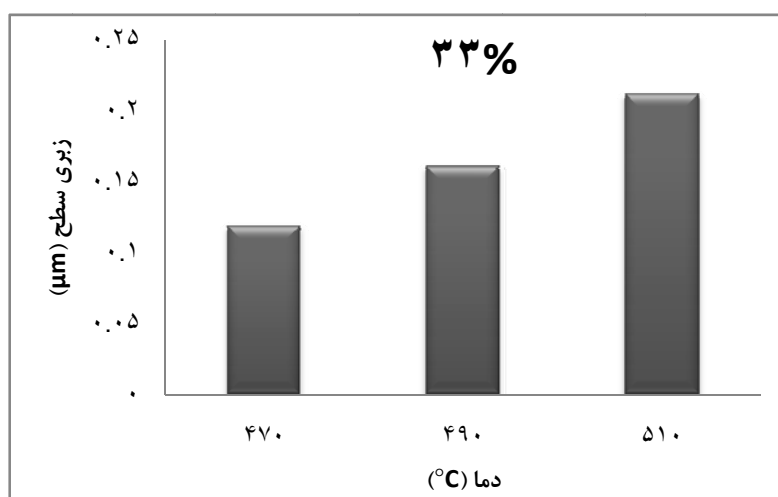
شکل ۴- تصویر FE-SEM از سطح پوشش دهی شده در دمای ۴۹۰°C.



شکل ۵- تصاویر FE-SEM برای تعیین ضخامت پوشش در چرخه کاری ۳۳٪ و دمای ۴۷۰°C.



شکل ۶- تغییرات سختی پوشش TiN با دمای پوشش دهی در چرخه کاری ۳۳٪:



شکل ۷- اثر دمای پوشش دهی بر زبری سطح پوشش های TiN در چرخه کاری ۳۳٪: