



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد تهران جنوب

دانشکده تحصیلات تکمیلی

سمینار برای دریافت درجه کارشناسی ارشد “M.Sc”

مهندسی مواد – شناسایی و انتخاب مواد مهندسی

عنوان :

بررسی خواص پوشش های نیتریدی ایجاد شده به روش PACVD

استاد راهنما :

نگارش:

فهرست مطالب

عنوان مطالب	شماره صفحه
چکیده	۱
مقدمه	۲
فصل اول : کلیات	۴
کلیات	۵
فصل دوم : روشهای لایه نشانی CVD و PACVD	۶
۱-۲- روش رسوب شیمیایی از فاز بخار (CVD)	۷
۱-۱-۲- سیستم CVD	۱۰
۲-۱-۲- اصول فرآیند و مکانیزم رسوب گذاری	۱۰
۳-۱-۲- پارامترهای فرآیند CVD	۱۱
۲-۲- روش رسوب شیمیایی بخار به کمک پلاسما (PACVD)	۱۳
۱-۲-۲- مزایای روش PACVD	۱۷
۲-۲-۲- معایب روش PACVD	۱۸
فصل سوم : پوشش های نیتریدی ایجاد شده به روش PACVD	۲۰
۱-۳- پوششهای نیتریدی دو تایی	۲۱
۱-۱-۳- پوشش TiN	۲۴
۱-۱-۱-۳- پارامتر شبکه TiN	۲۷
۲-۱-۱-۳- چسبندگی پوشش TiN	۲۸
۴-۱-۱-۳- خواص سایشی پوشش TiN	۳۳

۳۶	۲-۳- پوشش های چند تایی یا چند جزئی
۳۷	۱-۲-۳- پوشش TiAlN
۳۸	۱-۱-۲-۳- ترکیب شیمیایی TiAlN
۳۹	۲-۱-۲-۳- ساختار TiAlN
۴۲	۳-۱-۲-۳- مورفولوژی TiAlN
۴۳	۴-۱-۲-۳- رفتار اکسیداسیون TiAlN
۴۹	۵-۱-۲-۳- پایداری حرارتی TiAlN
۵۰	۶-۱-۲-۳- میکرو سختی پوشش TiAlN
۵۱	۷-۱-۲-۳- خواص سایشی TiAlN
۵۲	۲-۲-۳- پوشش TiCN
۵۴	۱-۲-۲-۳- ترکیب شیمیایی TiCN
۵۵	۲-۲-۲-۳- ریز ساختار پوشش TiCN
۵۷	۳-۲-۲-۳- چسبندگی پوشش TiCN
۵۸	۴-۲-۲-۳- سختی پوشش TiCN
۵۹	۳-۲-۳- پوشش TiBN
۵۹	۱-۳-۲-۳- ترکیب شیمیایی TiBN
۶۳	۲-۳-۲-۳- خواص سایشی TiBN
۶۸	۳-۳-۲-۳- نرخ رشدلایه TiBN
۶۹	۴-۳-۲-۳- خواص مکانیکی TiBN
۷۱	۳-۳- پوشش های چند لایه
۷۱	۱-۳-۳- پوشش TiN/TiBN
۷۲	۱-۱-۳-۳- ساختار پوشش TiN/TiBN

۷۴	TiN/TiBN پوشش خواص مکانیکی ۲-۱-۳-۳
۷۸	TiN/TiBN پوشش خواص تریبولوژیکی ۳-۱-۳-۳
۷۹	TiN/TiC پوشش ۲-۳-۳
۸۶	فصل چهارم : کاربردهای صنعتی پوششهای نیتریدی ایجاد شده به روش PACVD
۸۸	۱-۴- قالبهای ریخته گری تحت فشار آلومینیم
۹۵	۲-۴- قالبهای تزریق پلاستیک
۹۸	۳-۴- قالبهای شکل دهی ورقهای فلزی
۱۰۱	فصل پنجم : نتیجه گیری و پیشنهادات
۱۰۲	۱-۵- نتیجه گیری
۱۰۴	منابع و مأخذ
۱۰۵	فهرست منابع لاتین
۱۱۰	چکیده انگلیسی

فهرست جدول ها

عنوان	شماره صفحه
جدول ۱-۳ خواص فیزیکی بعضی نیتریدهای فلزی [۱۵]	۲۲
جدول ۲-۳ خواص مکانیکی بعضی نیتریدهای فلزی [۱۵]	۲۳
جدول ۳-۳ ترکیب شیمیایی TiN اکسید شده و $Ti_{1-x}Al_xN$ در سطح بیرونی و عمق $[۳۳] \cdot ۰/۵ \mu m$	۴۷
جدول ۳-۴ نرخ گازهای مصرفی هنگام پوشش دهی برای نمونه های مختلف [۳۵]	۵۳
جدول ۳-۵ توصیف بار های بحرانی بر اساس مکانیزم های مختلف تخریب [۲۱]	۶۴
جدول ۳-۶ بار های بحرانی پوشش های TiBN و TiCN بر اساس مکانیزم های مختلف تخریب در زمان تست خراشی [۲۱]	۶۴

فهرست شکل ها

شماره صفحه

عنوان

-
- شکل ۱-۲- شماتیکی از پوشش دهی CVD [۱]. ۷
- شکل ۲-۲- شماتیکی از مراحل پوشش دهی به روش CVD [۱]. ۱۱
- شکل ۳-۲- ایجاد پلاسما به روش کاتد سرد (DC/ Pulsed DC Discharge) [۱۲]. ۱۵
- شکل ۴-۲- ایجاد پلاسما به روش کاتد سرد (Hollow Cathode DC/ Pulsed) [۱۲]. ۱۶
- شکل ۵-۲- ایجاد پلاسما به روش فرکانس رادیویی (RF) [۱۲]. ۱۶
- شکل ۶-۲- ایجاد پلاسما به روش مایکرو ویو ECR (Electron Cyclotron Resonance) [۱۲]. ۱۶
- شکل ۱-۳- دیاگرام فازی دو تایی Ti-N [۱۶]. ۲۴
- شکل ۲-۳- شبکه کریستالی TiN [۱۵]. ۲۵
- شکل ۳-۳- تاثیر جریان گاز $TiCl_4$ و فشار کل بر پارامتر شبکه TiN [۱۸]. ۲۸
- شکل ۴-۳- چسبندگی پوشش TiN بر روی سطح فولاد AISI D₂ بر اساس نسبت $[N_2/H_2]$ [۲۷]. ۲۹
- شکل ۵-۳- تصاویر SEM از سطح مقطع شکست فولاد AISI D₂ با پوشش TiN که در ترکیب گاز (a) $60\% H_2$ و $40\% N_2$ و (b) $10\% H_2$ و $90\% N_2$ قبل از پوشش دهی نیتراسیون شده اند [۲۹]. ۳۰
- شکل ۶-۳- سختی و نرخ رسوب گذاری پوشش TiN به صورت تابعی از پارامترهای فرآیند شامل نرخ گاز $N_2, Ar, H_2, TiCl_4$ و فشار کل [۱۸]. ۳۲
- شکل ۷-۳- تاثیر مقدار کلر بر سختی و سایش پوشش TiN [۳۰]. ۳۳
- شکل ۸-۳- ضریب اسطکاک پوششهای TiN با مقادیر مختلف کلر در دمای اتاق [۳۲]. ۳۵

- شکل ۳-۹- تاثیر درجه حرارت بر ضریب اسطکاک و سایش پوشش TiN حاوی ۳۶
%۳/vat.کلر [۳۰].
- شکل ۳-۱۰- تاثیر ولتاژ و نسبت $AlCl_3/TiCl_4$ بر مقدار X در $Ti_{1-x}Al_xN$ [۳۴]. ۳۹
- شکل ۳-۱۱- الگوی پراش اشعه X از پوشش $Ti_{1-x}Al_xN$ با مقادیر مختلف x [۳۳]. ۴۱
- شکل ۳-۱۲- تاثیر مقدار Al بر پارامتر شبکه ساختار B_1 [۳۳]. ۴۲
- شکل ۳-۱۳- آنالیز XRD از پوشش $Ti_{1-x}Al_xN$ با مقادیر مختلف x [۳۴]. ۴۲
- شکل ۳-۱۴- میکروگراف SEM از سطح مقطع فیلم های TiAlN با کسر مولی AlN بین ۴۳
۹۶٪-۲٪ [۳۴].
- شکل ۳-۱۵- پروفیل عمق XPS اکسیژن و نیتروژن در پوشش TiN اکسید نشده [۳۳]. ۴۴
- شکل ۳-۱۶- پروفیل عمق XPS اکسیژن و نیتروژن در پوشش TiN اکسید شده [۳۳]. ۴۵
- شکل ۳-۱۷- پروفیل عمق XPS اکسیژن و نیتروژن در پوشش $Ti_{1-x}Al_xN$ ۴۶
[۳۳] ($x=0.4$).
- شکل ۳-۱۸- پروفیل عمق XPS اکسیژن و نیتروژن در پوشش $Ti_{1-x}Al_xN$ ($x=0.4$) [۳۳]. ۴۷
- شکل ۳-۱۹- تصویر میکروگراف SEM از سطح مقطع پوشش $Ti_{0.21}Al_{0.79}N$ [۳۴]. ۴۸
- شکل ۳-۲۰- پروفیل عمق فیلم $Ti_{0.21}Al_{0.79}N$ اکسید شده که به وسیله EPMA اندازه ۴۹
گیری شده است [۳۴].
- شکل ۳-۲۱- بررسی فاز هگزاگونال در دو فیلم $Ti_{1-x}Al_xN$ در زمان آنیل در اتمسفر ۵۰
[۳۴]Ar.
- شکل ۳-۲۲- تاثیر مقدار Al بر میکرو سختی فیلم $Ti_{1-x}Al_xN$ [۳۴]. ۵۱
- شکل ۳-۲۳- مقایسه نتایج تست سایش پوشش های مختلف TiAlN [۳۵]. ۵۲
- شکل ۳-۲۴- (a) شماتیک پوشش TiCN و (b) شیب ترکیب شیمیایی در عمق پوشش [۳۶]. ۵۵
- شکل ۳-۲۵- میکرو گراف TEM و نمودار SAED از سطح مقطع نمونه ۱ (جدول ۳-۵) [۳۶]. ۵۶

- شکل ۳-۲۶- میکرو گراف TEM و نمودار SAED از سطح مقطع نمونه ۳ (جدول ۳-۵) [۳۶]. ۵۷
- شکل ۳-۲۷- میکروگراف TEM و نمودار SAED از سطح مقطع نمونه ۵ (جدول ۳-۵) [۳۶] ۵۷
- شکل ۳-۲۸- میکروسختی پوشش TiCN و TiBN بدون عملیات نیتراسیون قبلی (PN) و ۵۹
با عملیات نیتراسیون [۲۱].
- شکل ۳-۲۹- نمودار XRD از TiN و نمودار GAXRD از پوشش های مختلف ۶۰
TiBN [۳۷].
- شکل ۳-۳۰- (a) شماتیک پوشش TiBN و (b) شیب ترکیب شیمیایی در عمق پوشش [۲۱]. ۶۲
- شکل ۳-۳۱- تاثیر نسبت گاز $N_2/TiCl_4$ بر غلظت عناصر مختلف در پوشش [۳۸]. ۶۳
- شکل ۳-۳۲- قسمت اصلی از یک ترک خراشی در پوشش TiBN بدون PN [۲۱]. ۶۵
- شکل ۳-۳۳- قسمت اصلی از یک ترک خراشی در پوشش TiBN با PN [۲۱]. ۶۶
- شکل ۳-۳۴- نتایج تست پین روی دیسک برای پوشش های TiB_2 , $TiB_{0.4}N_{0.8}$ ۶۷
TiN [۳۷].
- شکل ۳-۳۵- تاثیر نسبت گاز $N_2/TiCl_4$ و ولتاژ بر روی نرخ رشد لایه TiBN [۳۸]. ۶۸
- شکل ۳-۳۶- تاثیر مقدار B بر سختی و مدول یانگ پوشش های TiBN [۳۷]. ۶۹
- شکل ۳-۳۷- تاثیر نسبت $N_2/TiCl_4$ بر روی سختی TiBN [۳۸]. ۷۰
- شکل ۳-۳۸- تنش فشاری ذاتی پوشش های TiBN در دمای اتاق [۳۷]. ۷۰
- شکل ۳-۳۹- تصویر SEM از سطح مقطع شکست پوشش ۳۲ لایه TiN/TiBN [۳۹]. ۷۳
- شکل ۳-۴۰- تصویر زمینه روشن TEM (a) و میکروگراف EELS (b) که توزیع عنصر B را ۷۴
در پوشش ۳۰۰ لایه ای TiN/TiBN نشان می دهد [۳۹].
- شکل ۳-۴۱- وابستگی سختی و مدول الاستیک پوشش TiN/TiBN به تعداد لایه های ۷۵
پوشش [۳۹].
- شکل ۳-۴۲- رابطه بین تعداد لایه ها با نسبت H^3/E^2 در پوشش TiN/TiBN [۳۹]. ۷۶

- شکل ۳-۴۳- رابطه بین تعداد لایه ها با تنش های باقیمانده در پوشش TiN/TiBN [۳۹]. ۷۷
- شکل ۳-۴۴- منحنی ضریب اصطکاک پوشش ۴ لایه TiN/TiBN در فاصله لغزش ۱۰۰۰m [۳۹]. ۷۸
- شکل ۳-۴۵- منحنی ضریب اصطکاک پوشش ۱۲۸ لایه TiN/TiBN در فاصله لغزش ۱۰۰۰m [۳۹]. ۷۹
- شکل ۳-۴۶- دیاگرام انرژی آزاد سیستم Ti-C [۴۰] ۸۱
- شکل ۳-۴۷- نتایج RBS حاصل از فیلم TiC در پوشش TiN/TiC با نرخ گاز متفاوت CH₄ ۱۸sccm(a) و ۵sccm(b) و با جریان گاز ثابت TiCl₄ به مقدار ۳/۵g/h [۴۰]. ۸۲
- شکل ۳-۴۸- تصاویر SEM از پوشش چند لایه TiN/TiC با نرخ گاز متفاوت sccm(a). ۱۸CH₄ و ۲۰sccm(b) و با جریان گاز ثابت TiCl₄ به مقدار ۳/۵g/h [۴۰]. ۸۳
- شکل ۳-۴۹- آنالیز XRD از یک پوشش TiC با ۵ نرخ گاز متفاوت CH₄ [۴۰]. ۸۴
- شکل ۳-۵۰- مقایسه نمودار XRD پوشش چند لایه TiN/TiC و پوشش تک لایه TiC [۴]. ۸۵
- شکل ۳-۵۱- پیک های اوژه از پروفیل عمق پوشش چندلایه TiN/TiC [۴۰]. ۸۵
- شکل ۴-۱- تصویری از یک قالب دایکاست آلومینیم که به روش PACVD پوشش TiCN ۸۹
- داده شده است [۴۱].
- شکل ۴-۲- مقایسه تعداد قطعات تولید شده توسط قالب دایکاست با انواع پوششهای نیتريدی ایجاد شده به روش PACVD [۴۱]. ۹۰
- شکل ۴-۳- تصاویر SEM از پوششهای مختلف (a) TiN (b) TiCN (c) TiAlCN که بر روی سطح فولاد H11 به روش PACVD رسوب داده شده اند. نمونه ها داخل مذاب آلومینیم AlSi₇Mg در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت غوطه ور شده اند [۴۳]. ۹۲
- شکل ۴-۴- تصاویر AFM (۵×۵ μm^۲) از پوششهای مختلف (a) TiN (b) TiCN ۹۳

(c) TiBN (d) TiAlCN که بر روی سطح فولاد H11 به روش PACVD رسوب داده شده اند [۴۳].

شکل ۴-۵- نرخ اکسیداسیون TGA اندازه‌گیری شده در محیط اکسیژن/آرگن برای پوششهای ۹۵ مختلف که بر روی سطح فولاد H11 به روش PACVD رسوب داده شده اند (a) با شیب دمایی $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (b) آنیل همدمما در 650°C درجه سانتیگراد [۴۳].

شکل ۴-۶- تصویر SEM از سطح قالب بدون پوشش در پایان عمر مفید آن که از جنس فولاد ۹۶ گرم کار AISI H13 ساخته شده است [۴۱].

شکل ۴-۷- ضریب اصطکاک پین های PEI بر روی فولاد H13 (a) بدون پوشش (b) با پوشش ۹۸ TiCN در نیروی 10N و سرعت لغزش 10cm/s [۴۱].

شکل ۴-۸- منحنی ضریب اصطکاک در آزمایش پین روی دیسک یک فولاد غیر آلیاژی بر ۱۰۰ روی دیسک پوشش داده شده با TiN (نیرو 10N ، سرعت لغزش 10cm/s ، رطوبت نسبی ۳۵٪، مقدار کلر پوشش ۳/۴at.%) [۴۱].

چکیده

روش رسوب شیمیایی بخار به کمک پلاسما (PACVD) یکی از انواع روشهای CVD می باشد که از محیط پلاسما جهت لایه نشانی انواع پوشش های نیتریدی استفاده می شود. این روش دارای چسبندگی خوب CVD و دمای پایین روش PVD می باشد. دمای پوشش دهی در این روش حدود ۵۰۰ درجه سانتیگراد است که کمتر از دمای تمپر اکثر فولاد های ابزار می باشد به همین دلیل روش مناسبی جهت پوشش دهی این فولادها می باشد. در این تحقیق ابتدا مروری بر روشهای لایه نشانی CVD و PACVD صورت گرفت. سپس خواص مکانیکی، تریبولوژیکی، رفتار اکسیداسیون و همچنین چسبندگی پوشش های نیتریدی ایجاد شده به روش PACVD از قبیل TiBN, TiCN, TiAlN, TiN و پوشش های چند لایه TiN/TiBN و TiN/TiC مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تاثیر پارامترهای پوشش دهی مانند دبی گازهای ورودی به محفظه، ولتاژ دستگاه، فشار کل محفظه و دمای پوشش دهی نیز بر روی خواص این پوشش ها مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی ها نشان دادند که با افزودن عناصر آلیاژی از قبیل کربن، بور و آلومینیم به پوشش TiN و ایجاد پوششهای چندتایی اکثر خواص آنها مانند سختی، مقاومت به سایش، پایداری حرارتی در دمای بالا و مقاومت به اکسیداسیون بهبود می یابد. همچنین بوسیله انجام عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی بر روی سطح قبل از پوشش دهی، چسبندگی پوشش با زمینه را به طور چشمگیری می توان افزایش داد. همچنین در روش PACVD با افزایش ولتاژ دستگاه و فشار کل محفظه و همچنین دبی گاز پیش ماده، نرخ رشد لایه افزایش می یابد.

نیتريدیهای فلزی به خاطر سختی بالا و پایداری شیمیایی، مواد مناسبی برای پوشش های نازک صنعتی هستند. این پوشش ها اغلب دارای نقطه ذوب و سختی بالا، هدایت حرارتی و الکتریکی و مقاومت به خوردگی خوب می باشند. این خواص، کاربردهای وسیع آنها را ممکن ساخته که برای مثال می توان موانع نفوذی در میکروالکترونیک، پوشش های مقاومت به سایش در ابزارهای برشی، مقاومت به خوردگی و فرسایش لایه های روی ابزارهای مکانیکی و اپتیکی را نام برد. پوشش های نیتريدی فلزی می توانند به وسیله روش های رسوب فیزیکی بخار^۱ (PVD) و رسوب شیمیایی بخار^۲ (CVD) رسوب داده شوند. در روش PVD معمولاً سرعت رسوب گذاری و یکنواختی آن کمتر است، در ضمن پوشش های ایجاد شده در روش PVD به بعضی پوشش های حائل نیاز دارند که باعث پیچیده شدن فرآیند پوشش دهی و افزایش هزینه می شود. روش CVD معمولی نیاز به درجه حرارت بالا به منظور فعال کردن فاز گازی و انجام واکنش های سطحی برای ایجاد لایه فیلم جامد در روی سطح دارد که ممکن است باعث خسارت و یا تخریب مواد حساس به درجه حرارت شود.

کاربردهای صنعتی پوششهای سخت و مقاوم به سایش حدود ۳۰ سال پیش با روش CVD شروع شد. درجه حرارت این فرآیند که بین ۸۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتیگراد بود این روش را به استفاده از مواد پایدار در برابر حرارت مانند کاربیدهای سماتنه محدود می کرد. گاهی اوقات فولادهای ابزار نیز که تلورانس ابعادی نسبتاً پایین داشتند بطوریکه احتمال تغییرات ابعادی در آنها بعد از پوشش دهی و عملیات حرارتی پس از آن کم بود، با این روش پوشش داده می شد. توسعه و پیشرفت روشهای PVD در دهه ۸۰ موجب ترقی و پیشرفت پوشش دهی فولادهای ابزاری گرم کار و تندبر شد زیرا

۱ - Physical Vapour Deposition

۲ - Chemical Vapour Deposition

درجه حرارت این روش معمولا از ۵۰۰ درجه سانتیگراد تجاوز نمی کند و کمتر از دمای تمپر این فولادها می باشد. با این حال نیاز به فشار کم در روشهای PVD (۱-۰/۱ Pa) و همچنین خطی بودن پوشش دهی آنها و نیاز به چرخش نمونه جهت ایجاد پوشش همگن و یکنواخت، باعث بروز مشکلاتی در پوشش دهی قطعات صنعتی از قبیل قالبهای دایکاست، قالبهای تزریق پلاستیک و همچنین قالبهای شکل دهی ورق در مقایسه با ابزارهای برشی شده است.

معمولا برای غلبه بر مشکلات فوق از روش رسوب شیمیایی بخار به کمک پلاسما^۱ (PACVD) استفاده می شود که ترکیبی از مزایای روش CVD و PVD را شامل می شود. در این روش پلاسما با فراهم کردن محیطی از گاز یونیزه شده، و با تشکیل ذرات فعال شده که به پیش ماده شیمیایی حمله می کنند، باعث می شود که پیش ماده در دمای کمتری نسبت به سایر روش های فعال شونده با گرما تجزیه شده و بر سطح زیر لایه رسوب کند. کار کردن در فشار چند ده تا چند صد پاسکال و پوشش دهی قطعات با شکل های پیچیده هندسی و بزرگ بدون نیاز به چرخش قطعه، و همچنین دمای کاری پایین این روش (حدود ۵۰۰ درجه سانتیگراد) از جمله خصوصیات و مزایای آن می باشد.

۱ - Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition