بسم الله الرحمن الرحیم

دانشکده مهندسی مکانیک

پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد مهندسی مواد

گرایش شناسایی و انتخاب و روش ساخت مواد مهندسی

بررسی ایجاد لایه نازک TiN به روش PACVD بر روی فولاد ابزار و تاثیر آن بر مقاومت خوردگی

نگارش

ندا محمدیان

اساتید راهنما

دکتر حمید خرسند - دکتر سید محمد حسین سیادتی

تابستان ۱۳۹۲

تقدیم به:

جناب آقای دکتر شاهرخ آهنگرانی، عضو هیئت علمی سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، که در تمام مراحل نگارش این پایان‌نامه بنده را از مساعدت و راهنمایی‌های ارزنده خود بهره‌مند ساختند.

تقدیم به:

پدرم؛ به پاس همه فداکاری هایش،

مادرم؛ به پاس وجود سرشار از عاطفه اش،

مادربزرگ بهتر از جانم،

و یگانه برادرم،

باشد که همراه و یاورم در موفقیت‌های بعدی باشید.

تاسیس ۱۳۰۷

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

تاییدیه هیأت داوران

اعضای هیأت داوران، پس از مطالعه پایان‌نامه خانم **ندا محمدیان** با عنوان:

بررسی ایجاد لایه نازک TiN به روش PACVD بر روی فولاد ابزار و تاثیر آن بر مقاومت خوردگی

صحت و کفایت تحقیق انجام شده را برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد رشته **مهندسی مواد – گرایش شناسایی و انتخاب روش ساخت مواد مهندسی** تأیید می‌کنند.

اعضای هیئت داوران	نام و نام خانوادگی	امضاء
استاد راهنما	دکتر حمید خرسند	
استاد راهنما	دکتر سید محمد حسین سیادتی	
استاد ممتحن خارجی	دکتر شاهرخ آهنگرانی	
استاد ممتحن داخلی	دکتر رضا اسلامی فارسانی	
نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر رضا اسلامی فارسانی	

تاسیس ۱۳۰۷

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

اظهارنامه دانشجو

اینجانب **ندا محمدیان** دانشجوی کارشناسی ارشد رشته **مهندسی مواد – گرایش شناسایی و انتخاب روش ساخت مواد مهندسی** در دانشکده **مهندسی مکانیک** دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، گواهی می‌نمایم که تحقیقات ارائه شده در پایان‌نامه با عنوان:

بررسی ایجاد لایه نازک TiN به روش PACVD بر روی فولاد ابزار

و تاثیر آن بر مقاومت خوردگی

با راهنمایی اساتید محترم جناب آقای دکتر **حمید خرسند** و جناب آقای دکتر **سید محمد حسین سیادتی**، توسط شخص اینجانب انجام شده است. صحت و اصالت مطالب نگارش شده در این پایان‌نامه مورد تأیید می‌باشد. در مورد استفاده از کار دیگر محققان به مرجع مورد استفاده اشاره شده است. به علاوه گواهی می‌نمایم که مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی توسط اینجانب یا فرد دیگری در هیچ جا ارائه نشده است و در تدوین متن پایان‌نامه چارچوب (فرمت) مصوب دانشگاه را به طور کامل رعایت کرده‌ام.

امضاء دانشجو:

تاریخ:

تاسیس ۱۳۰۷

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

حق طبع، نشر و مالکیت نتایج

۱- حق چاپ و تکثیر این پایان‌نامه متعلق به نویسنده و اساتید راهنمای آن می‌باشد. هرگونه تصویربرداری از کل یا بخشی از پایان‌نامه تنها با موافقت نویسنده یا کتاب‌خانه دانشکده مهندسی مکانیک دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی مجاز می‌باشد.

۲- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی می‌باشد و بدون اجازه کتبی دانشگاه به شخص ثالث قابل واگذاری نیست.

۳- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

تشکر و قدردانی

در پایان مرحله‌ای دیگر از تحصیل، به شرط ادب و احترام بر خود واجب می‌دانم قدردان تمام عزیزانی باشم که در فراز و فرودهای این راه همراهم بودند.

از اساتید راهنمای پروژه جناب آقایان دکتر حمید خرسند و دکتر سید محمد حسین سیادتی که سختی‌های راه از استواری قدم‌هایشان نکاست، قدردانی می‌نمایم.

از جناب آقایان دکتر شاهرخ آهنگرانی و دکتر رضا اسلامی فارسانی، که داوری پایان‌نامه اینجانب را با بزرگواری پذیرفتند، سپاسگزارم.

و هم‌چنین از کارکنان سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران تشکر می‌نمایم.

توفیق روزافزون ایشان آرزوی همیشگی اینجانب خواهد بود.

ندا محمدیان

تابستان ۱۳۹۲

چکیده

CVD پلاسمایی (PACVD) یک تکنیک موفق مورد استفاده برای رسوب دهی پوشش های یکنواخت مقاوم به سایش بر روی زیرلایه های با اشکال هندسی پیچیده می باشد. در این مطالعه، رفتار خوردگی پوشش های نانوساختار TiN رسوب دهی شده بر روی فولاد ابزار گرم کار AISI H11 به وسیله PACVD پالسی جریان مستقیم بررسی شد. نیتروژن دهی پلاسمایی در یک محفظه شامل ۲۵٪ حجمی N_2 و ۷۵٪ حجمی H_2 در $^{\circ}C$ ۵۳۰ به مدت ۴ساعت اعمال شد. عملیات PACVD در همان محفظه شامل Ar، N_2 و گازهای H_2 به همراه بخار $TiCl_4$ برای ۲ ساعت در فشار ۲mbar، دمای $^{\circ}C$ ۴۷۵، برای چرخه های کاری مختلف (۳۳، ۵۰ و ۶۰٪) انجام شد. پوشش ها توسط XRD، FE-SEM، EDX، AFM، تست میکروسختی سنجی و تست خوردگی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۳/۵٪ NaCl بررسی شدند. نتایج نشان می دهند که نرخ خوردگی در چرخه کاری ۶۰٪ بالاتر از مقادیر اندازه گیری شده در دیگر چرخه های کاری می باشد. اعمال چرخه های کاری بالاتر منجر به تشکیل سطوح زبرتر می شود. به علاوه، زبری فیلم ها با توجه به این پارامتر ۳۶/۵۴nm - ۱۳/۱۱ اندازه گیری شد. همچنین در چرخه کاری پایین دانه های ریزتری تشکیل شدند که نقش مهمی را در رفتار خوردگی دارد. بالاترین سختی پوشش با مقدار $HV_{0.05}$ ۱۷۷۸ برای چرخه کاری ۳۳٪ بدست آمد.

واژه های کلیدی:

پوشش های TiN، نانوساختار، PACVD ، چرخه کاری، مقاومت به خوردگی، نیتروژن دهی پلاسمایی

فهرست مطالب

عنوان.....صفحه

فصل اول: مقدمه.....۱

فصل دوم: مروری بر منابع.....۴

۲-۱- ویژگی کلی نیتریدها.....۵

۲-۱-۱- تیتانیوم نیترید.....۵

۲-۱-۲- ویژگی ها و خواص تیتانیوم نیترید.....۶

۲-۱-۳- کاربردهای پوشش TiN.....۷

۲-۱-۴- انواع شیمیایی دیگر TiN.....۱۰

۲-۲- انواع روش های اعمال لایه های نازک TiN.....۱۱

۲-۲-۱- روش پوشش دهی فیزیکی بخار (PVD).....۱۳

۲-۲-۲- روش پوشش دهی شیمیایی بخار (CVD).....۱۵

۲-۲-۲-۱- رسوب نشانی شیمیایی در فشار اتمسفری (APCVD).....۱۶

۲-۲-۲-۲- رسوب دهی شیمیایی بخار لایه اتمی(ALCVD).....۱۷

۲-۲-۲-۳- رسوب دهی شیمیایی بخار در فشار پایین(LPCVD).....۱۷

۲-۲-۲-۴- رسوب دهی شیمیایی بخارآلی فلزی (MOCVD).....۱۸

۲-۲-۲-۵- رسوب دهی شیمیایی بخار پلاسمایی میکروویو (MPCVD)..... ۱۹

۲-۲-۲-۶- رسوب دهی شیمیایی بخار گرمایی سریع(RTCVD)..... ۲۰

۲-۲-۲-۷- رسوب دهی شیمیایی بخار پلاسمایی دور(RPCVD)..... ۲۰

۲-۲-۲-۸- رسوب دهی شیمیایی بخار با خلاء خیلی بالا(UHVCVD)..... ۲۰

۲-۲-۲-۹- رسوب دهی شیمیایی بخار پلاسمایی (PACVD)..... ۲۱

۲-۳- تعاریف و مفاهیم اولیه رسوب نشانی شیمیایی بخار پلاسمایی (PACVD)..... ۲۱

۲-۳-۱- انواع پلاسما..... ۲۲

۲-۳-۱-۱- پلاسمای تخلیه شار (میکروویو)..... ۲۴

۲-۳-۱-۲- رزونانس سیکلوترون الکترونی (ECR)..... ۲۶

۲-۳-۱-۳- پلاسمای RF..... ۲۸

۲-۳-۱-۴ پلاسمای قوسی..... ۲۹

۲-۳-۲- تخلیه الکتریکی برای فرآیند..... ۳۰

۲-۴- چرخه کاری در PACVD پالسی جریان مستقیم..... ۳۲

۲-۵- مزایای PACVD..... ۳۴

۲-۶- محدودیت های PACVD ۳۶

۲-۷- زیرلایه در پوشش تیتانیوم نیترید PACVD..... ۳۷

۲-۸- مروری بر تحقیقات مشابه..... ۴۱

۲-۹- جمع بندی..... ۴۲

فصل سوم: مواد آزمایش و روش تحقیق..... ۴۵

۳-۱- مراحل انجام تحقیق..... ۴۶

۳-۲- انتخاب زیر لایه و آماده سازی آن..... ۴۸

۳-۳- انتخاب پارامترها و پیش عملیات کندوپاش و فرآیند نیتروژن دهی..... ۴۹

۳-۴- انتخاب پارامترها و لایه نشانی PACVD TiN..... ۵۱

۳-۵- آنالیز پراش پرتوی ایکس (XRD)..... ۵۳

۳-۶- میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) و پرتو ایکس انتشاری انرژی (EDX)..... ۵۳

۳-۷- آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)..... ۵۴

۳-۸- تست سختی ویکرز..... ۵۴

۳-۹- تست خوردگی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک..... ۵۵

فصل چهارم: نتایج و بحث..... ۵۷

۴-۱- توپوگرافی سطحی لایه های TiN..... ۵۸

۴-۲- ضخامت لایه های TiN..... ۶۱

۴-۳- مورفولوژی سطح و اندازه دانه ۶۳

۴-۴- زبری سطح لایه های TiN..... ۶۷

۴-۵- سختی سطح لایه های TiN..... ۶۸

۴-۶- مقاومت خوردگی لایه های TiN..... ۷۱

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادها..... ۷۹

۵-۱- نتیجه گیری..... ۸۰

۵-۲- راه آینده..... ۸۲

مراجع و منابع..... ۸۳

فهرست جداول

شماره و شرح جدول.....صفحه

جدول ۲-۱- ویژگی ها و خواص تیتانیوم نیترید.....۷

جدول ۲-۲- افزایش عمر ابزار پوشش دهی شده با TiN.....۸

جدول ۲-۳- ویژگی های انواع پلاسما.....۲۴

جدول ۲-۴- درجه حرارت های معمول در رسوب نشانی به روش CVD حرارتی و پلاسمایی.....۳۵

جدول ۲-۵- کاربرد ها و خواص فولادهای گرم کار کروم دار.....۴۰

جدول ۳-۱- ترکیب شیمیایی فولاد ابزار گرم کار H11.....۴۸

جدول ۳-۲- پارامترهای نیتروژن دهی پلاسمایی.....۵۰

جدول۳-۳- شرایط لایه نشانی TiN دستگاه PACVD.....۵۲

جدول ۴-۱- مقایسه رفتار خوردگی در چرخه های کاری مختلف در دمای رسوب نشانی ۴۷۵ °C.....۷۲

فهرست اشکال

شماره و شرح اشکال.....صفحه

شکل ۲-۱- کاربرد پوشش تیتانیوم نیترید در ایمپلنت های پزشکی.....۹

شکل۲-۲- یک چاقو با پوشش تیتانیوم اکسی نیترید.....۱۱

شکل ۲-۳- روش های پوشش دهی سطح بر اساس حالت پوشش دهی.....۱۲

شکل۲- ۴- طرح واره مکانیزم فرآیند MOCVD.....۱۹

شکل ۲-۵- طرح واره واکنش های پلاسما در فاز گاز شامل: یون های منفی (-)، رادیکال ها (R)، ذرات تهییج شده (*)، فوتون ها ($h\vartheta$)، مولکول های ترکیبی (CM) و ذرات سریع (FN).....۲۲

شکل ۲-۶- طرح واره واکنش های سطح پلاسما شامل: ۱- جذب فیزیکی، ۲- جذب شیمیایی، ۳- جذب شیمیایی تجزیه کننده، ۴- تشکیل ترکیب فرار، ۵- واجذبی، ۶- واجذبی ذارت غیر فعال.....۲۳

شکل ۲-۷- دستگاه پلاسمای میکروویو برای رسوب نشانی الماس.....۲۵

شکل ۲-۸- طرح وارهی از دستگاه رسوب نشانی میکروویو از نوع رزونانس سیکلوترون الکترونی (ECR) ۲۷

شکل ۲-۹- طرح واره دستگاه رسوب نشانی شیمیایی به کمک پلاسمای RF.....۲۹

شکل ۲-۱۰- تاثیر بمباران یونی در طول رشد فیلم در (الف) T_{on} پایین، (ب) T_{on} بالا.....۳۲

شکل ۲-۱۱- نرخ رشد لایه های TiN با دانسیته جریان در رآکتورهای با سایز مختلف.....۳۳

شکل۲-۱۲- قالب (فولاد ابزار AISI H13) PACVD Ti(C,N)پوشش دهی شده برای دایکست تحت فشار آلومینیوم یک پمپ روغن [۳۶]..... ۳۸

شکل ۲-۱۳- تعداد تزریق ها در دایکست تحت فشار آلومینیوم مرکز یک پمپ روغن برای نیتروژن دهی و پوشش های مختلف PACVD، پایان عمر توسط کیفیت سطح نامطلوب ریخته گری تعیین گردیده است..... ۳۹

شکل ۳-۱- فلوچارت مراحل انجام تحقیق..... ۴۷

شکل ۳-۲- طرح واره دستگاه PACVD..... ۵۰

شکل ۳-۳- تصویر نمونه پوشش TiN داده شده..... ۵۲

شکل ۳-۴- سل الکتروشیمیایی به کارگرفته شده جهت انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی..... ۵۵

شکل ۳-۵- دستگاه پتانسیودینامیک-گالوانواستات مورد استفاده جهت انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی..... ۵۶

شکل ۴-۱- نمایش سه بعدی از AFM پوشش های TiN برای چرخه های کاری: (الف) ۳۳٪، (ب) ۵۰٪ و (ج) ۶۰٪ رسوب دهی شده بر روی H11 در دمای رسوب دهی ۴۷۵ °C ۵۹

شکل ۴-۲- مورفولوژی SEM برش عرضی پوشش های TiN رسوب دهی شده توسط PACVD برای چرخه های کاری (الف) ۶۰٪، (ب) ۵۰٪ و (ج) ۳۳٪ رسوب دهی شده بر روی H11 در دمای ۴۷۵ °C..... ۶۲

شکل ۴-۳- تغییرات ضخامت پوشش های TiN برای چرخه های کاری مختلف..... ۶۳

شکل ۴-۴- گراف های XRD نمونه TiN رسوب دهی شده برای چرخه های کاری (الف) ۳۳٪، (ب) ۵۰٪ و (ج) ۶۰٪ رسوب دهی شده بر روی H11 در دمای ۴۷۵ °C با زاویه بین ۱۰ تا ۴۰ درجه..... ۶۵

شکل ۴-۵- مورفولوژی SEM پوشش های TiN رسوب دهی شده توسط PACVD برای چرخه های کاری (الف) ۶۰٪، (ب) ۵۰٪ و (ج) ۳۳٪ رسوب دهی شده بر روی H11 در دمای ۴۷۵ °C ۶۶

شکل ۴-۶- زبری سطح میانگین پوشش های TiN در چرخه های کاری مختلف، رسوب دهی شده بر روی H11 در دمای رسوب دهی ۴۷۵ °C ۶۸

شکل۴-۷- نمودار سختی برای نمونه های مختلف ۶۹

شکل ۴-۸- منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه ها در چرخه های کاری (الف) ۶۰٪، (ب) ۵۰٪ و (ج) ۳۳٪ ، در دمای محیط ۷۲

شکل ۴-۹- چگونگی تعیین شیب های تافل و جریان خوردگی در روش اکستراپولاسیون تافل ۷۳

شکل ۴-۱۰- آنالیز عنصری EDX پوشش های TiN رسوب دهی شده توسط PACVD برای چرخه های کاری (الف) 33٪، (ب) ۵۰٪ و (ج) ۶۰ ٪ رسوب دهی شده بر روی H11 در دمای ۴۷۵ °C ..... ۷۶ -۷۷

فصل اول: مقدمه

۱- مقدمه

پوشش سخت TiN با داشتن مقاومت زیاد به سایش و خوردگی، نقش فوق العاده مهمی را در صنعت دارد [۳-۱]. امروزه پوشش هایی که از طریق رسوب نشانی فیزیکی (PVD)[1] و رسوب نشانی شیمیایی (CVD)[2] ایجاد می شوند، کاربرد های زیادی دارند. بر خلاف روش CVD که در دمای بالا (در حدود ۱۲۰۰-۸۰۰ درجه سانتی گراد) لایه نشانی انجام می گیرد، در روش PVD این دما به حدود ۲۰۰ درجه سانتی گراد برای این لایه کاهش می یابد. اما با توجه به اینکه در پوشش های PVD سطوح فقط به صورت مستقیم پوشش داده می شوند و حفرات، کانال ها و دیواره قطعات پوشش داده نمی شوند، بنابراین نمی توان به پوششی کاملا یکنواخت دست یافت. در این حالت به کمک پلاسما در روش رسوب نشانی شیمیایی (PACVD)[3] می توان دمای لایه نشانی را تا حدود ۵۰۰ درجه سانتی گراد برای لایه نشانی TiN بر روی فولاد کاهش داد. پلاسما، یون ها و رادیکال هایی را ایجاد می کند که برای انجام واکنش شیمیایی فوق العاده آماده می باشند که این باعث رسوب نشانی در دماهای کمتر می شود [۲]. واکنش ۱-۱ واکنشگرهای اصلی سیستم لایه نشانی TiN و رابطه شیمیایی بین آن ها را نشان می دهد. دمای انجام این واکنش بدون حضور پلاسما حدود ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد می باشد:

$$TiCl_4 + 1/2N_2 + 2H_2 \rightarrow TiN + 4HCl \qquad (۱-۱)$$

[1]- Physical Vapor Diposition
[2]- Chemical Vapor Diposition
[3]- Plasma Assisted Chemical Vapor Diposition

ایجاد پوشش یکنواخت از طریق فرآیند لایه نشانی شیمیایی به کمک پلاسما یکی دیگر از مزیت های آشکار این روش می باشد [۲].

لایه ها می توانند با تغییر در پارامترهای مختلف لایه نشانی با مورفولوژی و ریزساختارهای متفاوتی ایجاد گردند. به طور مثال، فازها، اندازه دانه ها، عیوب، ناخالصی و حالت تنش می تواند تحت تاثیر پارامترهای لایه نشانی باشد، که این خود باعث تغییر در خواص مکانیکی و سطحی لایه می شود [۳]. برای کاربردهای خاص، لایه ها با مورفولوژی و ریزساختاری که برای خاصیت مورد نظر بهینه شده اند، ایجاد می شود. به عنوان مثال، در کاربردهایی که پوشش های مورد نظر در معرض تنش های کششی و فشاری بزرگی قرار دارند و در حالت خوردگی شدید هستند، باید از ایجاد ساختار ستونی که مسیرهایی با قدرت نفوذ زیاد به سمت زیر لایه دارند، جلوگیری کرد [۳]. بنابراین، برای تکنیک های مختلف لایه نشانی یک درک کلی از وابستگی مورفولوژی و ریزساختار به پارامترهای فرآیند لازم و ضروری به نظر می رسد. در این تحقیق، سعی شده است تا با به دست آوردن پارامترهای بهینه لایه نشانی به روش رسوب نشانی شیمیایی به کمک پلاسما، پوششی از جنس TiN با سختی زیاد بر زیر لایه ای از فولاد گرم کار ایجاد شود. نتایج رشد و ویژگی های سطحی پوشش های PACVD TiN در چرخه های کاری مختلف با توجه به تاثیر زمان روشنایی و خاموشی بررسی شد. همچنین رفتار خوردگی پوشش های نانوساختار TiN مورد مطالعه قرار گرفت.