

## مشخصه یابی پوشش‌های سخت Me (SiCN) (فلزات واسطه = Me) و تاثیر آنها در بهبود عملکرد زیر آیند

الهه شریفی<sup>۱\*</sup>، سارا خمسه<sup>۲\*</sup>، امیرسعید شیرانی<sup>۳</sup>، بهرام رمضانزاده<sup>۴</sup>

- ۱- دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۹۴۱۱-۱۹۸۳۹.
- ۲- دانشیار، گروه پژوهشی نانو فناوری رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵.
- ۳- دانشیار، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۹۴۱۱-۱۹۸۳۹.
- ۴- دانشیار، گروه پژوهشی روکش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵.

### چکیده

طول عمر و کارایی تجهیزات صنعتی، عمدتاً به ساختار و نحوه عملکرد آنها در محیط‌های مهاجم وابسته است. به همین منظور، حفاظت از سطح تجهیزات از اهمیت بالایی برخوردار است. در دهه‌های اخیر، پوشش‌های سخت چندجزئی به شدت مورد توجه جوامع علمی و صنعتی قرار گرفته است. تاکنون، انواع مختلفی از پوشش‌های چند جزئی بر پایه فلزات واسطه، همچون کرم، تیتانیوم و فلزات واسطه دیرگداز، به طور گسترده برای استفاده به عنوان پوشش‌های محافظ مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با این حال، دیگر اجزای تشکیل‌دهنده پوشش‌های بر پایه فلزات مذکور (به عنوان مثال کربن، نیتروژن و سیلیکون)، ریخت‌شناسی سطح و اندازه دانه‌ها، نقش بسیار مهمی در خواص و کاربرد آنها خواهد داشت. به عنوان مثال پوشش‌های دو جزئی نیتریدی نمی‌توانند عملکرد خوبی در شرایط سایشی داشته باشند، در حالی که پوشش‌های دو جزئی کاربیدی کاندیدهای قابل توجهی برای این شرایط هستند. با این حال، پوشش‌های نازک سه‌جزئی کربو نیترید، می‌توانند خواص مکانیکی و عملکرد سایشی و اصطکاک بهتری را نسبت به پوشش‌های دو جزئی ارائه دهند. از سوی دیگر، برخی از خواص پوشش‌های مبتنی بر فلزات واسطه مانند مقاومت در برابر اکسیدشدن، تنش پسماند و عملکرد اصطکاکی را می‌توان با دوپ کردن سیلیکون (Si) به میزان قابل توجهی بهبود بخشید.

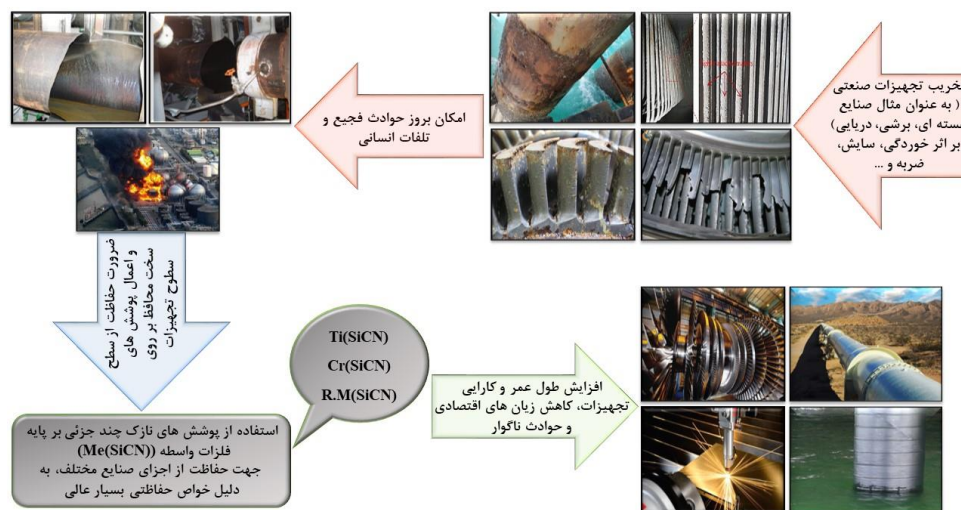
### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:  
تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۳/۰۸  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۷/۰۷  
در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۰۳/۳۰  
شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۷۲۷۸  
شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.1.4.9

### واژه‌های کلیدی:

پوشش‌های چند جزئی Me (SiCN)  
مورفولوژی  
خواص مکانیکی  
خواص ضد خوردگی  
خواص تریبولوژی



\*Corresponding author: khamseh-sa@icrc.ac.ir

e\_sharifi@sbu.ac.ir



## Characterization of Me (SiCN) Hard Coatings (Me = Transition Metals) and Their Effect on Improving Substrate Performances

Elahe Sharifi<sup>\*1</sup>, Sara Khamseh<sup>\*2</sup>, Amir Saeed Shirani<sup>1</sup>, Bahram Ramezanzadeh<sup>3</sup>

1- Faculty of Engineering, Shahid Beheshti University, P. O. Box: 693911-9839, Tehran, Iran.

2- Department of Nanomaterials and Nanocoatings, Institute for Colour Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

3- Department of Surface Coating and Corrosion, Institute for Colour Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: 29-05-2021

Accepted: 29-09-2021

Available online: 20-06-2022

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.1.4.9

### Keywords:

Multi-component coatings Me(SiCN)

Morphology

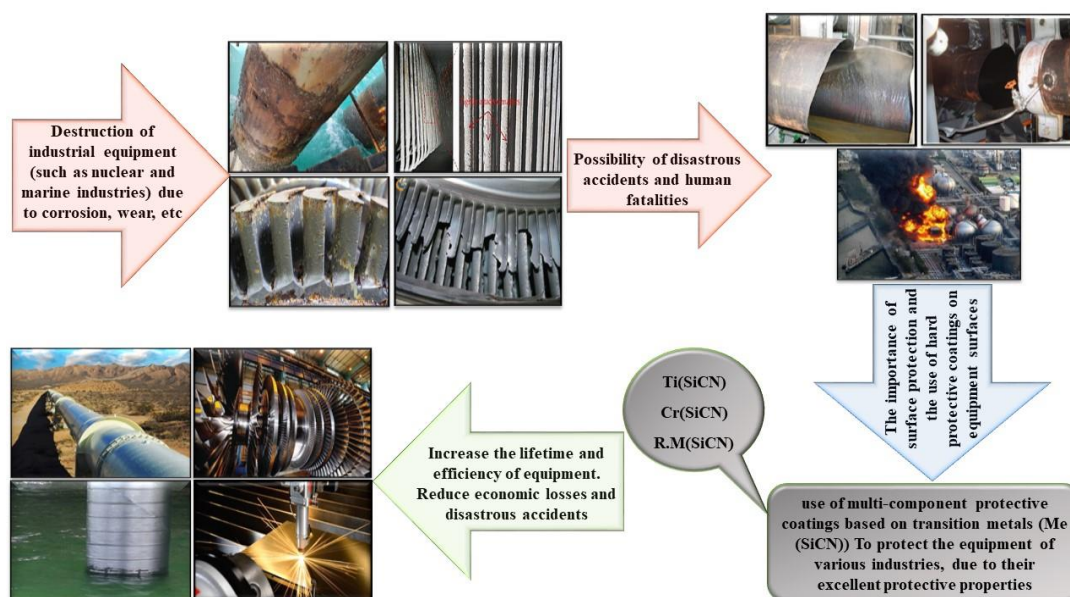
Mechanical properties

Anti-corrosion properties

Tribological properties.

### ABSTRACT

Industrial equipment's lifetime and efficiency depend mainly on its structures and performances in the harsh conditions of aggressive environments. Therefore, the protection of the equipment's surface is significant. In recent decades, multi-component hard coatings have been highly regarded in scientific and industrial communities. Different types of transition metal-based multi-component coatings, such as coatings based on chromium, titanium, and refractory metals, have been widely used as protective coatings. However, other components of these coatings (such as carbon, nitrogen, and silicon), surface morphology, and grain size will play essential roles in their properties and applications. For example, two-component transition-metal nitride coatings can not be used in abrasion conditions, while transition-metal carbide coatings are a significant candidate. However, three-component transition-metal Carbonitride coatings can provide better mechanical properties and tribological performances than Two-component coatings. On the other hand, some properties of transition metal-based coatings, such as oxidation resistance, residual stress, and frictional performance, can be significantly improved by doping silicon (Si).



\*Corresponding author: [khamseh-sa@icrc.ac.ir](mailto:khamseh-sa@icrc.ac.ir)

[e\\_sharifi@sbu.ac.ir](mailto:e_sharifi@sbu.ac.ir)



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

## ۱- مقدمه

در بسیاری از صنایع، اجزاء و تجهیزات در معرض پدیده‌های مختلفی همچون سایش و خوردگی قرار می‌گیرند. این امر بر کارایی آنها اثر گذاشته و یا موجب خرابی و از بین رفتن آنها می‌شود، که زیان‌های اقتصادی هنگفتی را در پی خواهد شد. بنابراین استفاده از پوشش‌های محافظ با خواص مکانیکی مناسب، مقاومت به سایش، چقرمگی شکست<sup>۱</sup> بالا و پایداری شیمیایی قابل توجه می‌تواند طول عمر تجهیزات را افزایش و زیان‌های اقتصادی را به حداقل برساند. پوشش‌های نازک محافظ بر پایه فلزات واسطه<sup>۲</sup> (تیتانیوم (Ti)، کرم (Cr)، نیوبیم (Nb)، مولیبدن (Mo)، تنگستن (W) و غیره)، به دلیل خصوصیات جالب توجهی مانند سختی بالا، مقاومت در برابر سایش عالی، ضریب اصطکاک کم و عملکرد خوب در برابر خوردگی، به طور گسترده به عنوان پوشش‌های محافظ در صنایع مختلف (به عنوان مثال صنایع هسته‌ای، صنایع دریایی، ابزارآلات برشی، خودروسازی، مهندسی پزشکی و غیره) مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱-۳]. گزارشات متعددی در زمینه تهیه و خواص فوق‌العاده پوشش‌های بر پایه این فلزات، منتشر شده و به دنبال آن تحقیقات بسیاری بر روی بهبود هر چه بیشتر عملکرد آنها، انجام گرفته است که روز به روز در حال افزایش می‌باشد. بنابراین، توجه به این نکته که این فلزات در قالب پوشش‌های مختلف نیتریدی، کاربیدی، کربونیتریدی و غیره، چه خواص و کاربردهای منحصر به فردی دارند، بسیار حائز اهمیت است. پوشش‌های نیتریدی بر پایه این فلزات، دارای ساختار بلوری، مقاومت نسبتاً خوب در برابر خوردگی، رسوبات و انواع سایش می‌باشند و قدرت چسبندگی<sup>۳</sup> بسیار خوبی بر سطح زیرآیندهای فولادی دارند. این پوشش‌ها برای محافظت از اجزایی که در معرض ذرات سخت قرار دارند و مقاومت در برابر ضربه و سایش ضروری می‌باشد، بسیار کاربردی هستند [۴-۷]. پوشش‌های کاربیدی این فلزات، به دلیل حضور فاز بی‌شکل در ساختار، ضریب اصطکاک بسیار کمی نسبت به پوشش‌های نیتریدی دارند. این پوشش‌ها، در موارد کاربردی مانند ابزارهای برشی، ابزار جراحی، اتصال‌دهنده‌ها، اسپیندل‌ها<sup>۴</sup>، زره شافت‌ها<sup>۵</sup>، نازل‌ها، شیرها و مواردی که ضریب

اصطکاک کم و مقاومت در برابر سایش چسبان<sup>۶</sup> مورد نیاز است، مناسب می‌باشند [۸-۱۱]. اگرچه پوشش‌های کاربیدی و نیتریدی فلزات واسطه، به طور گسترده به عنوان پوشش‌های مقاوم در برابر سایش، ضربه و خوردگی مورد استفاده قرار می‌گیرند و بسیاری از مشکلات مهندسی را حل کرده‌اند، اما چالش‌های جدید مربوط به کاربرد این پوشش‌ها در محیط‌های به شدت تهاجمی، نیازمند توسعه پوشش‌های جدید با ترکیبی عالی از خواص مکانیکی، خوردگی، سایش و اصطکاک چه در دمای اتاق و چه در دمای بالا می‌باشد. طبق نظریه‌های موجود در حوزه مواد کامپوزیتی، تجمع دو ماده متفاوت منجر به دستیابی به ماده ای می‌شود که بهترین خواص هر دو ماده را دارد و خواص نامناسب هر دو، در آن حذف خواهد شد. این نظریه، پژوهشگران را بر آن داشت که پوشش‌های نیتریدی و کاربیدی را با هم ترکیب کنند. پوشش‌های سه‌جزئی حاصل از ترکیب نیتریدها و کاربیدهای فلزات واسطه، (به عنوان مثال WCN، TiCN، CrCN و غیره)، ترکیبی از مزایای پوشش‌های فوق را داشته و عملکرد خوبی نشان داده‌اند. پوشش‌های MeCN، مقاومت در برابر سایش و خواص محافظتی بسیار بهتری نسبت به پوشش‌های MeC و MeN دارند. همچنین سختی، چقرمگی شکست و قدرت چسبندگی پوشش به زیرآیند در این پوشش‌های سه‌جزئی، بسیار بیشتر از موارد فوق می‌باشد [۱۵-۱۲]. با اینکه از پوشش‌های MeCN به طور گسترده در صنایع مختلف استفاده می‌شود، با این وجود مقاومت پایین در برابر ضربه و اکسیدشدن، مانع کاربردی بودنشان در ماشین‌کاری با سرعت بالا می‌شود. به همین منظور، محققان به سراغ عنصر دیگری جهت الحاق به پوشش‌های فوق رفتند. دوپ کردن سیلیکون در پوشش بر پایه کربو نیترید، منجر به تولید پوشش‌های چهارتایی MeSiCN می‌شود که نسبت به پوشش‌های MeCN به مراتب سختی بالاتری دارند، در برابر اکسیدشدن تا دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد مقاومت می‌کنند و عملکرد اصطکاکی بسیار خوبی در محلول‌های آبی، به دلیل روانکاری سیلیکا ژل هیدراته حاصل از اکسیدشدن اصطکاکی سیلیسیدها، از خود نشان می‌دهند. همچنین به دلیل ایجاد لایه‌های غیرفعال اکسیدهای سیلیکون، مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌ها پس از دوپ‌شدن سیلیکون، نسبت به پوشش‌های دو و سه‌جزئی افزایش می‌یابد [۲۰-۱۶].

در ابتدای معرفی فلزات واسطه جهت تهیه پوشش‌های سخت و مقاوم، پوشش‌های بر پایه تیتانیوم توجه زیادی را به خود جلب کردند. در حقیقت موضوعی که موجب تشویق محققان به گسترش تحقیقات در این حوزه شد، این بود که قطعات پوشش داده شده با پوشش‌های بر پایه تیتانیوم، دارای طول عمر و کارایی بسیار بالاتری نسبت به قطعات بدون پوشش بودند [۲۴-۲۱]. علی‌رغم این که پوشش‌های

<sup>۱</sup> چقرمگی شکست یک روش کمی برای بیان مقاومت یک ماده نسبت به انتشار ترک است که با  $K_{Ic}$  نشان داده می‌شود و دارای واحد  $MPa \cdot m^{1/2}$  می‌باشد.

<sup>۲</sup> Transition metal

<sup>۳</sup> قدرت چسبندگی، در واقع بیشینه تنش مکانیکی است که می‌تواند در سطح مشترک پوشش و زیرآیند، تحمل شود. این استحکام در واقع استحکام چسبندگی است که بر اساس نیرو بر واحد سطح، تعریف می‌شود.

<sup>۴</sup> Spindle

<sup>۵</sup> Shaft sleeve

<sup>۶</sup> Adhesive wear

مقاومت قطعات را در برابر سایش افزایش داد و باعث افزایش عمر آنها شد. همچنین با این روش می‌توان از خوردگی قطعات جلوگیری کرد. اگرچه آبرکاری کرم سخت محاسن زیادی دارد اما دارای معایبی نیز هست که استفاده از آن را به شدت محدود خواهد کرد. یکی از مهم‌ترین عیوب این روش، مشکل زیست محیطی، بهداشتی و ایمنی کرم شش ظرفیتی می‌باشد. همچنین اگر پوشش‌دهی به درستی صورت نگیرد، قطعا برای قطعه اشکال بوجود خواهد آمد و در پوشش تنش ایجاد خواهد شد. یکی دیگر از معایب روش مذکور، عدم یکنواختی مناسب رسوب کرم در آبرکاری کرم می‌باشد. باید تاکید نمود آنقدر خطر کرم شش ظرفیتی مورد استفاده در این روش برای بشر زیاد است که با وجود تمام محاسن، دانشمندان در حال جایگزینی این روش با روش‌های دیگر (به عنوان مثال استفاده از پوشش‌های بر پایه کرم دو ظرفیتی (کرم II) و کرم سه ظرفیتی (کرم III)) می‌باشند. از اینرو، پوشش‌های چند جزئی بر پایه کرم (مانند، نیتريدها، کاربيدها، کربونیتريدها و غيره)، به شدت مورد توجه محققان قرار گرفته و کاربردهای زیادی در صنایع دارند [۲۶، ۱۸، ۱۷]. امروزه، پوشش‌های CrN به دلیل سختی بالا، مقاومت در برابر سایش و مقاومت در برابر اکسیدشدن به طور گسترده‌ای در ابزارهای برشی و قطعات مکانیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. علاوه بر این، پوشش‌های CrN می‌توانند عملکرد دریل کاری را به طور قابل توجهی بهبود بخشند و عمر مفید ابزار برش را افزایش دهند [۳۰، ۷]. به همین منظور، پژوهش‌های فراوانی بر روی خواص و کاربردهای این پوشش‌ها، انجام شده است.

کای<sup>۵</sup> و همکارانش [۳] به بررسی خواص ضد خوردگی پوشش‌های CrN لایه نشانی شده بر روی فولاد زنگ نزن 316L پرداختند. نتایج حاصل نشان داد پوشش با اندازه دانه بزرگ‌تر مقاومت به خوردگی بهتری دارد [۳]. همچنین زینگران<sup>۶</sup> و همکارانش [۶]، به بررسی تاثیر نسبت عناصر تشکیل‌دهنده پوشش‌های CrN لایه نشانی شده روی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴، بر خواص سایشی و اصطکاک پرداخته و بیان کردند که مقدار جریان نیتروژن اعمالی در زمان لایه نشانی، بر روی خواص مختلف پوشش‌ها بسیار تاثیر گذار است. شکل ۱ میکروسختی پوشش‌های CrN را در برابر تغییرات جریان نیتروژن نشان می‌دهد. واضح است که ابتدا با افزایش جریان نیتروژن از ۱۵ سانتی‌متر مکعب در دقیقه به ۳۰ سانتی‌متر مکعب در دقیقه، میکروسختی افزایش قابل توجهی را نشان می‌دهد، اما با افزایش بیش‌تر جریان نیتروژن، سختی کاهش می‌یابد.

بر پایه Ti بسیاری از مشکلات مهندسی را حل کردند، اما هنوز مشکلاتی وجود داشت که این پوشش‌ها توانایی حل کردن آنها را نداشتند. از اینرو، پوشش‌های بر پایه فلز واسطه کرم به دلیل مقاومت اکسایش و خوردگی بالا، چقرمگی شکست بالا و خواص تریبولوژی و مکانیکی عالی مورد توجه قرار گرفتند [۲۶، ۲۵، ۱۹، ۱۷]. اما به سرعت این پوشش‌ها در پژوهش‌ها و بسیاری از صنایع، جای خود را به پوشش‌های بر پایه فلزات واسطه دیرگداز دادند؛ زیرا از آنجایی که مهم‌ترین خصیصه فلزات واسطه دیرگداز، دمای ذوب بالای آنها می‌باشد، فلزات مذکور بطور معمول در برابر خزش از خود پایداری نشان می‌دهند و همگی دارای پایداری نسبی در برابر اسیدها می‌باشند. این فلزات به آسانی اکسید می‌شوند اما این واکنش در یک حجم از فلز، با کاهش سرعت روبرو است زیرا پس از اکسیدشدن، یک لایه اکسید فلزی پایدار بر سطح فلز پدید می‌آید (به جز فلز رنیم (Re) که دارای اکسید فرار است و بنابراین در دمای بالا پایداری آن در برابر یورش اکسیژن خوب نیست، چون لایه اکسید فلزی خیلی زود از دست می‌رود و بخار می‌شود). بنابراین پوشش‌های بر پایه فلزات واسطه دیرگداز خواص منحصر بفردی را ارائه می‌دهند و در حال حاضر بسیار مورد توجه مهندسی و محققین می‌باشند [۲۹-۲۷، ۹]. در این مقاله، مشخصه‌های پوشش‌های چند جزئی بر پایه کرم، تیتانیوم و فلزات واسطه دیرگداز، که توسط تکنیک‌های رسوب دهی فیزیکی بخار<sup>۱</sup> (به عنوان مثال کندوپاش مغناطیسی<sup>۲</sup>) بر روی مواد با کاربردهای متفاوت لایه نشانی می‌شوند، مورد بررسی قرار گرفته و مقایسه می‌شوند، تا بدین منظور بتوان به درک عمیق‌تری از کاربرد و خواص این نوع پوشش‌ها دست یافت.

## ۲- پوشش‌های بر پایه فلز واسطه کرم

کرم فلزی سخت، شکننده با رنگ سفید نقره‌ای می‌باشد که در سال ۱۷۹۸ میلادی به وسیله واکلین<sup>۳</sup> کشف شد. این عنصر در گروه ششم جدول تناوبی عناصر قرار دارد. کرم به دلیل ویژگی‌های قابل توجهی چون جلاپذیری، سختی و خاصیت ضد خوردگی، از اواسط سده ۱۹۰۰ تا به الان در پوشش‌های محافظتی مورد استفاده قرار گرفته و بسیار موفق عمل کرده است [۲۶، ۱۸، ۱۷].

آبرکاری کرم<sup>۴</sup>، یکی از قدیمی‌ترین روش‌های پوشش‌دهی در جهان می‌باشد، بطوری که گفته شده است پیل الکتریکی ابداع شده در زمان اشکانیان، جهت آبرکاری فلزات بکار می‌رفته است. آبرکاری کرم فلزات، یکی از مقرون به صرفه‌ترین و آسان‌ترین روش‌ها برای محافظت از فلز می‌باشد به طوری که به وسیله این روش می‌توان

<sup>1</sup> Physical Vapor Deposition (PVD)

<sup>2</sup> magnetron sputtering deposition

<sup>3</sup> V.L.Vauquelin

<sup>4</sup> Chrome plating

<sup>5</sup> Cai

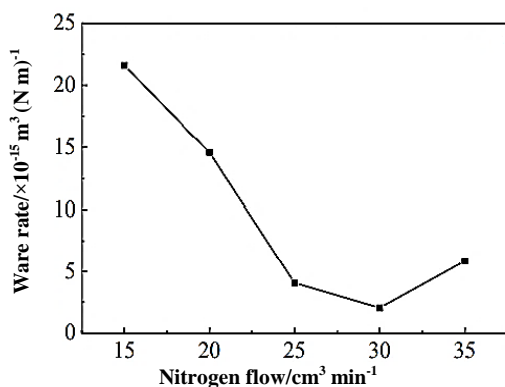
<sup>6</sup> Xingrun

مورد بررسی قرار دادند و مشاهده کردند که با تغییر جریان نیتروژن از ۱۵ سانتی‌متر مکعب در دقیقه به ۳۰ سانتی‌متر مکعب در دقیقه، ضریب اصطکاک از ۱/۳ به ۰/۹۳ کاهش می‌یابد و با افزایش بیشتر جریان نیتروژن به ۳۵ سانتی‌متر مکعب در دقیقه، این عامل به ۱/۱ افزایش می‌یابد. از آنجایی که ضریب اصطکاک عمدتاً به ناهمواری سطح و خصوصیات مکانیکی پوشش‌ها بستگی دارد، با افزایش سختی پوشش و کاهش زبری سطح، ضریب اصطکاک کاهش می‌یابد و برعکس. بنابراین طبق نتایج قبلی، مشاهده می‌شود که ضریب اصطکاک هنگامی که جریان نیتروژن ۳۰ سانتی‌متر مکعب در دقیقه است، حداقل مقدار و نوسان را نشان می‌دهد و به تبع آن نرخ سایش کم‌ترین مقدار را خواهد داشت (شکل ۲).

بنابر مطالب فوق، می‌توان تایید کرد که در صورت تهیه پوشش‌های نیتريد کرم با ریزساختار بهینه، این پوشش‌ها خواص ضد خوردگی و سایش و اصطکاک جالب توجهی نسبت به زیرآیند از خود نشان می‌دهند و می‌توانند نقش محافظتی خوبی داشته باشند. نتایج تحقیقات متعدد نشان داده است که پوشش‌های کاربرد کرم هم در صورت تهیه با ریزساختار بهینه، خواص قابل توجهی خواهند داشت، که این خصوصیات نیز همانند سایر پوشش‌های چند جزئی، به نسبت عناصر وابسته است. به عنوان نمونه، ژائو<sup>۱</sup> و همکارانش [۳۱] خواص پوشش‌های کاربردی فلز کرم را در آب دریا بررسی کردند و دریافتند که این خواص به شدت به نسبت Cr/C وابسته می‌باشد. مشاهدات آنها نشان داد که با افزایش مقدار کربن، سختی و مدول الاستیک، به ترتیب از ۳۰ گیگا پاسکال به ۱۷ گیگا پاسکال و از ۴۱۷ گیگا پاسکال به ۱۹۵ گیگا پاسکال کاهش می‌یابد [۳۱]، و ضریب اصطکاک در هوای اتاق، حدوداً از ۰/۳۱ به ۰/۱۲ و در آب دریا از ۰/۱۴ به ۰/۰۷ کاهش خواهد داشت (شکل ۳).

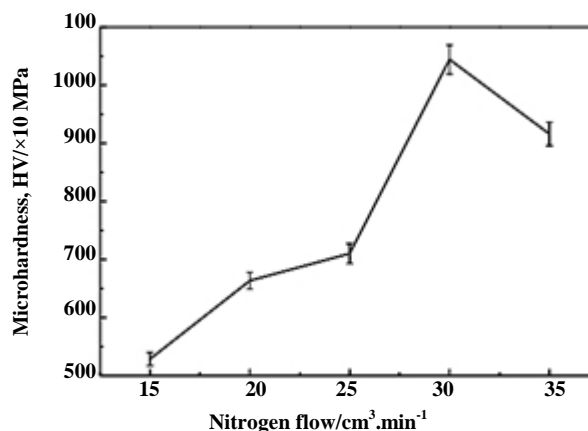
<sup>1</sup> Mean free path

<sup>2</sup> Zhao



شکل ۲: ضریب اصطکاک و نرخ سایش پوشش‌های CrN [۶].

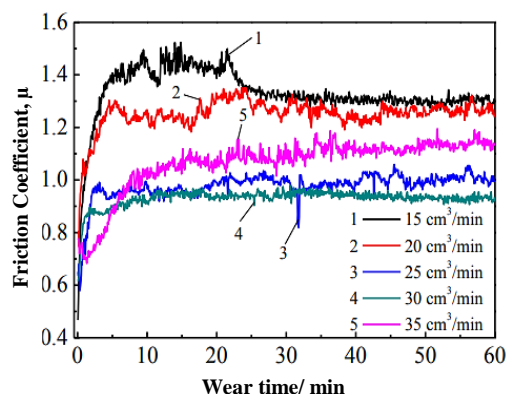
Figure 2: Friction coefficient and wear rate of CrN films [6].



شکل ۱: تاثیر جریان نیتروژن روی میکروسختی پوشش‌های CrN [۶].

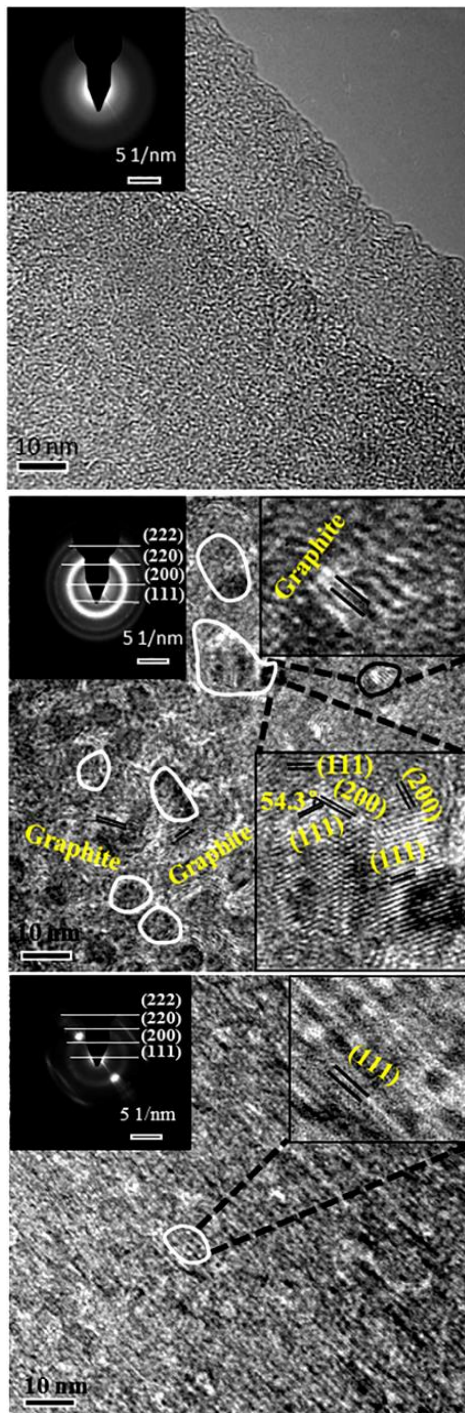
Figure 1: Impact of nitrogen flow on microhardness of CrN films [6].

نتیجه مذکور را می‌توان با دلایل زیر توجیه کرد [۶]: افزایش جریان نیتروژن باعث افزایش مقدار N در محفظه لایه نشانی می‌شود که در شرایط مناسب با یون‌های Cr واکنش می‌دهد و در نتیجه پوشش‌های یکنواخت و فشرده‌ای در سطح ایجاد می‌کند که سختی بالایی خواهند داشت. از طرف دیگر، افزایش جریان پلاسما تعداد نیتروژن را افزایش می‌دهد که این امر منجر به افزایش بسامد برخورد پلاسما و کاهش میانگین مسیرهای آزاد<sup>۱</sup> ذرات گاز می‌شود. کاهش میانگین مسیرهای آزاد، به معنای کاهش انرژی و حرکت رسیده روی زیرآیند می‌باشد که منجر به آسیب کم‌تر به سطح می‌گردد و پوشش‌ها صاف‌تر و یکنواخت‌تر خواهند شد. با این حال، افزایش بیش از حد جریان نیتروژن منجر به نیتريد شدن هدف به دلیل تشکیل CrN و پوشاندن کل سطح آن می‌شود که نشان‌دهنده مسمومیت کامل هدف می‌باشد و منجر به کاهش نرخ لایه نشانی خواهد شد؛ این رخداد برای تشکیل پوشش‌های یکنواخت و فشرده با سطح صاف و سختی بالا، مناسب نیست [۶]. این پژوهشگران همچنین ضریب اصطکاک در هوا و خواص سایشی این پوشش‌ها را



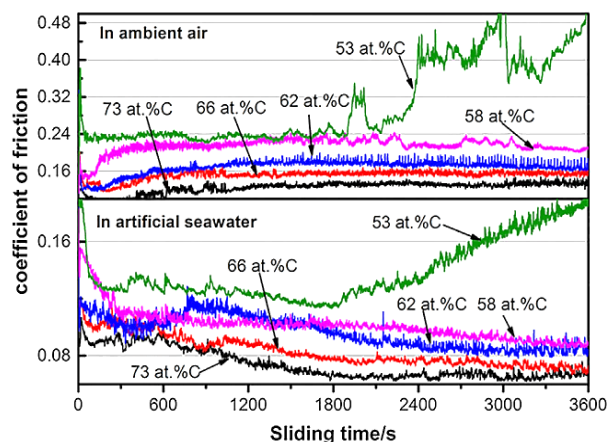


و CrCN لایه نشانی شده بر روی فولاد زنگ نزن 316L را در سیال شبیه سازی شده بدن مقایسه کردند. نتایج نشان داد که با افزایش تدریجی مقدار کربن، ساختار پوشش‌ها به مراتب متراکم‌تر و منسجم‌تر خواهد شد (شکل ۵).



شکل ۴: تصاویر TEM و پوشش‌های CrC یا مقادیر مختلف کربن: (a) ۵۸٪-، (b) ۶۲٪-C، (c) ۶۶٪-C [۳۱].

Figure 4: TEM micrographs of CrC films containing different carbon contents: (a) 58 at. %, (b) 62 at. %, (c) 66 at. %



شکل ۳: ضریب اصطکاک پوشش‌های لایه نشانی شده، در محیط هوا / آب دریا [۳۱].

Figure 3: Friction coefficient of as-deposited films in air/seawater conditions [31].

علت این نتایج، از میکروساختار پوشش‌ها نشات می‌گیرد، چرا که با افزایش مقدار کربن، فاز بی‌شکل در پوشش به مرور افزایش یافته و منجر به کاهش سختی و ضریب اصطکاک می‌شود. افزایش فاز بی‌شکل و کاهش ساختار بلوری با افزایش میزان کربن، در تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۱</sup> (TEM) به وضوح قابل مشاهده است (شکل ۴).

با بررسی مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌های CrC لایه نشانی شده بر روی فولاد زنگ نزن 316L در آب دریا، مشاهده شد که تمام نمونه‌های پوشش داده شده دارای پتانسیل خوردگی نوبل‌تر (۰/۰۳ تا ۰/۰۸ ولت) و چگالی جریان خوردگی کمتری نسبت به زیرآیند بدون پوشش می‌باشند؛ که ثابت می‌کند سرعت خوردگی زیرآیندهای پوشش‌دار کمتر از فولاد بدون پوشش است [۳۱]. همچنین، پوشش‌های با مقادیر بالاتر Cr دانسیته جریان خوردگی پایین‌تر و مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به سایر پوشش‌ها دارند (جدول ۱). نتایج پژوهش خوبی از پوشش‌های کاربرد کرم بدست آورد [۳۱].

با وجود خواص جالب توجه پوشش‌های دو جزئی پایه کرم، اگر این پوشش‌ها با هم ترکیب شده و پوشش سه‌جزئی کربونیتريد کرم را تشکیل دهند، طبق نظریه‌های موجود در حوزه مواد کامپوزیتی انتظار می‌رود که برخی خواص، بهبود یافته و پوشش اصلاح گردد [۳۰]. وانگ<sup>۲</sup> و همکارانش [۱۳] این موضوع را مورد بررسی قرار دادند. آنها با اضافه کردن عنصر کربن به ساختار پوشش CrN، تاثیر تغییرات غلظت کربن را بر خاصیت الکتروشیمیایی پوشش CrCN بررسی کرده و ریخت‌شناسی و خواص ضدخوردگی پوشش‌های CrN

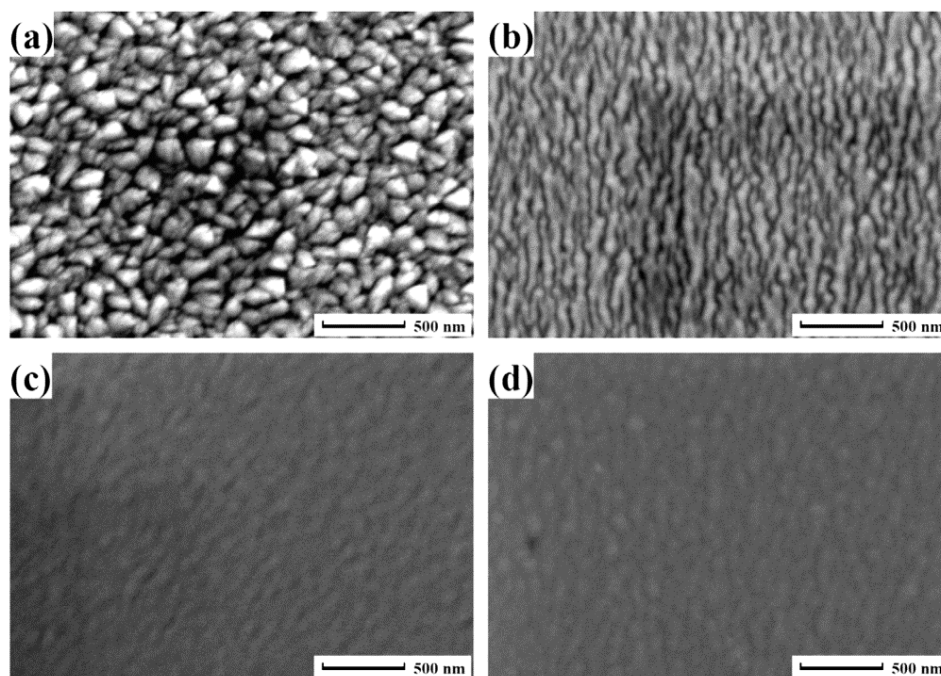
<sup>1</sup> Transmission Electron Microscopy

<sup>2</sup> Wang

جدول ۱: پتانسیل خوردگی و چگالی جریان خوردگی زیرآیند بدون پوشش و پوشش‌دار [۳۱].

Table 1: Tafel polarization parameters of bare and coated substrates.

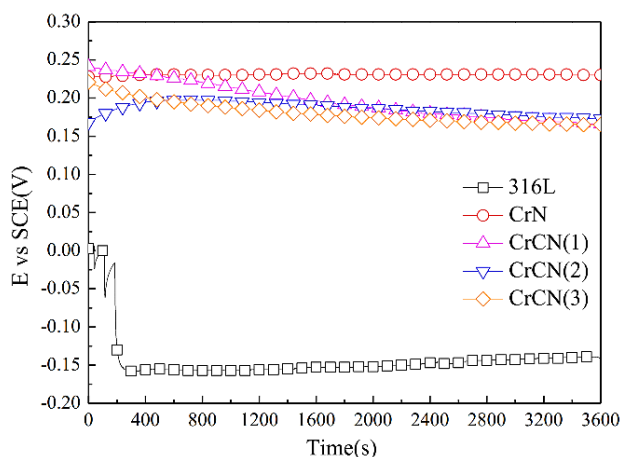
Sample	73%-C	66%-C	62%-C	58%-C	53%-C	Bare substrate
$E_{corr}$ (V)	-0.08	-0.05	-0.04	-0.05	-0.03	-0.20
$i_{corr}(\times 10^{-7} A/cm^2)$	1.58	0.96	0.75	0.49	0.18	8.43



شکل ۵: تصاویر SEM پوشش‌های CrCN با مقادیر مختلف کربن: (a) CrN، (b) ۱۵/۴٪، (c) ۵۲/۶٪، و (d) ۷۵٪ -C [۳۶].

Figure 5: Topographies of (a) CrN, (b) 15.4%-C, (c) 52.6%-C, and (d) 75%-C films.

متراکم و پیوندهای قوی N-C است؛ زیرا این پیوندها به راحتی در محیط خورنده شکسته نمی‌شوند و منجر به مقاومت در برابر خوردگی بالای فاز a-CN<sub>x</sub> و متعاقباً پوشش CrCN می‌گردند [۲۶].



شکل ۶: OCP فولاد زنگ‌نزن 316L بدون پوشش و پوشش‌دار [۱۳].

Figure 6: OCPs of the coated and uncoated 316 L stainless steel [13].

آنها همچنین تأثیر پوشش‌ها بر پتانسیل مدار باز<sup>۱</sup> (OCP) و مقاومت در برابر خوردگی فولاد را بررسی کردند و دریافتند که OCP زیرآیندهای فلزی پوشش داده شده با پوشش‌های CrN و CrCN، به دلیل تشکیل اکسید کرم روی سطح، نسبت به زیرآیندهای بدون پوشش، بالاتر بوده و این پوشش‌ها به خوبی از نفوذ الکترولیت جلوگیری کرده و در نهایت منجر به کاهش جریان انحلال آندی می‌گردند (شکل ۶) [۱۳].

علاوه بر این، نتایج نشان داد که مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌های CrCN از پوشش‌های CrN بهتر است؛ زیرا چگالی جریان خوردگی پوشش‌های سه‌جزئی CrCN، نسبت به پوشش‌های CrN در سیال شبیه‌سازی شده بدن انسان، کمتر و مقاومت پلاریزاسیون آنها از پوشش‌های CrN بیشتر بود که نشان‌دهنده مقاومت بالای آنها در برابر خوردگی می‌باشد (جدول ۲). دلیل عملکرد ضد خوردگی بهتر پوشش CrCN نسبت به پوشش CrN، تشکیل فاز a-CN<sub>x</sub> با ریخت

<sup>1</sup> Open circuit potential

بخش کربنی پوشش، متشکل از پیوندهای  $sp^2$ ،  $sp^3$  و C-C، نسبت داده شد؛ زیرا با اضافه شدن عنصر کربن به پوشش CrN و تشکیل پوشش CrCN، فاز سخت  $Cr_7C_3$  با پیوند C-C که بسیار سخت‌تر از پیوند Cr-N است، تشکیل می‌شود و این ساختار کربنی متشکل از پیوندهای  $sp^2$ ،  $sp^3$  و C-C، می‌تواند میکرو بلورها و خوشه‌هایی را در پوشش تشکیل دهد که منجر به افزایش سختی پوشش می‌شوند (شکل ۸). صحت حضور پیوندهای C-C، C-Cr،  $sp^3$  C-C و  $sp^3$  C-C در ساختار بخش کربنی، توسط آزمون XPS ثابت شد (شکل ۹). بنابراین از آنجایی که توانایی پوشش برای مقاومت در برابر تخریب مکانیکی و خرابی، با سختی و مدول الاستیک زیاد بهبود می‌یابد، می‌توان نتیجه گرفت که پوشش‌های CrCN در این زمینه مقاومت بهتری دارند [۲۵]. جهت بررسی عملکرد سایش، تغییرات ضریب اصطکاک و نرخ سایش، پوشش‌های CrN و CrCN در برابر لغزش گلوله‌های  $Si_3N_4$  در هوای محیط، آب مقطر و آب دریا مورد آزمایش قرار گرفتند.

<sup>1</sup> Potentiodynamic polarization test

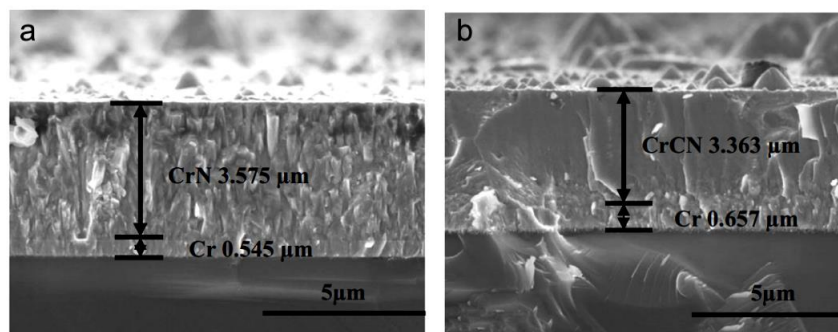
<sup>2</sup> Ye

جدول ۲: نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک<sup>۱</sup> در سیال شبیه‌سازی شده بدن انسان [۱۳].

Table 2: Results of potentiodynamic polarization tests in SBF.

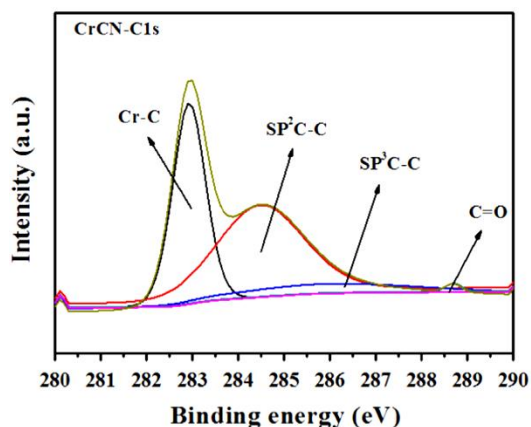
Samples	$i_{corr}$ ( $nA\ cm^{-2}$ )	$R_p$ ( $k\Omega\ cm^2$ )
316L	773	54.2
CrN	35.2	999.6
CrCN(15.4%-C)	1.79	22782.6
CrCN(52.6%-C)	9.06	3999.4
CrCN(75.0%-C)	7.38	5218.6

جهت بررسی و مقایسه عملکرد سایش، اصطکاک و خواص مکانیکی پوشش‌های دو جزئی و سه جزئی بر پایه کرم، یی<sup>۲</sup> و همکارانش تحقیقاتی انجام دادند [۲۵]. ریخت‌شناسی سطح مقطع پوشش‌های CrN و CrCN نشان داد که وقتی کربن به داخل پوشش CrN دوپ می‌شود، ساختار متراکم‌تر خواهد شد (شکل ۷). آنها با بررسی خواص مکانیکی پوشش‌ها، دریافتند که متوسط سختی پوشش CrCN (۲۲/۵ گیگاپاسکال) در مقایسه با پوشش CrN (۱۹ گیگاپاسکال) بالاتر می‌باشد و این افزایش سختی، به ساختار



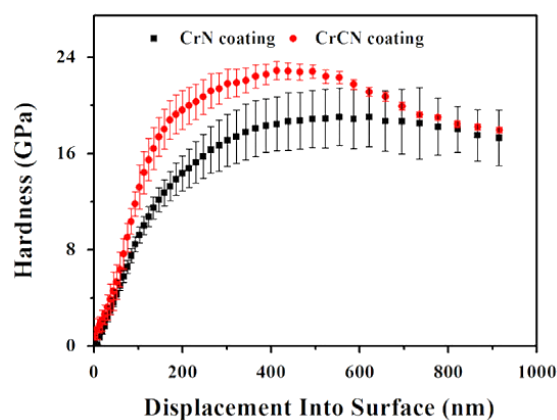
شکل ۷: تصاویر سطح مقطعی SEM از پوشش‌های CrN و CrCN [۴۱].

Figure 7: Cross-sectional SEM images of the CrN and CrCN films.



شکل ۹: طیف XPS پوشش CrCN [۲۵].

Figure 9: XPS spectra of the CrCN film [25].



شکل ۸: سختی پوشش‌های CrN و CrCN [۲۵].

Figure 8: The hardness of the CrN and CrCN films [25].



اما با این حال، برخی تجهیزات در معرض محیط‌هایی با خوردگی و سایش بسیار بالا قرار می‌گیرند و این امکان وجود دارد که لایه محافظ شکل گرفته در این پوشش‌ها، به راحتی در شرایط شدید لغزشی شکسته شده و سپس به دلیل خوردگی، سایش شتاب بگیرد [۲۶].

بنابراین تجهیزات در چنین محیط‌هایی، نیازمند پوشش‌هایی با مقاومت در برابر سایش و خواص سایش و اصطکاک به مراتب بهتری، خواهند بود. نتایج تحقیقات مختلف نشان داده است که الحاق عنصر Si به عنوان جز چهارم به این پوشش‌های محافظتی، می‌تواند خواص پوشش‌های دو و سه جزئی را بهبود بخشد. دلیل انتخاب عنصر Si این است که، به دلیل هیدراتاسیون ناشی از اصطکاک فاز سیلیسید (به عنوان مثال a-SiC، a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> و a-SiCN) در محیط‌های آبی، این عنصر می‌تواند خواص سایش و اصطکاک پوشش‌ها را بهبود بخشد. همچنین روانکاری SiO<sub>2</sub> بی‌شکل یا SiO<sub>2</sub> آب‌دار، نرخ سایش و ضریب اصطکاک پایین تری را حاصل می‌کند و در نتیجه پوسته پوسته‌شدگی پوشش در اثر سایش، با اضافه شدن این عنصر حذف خواهد شد. از طرف دیگر، با افزودن عنصر Si، مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌ها افزایش می‌یابد زیرا اکسید عایق حاوی Si می‌تواند ترک‌ها و حفره‌های موجود در پوشش را پر کرده و از خیس شدن زیرآیند به واسطه نفوذ آب دریا جلوگیری کند که در نهایت خوردگی و لایه‌لایه‌شدگی در محلول خورنده را کم می‌کند [۲۶، ۱۹-].  
[۱۷]. به همین منظور، وو<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۶] عنصر Si را با مقادیر مختلف به پوشش‌های CrCN اضافه کردند و تاثیر آن را بر خواص الکتروشیمیایی، سایش و اصطکاک این پوشش‌ها بررسی کردند. آنها دریافتند که اگرچه با الحاق Si به پوشش، خواص سایش و اصطکاک بهبود قابل توجهی خواهد داشت، اما افزایش بیش از حد Si به پوشش‌ها، منجر به افزایش فراوانی فازهای بی‌شکل شده (به عنوان مثال SiC<sub>x</sub> یا SiN<sub>x</sub>) و کاهش سختی را به دنبال خواهد داشت (به عنوان مثال، در پوشش‌های CrSiCN با فراتر رفتن مقدار Si از ۵/۵ درصد وزنی، سختی از ۱۹ گیگا پاسکال به ۱۳ گیگا پاسکال کاهش می‌یابد.

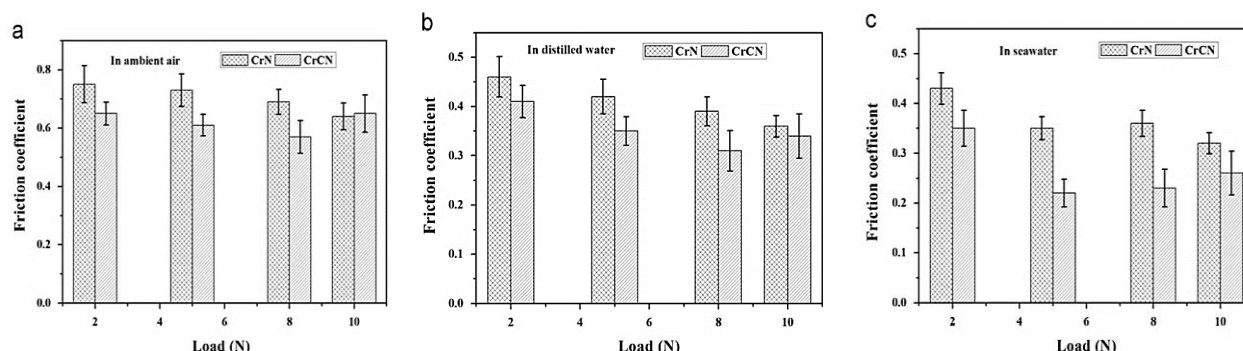
نتایج بررسی آزمون اصطکاک نشان داد که ضریب اصطکاک پوشش‌های CrCN در هوای محیط، آب مقطر و آب دریا کمتر از پوشش‌های CrN می‌باشد (شکل ۱۰) [۲۵].

به علاوه، نتایج بررسی و مقایسه خواص ضدخوردگی پوشش‌های مذکور در آب دریا در جدول ۳ شرح داده شده است. از آنجایی که چگالی جریان خوردگی پوشش CrCN نسبت به CrN کمتر و پتانسیل خوردگی آن بالاتر است، می‌توان نتیجه گرفت که مقاومت در برابر خوردگی پوشش CrCN بهتر از پوشش CrN می‌باشد [۲۵]. همانطور که در بالا اشاره شد، نتایج فوق به دلیل ساختار نانو بلوری / بیشکل پوشش، و تشکیل فاز سخت Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> می‌باشد که منجر به خواص مکانیکی برتر پوشش CrCN نسبت به پوشش CrN شده است و این بستر متراکم، عملکرد ضد خوردگی پوشش CrCN نسبت به پوشش CrN در آب دریا را بهبود بخشیده است. همچنین، فاز کربن تشکیل شده در داخل پوشش و مواد شبه‌گرافیتی تولید شده در سطح تماس اصطکاک دو جامد، موجب شده است که پوشش CrCN ضریب اصطکاک کمتری نسبت به پوشش CrN، نه تنها در هوای محیط بلکه در آب مقطر و آب دریا داشته باشد [۲۵]. بنابراین با توجه به خواص مکانیکی برتر، عملکرد ضدخوردگی، سایش و اصطکاک بهبود یافته، پوشش CrCN نسبت به پوشش‌های CrC و CrN توانایی محافظتی بهتری را در محیط‌های مختلف به نمایش می‌گذارد. با توجه به موارد گفته شده، گرچه پوشش‌های دوجزئی و سه‌جزئی بر پایه Cr، خواص محافظتی نسبتاً خوبی در محیط‌های دریایی، پزشکی و غیره دارند [۱۳، ۲۵، ۳۰].

جدول ۳: مشخصه‌های سینتیکی پوشش‌های CrN و CrCN در آب دریا [۲۵].  
Table 3: Kinetic parameters of CrN and CrCN films in seawater [25].

Samples	$i_{corr}$ ( $10^{-8}$ A)	$E_{corr}$ (V)
CrN	6.1	-0.47
CrCN	0.95	-0.24

<sup>1</sup> Wu



شکل ۱۰: تغییر ضرایب اصطکاک پوشش‌های CrN و CrCN تحت سه شرایط مختلف [۲۵].

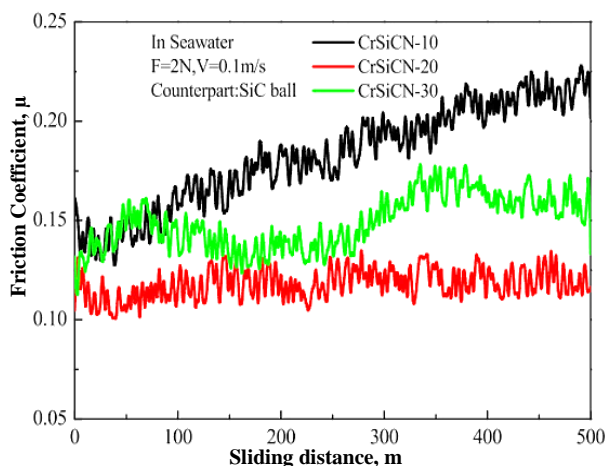
Figure 10: Variation of average friction coefficients for the CrN and CrCN films under three condition [25].

همچنین با مشاهده نتایج ضریب اصطکاک، مشخص شد که گرچه افزایش Si به شدت در کاهش ضریب اصطکاک موثر است اما با افزایش بیش از ۵/۵ درصد از آن در پوشش، ضریب اصطکاک سیر صعودی خواهد داشت. همانطور که در شکل ۱۱ دیده می‌شود، افزایش مناسب و بهینه مقدار Si (۵/۵ درصد وزنی)، منجر به کاهش قابل توجه ضریب اصطکاک در پوشش شده است و با افزایش بیشتر Si، افزایش ضریب اصطکاک دیده می‌شود.

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با یافتن مقادیر بهینه Si در پوشش‌های بر پایه کرم، به راحتی می‌توان به خواص سایش و اصطکاک بسیار عالی نسبت به پوشش‌های دو و سه جزئی بر پایه کرم دست پیدا کرد. نتایج بررسی مقاومت در برابر خوردگی این پوشش‌ها در آب دریا نشان داد، با افزایش مقدار Si از ۲/۷ درصد به ۹/۹ درصد، به دلیل افزایش تراکم پوشش ناشی از افزایش فاز بی‌شکل (به عنوان مثال a-SiC، a-C)، مقاومت به خوردگی پوشش‌ها افزایش خواهد یافت، که نشان‌دهنده تاثیر مثبت افزایش Si بر مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌های چند جزئی بر پایه کرم می‌باشد [۲۶].

### ۳- پوشش‌های بر پایه فلز واسطه تیتانیوم

تیتانیوم (Ti) یک عنصر واسطه براق نقره‌ای رنگ با چگالی کم و مقاومت بالا می‌باشد. این فلز به شدت در برابر خوردگی در آب دریا، تیزآب سلطانی و کلر مقاوم است و مقاومت سایشی و استحکام قابل قبولی دارد. از این رو پوشش‌های چند جزئی این فلز، خواص منحصر به فردی دارند که منجر به کاربردهای متنوع آنها در صنایع مختلف شده و توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده اند. تحقیقات زیادی در زمینه تهیه پوشش‌های بر پایه تیتانیوم، به منظور بررسی خواص مکانیکی، سایش و اصطکاک و مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها، انجام شده است [۳۲، ۳۳]. خمسه<sup>۱</sup> و همکارانش [۳۴]، پوشش‌های نازک  $Ti_xN_y$  را به روش کندوپاش مغناطیسی بر روی آلیاژهای پایه تیتانیوم لایه نشانی کردند تا اثرات نسبت عناصر N/Ti را بر روی خواص پوشش‌ها جهت کاربردهای زیستی بررسی کنند. نتایج نشان داد که نسبت N/Ti بر ریخت این پوشش‌ها تاثیر می‌گذارد و پوشش‌های با نسبت بالاتر N/Ti، ساختاری شبیه به سنگریزه با اندازه دانه‌های کوچک ۲۰-۱۵ نانومتر را نشان می‌دهند (شکل ۱۲). در این تحقیق، سختی<sup>۲</sup> و مدول یانگ<sup>۳</sup> پوشش‌های نازک



شکل ۱۱: رفتار اصطکاکی پوشش‌های CrSiCN در برابر لغزش گلوله‌های SiC در آب دریا: CrSiCN-20: 5.5%Si، CrSiCN-10: 2.7%Si، CrSiCN-30: 9.9%Si [۲۶].

Figure 11: Friction behavior of CrSiCN films sliding against SiC balls in seawater: CrSiCN-10: 2.7%Si, CrSiCN-20: 5.5%Si, CrSiCN-30: 9.9%Si [26].

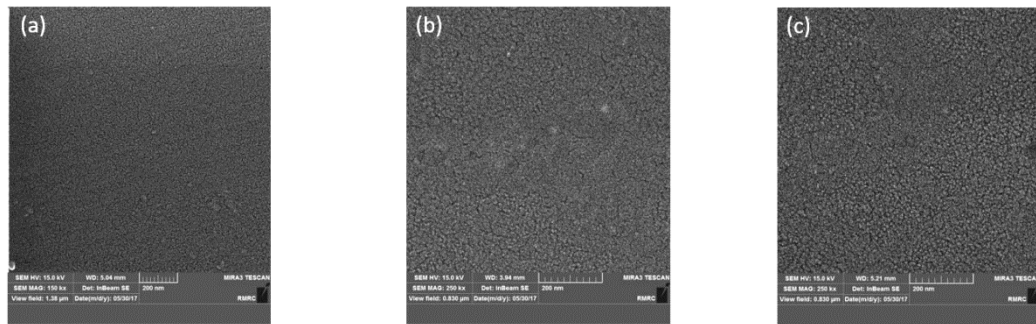
<sup>۱</sup> Khamseh

<sup>۲</sup> سختی، میزان مقاومت سطح ماده در برابر تغییر شکل دائم یا پلاستیک (غیرالاستیک) است. بنابراین، هر چه سختی یک ماده بیشتر باشد، تغییر شکل دائم و خراش ماده دشوارتر می‌شود.

<sup>۳</sup> مدول یانگ یا مدول الاستیک، میزان نیروی مورد نیاز در واحد سطح برای رسیدن به یک تغییر شکل مشخص را تعیین می‌کند. بنابراین، هر چه قدر مدول یانگ بالاتر باشد، تغییر شکل ماده دشوارتر می‌شود.

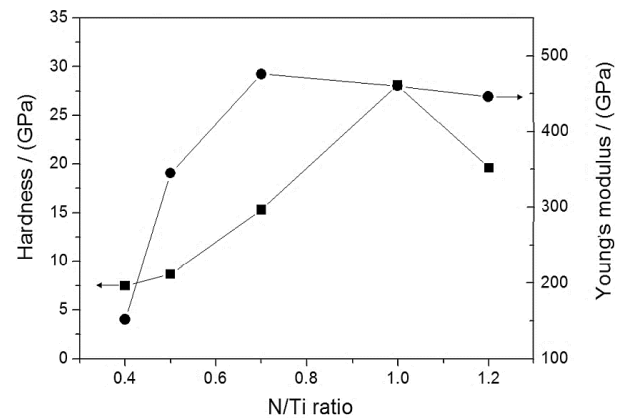
<sup>۴</sup> Protection efficiency

<sup>۵</sup> simulated body fluid



شکل ۱۲: تصاویر SEM پوشش‌های TiN (N/T=0.4)، TiN (N/T=0.7) و TiN (N/T=1.2) [۳۴].  
**Figure 12:** FE-SEM images of (a) TiN (N/T=0.4), (b) TiN (N/T=0.7) and (c) TiN (N/T=1.2) films [34].

تحت تأثیر قرار دهد، زاویه تماس است. بدیهی است که قابلیت ترشوندگی عاملی مهم در تعیین رفتار حفاظت در برابر خوردگی قطعات در محیط‌های مرطوب می‌باشد؛ زاویه تماس بالاتر پوشش‌های نازک  $Ti_xN_y$  با افزایش نسبت N/Ti، به معنای ترشوندگی کمتر، نفوذ کمتر الکترولیت و مقاومت بهتر در برابر خوردگی است. دلیل دیگر مقاومت زیاد پوشش‌های نازک  $Ti_xN_y$  در برابر محیط تهاجمی، ممکن است لایه اکسید متراکم فاز  $TiO_2$  باشد که در سطح تماس فلز با محیط خورنده تشکیل می‌شود. به عنوان نتیجه کلی می‌توان بیان کرد که پوشش‌های دو جزئی تیتانیوم نیتريد که در نسبت‌های بالاتر N/Ti تهیه می‌شوند، دارای زاویه تماس بیشتر، ویژگی‌های مکانیکی بالاتر، مقاومت به خوردگی و سازگاری عالی‌تر هستند و آلیاژهای پوشش داده شده با آنها را می‌توان به عنوان دستگاه‌های ایمپلنت و الکترودهای عصبی مورد استفاده قرار داد [۳۴]. در حوزه پوشش‌های بر پایه تیتانیوم، گوجون ژانگ<sup>۱</sup> و همکارانش [۱] به بررسی و مقایسه خواص ریزساختاری، سایش و اصطکاک پوشش‌های دو و سه جزئی TiN، TiC و TiCN پرداختند. بررسی ریزساختاری پوشش‌ها نشان داد که پوشش‌های TiN و Ti(C,N)، دارای ساختار ستونی متراکم هستند، و پوشش Ti(C,N) دانه‌های ستونی ریزتری (قطر متوسط ستون ۵ نانومتر) نسبت به پوشش TiN (قطر متوسط ستون ۲۰-۳۰ نانومتر) دارند. درحالی‌که پوشش TiC ریزساختار نانو بلوری مخلوط شده با فاز بی‌شکل را به نمایش می‌گذارد (شکل ۱۴). کاهش مشهود اندازه بلورکها به تدریج از TiN به Ti(C, N) و به پوشش‌های TiC، به دلیل تشکیل فاز بی‌شکل می‌باشد. بررسی خواص سایشی و اصطکاک پوشش‌ها، نشان داد که پوشش سه‌جزئی Ti(C, N) دارای بالاترین مقدار سختی، ۴۴ گیگا پاسکال، نسبت به پوشش‌های TiN و TiC است که به ترتیب مقادیر ۳۰ و ۲۸ گیگا پاسکال را دارند (شکل ۱۵). سختی بهبود یافته پوشش Ti(C,N)، به دلیل اندازه دانه‌های کوچک و وجود فاز گرافیت با ساختار چند لایه‌ای می‌باشد [۱].



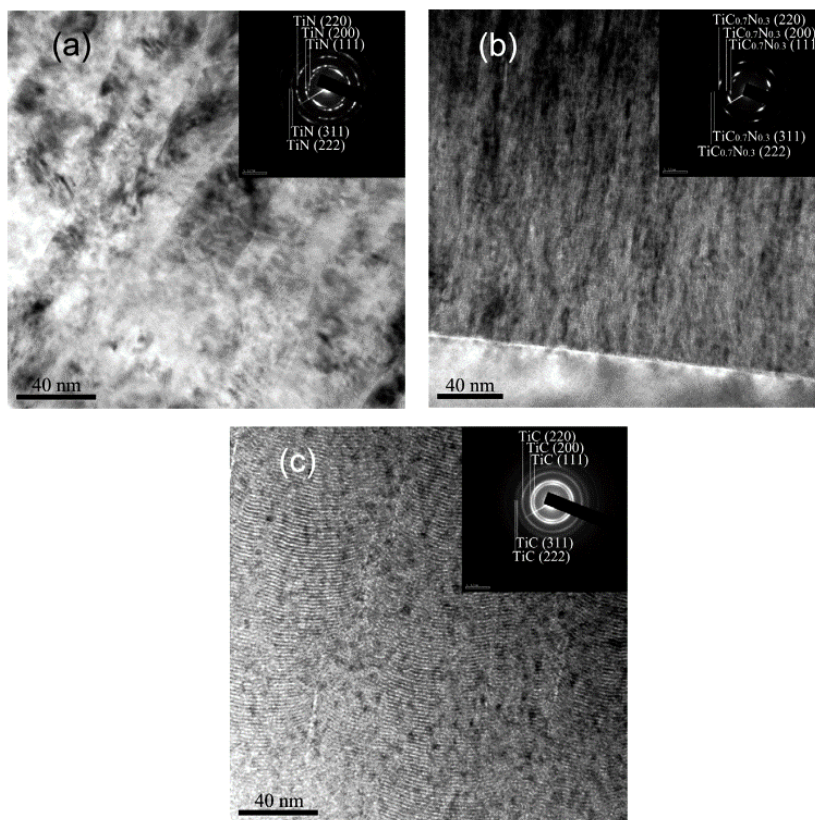
شکل ۱۳: تغییرات سختی و مدول یانگ پوشش‌های نازک  $Ti_xN_y$  [۳۴].  
**Figure 13:** Variation of plastic hardness and Young's modulus of  $Ti_xN_y$  thin films [34].

جدول ۴: بازده حفاظتی پوشش‌ها با نسبت‌های مختلف N/Ti [۳۴].  
**Table 4:** The protection efficiency of the films with different N/Ti ratios [34].

Sample	Protection efficiency (%)
TiN (N/Ti = 0.4)	52.1
TiN (N/Ti = 0.5)	83.9
TiN (N/Ti = 0.7)	9.86
TiN (N/Ti = 1.0)	99.4
TiN (N/Ti = 1.2)	95

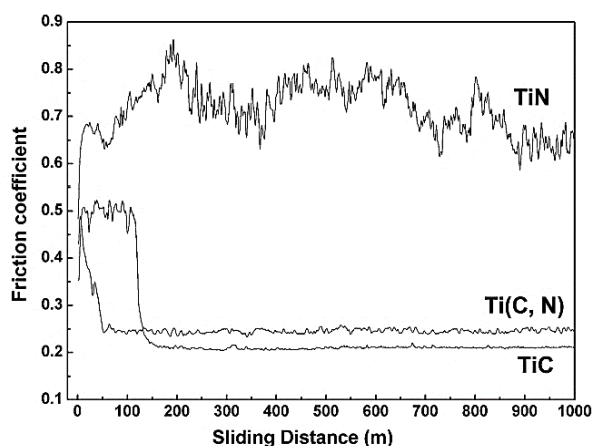
دلایل افزایش مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌های نازک  $Ti_xN_y$  با افزایش نسبت N/Ti، را می‌توان به شرح زیر توضیح داد [۳۴]: کاملاً واضح است که مرز دانه‌ها، به عنوان مسیر نفوذ عوامل خورنده در ساختار پوشش و کاهش مقاومت در برابر خوردگی آن، عمل می‌کنند. با توجه به تصاویر SEM پوشش‌ها (شکل ۱۳)، مشخص شد که اندازه دانه پوشش‌های نازک  $Ti_xN_y$  با افزایش نسبت N/Ti، بزرگ‌تر می‌شود. اندازه دانه بزرگ‌تر به معنی تراکم مرز دانه کمتر، نفوذ الکترولیت کمتر به داخل پوشش نازک و مقاومت در برابر خوردگی بهتر می‌باشد. عامل دیگری که می‌تواند مقاومت در برابر خوردگی را

<sup>1</sup> Guojun Zhang



شکل ۱۴: تصاویر TEM و الگوهای SAED پوشش‌های (a) TiN، (b) Ti(C,N) و (c) TiC [۱].

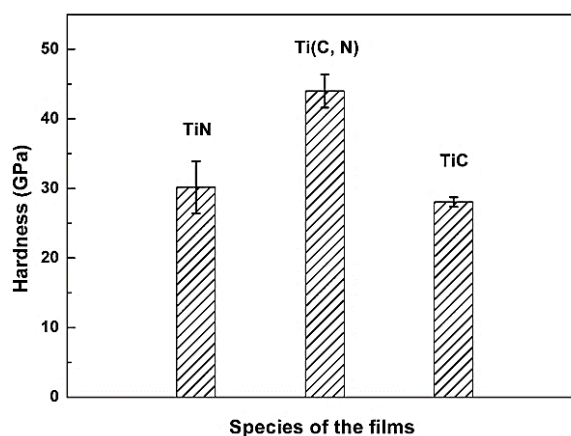
Figure 14: Cross-view TEM images and SAED patterns obtained from (a) TiN, (b) Ti(C, N) and (c) TiC films [1].



شکل ۱۶: ارزیابی ضریب اصطکاک نسبت به فاصله لغزش برای پوشش‌های نازک TiN, Ti(C,N), TiC [۱].

Figure 16: Evolution of the friction coefficient with sliding distance for TiN, TiC and Ti(C, N) thin films [1].

دلیل اینکه پوشش‌های Ti(C,N) و TiC دارای ضرایب اصطکاک کم و ثابتی هستند، وجود فاز گرافیت با ساختار چند لایه در این پوشش‌ها می‌باشد [۱]. همانطور که می‌دانیم گرافیت از تعداد زیادی صفحات گرافنی تشکیل شده که این صفحات کربنی، از طریق



شکل ۱۵: سختی پوشش‌های TiN, Ti(C,N), TiC [۱].

Figure 15: The hardness of TiN, TiC and Ti(C, N) films [1].

با مقایسه ضریب اصطکاک پوشش‌ها در شکل ۱۶، مشخص شد که پوشش TiN ضریب اصطکاک نسبتاً زیاد (تقریباً ۰/۷) همراه با نوسان را نشان می‌دهد، در حالی که پوشش‌های Ti(C,N) و TiC ضرایب اصطکاک بدون نوسان و اندکی دارند (افت سریع ضریب اصطکاک از ۰/۷ به ۰/۲۵ در فاصله لغزش کوتاه حدود ۵۰ متر و سپس ثابت شدن ضریب اصطکاک در حدود ۰/۲۵) [۱].



به علاوه، در آزمون ضربه دینامیکی، پوشش TiCN تحت بار ۱۰۰ نیوتنی تخریب شد، در حالیکه پوشش TiSiCN تا بار اعمالی ۵۰۰ نیوتن، مقاومت خوبی ارائه داد [۵۶]. لازم به ذکر است که پوشش TiSiCN تهیه شده، توانست دمای اکسیدشدن را تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش دهد.

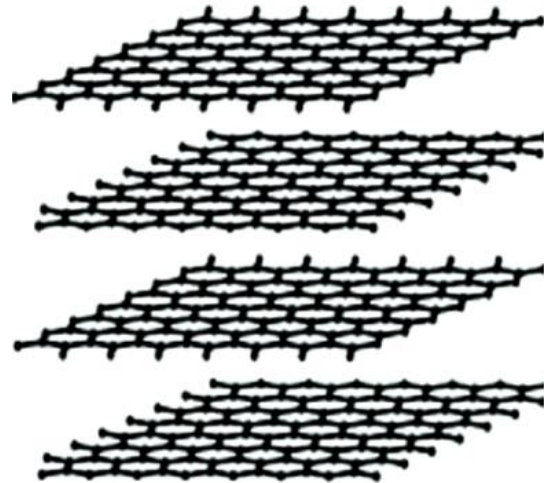
در نهایت با دستیابی به نتایج فوق، محققان دریافتند که الحاق Si بهبود قابل‌توجهی در خواص مکانیکی و الکتروشیمیایی پوشش‌های بر پایه تیتانیم، ایجاد خواهد کرد [۵۶]. همچنین می‌توان تایید کرد که پوشش‌های بر پایه تیتانیم با اجزای مختلف و نسبت‌های عناصر متفاوت، می‌توانند به شدت در اصلاح سطح و خواص محافظتی انواع فلزات، مفید و کاربردی باشند.

#### ۴- پوشش‌های بر پایه فلزات واسطه دیرگداز

دسته دیگر از فلزاتی که به شکل معمول در قالب پوشش‌های نیتریدی، کاربردی و کربونیتریدی به منظور حفاظت از سطوح مورد استفاده قرار می‌گیرند و در این مقاله مورد بررسی قرار گرفته‌اند، فلزات واسطه دیرگداز می‌باشند. در زمینه دسته‌بندی این گروه از فلزات واسطه نظرات متفاوتی وجود دارد؛ اما طبق پذیرفته‌ترین تعریف، پنج عنصر از جدول تناوبی شامل نیوبیم، مولیبدن، تانتال، تنگستن و رنیم به عنوان فلزات واسطه دیرگداز شناخته می‌شوند. این پنج عنصر نقطه ذوب بالای ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد دارند، سختی آن‌ها در دمای اتاق بسیار بالا است و همگی چگالی نسبتاً بالایی دارند. با توجه به ویژگی‌های ذکر شده، پوشش‌های چند جزئی بر پایه فلزات واسطه دیرگداز، پیشنهادات امیدوارکننده‌ای به عنوان پوشش‌های سخت، مقاوم در برابر سایش و سد انتشار یون‌های خورنده، می‌باشند. به همین منظور تحقیقات زیادی در این زمینه انجام شده است. در راستای بررسی خواص این نوع از پوشش‌ها، جین<sup>۳</sup> و همکارانش [۴] خواص ریزساختاری و ضد خوردگی پوشش‌های نیوبیم نیترید (NbN)، به عنوان یکی از انواع پوشش‌های نیتریدی فلزات واسطه دیرگداز، لایه نشانی شده بر روی آلیاژ WE43 را مورد بررسی قرار دادند. مقایسه تصاویر SEM زیرآیند لخت و پوشش داده شده، نشان داد که لایه نشانی NbN، نه تنها سطح را یکنواخت‌تر و صاف‌تر (کاهش زبری سطح) کرده است، بلکه هیچ تخلخل واضح و میکرو نقصی در آن مشاهده نمی‌شود و کاملاً متراکم است (شکل ۱۸). تراکم، اندازه دانه، زبری سطح و یکنواختی پوشش، از عوامل مهم جهت بهبود حفاظت در برابر خوردگی محسوب می‌شود، به عنوان مثال هرچه تراکم پوشش کمتر و زبری سطح بیشتر باشد، مقاومت کمی در مسیر یون‌ها وجود خواهد داشت (یون‌های خورنده آزادانه‌تر به سطح زیرآیند مهاجرت می‌کنند) و نرخ خوردگی افزایش می‌یابد [۲].

پیوندهای ضعیف واندروالسی در کنار هم قرار گرفته‌اند. این صفحات در صورت اعمال نیرو، قادرند خود را در جهت تنش وارد شده هماهنگ کرده و به آسانی بر روی هم سر خورده و حرکت کنند که این حرکت منجر به کاهش ضریب اصطکاک و بهبود خواص سایشی پوشش‌ها می‌شود (شکل ۱۷).

با توجه به نتایج فوق، می‌توان بیان کرد که با تلفیق پوشش‌های دو جزئی نیتریدی و کاربردی بر پایه تیتانیم، و تهیه پوشش‌های سه‌جزئی TiCN، خواص و ریخت‌شناسی سطح به طور قابل‌توجهی بهبود پیدا می‌کند و می‌توان از آنها به طور گسترده‌ای جهت حفاظت از ابزارهای برشی استفاده کرد [۳۶، ۱]. با این حال استفاده از چنین پوشش‌هایی در کاربردهایی نظیر ماشین کاری با سرعت بالا، امکان‌پذیر نیست و نیازمند پوشش‌هایی با خواص مکانیکی و سایشی به مراتب بهتر و مقاومت در برابر اکسیدشدن بالاتر (حدود ۸۰۰ - ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) خواهد بود [۲۱]. از این رو دوپ کردن<sup>۱</sup> Si در پوشش‌های بر پایه Ti می‌تواند خواص سایشی و اصطکاک، الکتروشیمیایی و مقاومت در برابر اکسیدشدن را به مراتب بهبود بخشد [۲۱، ۲۳]. به همین منظور کوپتسوو<sup>۲</sup> و همکارانش تاثیر افزودن عنصر Si به ساختار پوشش‌های TiCN را بررسی کردند [۲۴]. آنها خواص مکانیکی و الکتروشیمیایی دو پوشش TiCN و TiSiCN را با یکدیگر مقایسه کردند و به این نتیجه رسیدند که، سختی پوشش TiCN (۱۷/۳ گیگاپاسکال) با الحاق Si به ساختار و تشکیل پوشش TiSiCN به مقدار قابل‌توجه ۴۳ گیگاپاسکال می‌رسد و حضور Si در ساختار پوشش، خواص الکتروشیمیایی را بهبود می‌بخشد.



Graphite

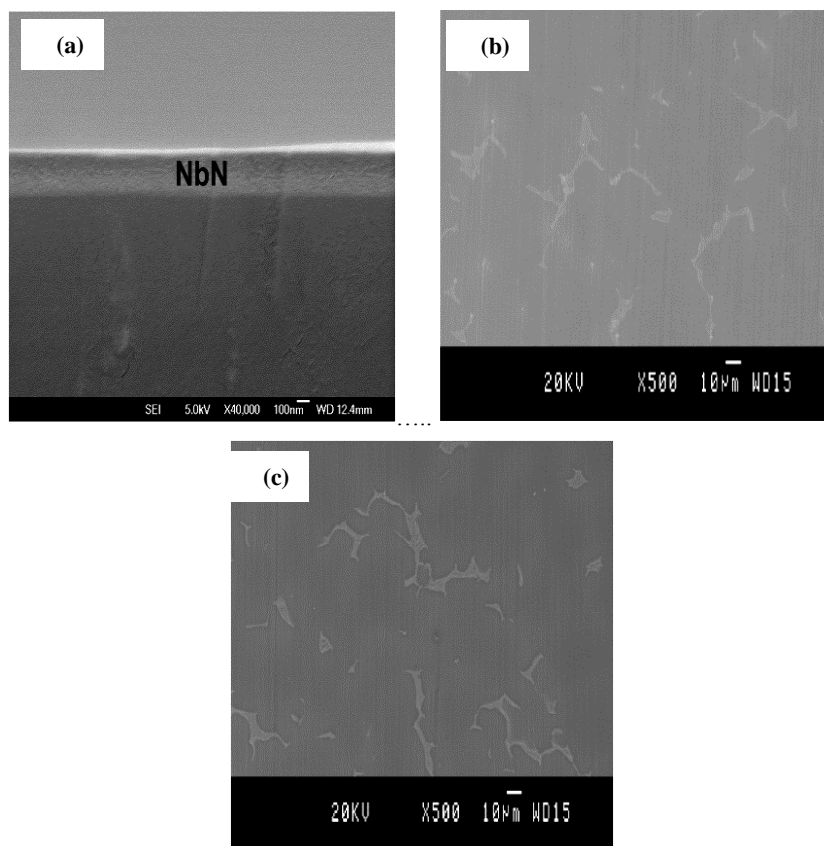
شکل ۱۷: ساختار گرافیت متشکل از صفحات گرافانی.

Figure 17: The structure of graphite consists of graphene sheets

<sup>3</sup> Jin

<sup>1</sup> doping

<sup>2</sup> Kuptsov



شکل ۱۸: تصاویر SEM (a,b) سطح مقطع و سطح پوشش NbN و (c) زیرآبند بدون پوشش WE43 [۴]

Figure 18: FE-SEM image of (a, b) the cross-section and surface of the NbN film and (c) uncoated WE43 substrate [4]

فوق می‌باشد؛ زیرا همان گونه که در شکل ۱۹ دیده می‌شود، پوشش با کم‌ترین مقدار Nb (NbC-1)، دارای ساختار دانه‌ای ریز با زبری سطح ۱۱/۵ نانومتر می‌باشد و پوشش NbC-4، با بیش‌ترین مقدار Nb، ساختاری درشت با زبری سطح ۱۷ نانومتر دارد [۳۷]. با بررسی خواص مکانیکی این پوشش‌ها، مشخص شد که مقدار سختی پوشش‌ها با افزایش مقدار Nb افزایش می‌یابد و به مقدار ۱۲ گیگاپاسکال برای پوشش NbC-4 به بیشینه مقدار Nb، می‌رسد (شکل ۲۰). ضریب اصطکاک این پوشش‌ها نیز به عنوان تابعی از مقدار Nb، بررسی شد و نتایج نشان داد که با افزایش مقدار Nb، ضریب اصطکاک<sup>۲</sup> (COF) کاهش می‌یابد (شکل ۲۱).

جدول ۵: ترکیب شیمیایی نمونه‌های NbC [۳۷].

Table 5: Chemical composition of the NbC films [34].

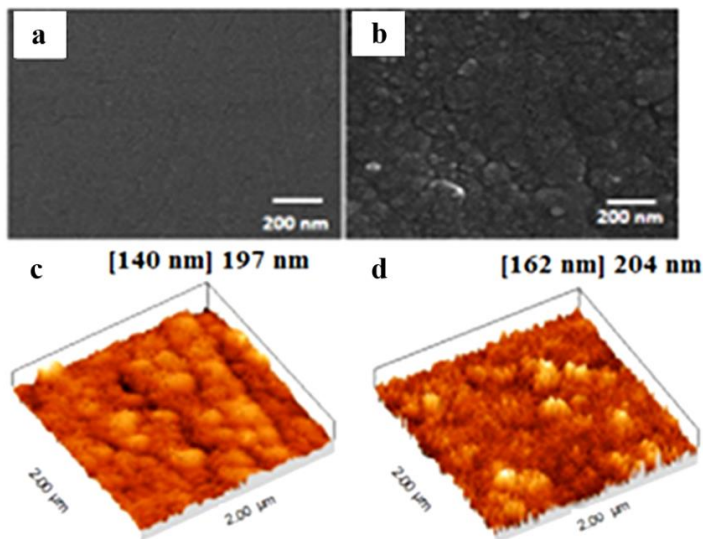
Sample	Nb (%)	C (%)
NbC-1	23	77
NbC-2	35	65
NbC-3	42	58
NbC-4	50	50

از این رو، با انجام آزمایشات الکتروشیمیایی در سیال شبیه‌سازی شده بدن مشخص شد که نمونه‌های پوشش داده شده با NbN، عملکرد ضد خوردگی بالایی از خود نشان می‌دهند [۴]. پوشش‌های کاربید فلزات واسطه دیرگداز هم بسیار مورد توجه محققین و مهندسين می‌باشند و تحقیقات زیادی در این زمینه انجام شده است. خمسه<sup>۱</sup> و همکارانش [۳۷] جهت یافتن خواص جالب توجه این سری از پوشش‌ها، به بررسی ریخت، خواص مکانیکی و خواص ضد خوردگی پوشش‌های نیوبیم کاربید (NbC)، که به روش کندوپاش مغناطیسی بر سطح زیرآبند فولاد زنگ‌نزن GTD-450 لایه نشانی شدند، پرداختند و تاثیر مقادیر مختلف عناصر را بر روی خواص پوشش بررسی کردند. نمونه‌های مورد بررسی و درصد اتمی عناصر در پژوهش مذکور، در جدول ۵ ذکر شده است.

نتایج آنالیز ساختاری این پژوهش نشان داد که پوشش‌ها دارای ساختار نانو کامپوزیتی متشکل از نانو ذرات Nb-C با ساختار مکعبی، پراکنده شده در یک زمینه کربن بی‌شکل می‌باشند و همچنین با افزایش مقدار Nb، اندازه دانه افزایش می‌یابد. تصاویر SEM و AFM پوشش‌های با بیش‌ترین و کمترین مقدار Nb، نیز اثباتی بر ادعای

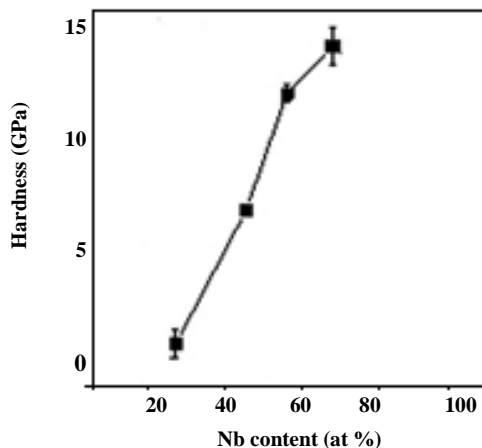
<sup>2</sup> Friction coefficient

<sup>1</sup> Khamseh

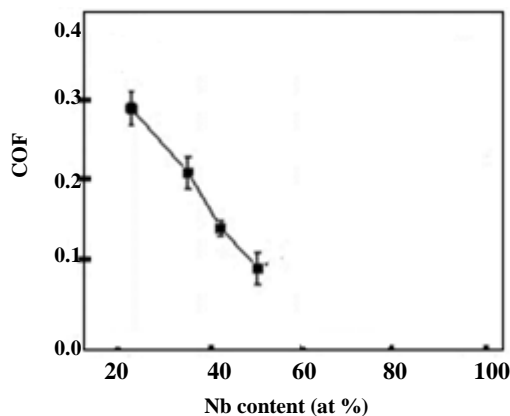


شکل ۱۹: تصاویر SEM و AFM پوشش‌های نازک محافظ NbC: NbC-1(a,c) و NbC-2(b,d) [۳۷].  
**Figure 19:** FE-SEM and AFM images of NbC protective thin films: (a, c) NbC-1 and (b, d) NbC-2 [37].

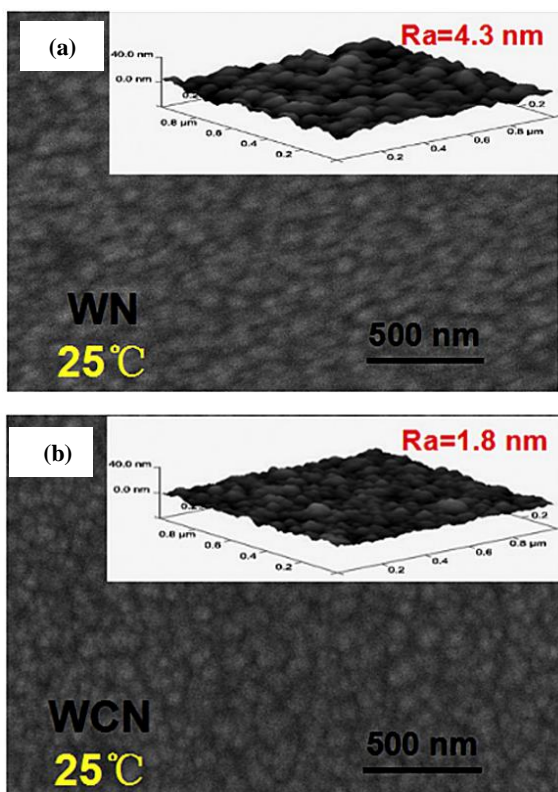
وجود ساختار لایه ای گرافیت در پوشش‌های حاوی کربن شبه گرافیت (GLC)، سطح صافی را فراهم می‌کند و به دنبال آن ضریب اصطکاک پوشش را کاهش می‌دهد. از اینرو با توجه به اینکه کیفیت ساختار گرافیتی پوشش‌ها با افزایش مقدار Nb افزایش می‌یابد، می‌توان نتیجه گرفت که پوشش‌های با مقادیر بالاتر Nb، مقدار COF پایین‌تری را نشان خواهند داد. بنابراین نتایج فوق ثابت می‌کند که با افزایش مقادیر Nb، می‌توان به خواص مکانیکی بهبود یافته‌ای دست یافت. این محققین علاوه بر بررسی خواص مکانیکی پوشش‌ها، خواص ضدخوردگی آنها را نیز مورد بررسی قرار دادند. نتایج آزمون خوردگی نشان داد که پوشش NbC با بیش‌ترین مقدار Nb، بالاترین مقدار مقاومت به خوردگی را دارد. دلیل بهبود مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌ها با افزایش مقادیر Nb را می‌توان این چنین شرح داد [۳۷]: پوشش‌های با مقادیر بالاتر Nb، ساختار گرافیتی با کیفیت بالاتری دارند و از آنجایی که ساختار لایه‌ای گرافیت، مانعی موثر در برابر گونه‌های خوردنده در محیط می‌باشد و روند نفوذ ذرات را کند می‌کند، از این رو سرعت واکنش‌های خوردگی را کاهش می‌دهد. از طرفی، Nb و Nb-C مواد بسیار مقاوم در محیط‌های خوردنده هستند، و با تشکیل یک لایه غیرفعال متشکل از اکسید طبیعی Nb و Nb-C در طول فرآیند خوردگی که از نظر الکتروشیمیایی پایدار است، منجر به افزایش مقاومت در برابر خوردگی خواهند شد [۳۷]. بنابراین می‌توان گفت که در پوشش‌های کاربردی بر پایه فلزات واسطه دیرگداز هم، با افزایش مقدار عناصر به اندازه بهینه، می‌توان خواص پوشش را اصلاح کرد و بهبود بخشید. حال اگر به پوشش‌های نیتریدی بر پایه فلزات واسطه دیرگداز، کربن اضافه شود، خواص سایشی و اصطکاک، ساختاری و مکانیکی نسبت به پوشش‌های دوجزئی نیتریدی کاربردی بهبود می‌یابد [۳۹، ۳۸، ۱۲]. به عنوان مثال، سختی یکی از



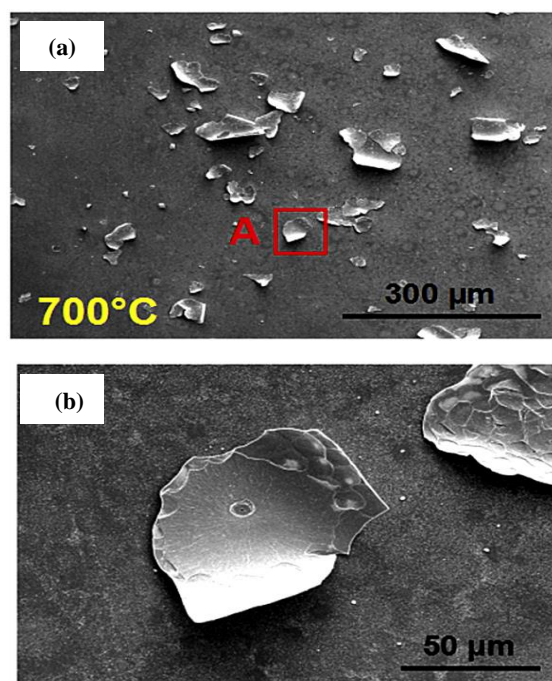
شکل ۲۰: تغییرات سختی پوشش‌های نازک NbC با مقدار Nb [۳۷].  
**Figure 20:** Variation of hardness of NbC thin coatings with Nb content [37].



شکل ۲۱: تغییرات ضریب اصطکاک پوشش‌های نازک NbC با مقادیر Nb [۳۷].  
**Figure 21:** Variation of COF of NbC thin coatings with Nb content [37].



شکل ۲۲: تصاویر SEM و AFM سطح پوشش‌های WN و WCN [۳۹].  
**Figure 22:** The surface SEM and AFM images of WN and WCN films [39].



شکل ۲۳: ریخت‌شناسی سطح پوشش WN پس از اکسیدشدن در ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد [۳۹].

**Figure 23:** The surface morphology of WN film after oxidized at 700 °C [39].

مهم‌ترین ویژگی‌های کاربیدها و نیتrideهای فلزات دیرگداز است. با این حال، اگر کربونیتrideهای سه‌تایی این فلزات ساخته شوند، می‌توان سختی بالاتری را بدست آورد [۳۸]. به منظور اثبات این ادعا، لیو<sup>۱</sup> و همکارانش [۳۸] سختی پوشش‌های دوجزئی MoC و MoN را با پوشش سه‌جزئی MoCN، در شرایط لایه نشانی یکسان، مقایسه کردند و دریافتند که سختی پوشش MoCN بسیار بیشتر از پوشش‌های MoC و MoN می‌باشد. از طرفی هانگیجان ژائو<sup>۲</sup> و همکارانش [۳۹] خواص ساختاری و مقاومت به اکسایش پوشش‌های دو جزئی WN و پوشش‌های سه‌جزئی WCN را بررسی و مقایسه کردند. تصاویر SEM و AFM پوشش‌ها (شکل ۲۲)، نشان داد که الحاق کربن منجر به کاهش زبری و یکنواخت‌تر شدن سطح می‌شود که مهر تاییدی بر تاثیر افزودن کربن بر اصلاح سطح می‌باشد.

عواملی مانند سختی و ضریب اصطکاک، در کاربرد پوشش‌ها در ابزارهای برشی و محیط‌های سخت نقش بسزایی دارند و پوشش‌های دوجزئی فلزات واسطه این خواص را به بهترین نحو ارائه می‌دهند، اما این امکان وجود دارد که پوشش‌های دوجزئی در دماهای بالا اکسیدشده و در محافظت از اجزا و قطعات شکست بخورند. از این رو، به منظور اطلاع از رفتار اکسیدشدن پوشش‌های سه‌جزئی کربونیتride و مقایسه با پوشش‌های دوجزئی، بار دیگر هانگیجان ژائو و همکارانش ریخت سطح پوشش‌های WN و WCN پس از اکسیداسیون در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد را مورد بررسی قرار دادند. همانطور که در اشکال ۲۳ و ۲۴ مشاهده می‌شود، یکپارچگی پوشش WN در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد کاملاً از بین رفته و پوشش باقیمانده به صورت ورق در آمده و علاوه بر این، لبه‌های پوشش به طور کامل از زیرآیند جدا شده است. اما اگرچه سطح پوشش WCN نسبت به قبل از اکسیدشدن، زبرتر شده و برخی برآمدگی‌ها روی آن ظاهر گشته است، با این حال پوشش دست نخورده باقی مانده است [۳۹]. این مشاهدات حاکی از آن است که افزودن کربن به پوشش WN می‌تواند با افزایش انرژی پیوند، کاهش منافذ در مرزهای ستونی، فشردن فاز بی‌شکل جهت مقاومت در برابر انبساط و مصرف مقداری اکسیژن توسط اکسیدشدن فاز بی‌شکل، به مقاومت در برابر اکسیدشدن بینجامد.

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب پوشش‌های دوجزئی نیتride و کاربیدی بر پایه فلزات واسطه دیرگداز، منجر به ایجاد پوشش سه‌جزئی کربونیتride با خواص به مراتب بهتر و اصلاح‌شده‌تر، می‌گردد. با این حال، اضافه کردن عنصر Si به ترکیب پوشش‌های بر پایه این فلزات، می‌تواند این امکان را ایجاد کند که علاوه بر افزایش قابل‌توجه سختی و بهبود پایداری حرارتی، این پوشش‌ها برای طیف دمایی وسیعی از کاربردهای خواص سایشی و اصطکاک مفید و کاربردی باشند [۲۹، ۲۰، ۱۶].

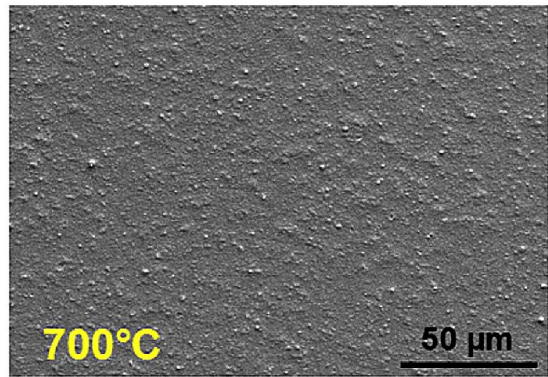
<sup>1</sup> Liu  
<sup>2</sup> Hongjian Zhao



شکل ۲۵، تکامل ریزساختاری این پوشش‌ها را با افزایش نسبت C/Si نشان می‌دهد. زمانی که نسبت C/Si برابر ۰/۵ است (NbSiN)، فاز بی‌شکل  $Si_3N_4$  نانو بلورهای NbN را به دلیل ناسازگاری ترمودینامیکی که بین  $Si_3N_4$  و NbN وجود دارد، به بخش‌های مختلفی تقسیم می‌کند و به ساختار منسجم مرز مشترک بین فاز بی‌شکل  $Si_3N_4$  و بلورهای NbN آسیب می‌رساند (شکل الف) (۲۵). وقتی نسبت C/Si به ۱/۴ می‌رسد، به دلیل اضافه شدن عنصر C، مرز مشترک انعطاف‌پذیرتر می‌شود و فاز  $Si_3N_4/CN_x$ ، تمایل به رشد مرز مشترکی منسجم با نانو بلورهای NbN مجاور خود خواهد داشت (شکل ب) (۲۵) و خواص مکانیکی افزایش می‌یابد. هنگامی که نسبت C/Si از ۱/۴ به ۲/۳ تغییر می‌کند، فاز  $Si_3N_4/CN_x$  نمی‌تواند انسجام مرز مشترک با نانو بلورهای NbN مجاور خود را حفظ کند و منجر به کاهش تبلور پوشش می‌شود (شکل ج) (۲۵)، و بدون ساختار منسجم مرز مشترک، افت سریع خواص مکانیکی در پوشش نانوکامپوزیت NbSiCN ایجاد می‌شود. با افزایش نسبت C/Si به ۳/۲، در مرز مشترک، مقادیر C و  $CN_x$  از  $Si_3N_4$  فراتر می‌رود و تغییر ترکیب شیمیایی در مرز مشترک، منجر به تشکیل ساختارهای جدید منسجمی بین فازهای  $Si_3N_4/CN_x$  و NbN می‌شود (شکل د) (۲۵) و مجدداً خواص مکانیکی بهبود می‌یابد. افزایش بیشتر نسبت C/Si می‌تواند مقادیر C و  $CN_x$  را در فاز  $Si_3N_4/CN_x$  افزایش دهد. بر این اساس، ترکیب شیمیایی و انرژی مرز مشترک تغییر می‌کند، و در نتیجه انسجام بین فازهای  $Si_3N_4/CN_x$  و NbN از بین می‌رود و خواص مکانیکی دچار افت می‌شود (شکل ه) (۲۵) [۲۰].

با توجه به این توضیحات، می‌توان دریافت که هر چه بین دو فاز انسجام بیشتری وجود داشته باشد، به عبارت دیگر هر چه پوشش بلوری‌تر باشد، خواص مکانیکی (به عنوان مثال، سختی و مدول الاستیک) بهتر خواهد شد. این نتیجه به راحتی در شکل ۲۶ قابل مشاهده است، به طوری که پوشش‌های چهارجزئی NbSiCN با نسبت‌های C/Si برابر با ۳/۲ و ۱/۴، (اشکال ب) (۲۵) و (د) (۲۵)، بالاترین سختی و مدول الاستیک را دارا می‌باشند [۲۰].

در انتهای بحث، از مطالب گفته شده در مورد خواص پوشش‌های چندجزئی بر پایه فلزات واسطه کرم، تیتانیوم و فلزات واسطه دیگر گزار، این نتیجه حاصل می‌شود که عموماً خواص مکانیکی، خوردگی، سایشی، اصطکاک و ساختاری پوشش‌های چهار جزئی (MeSiCN)، نسبت به پوشش‌های سه‌جزئی کربونیتريدی (MeCN) بهبود یافته‌تر خواهد بود و این پوشش‌های سه‌جزئی، عملکرد بهتری نسبت به پوشش‌های دو جزئی نیتريدی و کاربیدی (MeN و MeC) از خود نشان می‌دهند. البته لازم به ذکر است که این بهبود خواص، منوط به یافتن مقادیر بهینه نسبت عناصر مورد استفاده در پوشش‌ها، می‌باشد [۲۰، ۴۱].



شکل ۲۴: ریخت‌شناسی سطح پوشش WCN پس از اکسید شدن در ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد [۳۹].

Figure 24: The surface morphology of WCN film after oxidized at 700 °C [39].

به عنوان مثال، بونداری<sup>۱</sup> و همکارانش [۴۰] دریافتند که گرچه کاربیدها، نیتريدها و کربو نیتريدهای بر پایه فلز تانتال، به دلیل نقطه ذوب بالا، سختی و پایداری حرارتی نسبتاً بالا، ضرایب انبساط حرارتی پایین و مقاومت در برابر شکست ناشی از خستگی و خزش، می‌توانند پوشش‌های امیدوارکننده‌ای برای کاربردهای سایشی و اصطکاک باشند، اما با الحاق عنصر Si و تهیه پوشش‌های چهار جزئی TaSiCN، می‌توان مقاومت در برابر اکسید شدن را تا دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داد و با نسبت مناسب عناصر، به سختی ۴۶ گیگا پاسکال دست یافت. در حالی که مقادیر سختی پوشش‌های کربو نیتريد تانتال (TaCN) در حدود ۴۲-۴۰ گیگا پاسکال برآورد شد. از طرفی، از آنجایی که خواص پوشش‌های سخت، به شدت به نسبت عناصر وابسته است، بنابراین خواص پوشش‌های چهار جزئی فلزات واسطه دیگر گزار هم، با تغییر نسبت عناصر، دستخوش تغییر خواهد شد. جهت بررسی این نکته، هائومینگ<sup>۲</sup> و همکارانش [۲۰] به بررسی ریز ساختار و رفتار پوشش‌های چهار جزئی بر پایه فلز واسطه دیگر گزار Nb (NbSiCN) با نسبت‌های مختلف C/Si پرداختند (جدول ۶).

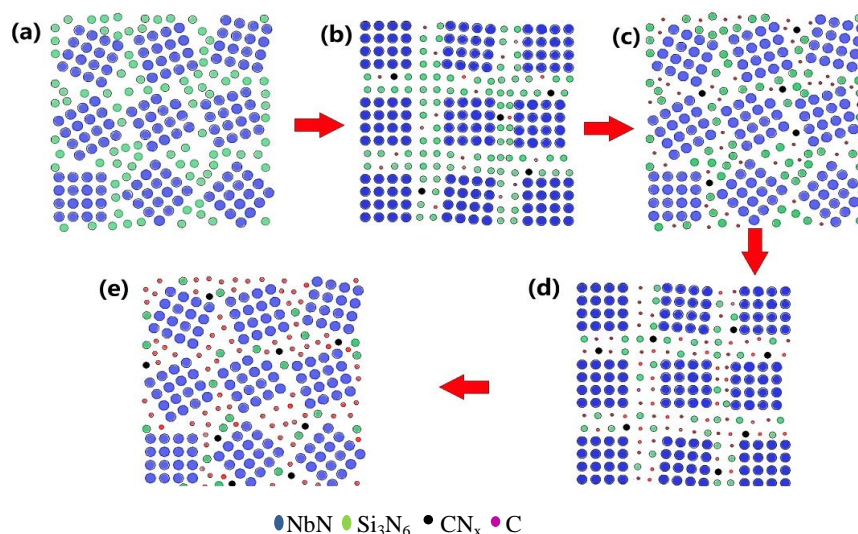
جدول ۶: نمونه‌های مورد بررسی و نسبت C/Si در آنها [۲۰].

Table 6: Chemical composition of the NbC films [20].

sample	C/Si
NbSiN	0:5
NbSi <sub>4</sub> C <sub>1</sub> N	1:4
NbSi <sub>3</sub> C <sub>2</sub> N	2:3
NbSi <sub>2</sub> C <sub>3</sub> N	3:2
NbSi <sub>1</sub> C <sub>4</sub> N	4:1
NbCN	5:0

<sup>1</sup> Bondarev

<sup>2</sup> Haoming Du



شکل ۲۵: طرح‌واره تکامل ریز ساختاری پوشش‌های نانوکامپوزیتی NbSiCN با تغییر نسبت مقادیر C/Si: (a) C/Si = 0:5, (b) C/Si = 1:4, (c) C/Si = 2:3, (d) C/Si = 3:2, and (e) C/Si > 3:2 [۲۰].

Figure 25: Schematic illustration of microstructural evolution of NbSiCN nanocomposite films with change of the C/Si content ratio: (a) C/Si = 0:5, (b) C/Si = 1:4, (c) C/Si = 2:3, (d) C/Si = 3:2, and (e) C/Si > 3:2 [20].

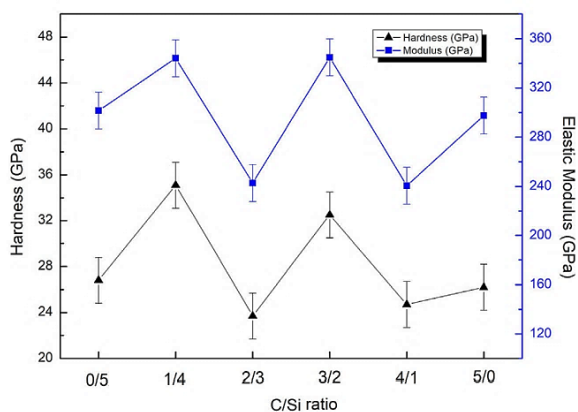
خوردگی، به طور گسترده به عنوان پوشش‌های محافظ در صنایع مختلف (به عنوان مثال صنایع هسته‌ای، صنایع دریایی، ابزارآلات برشی، مهندسی پزشکی و غیره) مورد استفاده قرار می‌گیرند. ۲- ریزساختار، ریخت سطح و نسبت عناصر تشکیل‌دهنده پوشش‌ها، به شدت بر خواص مکانیکی، الکتروشیمیایی و خواص سایشی و اصطکاک پوشش‌ها تاثیرگذار است. به عنوان مثال، هرچه تراکم پوشش کمتر و زبری سطح بیشتر باشد، نرخ خوردگی افزایش می‌یابد، و به تبع آن می‌توان گفت که پوشش مقاومت در برابر خوردگی کمی خواهد داشت.

۳- پوشش‌های نیتریدی بر پایه فلزات واسطه، MeN، مقاومت در برابر خوردگی و انواع سایش به مراتب بهتری نسبت به فولادهای بدون پوشش، ارائه می‌دهند.

۴- پوشش‌های کاربیدی بر پایه فلزات واسطه، MeC، ضریب اصطکاک بسیار کمی نسبت به پوشش‌های نیتریدی دارند و از اینرو به عنوان پوشش‌های محافظ بر سطح ابزارهای برشی، موفق عمل می‌کنند.

۵- پوشش‌های سه‌جزئی حاصل از ترکیب نیتریدها و کاربیدهای فلزات واسطه، MeCN، ترکیبی از مزایای پوشش‌های دوجزئی را دارند به نحوی که مقاومت در برابر سایش، اکسیدشدن و خواص محافظتی بسیار بهتری نسبت به پوشش‌های MeC و MeN از خود نشان می‌دهند.

۶- دوپ کردن سیلیکون در پوشش‌های بر پایه کربو نیترید، منجر به تولید پوشش‌های چهارتایی MeSiCN می‌شود که سختی بالا، مقاومت در برابر اکسیدشدن قابل توجه و رفتار اصطکاکی بهبود



شکل ۲۶: تغییرات سختی و مدول الاستیک پوشش‌های نانوکامپوزیتی NbSiCN نسبت به تغییرات C/Si [۲۰].

Figure 26: Variation of hardness and elastic modulus of the NbCN nanostructured film with the change of the C/Si [20].

## ۵- نتیجه‌گیری

در مقاله حاضر، خواص پوشش‌های چندجزئی بر پایه کرم، تیتانیوم و فلزات واسطه دیرگداز (پوشش‌های نیتریدی، کاربیدی و کربونیتریدی)، جهت کاربردهای مختلف مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند و در ادامه تاثیرات اضافه شدن عنصر Si به عنوان جزء چهارم پوشش‌ها، بر بهبود خواص آنها، مورد بحث قرار گرفت. بررسی‌های فوق، نتایج زیر را به دنبال داشت:

۱- پوشش‌های بر پایه فلزات واسطه (Ti, Cr, W, Mo, Nb, Ta, etc.)، به دلیل خصوصیات جالب توجهی مانند سختی بالا، مقاومت در برابر سایش عالی، ضریب اصطکاک کم و عملکرد خوب در برابر

رسیدن به ریزساختار و ریخت مورد تایید، می‌توان بهترین پوشش‌های محافظتی برای محیط‌های مختلف را با استفاده از این فلزات فوق العاده، تولید کرد.

#### تشکر و قدردانی

نویسنده از حمایت‌های مادی و معنوی پژوهشگاه رنگ برای انجام این مطالعه سپاسگزاری می‌نماید.

یافته‌ای، خواهند داشت. همچنین به دلیل حفاظت لایه‌های غیرفعال اکسیدهای سیلیکون، انتظار می‌رود که مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌ها پس از دوپ‌شدن سیلیکون، نسبت به پوشش‌های دوجزئی و سه‌جزئی بر پایه فلزات واسطه، افزایش یابد.

در نهایت می‌توان ادعا کرد، با انتخاب مناسب اجزای پوشش‌های بر پایه فلزات واسطه، نسبت عناصر و شرایط بهینه لایه‌نشانی جهت

#### مراجع

- G. Zhang, B. Li, B. Jiang, F. Yan, D. Chen, "Microstructure and tribological properties of TiN, TiC and Ti(C, N) thin films prepared by closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating", *Appl. Surf. Sci.* 21, 8788–8793, **2009**.
- C. A. Escobar, J. C. Caicedo, W. Aperador, "Corrosion resistant surface for vanadium nitride and hafnium nitride layers as function of grain size", *J. Phys. Chem. Solids.* 1, 23–30, **2014**.
- Q. Cai, "Corrosion resistance and antifouling activities of silver-doped CrN coatings deposited by magnetron sputtering", *Surf. Coat. Technol.* 345, 194–202, **2018**.
- W. Jin, G. Wu, P. Li, and P. K. Chu, "Improved corrosion resistance of Mg-Y-RE alloy coated with niobium nitride", *Thin Solid Films.* 69, 85–90, **2014**.
- R. M. Fonseca, R. B. Soares, R. G. Carvalhob, E. K. Tentardinib, V.F.C. Linsa, M. M. R. Castroa, "Corrosion behavior of magnetron sputtered NbN and Nb1-xAlxN coatings on AISI 316L stainless steel", *Surf. Coat. Technol.* 378, **2021**.
- R. Xingrun, Z. Qinying, H. Zhu, S. Wei, Y. Jianga, C. Hao, "Microstructure and tribological Properties of CrN films deposited by direct current magnetron sputtering", *Rare Met. Mater. Eng.* 8, 2283–2289, **2018**.
- S. Grasser, R. Daniel, C. Mitterer, "Microstructure modifications of CrN coatings by pulsed bias sputtering", *Surf. Coat. Technol.* 22, 4666–4671, **2012**.
- J. Romero, E. Martínez, J. Esteve, A. Lousa, "Nanometric chromium nitride/chromium carbide multilayers by r.f. magnetron sputtering", *Surf. Coat. Technol.* 22, 335–340, **2004**.
- S. Du, "Crystallization of SiC and its effects on microstructure, hardness and toughness in TaC/SiC multilayer films", *Ceram. Int.* 1, 613–621, **2018**.
- N. Nedfors, "Structural, mechanical and electrical-contact properties of nanocrystalline-NbC/amorphous-C coatings deposited by magnetron sputtering", *Surf. Coat. Technol.* 2, 354–359, **2011**.
- W. F. Piedrahita, W. Aperador, J. C. Caicedo, P. Prieto, "Evolution of physical properties in hafnium carbonitride thin films", *J. Alloys Compd.* 690, 485–496, **2017**.
- S. Du, "N dependent tribochemistry: Achieving superhard wear-resistant low-friction TaCxNy films", *Surf. Coat. Technol.* 328, 378–389, **2017**.
- Q. Wang, F. Zhou, Z. Zhou, L. K.-Y. Li, J. Yan, "Influence of carbon concentration on the electrochemical behavior of CrCN coatings in simulated body fluid", *Surf. Coat. Technol.* 265, 16–23, **2015**.
- R. Xin, Z. Ruishan, W. Wei, S. Xiaolong, Z. Yang, Z. Chongyi, "Corrosion resistance of TiCN films prepared with combining multi-arc Ion plating and magnetron sputtering technique", *Rare Met. Mater. Eng.* 7, 2028–2036, **2018**.
- N. Saoula, N. Madaoui, R. Tadjine, R. M. Erasmus, S. Shrivastava, J. D. Comins, "Influence of substrate bias on the structure and properties of TiCN films deposited by radio-frequency magnetron sputtering", *Thin Solid Films.* 616, 521–529, **2016**.
- J. Yang, Y. Jiang, Z. Yuan, X. Wang, Q. Fang, "Effect of carbon content on the microstructure and properties of W-Si-C-N coatings fabricated by magnetron sputtering", *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 177, 1120–1125, **2012**.
- Z. Wu, F. Zhou, Q. Wang, Z. Zhou, J. Yan, L. K.-Y. Li, "Influence of trimethylsilane flow on the microstructure, mechanical and tribological properties of CrSiCN coatings in water lubrication", *Appl. Surf. Sci.* 355, 516–530, **2015**.
- Z. Wu, "Friction and wear properties of CrSiCN coatings with low carbon content as sliding against SiC and steel balls in water", *Tribol. Int.* 94, 176–186, **2016**.
- Z. Wu, F. Zhou, Q. Ma, Q. Wang, Z. Zhou, L. Kwok-Yan Li, "Tribological and electrochemical properties of Cr-Si-C-N coatings in artificial seawater", *RSC Adv.* 6, 76724–76735, **2016**.
- H. Du, "Effects of C/Si ratios on structures and behaviors of NbSiCN nanocomposite films synthesized by reactive magnetron sputtering", *Mater. Charact.* 167, 110466, **2020**.
- Z. WU, S. LI, F. Zhou, "Electrochemical and Tribological Properties of TiSiCN Coatings in Coolant", *mater. Sci.* 2, **2019**.
- J. Lin, R. Wei, D. C. Bitsis, P. M. Lee, "Development and evaluation of low friction TiSiCN nanocomposite coatings for piston ring applications", *Surf. Coat. Technol.* 298, 121–131, **2016**.
- H. Xu, X. Nie, R. Wei, "Tribological behavior of a TiSiCN coating tested in air and coolant", *Surf. Coat. Technol.* 7, 4236–4241, **2006**.
- K. A. Kuptsov, Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev, A. N. Sheveyko, D. V. Shtansky, "Comparative study of electrochemical and impact wear behavior of TiCN, TiSiCN, TiCrSiCN, and TiAlSiCN coatings", *Surf. Coat. Technol.* 216, 273–281, **2013**.
- Y. Ye, Y. Wang, H. Chen, J. Li, Y. Yao, C. Wang, "Doping carbon to improve the tribological performance of CrN coatings in seawater", *Tribol. Int.* 90, 362–371, **2015**.

26. Zh. Wu, F. Zhou, Q. Ma, Q. Wang, Z. Zhou, L. K. Li, "Comparisons of tribological and electrochemical properties of CrSiC and CrSiCN coatings in seawater", *Surf. Coat. Technol.* 340, 137-144, **2020**.
27. X. Gu, "Ta addition effects on the structure, mechanical and thermal properties of sputtered Hf-Ta-C film", *Ceram. Int.* 12, 15596-15602, **2019**.
28. X. S. Tang, H. J. Wang, L. Feng, L. X. Shao, C. W. Zou, "Mo doped DLC nanocomposite coatings with improved mechanical and blood compatibility properties", *Appl. Surf. Sci.* 311, 758-762, **2014**.
29. A. Hatem, "Tribocorrosion behavior of low friction TiSiCN nanocomposite coatings deposited on titanium alloy for biomedical applications," *Surf. Coat. Technol.* 347, 1-12, **2018**.
30. B. Warcholiński, A. Gilewicz, Z. Kukliński, and P. Myśliński, "Arc-evaporated CrN, CrN and CrCN coatings", *Vacuum.* 4, 715-718, **2008**.
31. D. Zhao, X. Jiang, Y. Wang, W. Duan, L. Wang, "Microstructure evolution, wear and corrosion resistance of Cr-C nanocomposite coatings in seawater", *Appl. Surf. Sci.* 457, 914-924, **2018**.
32. L. S. Wen, R. F. Huang, L. P. Guo, J. Gong, T. Y. Wei, Y. Z. Chuang, "Microstructure and mechanical properties of metal/ceramic Ti/TiN multilayers", *J. Magn. Magn. Mater.* 1, 200-202, **1993**.
33. F. Marchetti, M. Dapor, S. Girardi, F. Giacomozzi, A. Cavalleri, "Physical properties of TiN thin films", *Mater. Sci. Eng.* 115, 217-221, **1989**.
34. A. Nemati, M. Saghafi, S. Khamseh, E. Alibakhshi, P. Zarrintaj, M. R. Saeb, "Magnetron-sputtered TixNy thin films applied on titanium-based alloys for biomedical applications: Composition- microstructure -property relationships", *Surf. Coat. Technol.* 349, 251-259, **2018**.
35. W. J. Sun, S. Kothari, C. C. Sun, "The relationship among tensile strength, Young's modulus, and indentation hardness of pharmaceutical compacts", *Powder Technol.* 331, 1-6, **2018**.
36. J. D. Bressan, R. Hesse, E. M. Silva, "Abrasive wear behavior of high speed steel and hard metal coated with TiAlN and TiCN", *Wear.* 1, 561-568, **2001**.
37. S. Khamseh, E. Alibakhshi, B. Ramezanzadeh, M. G. Sari, A. K. Nezhad, "Developing a Graphite like Carbon: Niobium thin film on GTD-450 stainless steel substrate", *Appl. Surf. Sci.* 511, 145-613, **2020**.
38. Q. Liu, T. Liu, Q.F. Fang, F.J. Liang, J. X. Wang, "Preparation and characterization of nanocrystalline composites Mo-C-N hard films", *Thin Solid Films.* 503, 79-84, **2006**.
39. H. Zhao, L. Yu, F. Ye, "Comparison study on the oxidation behavior of WN and WCN ceramic coatings during heat treatment", *Mater. Chem. Phys.* 206, 144-149, **2018**.
40. A. V. Bondarev, S. Vorotilo, I. V. Shchetinin, E. A. Levashov, D. V. Shtansky, "Fabrication of Ta-Si-C targets and their utilization for deposition of low friction wear resistant nanocomposite Si-Ta-C-(N) coatings intended for wide temperature range tribological applications," *Surf. Coat. Technol.* 359, 342-353, **2019**.
41. Y. H. Yoo, J. H. Hong, J. G. Kim, H. Y. Lee, J. G. Han, "Effect of Si addition to CrN coatings on the corrosion resistance of CrN/stainless steel coating/substrate system in a deaerated 3.5 wt.% NaCl solution", *Surf. Coat. Technol.* 24, 9518-9523, **2007**.

**How to cite this article:**

E. Sharifi, S. Khamseh, A. Saeed Shirani, B. Ramezanzadeh, Characterization of Me (SiCN) Hard Coatings (Me = Transition Metals) and Their Effect on Improving Substrate Performances, *J. Stud. Color world*, 12, 1(2022), 51-70.

DOR: 20.1001.1.22517278.1401.12.1.4.9