

Available online @ www.jscw.icrc.ac.ir نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۳ (۱۳۹۲)/ ۵۴–۴۷ Journal of Studies in Color World, (1392)3/ 47-54



پوششهای نانوساختار سخت: طراحی، تهیه و کاربردها سارا خمسه^{*} استادیار، گروه پژوهشی نانو مواد، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵ تاریخ دریافت: ۹۲/۴/۱۹ تاریخ بازبینی۱: ۹۲/۶/۱۹ تاریخ بازبینی۲: ۹۲/۶/۱۲ تاریخ پذیرش: ۹۲/۶/۱۳

چکیدہ

پوششهای نانوساختار در مقایسه با مواد حجیم، خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی بسیار ویژهای از خود نشان میدهند که منجر به کاربردهای گسترده آنها در فناوریهای بسیار پیشرفته شده است. این خواص ویژه از اندازه نانوی آنها منتج میگردد. از نقطه نظر کاربردهای صنعتی پوششهای نانوساختار، خواص مکانیکی ویژه آنها از اهمیت خاصی برخوردار است. بنابراین طراحی و گسترش پوششهای نانوساختار سخت با خواص مکانیکی مناسب بهشدت مورد توجه صنعت میباشد. با توجه به اهمیت این گروه از پوششها در صنعت بهروز، مقاله حاضر به اصول طراحی، روش ساخت و کاربردهای این گروه از پوششها میپردازد.

واژەھاي كليدى

پوششهای نانوساختار سخت، نانوکامپوزیت، نانوچندلایه، طراحی، تهیه، کاربردها.



شمایی از فرآیند کند و پاشش مورد استفاده در تهیه پوششهای نانوساختار

^{*}Corresponding author: khamseh-sa@icrc.ac.ir

Hard nanostructure coatings: design, preparation and applications, S. Khamseh

۱– مقدمه

طی چند دهه گذشته تحقیقات انجام شده در حوزه مواد پیشرفته به سمت و سویی حرکت کرده است که مواد جدید با خصوصیات مورد نظر برای یک کاربرد ویژه را طراحی و تهیه کرده است. یک مثال خوب مى تواند گسترش مواد بر پايه فلزات واسطه- متالويدها ابشد كه انتخاب مناسبی برای کاربردهایی هستند که در آنها به سختی و مقاومت سایشی بالا نیاز است. پوششهای نانوساختار پوششهایی هستند که اندازه دانه و یا ضخامت آنها کوچکتر از ۱۰۰ nm باشد و به دو دسته اصلی تقسیم میشوند، پوششهای نانوکامپوزیت و پوششهای نانو چندلایه. پوششهای نانوساختار در مقایسه با مواد حجیم، خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی بسیار ویژهای از خود نشان میدهند که منجر به کاربردهای گسترده آنها در فناوریهای بسیار پیشرفته شده است. این خواص ویژه از اندازه نانوی آنها منتج می گردد. از نقطه نظر کاربردهای صنعتی پوششهای نانوساختار، خواص مکانیکی ویژه آنها از اهمیت خاصی برخوردار میشود. بنابراین طراحی و گسترش پوششهای نانوساختار سخت با خواص مكانيكي مناسب بهشدت مورد توجه صنعت میباشد. چندین عامل باید در طراحی پوششهای نانوساختار سخت مورد توجه قرار گیرد. ترکیب شیمیایی، جنس زیرلایه، روش لایه نشانی و شرایط لایه نشانی. از نقطه نظر ترکیب شیمیایی، دو تحقیق اصلی انجام گرفته است: ۱) لایه نشانی پوششهای نانوکامپوزیتی که از دو فاز نانوبلوری (معمولاً نیترید و کاربید فلزات واسطه) و بیشکل، شکل گرفتهاند که نانوبلورها در داخل فاز بی شکل جای گرفتهاند. فاز بی شکل مى تواند كربن الماسى (DLC)، كربونيتريد و يا ساير مواد بى شكل با سختی و مدول یانگ بالا باشد. ۲) لایه نشانی پوششهای چند لایه بر پایه نیترید و کاربید فلزات واسطه (T_M-N و T_M-N) که ضخامت لایههای آنها در محدوده نانومتری است [۱]. این پوششها بر مبنای سختی به مواد سخت (سختی بین GPa-۴۰ GPa) مواد فوق سخت (سختی بین ۴۰-۸۰ GPa) و مواد مافوق سخت (سختی بیشتر از ۸۰ GPa) تقسیم می شوند [۲].

۲- پوششهای نانوکامپوزیت سخت

پوششهای نانوکامپوزیت سخت، نسل جدیدی از مواد میباشند که شامل حداقل دو فاز جدا از هم هستند که دارای ساختار نانوبلوری و بی شکل میباشند به طوریکه نانوبلورهای سخت در درون زمینه بی شکل جای گرفتهاند. پوششهای نانوکامپوزیت سخت، به دو دلیل، رفتاری کاملاً متفاوت از مواد معمولی دارند. اول اینکه اندازه ذرات نانوبلوری آنها کوچکتر از nn ۱۰ است و دوم اینکه در ساختار آنها مرزدانه های معمول وجود ندارند و ناحیه بی شکل احاطه کننده ذرات، نقش اساسی در خواص مکانیکی آنها دارد. این خواص ویژه پوشش های نانوکامپوزیت، نیروی محرکه گسترش این مواد در سال های اخیر بوده است [۲۰–۳]. به منظور افزایش سختی در این پوشش ها، اندازه ذرات نانوبلوری باید زیر nn

باشد در حالیکه فاز بی شکل احاطه کننده نانوبلورها باید دارای طولی به اندازه تنها چند پیوند اتمی باشد [۲۸]. ویچک و همکاران ۲۹] تهیه پوششهای نانوکامپوزیتی بر پایه nc-TiN/a-Si₃N₄ با سختی GPa با سختی را گزارش کردهاند و گزارشات دیگری هم از تهیه پوششهای نانوكامپوزيت بر پايه nc-TiC/a-C ،WC/TiAlN ،TiN/TiB₂ و غيره وجود دارد [۳۲-۳۲]. در این حالت جدایش فاز سخت بهوسیله مرزدانههای بی شکل، مانعی برای رشد دانه محسوب می شود که این به معنای افزایش سختی و سایر خواص مکانیکی از قبیل استحکام کششی و مدول الاستیک است. اما اتفاق مشابهی برای چقرمگی پوشش نمیافتد و افزایش سختی به چقرمگی پوشش صدمه میزند. در حقیقت برای دستیابی به مواد با چقرمگی بالا، باید درجه مشخصی از حرکت نابجاییها و لغزش مرزدانه ای داشت. یک راه حل برای این مشکل این است که مواد نانوکامپوزیتی طراحی کنیم که دارای ساختارهای چند فازی با مرزمشتر کهای با استحکام چسبندگی بالا باشند. یعنی ساختاری شامل ترکیبی از دو یا چند فاز نانوبلوری/ بی شکل با مرزدانه های پیچیده داشته باشیم تا باعث تقویت کرنش چسبندگی گردند. این امر میتواند بهوسیله لايه نشاني همزمان يک فاز بي شکل با استحکام بالا بهعنوان زمينهاي که نیترید و کاربید فلزات واسطه در آن جای می گیرند [۳۲, ۳۳] و یا لایه نشانی همزمان دو عنصر فلزی و یک عنصر شبه فلزی که در آن یکی از فلزات تبدیل به نیترید یا کاربید (فاز فوق سخت) و دیگری تشکیل یک فاز ترد میدهد [۳۴]، بهدست آید. مدولاسیون^۳ ترکیبی ناشی از قوانین ترموديناميكي حاكم بر شرايط لايه نشاني اين پوششها باعث عدم اختلاط دو فاز بی شکل و نانوبلوری تشکیل شده گردیده و پوششهای نانوكامپوزيتى شكل مى گيرند [٩]. به عنوان مثال اضافه كردن فلزات واسطه به سیستم دوتایی فلز-کربن باعث بهبود نظم ساختاری و خواص مكانيكي آن بهويژه سختي مي گردد [۵۵-۳۵]. شكل گيري فاز بي شكل در لایه های نازک کاربید فلزات واسطه تهیه شده بروش کند و پاش، تنها زمانی امکان پذیر است که عناصر با واکنش پذیری پایین با کربن داشته باشیم (عناصر گروههای VIII) [۴۳, ۵۶].

۳-پوششهای نانوچندلایه

پوششهای نانوچندلایه شامل لایههای متناوب از دو یا چند ماده است که ضخامت هر لایه آن بهطور معمول چند نانومتر است. به منظور دستیابی به پوششهای نانوچند لایه با خواص مورد نظر، سیستم باید دارای لایههای مشخص با آرایش ویژه باشد. از طرف دیگر به منظور عملکرد کامل هر لایه باید از اختلاط آنها جلوگیری کرد که این امر با استفاده از سیستمهای لایه نشانی نظیر کندوپاش امکان پذیر است که چگالی بالای پوشش را تضمین میکنند. کوهلر پیشبینی کرد که تهیه ساختارهای تکرارشونده از نانولایهها شامل لایههای با ثابت الاستیک پایین و بالا، باعث بهبود مقاومت برشی آنها تا ۱۰۰ برابر میشود که علت

¹ Transition Metal-Metalloid

² S. Veprek

³ Modulation

⁴ Sputtering

نشریه علمی– ترویجی مطالعات در دنیای رنگ/جلد سوم/ شماره دوم/ تابستان ۹۲

آن عدم عملکرد منابع فرانک-رید در هر نانولایه است [۵۷]. از آن به بعد تحقیقات گستردهای در تایید این تئوری انجام پذیرفت. بهعنوان مثال پوششهای نانوچندلایه سرامیکی ابرشبکههای سرامیکی^۱ (SLs) بسیار مورد توجه قرار گرفتند. علت این است که ابرشبکههای سرامیکی میتوانند بهشکل پوششهای دارای استحکام، سفتی و سختی بالا طراحی شوند. بعنوان مثال پوششهای نانوچند لایه نیتریدی بهعنوان پوششهایی مناسب برای کاربردهایی که به خواص مکانیکی خوب و مقاومت خوردگی بالا نیاز دارند بسیار مورد توجه هستند. پوششهای نیتریدی بر پایه TiN/NbN و TiN/VN و TiN/AIN تهیه شده با روشهای رسوب فیزیکی فاز بخار، سختی معادل ۵۰ GPa را نشان دادند [۵۲–۵۷].

۴- روشهای تهیه پوششهای نانوساختار سخت

نیاز اصلی عصر مدرن در تهیه یوششها این است که روش تهیه آنها باعث افزایش قابل توجه قیمت نهایی پوشش نگردد. دو روش اصلی تهیه پوششهای نانوساختار، رسوب شیمیایی فاز بخار^۲ (CVD) [۶۸–۷۰] و رسوب فیزیکی فاز بخار (PVD) [۷۱-۷۴] است. در روش رسوب شیمیایی فاز بخار (CVD)، لایه نشانی از طریق انجام واکنشهای شیمیایی انجام می شود. روش رسوب شیمیایی فاز بخار (CVD) دو مشکل عمده دارد. اول اینکه در مقایسه با رسوب فیزیکی فاز بخار (PVD)، کنترل دقیقی روی پارامترهای مختلف لایه نشانی وجود ندارد. از طرف دیگر دارای خطرات زیست محیطی است. در مقابل، رسوب فیزیکی فاز بخار (PVD)، شامل روشهای مختلف لایه نشانی تحت خلا است که در آن پوششها از طریق متراکم کردن بخار مواد ایجادی در خلا بر سطح زیرلایه بوجود می آیند. این روش لایه نشانی شامل فرآیندهای فیزیکی از قبیل تبخیر در خلا یا بمباران از طریق کندوپاش پلاسمایی است. بهترین روش لایه نشانی که توانایی تولید پوششهای پیشرفته با قیمت مناسب را دارد روش رسوب فیزیکی فاز بخار (PVD) است. این روش بهجهت قابلیت کنترل دقیق فرآیند لایه نشانی و مقرون به صرفه بودن آن، بهترین روش برای تولید صنعتی پوششهای پیشرفته است. انواع روشهای رسوب فیزیکی فاز بخار (PVD) عبارتند از:

- ۱) لایه نشانی بهروش تبخیر: در این روش مواد لایه نازک تحت خلا بالا و بهوسیله گرمکنهای الکتریکی تا فشار بخارهای بالا حرارت داده میشوند (شکل ۱).
- ۲) لایه نشانی فیزیکی فاز بخار با استفاده از پرتو الکترونی: در این روش مواد مورد نظر، تحت خلا بالا با استفاده از بمباران الکترونی به حالت بخار در میآیند (شکل ۲).
- ۳) روش کند و پاش: در این روش تخلیه الکتریکی درخشان پلاسمایی (که معمولاً بهوسیله آهنربا در اطراف هدف متمرکز شده است)، مواد را بمباران کرده و به حالت بخار در می آورد (شکل ۳).
- ۴) لایه نشانی بروش آرک: در این روش، آرک با قدرت بالا مواد هدف را هدف قرار داده و آنرا به حالت بخار در میآورد (شکل ۴).

نشریه علمی– ترویجی مطالعات در دنیای رنگ/جلد سوم/ شماره دوم/ تابستان ۹۲

 ۵) لایه نشانی بهروش لیزر پالسی: در این روش لیزر با توان بالا مواد را کنده و به حالت بخار در می آورد (شکل ۵).



شكل ۱ - الگویی از روش لایه نشانی به روش تبخیر [۷۵].



شكل ۲- الگویی از لایه نشانی فیزیکی فاز بخار با استفاده از پرتو الکترونی [۷۵].



شکل ۳- الگویی از لا یه نشانی به روش کندوپاش [۷۵].



شکل ۴-الگویی از لایه نشانی بروش آرک [۷۵].



49.....

¹ Ceramic Superlattices

² Vapor Phase



شکل ۵- الگویی از لایه نشانی بروش لیزر پالسی [۷۵].

۵- کاربردهای پوششهای نانوساختار سخت

پوششهای نانوساختار سخت بهجهت خواص مکانیکی مناسب و مقاومت به

سایش و خوردگی بالایشان دارای کاربردهای پیشرفته فراوانی می باشند. از

آنجایی که پرداختن به همه کاربردهای این پوششها در حوصله مقاله حاضر

نمی گنجد، در زیر به کاربردهای تعدادی از یوشش های نانوچندلایه بهعنوان

نمایندهای از پوششهای نانوساختار سخت می پردازیم. شکل ۶ تعدادی از

پوششهای نانوچندلایه را نشان میدهد که توسط دانشگاه شفیلد هالام^۱ تهیه شدهاند [۷۶]. در این پوششهای نانوچندلایه از TiAlCr₀₀₃N و TiAlYn ب

ضخامت لایه nm نظور تهیه پوششهای مقاوم به دمای بالا (°
 ۹۵۰) از مخامت لایه ۱/۷ nm فخامت ا

قبیل برش سرعت بالای فولاد ریخته گری [۷۷] استفاده شده است. پوشش های

TiAIN/VN هم به منظور پوششدهی ابزارهای فولادی بسیار سخت و ابزارهای

برش خشک طراحی شده است. CrN/NbN هم یک پوشش نانوچندلایه است که

استفاده از آن در شرایط تحت فرسایش و خوردگی بالا مفید است [۷۸].

یوشش های نانوچندلایه دیگری که دارای مقاومت سایشی بالا هستند یوشش های

شامل لایههای کروم و کربن هستند [۷۹, ۸۰]. این پوششها نسبتاً نرم هستند

ولي بهجهت ضريب اصطكاك پايين (μ=٠/٢)، ضريب سايش لغزشي آنها مي تواند

به m³/Nm ۲۰-۱۷ برسد. یک مثال دیگر برای کاربردهای پوشش های

نانوچندلایه، پوششهای بر پایه TiAlCrN/TiAlYN است که در ابزارهای

برشکاری سرعت بالای خشک استفاده می شوند. به عنوان مثال این ابزارها در

برشکاری سرعت بالای خشک قالبهای ریخته گری و شکل دهی مورد استفاده

قرار می گیرند. برای فولادهای تحت ماشین کاری با سختی بین HRC-۶۲ HRC

سرعت برش بین ۲۵ krpm گزارش شده است. در این کاربردها ابزار برشی

باید بهوسیله یک پوشش محافظ پوشانده شود زیرا دما در لبه برش به ℃ ۱۰۰۰

می رسد. در چنین محدوده دمایی ترکیباتی نظیر کاربید تنگستن، PVD-TiN و

PVD-TiCN بهشدت اکسید می شوند. از طرف دیگر تحت بر شکاری سریع

خشک، پوششها تحت نیروهای مکانیکی مختلفی قرار می گیرند و بنابراین

پوشش استفاده شده باید دارای چسبندگی مناسبی باشد. استفاده از پوشش های

از بین روشهای مختلف لایه نشانی از طریق روش رسوب فیزیکی فاز بخار (PVD)، بهترین روش برای تولید صنعتی پوششهای نانوساختار، روش کندوپاش است. این روش شامل پرتاب مواد از سطح هدف از طریق بمباران پلاسمایی و رسوب بر سطح زیرلایه است. ذرات کنده شده میتوانند مستقیم به سمت زیرلایه حرکت کنند و یا در مسیر خود با ذرات گازی (که نقش تنظیم کننده انرژی ذره در حال حرکت را دارند) برخورد کنند. سپس این ذرات به سطح زیرلایه یا دیواره محفظه برخورد کرده و متراکم میشوند. مزایای عمده سیستم کندوپاش عبارتند از:

 کندوپاش در سطح اتمی یک فرآیند غیرتعادلی است بنابراین در این روش میتوان بجای گرم کردن زیرلایه از انرژی انتقالی به زیرلایه در اثر بمباران ذرات استفاده کرد. در این حالت امکان تهیه پوشش در دمای اتاق هم امکان پذیر است.
۲) با سیستم کندوپاش میتوان مواد آلیاژی و ترکیبی (نیترید، کاربید و غیره) را هم تبخیر کرد.

۳) اتمهای متراکم شده انرژی بالایی دارند (انرژی اتمها چندین ev است در حالی که در فرآیند تبخیر این انرژی ev ۰/۱ ev است).

۴) بهجهت سرعت سرد شدن بالا، فازهای دما بالا بر روی زیرلایههای گرم نشده قابل تهیه هستند.

مواد بسیاری با موفقیت بهروش کندوپاش تهیه شده اند. به منظور دستیابی به حداکثر کارایی در تولید تجاری پوشش های نانوساختار با استفاده از کندوپاش لازم است که باز و بسته شدن شاترهای روی هدف ها سریع و با دقت باشد تا مانع تولید با سرعت بالای این پوشش ها نشود. از طرفی به منظور کنترل انرژی ذرات و ترکیب شیمیایی پوشش، سیستم کنترل گازها باید دقیق باشد. در مورد پوشش های نانوچندلایه سرعت کندوپاش باید بدقت محاسبه و اعمال گردد تا به پوشش نهایی با خواص مکانیکی مورد نظر دست یافت. روش دیگری که می تواند برای تهیه پوشش های نانوساختار سخت استفاده شود روش آرک کاتدی است که مزایای سیستم کندوپاش را ندارد ولی در حال حاضر با ترکیب این روش و روش کندوپاش موفقیتهای خوبی در زمینه تهیه پوشش های نانوساختار سخت با خواص ویژه به دست آمده است.

بر پایه TiAlCrN/TiAlYN با دمای اکسایش بالا و طول عمر طولانی در ابزارهای برشکاری سرعت بالای خشک، نتایج خوبی را در برداشته است [۸۱,۸۲].

۵.

¹ Sheffield Hallam

نشریه علمی– ترویجی مطالعات در دنیای رنگ/جلد سوم/ شماره دوم/ تابستان ۹۲



شکل ۶- گروهی از پوششهای نانو چندلایه که در دانشگاه شفیلد هالام انگلستان تهیه شدهاند [۷۶].

کاهش میدادند. تنها پوششهایی که دارای خواص قابل قبولی بودند پوششهای بر پایه TiAl بودند که بهروش کند و پاش تهیه شده بودند [۸۶]. علاوه بر مقاومت اکسایش خوب، این پوششها خواص مکانیکی معقولی داشتند و رفتار خزش [۸۶] و شکست [۸۸] آنها مناسب بود. اضافه کردن کروم به پوشش های بر پایه TiAl باعث بهبود قابل ملاحظه مقاومت محیطی پوششها گردید [۸۹]. در یک کار تجربی، پوششهای TiAlCrN/TiAlYN و TiAlN/CrN به منظور محافظت γ-TiAl و آلياژ TIMETAL ۸۴۳ بهمدت کارکرد طولانی ۲۰۰۰–۱۰۰۰ ساعت مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج نشان داد که وقتی قطعات بهمدت ۱۰۰۰ ساعت در دمای [°]C ۷۵۰ قرار گرفتند تفاوت زیادی بین قطعات با و بدون پوشش وجود داشت بهطوریکه قطعه بدون پوشش کاملاً اکسید شده بود در حالیکه بر سطح قطعات با پوشش محافظ، لایهای از اکسیدهای محافظ با چگالی بالا شکل گرفته بود. در ضمن در تجزیه شیمیایی نمونهها، هیچ نشانهای از نفوذ ذرات زیرلایه به پوشش مشاهده نشد [۹۰]. این نتایج نشان میدهد که پوششهای به کار رفته بخوبی توانایی حفاظت آلیاژهای آلومنیم را دارند و میتوانند به منظور افزایش کارایی و طول عمر قطعاتی نظیر پرههای توربین و دیسکها در صنعت هوا و فضا و اجزای توربوشارژر مورد استفاده قرار بگیرند. یک مثال دیگر، پوششهای کندوپاش شده بر پایه TiAIN/VN است که برای کاربردهای تریبولوژی و محافظت ابزارهای برشی و قطعاتی از ماشینهاست که تحت سایش قرار دارند. در طراحی این پوششها هدف ترکیب مقاومت خراشی بالای TiAIN با خاصیت کاهندگی ضریب اصطکاک ترکیب VN است. کاهش ضریب اصطکاک از شکل گیری V_2O_5 که یک اکسید روان کار است بهوجود میآید [۹۱]. بهجهت ضریب اصطکاک پایین گزارش شده برای پوششهای TiAIN/VN، مهمترین کاربرد آنها میتواند ابزارهای برشی مورد استفاده برای ماشین کاری مواد نرمتر ولی با چسبندگی بالاتر نظیر آلیاژهای بر پایه آلومنیم و نیکل باشد. یکی از کاربردهای عمده این پوششها در ابزارهای مته کاری و حفاری است. یک حالت بهبود یافته از این پوشش، پوششی حاوی ۲٪ ایتریم (TiAlYN/VN) است. این یوششهای بر یایه TiAlCrN/TiAlYN، در قالبهای شکل دهی شیشه هم مورد استفاده قرار گرفتهاند. در پوششهای مورد استفاده بر سطح شیشه، پایداری حرارتی بسیار بالا و چسبندگی بالای پوشش به قالب مورد احتیاج است. مشکل دیگر این قالبها، شوکهای حرارتی اعمالی در حین فرآیند شکل دهی شیشه و بسامد بالای آنهاست به طوریکه بسامد شوکها ۳۰ cycles/min بوده و تفاوت دمایی به وجود آمده در حین آن ۹۵۰ °C است. بنابر گزارشها، استفاده از پوششهای TiAlCrN/TiAlYN بر سطح قالبهای شکلدهی شیشه باعث افزایش طول عمر آنها تا هفت روز می گردد. گزارش ها نشان می دهد که استفاده از پوشش های TiAlCrN/TiAlYN باعث افزایش کارایی قالبهای فورجینگ هم می شود. به عنوان مثال افزایش کارایی و طول عمر قالبهای فورجینگ ۲ با پوشش TiAlCrN/TiAlYN که در آن دمای قطعه کار ℃ ۱۱۰۰ و فشار وارده ۳۰۰ ton بوده است گزارش شده است. به طوریکه تحت شرایط کار ذکر شده تعداد دفعاتی که قالب قابل استفاده بوده است از ۲۸۰۰ بار به ۴۰۰۰ بار رسیده است و دقت ابعادی قطعات تولیدی هم بهبود یافته است. در کاربردهای هوا و فضا که دماهای بالا داریم استفاده از تیتانیم و تركيبات آن از قبيل تيتانيم آلومينايد بسيار مورد توجه است. تركيبات بر پایه آلیاژهای تیتانیم α و α+β در قطعات کمپرسور هواپیماها از قبیل دیسک مورد استفاده قرار می گیرند که علت آن چگالی پایین و خواص مکانیکی مناسب آنهاست. حداکثر دمای کارکرد این قطعات ℃ ۵۰۰ در نظر گرفته شده است که علت آن مقاومت پایین این مواد به عوامل محیطی است [۸۳]. سازوکار از بین رفتن این مواد شکل گیری و رشد اکسید غیر محافظ روتایل TiO₂ است که تشکیل یک لایه ترد می دهد [۸۴, ۸۵]. پوششهای زیادی به منظور محافظت این قطعات مورد استفاده قرار گرفتند ولی هیچکدام دارای خواص قابل قبولی نبودند. در اكثر موارد مقاومت اكسایش بالا در پوششها تنها برای مدت زمانی كوتاه بهدست می آمد. از طرف دیگر اکثر پوششها ترد بودند و اتصال خوبی با زيرلايه برقرار نكرده و خواص مكانيكي و استحكام شكست قطعه را

¹ Forging

پوششها بر سطح متههای mm ۸ جایگزین پوشش TiCN شده و متهها برای برش خشک فولاد EN24 و HRC38 مورد استفاده قرار گرفتند. شرایط برشکاری به اینصورت بود: سرعت برش m/min ۳۸۵۵، feed/rev feed/rev ۰/۲ mm فاصلهای است که ابزار در حین یکبار ماشینکاری قطعه طی میکند) و عمق ۳/۲ نتایج حاصل در شکل ۷ آمده است. همان طور که مشاهده می شود طول عمر مته بدون پوشش تنها ۷ دقیقه بود. در مقابل مته با پوشش TiCN دارای طول عمر ۵۳ دقیقه و مته با یوشش TiAIYN/VN دارای طول عمر ۱۴۱ دقیقه بود.



شکل ۲- طول عمر متههای پوشش داده شده با انواع مختلف پوششهای PVD.

A. Caveleiro, Jeff Th. M. De Hosson, Nanostructured coatings, Springer Science +Business Media, LLC, 2006. 10. H. Gleit perspecti

گرفته است.

۶- نتیجهگیری

در این بررسی اصول طراحی، روش ساخت و کاربردهای پوششهای

نانوساختار سخت مورد بحث و بررسی قرار گرفت. چندین عامل باید در

طراحی یوشش های نانوساختار سخت مورد توجه قرار بگیرد. ترکیب

شیمیایی، جنس زیرلایه، روش لایه نشانی و شرایط لایه نشانی. تغییر هر

یک از این موارد باعث ایجاد ساختار و خواصی ویژه در این پوششها

میگردد. پوششهای نانوساختار به دو دسته اصلی تقسیم میشوند.

پوشش های نانو کامپوزیت و پوشش های نانو چند لایه. پوشش های نانو کامپوزیت نسل جدیدی از مواد می باشند که شامل حداقل دو فاز جدا از هم هستند که دارای ساختار نانو بلوری و بی شکل می باشند.

پوشش های نانو کامپوزیت، به دو دلیل، رفتاری کاملاً متفاوت از مواد

معمول دارند. اول اینکه اندازه دانه آنها کوچکتر از ۱۰ nm است و دوم

اینکه مرز احاطه کننده ذرات نقش اساسی در خصوصیات آنها دارد. پوشش های نانوچندلایه شامل لایه های متناوب از دو یا چند ماده است

که ضخامت هر لایه آن بهطور معمول چند نانومتر است. به منظور

دستیابی به پوششهای نانوچندلایه با خواص مورد نظر، سیستم باید

دارای لایههای مشخص با آرایش ویژه باشد. از طرف دیگر به منظور

عملکرد کامل هر لایه باید از اختلاط آنها جلوگیری کرد. پوششهای

نانوساختار با روشهای مختلفی تهیه می شوند که در این میان روش لایه نشانی فیزیکی فاز بخار (PVD)، بهجهت کنترل بالایی که بر روی شرایط

لایه نشانی دارد، مناسبترین روش تهیه این پوششهاست. پوششهای

نانوساختار سخت بهجهت خواص مکانیکی مناسب و مقاومت به سایش و خوردگی بالایشان دارای کاربردهای پیشرفته فراوانی میباشند و یکی از حوزههای جذاب و مورد توجه در حوزه فناوری لایه نازک میباشند. با توجه به اهمیت خواص مکانیکی ویژه این پوششها، در قسمت دوم این مقاله سازوکارهای تغییر شکل این پوششها به تفصیل مورد بحث قرار

- 2. J. Musil, "Hard and superhard nanocomposite coatings", Surf. Coat. Technol, 125, 322-330, **2000**.
- 3. H. Gleiter, "Nanocrystalline materials", Prog. Mater. Sci, 33, 223-315, **1989**.
- R. Birringer, "Nanocrystalline materials", Mater. Sci. Eng. A, 117, 33-43, 1989.
- R. W. Siegel, "Cluster-assembled nanophase materials", Annu. Rev. Mater. Sci, 21, 559-579, 1991.
- 6. S. A. Barnett, "Physics of thin films", Academic press, New York, 1-73, **1993**.
- R. W. Siegel, "What do we really know about the atomic-scale structures of nanophase materials?", J. Phys. Chem. Solids, 55(10), 1097-1106, 1994.
- R. W. Siegel, G. E. Fougere, "Grain size dependent mechanical properties in nanophase materials", Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 362, 219-229, 1995.
- S. Veprek, S. Reiprich, "A concept for design of novel superhard coatings", Thin Solid Films, 265, 64-71, 1995.
- نشریه علمی- ترویجی مطالعات در دنیای رنگ/جلد سوم/ شماره دوم/ تابستان ۹۲

- H. Gleiter, "Nanostructured materials:state of the art and perspectives", nanostruct. Mater, 6, 3-14, 1996.
- K. Lu, "Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, Structure and properties", Mater. Sci. Eng. R, 16, 161-221, 1996.
- B. X. Liu, O. Jin, "Formation and theoretical modeling of nonequilibrium alloy phases by ion mixing", Phys. Stat. Sol. A, 161, 3-33, 1997.
- 13. F. Vaz, L. Rebouta, M. F. da Silva, J. C. Soures, "Thermal oxidation of ternary and quaternary nitrides of titanium, aluminum and silicon", protective coatings and thin films, Kluwer academic, Dordrecht, the Netherlands, 501-510, 1997.
- J. Musil, J. Vlcek, "Magnetron sputtering of films with controlled texture and grain size", Mater. Chem. Phys, 54, 116-122, 1998.
- 15. S. Yip, "The strongest size", Nature, 391, 532-533, 1998.
- S. Veprek, "The search for novel, superhard materials", J. Vac. Sci. Technol. A, 17, 2401-2420, 1999.
- 17. A. Niederhofer, K. Moto, P. Nesladek, S. Veprek, "Diamond is not the hardest material any more: Ultra hard nanocomposite

۵۲ .

۷- مراجع

nc-TiN/a- prepared by plasma CVD", proceeding of the 14th international symposium on plasma chemistry, 1521-1525, **1995**.

- A. A. Voevodin, J. S. Zabinski, "Supertough wear resistant coatings with "chameleon" surface adaptation", Thin Solid Films, 370, 223-231, 2000.
- 19. H. Gleite, "Nanostructured materials: basic concepts and microstructure", Acta Mater, 48, 1-29, **2000**.
- J. Musil, J. Vlcek, "Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties", Surf. Coat. Technol, 142-144, 557-566, 2001.
- H. Gleiter, "Tuning the electronic structure of solids by means of nanometer-sized microstructures", Scr. Mater, 44, 1161-1168, 2001.
- S. Veprek. A. S. Argon, "Mechanical properties of superhard nanocomposites", Surf. Coat. Technol, 146-147, 175-182, 2001.
- V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, R. J. Hemley, "Harder than diamond: dreams and reality", Philos. Mag. A, 82(2), 231-253, 2002.
- S. Verek, A. S. Argon, "Towards the understanding of mechanical properties of super and ultrahard nanocomposites", J. Vac. Sci. Technol. B, 20(2), 650-664, 2002.
- 25. J. Musil, J. Vlcek, F. Regent, F. Kunc, H. Zeman, "Hard nanocomposite coatings prepared by magnetron sputtering", Key Eng. Mater, 230-232, 613-622, 2002.
- H. Gleiter, M. Fichtner, "Is enhanced solubility in nanocomposites and electronic effect?", Scr. Mater, 46, 497-500, 2002.
- G. M. Demyashev, A. L Taube, E. Siores, "Superhard nanocomposite coatings", Handbook of organic-inorganic hybrid materials and nanocomposites, 1, 1-82, 2003.
- J. Patscheider, "Nanocomposite hard coating for wear protection", MRS Bull, 28, 180-183, 2003.
- 29. S. Veprek, A. Niederhofer, K. Moto, T. Bolom, H. D. Mannling, P. Nesladek, G. dollinger, A, bergmaier, "Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc-TiN/a-Si₃N₄ and nc-TiSi₂ nanocomposites with Hv=80-105 GPa", Surf. Coat. Technol, 113, 152-159, **2000**.
- S. Carvalho, L. Rebouta, A. Cavaleiro, L. A.Rocha, J. Gomes, E. Alves, "Microstructure and mechanical properties of nanocomposite (Ti, Si, Al) N coatings", Thin Solid Films, 398, 391-396, 2001.
- 31. J. S. Yoon, H. Y. Lee, J. G. Han, S. H. Yang, J. Musil, "The effect of aluminum composition on the microstructure and mechanical properties of WC-TiAlN superhard composite coating", Surf. Coat. Technol, 142, 596-602, 2001.
- A. A. Voevodin, J. P. O Neill, J. S. Zabinski, "Nanocmposite trhbilogical coatings for aerospace applications", Surf. Coat. Technol, 116, 36-45, 1999.
- T. Zehnder, J. Mattey, P. Schwaller, A. Klein, P-A. Steinmann, J. Patsheider, "Wear protective coatings consisting of TiC SiCa-C: H deposited by magnetron sputtering", Surf. Coat. Technol. 163, 238-244, 2003.
- B. Trindade, M. T. Vieira, E. Bauer-Grosse, "Amorphous phase forming ability in (W-C) based sputtered films", Acta Mater, 46, 1731-1739, 1998.
- 35. L. E. Toth, "Transition metal carbides and nitrides", Nova Science, New York, **1971**.
- 36. A. cavaleiro, M. T. Vieira, G. Lemperiere, "The structure of thin films deposited from a sintered tungsten carbide with a high cobalt content (15 wt%)", Thin Solid Films, 185, 199-217, 1990.
- A. cavaleiro, M. T. Vieira, G. Lemperiere, "Structure and chemical composition of W-C-(Co) sputtered films", Thin Solid Films, 197, 237-255, 1991.
- A. cavaleiro, M. T. Vieira, "Evaluation of the hardness of sputtered W-C-Co thin films", Surf. Eng, 10, 147-151, 1994.

۵۳.....

- A. cavaleiro, M. T. Vieira, G. Lemperiere, "Influence of deposition conditions on the morphology of sputtered W-C-Co films", Thin Solid Films, 213, 6-12, 1992.
- 40. K. Jia, T. E. Fisher, B. Gallois, "Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC-Co composites", Nanostruct. Mater, 10, 875-891, 1998.
- Y. C. Zhu, C. X. Ding, K. Yukimura, T. D. Xiao, P. R. Strutt, "Deposition and characterization of nanostructured WC-CO coating", Ceram. Int. 27, 669-674, 2001.
- B. Trindade, M. T. Vieira, "Structural characterization of cosputtered W-C-Fe silms", Thin Solid Films, 206, 318-322, 1991.
- B. Trindade, M. T. Vieira, E. Bauer-Grosse, "In situ high temperature crystallization studyof sputter deposited amorphous W-Fe-C films", Acta Metall. Mater, 43, 93-99, 1995.
- A. cavaleiro, B. Trindade, M. T. Vieira, "Structural analysis of sputtered (W-C)_{1-x}M_x(M=Fe, Co) films with 0<x<0.20", Surf. Coat. Technol, 60, 411-415, **1993**.
- 45. B. Trindade, M. T. Vieira, E. Bauer-Grosse, "Characterization of W-Me-C (Me=Fe, Co) films and their structural behavior with temperature", Mater. Sci. Eng. A, 174, 165-171, 1994.
- 46. B. Trindade, M. T. Vieira, E. Bauer-Grosse, "Structural stability and crystallization studies of metastable sputtered W-Ni-C films", Thin Solid Films, 252, 82-88, 1994.
- A. cavaleiro, B. Trindade, M. T. Vieira, "Deposition and characterization of fine-grained W-Ni-C/N temary films", Surf. Coat. Technol, 116, 944-948, 1999.
- 48. S. H. Koutzaki, J. E. Krzanowski, J. J. Nainaparampil, "Phase formation and microstructure in sputter-deposited Ti-Mo-C and Ti-W-C thin films", Metal. Mater. Trans. A, 33, 1579-1588, 2002.
- A. cavaleiro, B. Trindade, M. T. Vieira, "Influence of Ti addition on the properties of W-Ti-C/N sputtered films", Surf. Coat. Technol. 174, 68-75, 2003.
- A. cavaleiro, B. Trindade, F. Ramos, J. P. Dias, "The ultimate vacuum pressure and the characteristics of sputtered coatings", Thin Solid Films, 290, 238-242, 2002.
- K. Abourayak, S. Feyeulle, L. Vincent, C. Ribeiro, A. Cavaleiro, M. T. Vieira, "Tribological behavior at elevated temperatures of thin physical vapour deposited coatings", Surf. Coat. Technol, 80, 171-175, 1996.
- M. T. Vieira. A. Cavaleiro, B. Trindade, "The effects of a third element on structure and properties of W-C/N", Surf. Coat. Technol, 151, 495-504, 2002.
- H. A. davies, "Butterworths monographs in materials", Amorphous Mettalie Alloys, Butterworths, London, 1983.
- 54. C. E. Wickersham, E. Foster, G. Stickford, "Reactively sputter-deposited high-emissivitytungsten carbide-carbon coatings", J. Vac. Sci. Technol, 18, 223-225, 1981.
- 55. K. Fuchs, P. Rodhammer, E. Bertel, F. P. Netzer, E. Gomik, "Reactive and non-reactive high rate sputter deposition of tungsten carbide", Thin Solid Films, 151, 383-395, **1987**.
- O. N. Senkov, D. B. Miracle, "Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys", Mater. Res. Bull, 36,2183-2198, 2001.
- 57. J. S. Koehler, "Attempt to design a strong solid", Phys. Rev. B, 2, 547, **1970**.
- H. Helmersson, S. Todorova, S. A. Barnett, J. E. Sundgern, L. C. Market, J. E. Greene, "Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness", J. Appl. Phys, 62(2), 481-484, 1987.
- S. A. Barnett, "Physics of Thin Films", 17, Academic press, San Diego, CA, 1993.
- W. D. Munz, "Large-scale manufacturing of nanoscale multilayered hard coatings deposited by cathodic arc/unbalanced magnetron sputtering", MRS Bull, 28(3), 173-179, 2003.

نشریه علمی- ترویجی مطالعات در دنیای رنگ/جلد سوم/ شماره دوم/ تابستان ۹۲

- P. B. Mirkarimi, S. A. Barnett, K. M. Hubbard, T. R. Jervis, L. Hultman, "Structure and mechanical properties of epitaxial TiN/V_{0.3}Nb_{0.7}N(110) superlattices", J. Mater. Res, 9(6), 1456-1467, 1994.
- M. Shinn, L. Hultman, S. A. Barnett, "Growth structure and microhardness of epitaxial TiN/NbN superlattices", J. Mater. Res, 7(4), 901-911, 1992.
- 63. P. B. Mirkarimi, L. Hultman, S. A. Barnett, "Enhanced hardness in lattice-matched single-crystal TiN/V0.6Nb0.4N superlattices", Appl. Phys. Lett, 57(25), 2654-2656, 1990.
- 64. Q. Li, I. W. Kim, S. A. Barnett, L. D. Marks, "Structure of AlN/VN superlattices with different AlN layer thicknesses", J. Mater. Res, 17(5), 1224-1231, 2002.
- 65. H. Ljungcrantz, C. Engstrom, L. Hultman, M. Olsson, X. Chu, M. S. Wong, W. D. Sproul, "Nanoindentation hardness, abrasive wear and microstructure of TiN/NbN polycrystalline nanostructured multilayer films grown by reactive magnetron sputtering", J. Vac. Sci. Technol. A, 16(5), 3104-3113, 1998.
- X. Chu, S. A. Barnett, "Model of superlattice yield stress and hardness enhancements", J. Appl. Phys, 77(9), 4403-4411, 1995.
- 67. L. Hultman, M. Shinn, P. B. Mirkarimi, S. A. Barnett, "Characterization of misfit dislocations in epitaxial (001)oriented TiN, NbN, VN and (Ti,Nb) N film heterostructures by transmission electron microscopy", J. Crys. Growth, 135(1-2), 309-317, **1994**.
- 68. D. E. Peebles, L. E. Pope, "Reactive evaporation of thin titanium nitride films in ultrahigh vacuum and their friction and wear behavior as a function of contact stress", Thin solid Films, 173, 19, **1989**.
- 69. C. Basa, M. Tinani, E. A. Irene, "Atomic force microscopy and ellipsometry study of the nucleation and growth mechanism of polycrystalline silicon films on silicon dioxide", J. Vac. Sci. Technol. A, 16(4), 2466, **1998**.
- J. R. Petersson, "Transmission ion channeling facility for structural studies of monolayer films on clean semiconductor surfaces, J. Vac. Sci. Technol, 11, 715, 1974.
- 71. K. Y. Ahn, M. Wittmer, C. Y. Ting, "Investigation of Tin films reactively sputtered using a sputter gun", Thin Solid Films, 107, 45, **1982**.
- 72. W. Gissler, J. Haupt, A. Hoffman, P. N. Gibson, D. G. Rickerby, "Mixed phase nanocrystalline boron nitride films: Preparation and characterization", Thin Solid Films. 199, 113, 1991.
- 73. J. A. Sue, T. P. Chang, "Friction and wear behavior of titanium nitride, zirconium nitride and chromium nitride coatings at elevated temperatures", Surf. Coat. Technol, 77-76, 61, 1995.
- X. Zeng, S. Zhang, J. Hsieh, "Development of graded Cr-Ti-N coatings", Surf. Coat. Technol, 102, 108, 1998.
- 75. J. George, "Preparation of thin films", Marcel Dekker, Inc.
- 76. P. Eh. Hovsepian, W-D. Munz, "Advanced application tailored PVD coatings utilizing nanoscale multilayer/superlattices", Proceeding of 45th Annual Technical Conference of Soc. Of Soc of Vacuum Coaters SVC, Lake Buena Vista, Florida, USA, April 2002. Vacuum Technology and Coating, 36-28, November 2002.

- 77. L. A. Donohue, I. J. Smith, W-D. Munz, I. Petrov, J. E. Greene, "Microstructure and oxidation resistance of Ti_{1-x-v-z}Al_xCr_vY_zN layers grown by combined streered arc/ unbalanced-magnetron-sputter deposition", Surf. Coat. Technol, 94-95, 226-231, **1997**.
- 78. P. Eh. Hovsepian, D. B. Lewis, W-D. Munz, A. Rozaud, P. Juliet, "Chromium nitride/niobium nitride superlattice coatings deposited by combined cathodic-arc/unbalanced magnetron technique", Surf. Coat. Technol, 116-119, 727-734, 1999.
- S. Yang, D. G.teer, "Investigation of sputtered carbon and carbon/chromium multi-layered coatings", Surf. Coat. Technol, 131, 412-416, 2000.
- P. Eh. Hovsepian, D. B. Lewis, C. Constable, Q. Luo, Y. N. Kok, W-D. Munz, "Combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron grown C/Cr nanoscale multilayer coatings for tribological applications", Surf. Coat. Technol. 174, 762-769, 2003.
- I. J. Smith, W-D. Munz, L. A. Donohue, I. Petrov, J. E. Greene, "Improved Ti_{1-x}Al_xN PCD coatings for dry high speed cutting operations", Surf. Eng, 14(1), 37-41, 1998.
- E. Pfluger, A. Schroer, P. Voumard, L. Donohue, W-D. Munz, "Influence of incorporation of Cr and Y on the wear performance of TiAlN coatings at elevated temperatures", Surf. Coat. technol, 115, 17-23, 1993.
- 83. R. R. Boyer, "Titanium for aerospace: Rationale and applications", Adv Perform. Mater, 2, 349-368, **1995**.
- 84. C. Leyens, M. Peters, W. A. Kaysser, "Oxidation and embrittlement of near-α titanium alloys after long-term exposure to air", Proceeding of 4th European Conference on Advanced Materials and Processes, Italy, **1995**.
- C. Leyens, M. peters, W. A. Kaysser, "Oxidation and protection of near-alpha titanium alloys", Mater. Sci. Forum, 251-252, 769-776, 1997.
- C. Leyens, M. Peters, W. A. Kaysser, "Intermetallic Ti-Al coatings for protection of titanium alloys: Oxidation and mechanical behavior", Surf. Coat. Technol, 94-95, 34-40, 1997.
- C. Leyens, M. Peters, W. A. Kaysser, "Influence of intermetallic Ti-Al coatings on the creep properties of TIMETAL 1100", Scr. Mater, 35, 1423-1428, 1996.
- C. Leyens, K-H. Trautmann, M. Peters, W. A. Kaysser, "Influence of intermetallic Ti-Al coatings on the fatique properties of TIMETAL '...", Scr. Mater, 36, 1309-1314, 1997.
- C. Leyens, M. Schmidt, M. Peters, W. A. Kaysser, "Sputtered intermetallic Ti-Al-X coatings: Phase formation and oxidation behavior", Mater. Sci. Eng. A, 239/240, 680-687, 1997.
- 90. C. Leyens, M. Peters, P. Eh. Hovsepian, D. B. Lewis, Q. Luo, W-D. Munz, "Novel coating systems produced by the combined cathodic arc/unbalanced magnetron sputtering for environmental protection of titanium alloys", Surf. Coat. Technol, 155, 103-111, 2002.
- 91. K. Noguchi, N. Kitagava, H. Ohara, H. Animoto, "High speed drilling with coated carbide drills", Proceeding of 1st French and German Conf on High Speed Machining, France, **1997**.