

بررسی خواص پوشش MoS₂-Cr ایجاد شده توسط فرایند پراکنش مگنترونی DC

مهدی اکبرزاده مقدم^۱*، مرتضی زند رحیمی^۱ و احسان مرادپور تاری^۲ ۱. دانشکده مهندسی مواد و متالوژی، دانشگاه شهید باهنر کرمان ۲. دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس

(دریافت مقاله: ۷/۰۶/۰۶ – دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۰۶/۱۱)

چکیده- دی سولفید مولیبدن (MoS2) یکی از رایج ترین پوشش های روانکار جامد است. در این تحقیق پوشش های کامپوزیتی MoS2-Cr بهروش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم، روی فولاد AISI 1045عمال شد. نسبت کروم در پوشش با استفاده از تارگتهای مختلف کنتـرل شد. پوشش ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX نانوفرورونده و نانوخراش مشخصهیابی شد. نتایج نشان داد که ضخامت و سختی پوشش های ایجاد شده بهترتیب ۶ میکرومتر و ۱۰۰۰–۸۵ ویکرز بود. حضور کروم در پوشش xMos باعث بهبود چسبندگی و افزایش سختی پوشش های ایجاد شده بهترتیب ۶ میکرومتر و ۱۰۰۰–۸۵ کروم کاهش می یابد. مقدار بهینه افزودن کروم برای ایجاد بهترین خواص سایشی پوشش های ۲۰۰۲ درصد اتمی تعیین شد. سایش ورقهای و تریبوشیمی و خراشان با مکانیزم خیش ریز بهعنوان مهمترین مکانیزم های حاکم در سایش پوشش میشرد.

واژههای کلیدی: سولفید مولیبدن، پوشش روانکار جامد، رسوب فیزیکی بخار، رفتار سایشی، ضریب اصطکاک.

An Investigation Into the Properties of MoS₂-Cr Coatings Produced by DC Magnetron Sputtering

M. Akbarzadeh^{1*}, M. Zandrahimi¹ and E. Moradpour²

Department of Metallurgy and Materials science, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University, Kerman, Iran.
 Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

Abstract: Molybdenum disulfide (MoS₂) is one of the most widely used solid lubricants. In this study, MoS₂-Cr composite coatings were deposited onto AISI 1045 steel substrates by direct-current magnetron sputtering. The MoS₂/Cr ratio in the coatings was controlled by sputtering the composite targets. The coatings were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX), and nano-indentation and nano-scratch techniques. The tribological behavior of the coatings was investigated using the pin-on-disc test at room temperature. The results showed that the thickness and the hardness of the coating were 6 μ mand 850-1300 HV, respectively. The degree of the crystallization of the considerable improvement of coating adhesion and hardness. The optimum doping level for MoS₂-Cr coatings to show the best tribological propertie was 13 atomic percent. The main wear mechanisms of the coating were delamination, tribochemical and abrasive micro cracking

Keywords: Molybdenum disulfide, Solid lubricant coating, Physical vapor deposition. Wear behavior, Friction coefficient.

* : مسئول مكاتبات، پست الكترونيكي: akbarzadeh@eng.uk.ac.ir

۱ – مقدمه

دی سولفید مولیبدن (MoS₂) یکی از رایج ترین روانکارهای جامد است. ویژگی روانکاری ذاتی این پوشش، مربوط به فضای گسترده و نیروی ضعیف واندروالسی پیوندی بین لایههای S-Mo-S و بار مثبت خالصی است که روی سطح آن قرار دارد. امروزه با پیشرفت روشهای پوششدهی و توانایی اعمال این ماده روی سطوح، این ماده جایگزین بسیار مناسبی با روانکارهای مایع، به خصوص در شرایط خاص از جمله روانکاری محیطهای خلأ شده است [۱ و ۲].

باوجود خواص منحصر بهفرد و استفاده فراوان، این پوشش دارای مقاومت سایشی ضعیفی است. بهعلت وجود نیروهای پیونـدی ضعیف واندروالسی بین لایههای گوگرد، این لایهها در حین سایش، روی یکدیگر لغزیده و استحکام پیوندی آنها ضعیفتر میشود. ایس موضوع باعث جدا شدن و حذف تدريجي اين لايـههـا در دورهـاي بالاتر سایش، میشود. همچنین در حین لغزش و یا اعمال نیروهای متناوب تکراری در سطح، لایهها بهطور مداوم شکسته میشوند. علاوه بر كاهش تدريجي ضخامت لايـه، بـمعلـت شكسـته شـدن و تخريب لايهها، فاز اكسيدي غيرچسبنده MoO3 توليد شده است؛ بنابراین ذرات سایشی پوشش بین سطوح ایجاد شده و موجب قفل شدن سطوح سایش در یکدیگر میشود؛ بنابراین ضریب اصطکاک در دورهای بالاتر لغزش، افزایش شدیدی یافته و پوشش از بین میرود. تاکنون تحقیقات زیادی بهمنظ ور بهبود مقاومت سایشی پوشش MoS_r، صورت گرفته است. اصلاح ریزساختار و همرسـوبی با عناصر و ترکیبات از مهمترین روش هایی است که امروزه مورد استفاده قرار گرفته است. روش اصلاح ریزساختار با کنترل متغیرهـای پوششدهی و افزودن عناصر با ایجاد ترکیب انحلالی، کامپوزیتی و ایجاد پوشش های چند لایه صورت می گیرد [۵-۳]. گزارش شده است کے افزودن عناصر انتقالی Ta ،W ،Cr ،Ni ،Cr ،Ti و ... ب MoS2 باعث كاهش ضريب اصطكاك، افـزايش چسـبندگي و بهبـود خواص مكانيكي مـيشـود. همچنـين مقاومـت سايشـي ايـن نـوع پوششها در محيط مرطوب، بـ معلـت افـزايش تـراكم، انسـجام و مقاومت بالاتر شبکه در برابر نفوذ اکسیژن به درون ساختار MoS₂

بهبود مي يابد [۹-۶].

در این تحقیق، پوششهای MoS2-Cr توسط فرایند پراکنش مگنترونـی DC روی زیرلایـه فـولادی اعمـال شـده و خـواص پوشش و رفتار تریبولوژی آن مورد بررسی قرار گرفته است.

۲– مواد و روش تحقیق

از فولاد IOI5 ALS با ترکیب شیمیایی ۵۰/۰ درصد کروم، Als درصد منگنز، ۲۰/۰ درصد سیلیسیم، ۱۱/۰ درصد کربن و بقیه آهن، قطعاتی به ابعاد ۲×۱۰×۲۰ میلیمتر تهیه شد. پوشش MoS2 قطعاتی به ابعاد ۲×۱۰×۲۰ میلیمتر تهیه شد. پوشش MoS2 بهروش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم به مدل S-BST صورت گرفت. برای ساخت هدف، ابتدا پودرهای MoS2 بهصورت خالص و نیز مخلوط آن با پودر کروم در نسبتهای ۵۵ ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی بهصورت دیسک با ابعاد گفته شده در فشار تکمحوری ۲۰ تن پرس شد. سپس در کوره با اتمسفر کنترل شده آرگون، در دمای ۵۵ درجه سانتی گراد به مدت یکساعت زینتر شد و در کوره خنک شد. بهمنظور حذف آلودگی های سطحی و آمادهسازی سطوح، زیرلایه فولادی درون دستگاه کندوپاش تحت بمباران یونهای پرانرژی آرگون بهمدت یک ساعت قرار گرفت. در جدول (۱) شرایط تمیزکاری پراکنش ماده هدف و زیرلایه و شرایط لایه نشانی پوشش ارائه شده است.

از روش پراش پرتو ایکس⁽ (XRD) برای شناسایی فازهای موجود و همچنین از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (SEM) و طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۳ (EDX) برای مطالعه ریزساختار و مورفولوژی رشد و ترکیب پوشش استفاده شد. همچنین بررسی خواص مکانیکی توسط آزمون نانو فرورونده و نانو خراش صورت پذیرفت. آزمون سایش لغزشی پین روی دیسک تحت بارهای اعمالی ۵ نیوتن در سرعت ۵۰/۰ متر بر ثانیه و در شرایط خشک در رطوبت هوای ۵ ± ۲۵ درصد و دمای ۲ ± ۲۶ درجه سانتی گراد انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث
۳-۱- ساختار و آنالیز پوشش
در شکل (۱) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح

		C	
1.** , N	ں اچ	پراکنش	
د یه نسانی	زيرلايه	تارگت	پارامىر
•/•Y	۰ /٣	۰/۱	فشار (mbar)
100	٣	۲۵۰	جريان (mA)
00V	۵۰۰	۵۸۵	ولتاژ (V)
- \alpha \circ}	-	-	باياس (V)
۶ ۰	١٠	١٠	زمان (min)

جدول ۱- شرایط تمیزکاری پراکنش اچ تارگت و زیرلایه و شرایط لایه نشانی پوشش



200 µm

(ب)

(الف)



شکل ۱– تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از: الف) سطح مقطع و ب) سطح پوشش MoS_x و ج) تصویر میکروسکوپی نوری اتمی از سطح پوشش MoSx

پوشش و سطح مقطع عرضی و تصویر میکروسکوپی نوری اتمی^۴ (AFM) از سطح پوشش MoS_x ارائه شده است. ضخامت



شکل ۲– آنالیز توزیع عناصر در سطح مقطع پوشش کامپوزیتی MoSx حاوی کروم

عناصر بهطور یکنواختی در پوشش توزیع شدهاند. نمونهای از نتایج آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس از سطح پوشش کامپوزیتی MoS_x حاوی کروم در شکل (۳) آورده شده است. نتایج حاصل از این آنالیز از سطوح پوششهای کامپوزیتی MoS_x در جدول (۲) ارائه شده است. همانطور که مشاهده میشود درصد وزنبی عناصر آلیاژی در ماده هدف و پوشش متفاوت است؛ همچنین نسبت گوگرد در پوشش از حالت ایدهآل انحراف دارد. در ترکیب نهایی پوشـش عـلاوه بـر عناصـر موليبدن، گوگرد و کروم، اکسيژن نيز در پوشـش وجـود دارد. نـرخ كندوپاش بالاتر يكي از عناصر ميتواند آن را در سطح پوشش غنی تر کند. اتم هایی که نرخ پراکنش بالاتری دارند در اوایل پراکنش، شانس انتقال آنها به سمت پوشش بیشتر است؛ اما با پیشرفت فرایند و کاهش سطح ماده هدف از آن عنصر، انتظار میرود که در ادامه، نرخ پراکنش آن عنصر نیز افت کنـد. در شـکل (۴) تغییرات نسبت استوکیومتری گوگرد به مولیدن و مقدار اکسیژن با نسبتهای مختلف کروم در هر یک از پوشـش.هـا ارائـه شده است. حضور اکسیژن در پوشش به علت عدم توانایی دستگاه کندویاش در ایجاد خلاً بالا و یا وجود ناخالصبی در گاز آرگون است. اکسیژن موجود در فضای پلاسما حین رسوبدهمی پوشش

پوشش حدود ۵ میکرومتر است و همان طور که مشاهده می شود پوشش ایجاد شده یکنواخت و پیوسته بوده و هیچ گونه جدایش، ناپیوستگی و تخلخلی بین زیرلایه و پوشش دیده نمی شود. خطوط متقاطع روی سطح پوشش، اثرات زبری زیرلایه است. با توجه به نتایج سایر محققین، مناسب ترین زبری زیرلایه برای ایجاد حداکثر چسبندگی پوشش به زیرلایه، ۱/۰ میکرومتر است. گزارش شده است که زبری زیرلایه تا مقداری معین علاوه بر افزایش میزان چسبندگی پوشش، بهعلت افزایش مقاومت سطحی در برابر حذف زرات از مسیر سایش، خاصیت روانکاری را تا زمان بالاتری حفظ طرفی، افزایش زبری زیرلایه باعث کاهش سطح تماس پین ساینده و سطح پوشش و فعال شدن صفحات لغزش پوشش در نیروهای اندک می شود. برای فعال شدن صفحات لغزش پوشش در نیروهای رداقل میزان تنش برشی به آن را تأمین کرد؛ بنابراین با افزایش زبری زیرلایه، مقدار ضریب اصطکاک پوشش کاهش می ان

بررسی توزیع عناصر در سطح مقطع پوشش و زیرلایـه توسط آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس صورت گرفت. نمونـهای از نتـایج حاصل از اسکن سطحی از مقطع عرضی پوشش کامپوزیتی حـاوی کروم در شکل (۲) آورده شده است. بـا توجـه بـه ایـن تصـاویر،



شکل ۳– آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس از سطح پوشش کامپوزیتی MoSx حاوی کروم.

Cr	Mo	S	Fe	0	رصد وزنی)	تركيب ماده هدف (د
٥	۲۳	۲۸	٣٧	١٢	0	MoS_2
V	۲۸	٣٣	22	١٠	Cr: ٪۵	
١٣	۲۳	۲۷	۲۸	٩	Cr: 7.1 •	$MoS_2 + Cr$
۲۰	۱۹	44	۲۲	۵	Cr: 7.10	





شکل ۴– تأثیر افزودن کروم بر نسبت استوکیومتری گوگرد به مولیبدن و مقدار اکسیژن

استوکیومتری آن از حالت ایدهآل کمتر است، تأثیر بسیار مخربی بر روانکاری پوشش دارد [۱۳]. در تمامی پوشش های کامپوزیتی MoSx نسبت گوگرد به مولیدن از حالت ایدهآل انحراف دارد. بهعلت عدم استفاده از دام سرد در سیستم خلأ دستگاه پوشش دهی بهراحتی درون ساختار هگزاگونال MoS2 نفوذ کرده و جایگزین مکانهای گوگرد ناقص میشود. کروم در پوشش MoSx بهصورت یک سد در برابر نفوذ اکسیژن عمل میکند. حضور اکسیژن در پوشششهای MoSx حاصل از روش کندوپاش که نسبت





گوگرد در برابر برخورد یون های بمباران کننده آرگون، مقاومت بیشتری کرده و نسبت استوکیومتری در پوشش افزایش مییابد [۱۴]. هر چه وزن اتمی عنصر افزودنی بیشتر باشد (بهدلیل سنگین تر بودن اتمهای آن و جذب بیشتر انرژی یون های بمباران کننده سطح رسوب) گوگرد کمتری از سطح رسوب حذف می شود [۱۵].

ی و بیست کرد می و و می و می می و می می و می می می می می می MoS_x-Cr و MoS_x-Cr و MoS_x-Cr و MoS_x-Cr و در شکل های (۵) و (۶) آورده شده است. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس، پوشش MoSx (شکل ۵)، تفرق در

و نیز پدیده بازنشر اتمهای گوگرد از سطح ماده پایه (بهعلت اعمال ولتاژ بایاس زیرلایه) نسبت استوکیومتری پوشش های کامپوزیتی کمتر از مقدار ایده آل است. با افزایش مقدار کروم در پوشش بهعلت افزایش تراکم پوشش و امکان ایجاد پیوند گوگرد با عناصر افزودنی، گوگرد در برابر برخورد یون های بمباران کننده آرگون، مقاومت بیشتری کرده است؛ بنابراین نسبت استوکیومتری در پوشش افزایش مییابد [۱۴]. با توجه به تراکم و فشردگی بالاتر پوشش های کامپوزیتی xMos و امکان ایجاد پیوند گوگرد با عناصر افزودنی،

			• • • • • •	/	
(••٢)	$(1 \circ \circ)$	(101)	(107)	(103)	Plane
۱/۰۱	1/19	1/7A	۱/۵۳	1/29	T _(hkl)

جدول ۳- مقادیر ضریب بافت نسبی صفحات تفرق یافته پوشش MoSx

جدول ۴- نسبت مقادیر ضریب بافت نسبی صفحات (۲٫۱۰۰) T پوشش های MoSx/Cr

MoS _x	MoS _x -V'/.Cr	MoSx-147/.Cr	MoS _x -۲°/.Cr	Sample
۰/۵	۰/۸۲	•/\\	-	$T_{({}^{\circ}{}^{\circ}{}^{\circ})}/T_{({}^{\prime}{}^{\circ}{}^{\circ})}$

صفحات (۱۰۰)، (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۱) و (۱۰۳) صورت گرفته است. بهعلت ضخامت کم این پوشش (μμ ۶ >)، پیکهای شدیدی از زیرلایه در الگوی پراش پرتو ایکس پوشش ظاهر شده است. خواص مکانیکی و روانکاری پوشش MoSx وابستگی زیادی به بافت پوشش دارد. از نتایج مهمی که از مطالعات پراش پرتو ایکس حاصل می شود، بررسی بافت رشد پوشش است. از این مقادیر در بررسی خواص مکانیکی و پوشش توسط پارامتر ضریب بافت نسبی پوشش⁴ مطابق رابطه پوشش می شود:

$$T_{hkl} = \left(\frac{I_n(hkl)}{I_n^{*}(hkl)}\right) / \sum_{n=1}^{n} \left(\frac{I_n(hkl)}{I_n^{*}(hkl)}\right)$$
(1)

In شدت پیک حاصل از پراش اشعه ایکس پوشـش.هـای تولیـد شده در صفحه (hkl) و Î[°] شدت نسبی پیک مربوط بـه صـفحه (hkl) در نمونه استاندارد مرجع است کـه بـا اسـتفاده از کـارت استاندارد آن ترکیب محاسبه می شود.

بر اساس تحقیقات اخیر، کمترین مقدار ضریب اصطکاک پوشش MoS2 زمانی حاصل خواهد شد که صفحه (۰۰۰) موازی با سطح زیرلایه قرار گیرد؛ با اعمال تنش برشی اندک ایـن صفحات بـهراحتـی روی یکدیگر لغزیـده و ضـریب اصطکاک پوشـش کـاهش شـدیدی مـییابـد (۰/۰۰ ≈) اما درصورتی که پوشش، دارای رشـد ترجیحی در جهـت [۰۰۰] باشد (صفحه (۱۰۰) موازی بـا سطح زیرلایـه قـرار گیـرد)، صفحات لغزش آسان این ترکیب، عمود بر سطح قرار گرفته و

ضريب اصطكاك در اين پوشش ها به بالاترين مقدار خود مي-رسد (۴/ ۰ ٪) [۱۵]. مقادیر ضریب بافت نسبی هر یک از صفحات تفرق یافته در پوشـش MoS_x و نیـز نسـبت ضـریب بافت صفحه (۰۰۲) به ضریب بافت (۱۰۰) در یوشش های MoS_x-Cr براساس رابطه (۱) محاسبه و بهترتیب در جدول های (۳) و (۴) آورده شده است. محاسبه نسبت ذکر شده در پوشش کامپوزیتی حاوی ۲۰ درصد وزنی کروم به علت حذف كامل تفرق صفحات مربوط به ساختار MoS2 مقدور نیست. با توجه به الگوی پراش پرتـو ایکـس پوشـش MoSx رشد یوشش در هر دو جهت [۰۰۲] و [۱۰۰] بهطور همزمان و بهصورت تصادفی^۵ صورت گرفته است. مقدار نسبت ضریب بافت صفحه (۰۰۲) به ضریب بافت صفحه (۱۰۰) در پوشش های MoSx-Cr با افزایش کروم در ساختار، افزایش یافته است (جدول ۴). به طور عمومی پوشش های MoSx ایجاد شده توسط روش کندوپاش دارای رشد ترجیحی در جهت [۱۰۰] هستند و تنها در شرایط خاص و کنترل شده امکان ایجاد پوشش دارای رشد ترجیحی موازی با [۰۰۲] وجود دارد [۱۵].

اتمهای گوگرد موجود در لبههای صفحات (۰۰۰) ناپایدار و واکنش پذیر بوده است (بهعلت وجود پیوند ناقص در این اتمها)؛ بنابراین با ایجاد رشد پوشش در جهت [۱۰۰]، لبههای واکنش پذیر این صفحات در تماس با اتمسفر قرار گرفته و در اوایل مسافت سایش، سریع اکسید می شوند؛ اما با ایجاد رشد پوشش در جهت [۰۰۲] علاوه بر افزایش روانکاری پوشش، لبههای صفحات (۰۰۲) نیز محافظت شده و به همین دلیل



شکل ۷-زاویه تفرق صفحات (۰۰۲) و (۱۰۰) پوششهای MoSx/Cr

ایجاد شده با یکدیگر همپوشانی داشته و در الگوی پراش پرتو ایکس پوشش، مجموع این پیکھا بەصورت یک پیک پھـن و گسترده ظاهر می شود. اعوجاج ایجاد شده در ساختار کریستالی MoSx (در اثر قرارگیری اتمهای کروم بهصورت جانشینی با اتمهای مولیبدن و یا قرارگرفتن آن در میان صفحات گوگرد) باعث تضعیف ساختار کریستالی و ایجاد ساختاری آمورف در پوشش می شود. اعوجاج ایجاد شده در اثر ورود عناصر به ساختار باعث جابهجایی زوایای تفرق صفحات ساختار کریستالی در الگوی پراش پرتو ایکس پوشش می شود. در شکل (۷) تغییرات زاویه تفرق صفحات (۰۰۲) و (۱۰۰) پوشش، های کامیوزیتی MoS_x-Cr با افزایش کروم در ساختار نشان داده شده است. با افزایش کروم زاویـه تفرق مربوط به صفحه (۰۰۲) بهسمت مقادير بيشتر جابهجا شده درحالی که زاویه تفرق مربوط بـه صفحات (۱۰۰) تقریباً ثابت است. به علت فضای زیاد میان صفحات گوگرد (۳/۰۸ آنگستروم) و وجود پیوند ضعیف واندروالسی بین این صفحات، امکان قرار گیری اتم های افزودنی در بین صفحات گوگرد بیش از مکان های دیگر است. با توجه به اینکه قطر اتمهای افزودنی کمتر از فضای خالی بین صفحات گوگرد

مقاومت به اکسیداسیون پوشش افزایش شدیدی می یابد. با توجه به ظهور پراش صفحات پوشـش MoS_x در زوایـای ۲۵ كمتر از ۵۰ درجه (شكل ۵)، بهمنظور بررسي بهتر و دقيق تر، الگوهای پراش پرتو ایکس پوشش های MoSx/Cr تنها در زوایای بین ۱۰ تا ۵۰ درجه نشان داده شده است (شکل ۶). با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس پوشش های کامیوزیتی MoSx با افزایش عناصر افزودنی میزان کریستاله شدن پوشش کاهش می یابد. درباره اثر عناصر افزودنی بر ساختار کریستالی پوشش MoSx تناقضهای زیادی در نتایج محققین وجود دارد. بهعنوان نمونه، درباره اثر تیتانیوم نتایج عدهای از محققین مؤید این موضوع است که با افزایش آن در پوشش كاميوزيتي MoSx/Ti ميزان كريستاله شدن ساختار افزايش می یابد [۱۶ و ۱۷]؛ اما نتایج برخی دیگر از محققین مؤید کاهش میزان کریستالی ساختار با افزایش تیتانیوم است [۱۸ و ۱۹]. با توجه به ظهور پراش اکثر صفحات ساختار MoSx در زوایای (۲۵) بین ۳۰ تا ۵۰ درجه و پهن شدگی ناشی از ریزدانگی و کرنش ایجاد شده در شبکه (بهعلت ورود اتمهای افزودنی درون ساختار MoS2 و نیز برخورد یونهای پرانـرژی به سطح حین رسوبدهی در اثر اعمال ولتاژ بایاس) پیکهای



شکل ۸- مقادیر مدول یانگ و سختی پوشش های MoS_x/Cr

است؛ بنابراین افزودن این اتمها در مقادیر کم اعوجاج قابل توجهی را در ساختار شبکه ایجاد نمیکنند؛ اما با افزایش مقدار این عناصر در ساختار و انحلال بیشتر آنها، اعوجاج ایجاد شده در ساختار xMos باعث فشرده شدن صفحات (۰۰۰) روی یکدیگر و کاهش فاصله آنها می شود، بنابراین زاویه تفرق صفحه (۰۰۰) به سمت مقادیر بیشتر جابه جا می شود. به طور کلی عناصر افزودنی در ساختار xMos در مقادیر کم به صورت محلول جامد و در مقادیر بالاتر از حد اشباع به صورت فازی مجزا تشکیل می شوند. با توجه به اینکه قرار گرفتن کروم به صورت فازی مستقل نمی تواند اثر قابل توجهی بر میزان کریستالی و جابه جایی زوایای پراش در ساختار داشته باشد در به صورت محلول جامد و مقداری دیگر به صورت فازی مستقل مقادیر بالاتر از ۷ درصد می توان انتظار داشت که کروم مقداری در ساختار وجود داشته باشد [۰۰].

در شکل (۸) نتایج حاصل از منحنیهای آزمون نانوفرونده (سختی و مدول یانگ) در هر یک از پوششها ارائه شده است. با افزودن عناصر، سختی و مدول یانگ پوشش xMoS افزایش مییابد. افزودن کروم تا مقدار ۱۳ درصد اتمی منجر به افزایش سختی پوشش میشود. مقدار سختی پوشش به میزان سختی شروع حرکت نابجاییها در ساختار کریستالی وابسته است.

نابهجاییها، باعث بهوجود آمدن محیطهای تنش درون ماده می شوند. ناهماهنگی موضعی ایجاد شده در ساختار کریستالی (بهدلیل وجود عنصر افزوده شده) تغییر شکل پلاستیک را بهعلت جلوگیری از حرکت احتمالی نابجاییها دشوارتر میکند. تا زمانی که عناصر افزودنی در ساختار با مکانیزم محلول جامد در ساختار حضور داشته باشند افزایش این عناصر باعث افزایش سختی می شود؛ به طوری که در حالت اشباع بالاترین مقدار سختی حاصل می شود؛ اما بعد از حالت اشباع فازهای مستقل دیگری حاوی آن عنصر در پوشش ایجاد شده که بسته به میزان سختی آن فاز، سختی پوشش می تواند افزایش یا کاهش یابد [۹ و ۱۸].

تصویر سهبعدی میکروسکوپی نوری اتمی از منطقه خراش پوششهای کامپوزیتی MoS_x (حاوی ۵ درصد عناصر کروم) در شکل (۹) ارائه شده است. مقادیر نیروی بحرانی (Pcrit) و عمق بحرانی (hcrit) حاصل از آزمون نانوخراش در مقادیر مختلف عناصر افزوده شده به پوششهای ZN/ MoS در شکل (۱۰) ارائه شده است. پوششهای کامپوزیتی MoS_x (در محدوده میزان عناصر افزوده شده) نسبت به پوشش خالص MoS داری مقدار نیروی بحرانی و عمق بحرانی بالاتری هستند. با توجه به اینکه بار بحرانی، حداکثر نیروی اعمال شده از فرورونده به سطح پوش



شکل ۹- تصویر سهبعدی میکروسکوپی نوری اتمی از منطقه خراش پوششهای MoS_x/Cr



شکل ۱۰- مقادیر بار بحرانی و عمق بحرانی در آزمون نانوخراش مربوط به پوششهای MoSx/Cr

مسافت سایشی (شکل ۱۱) رفتار اصطکاکی پوشش MoS_x را می توان به سه مرحلـه تقسیم کـرد. در مرحلـه اول ضـریب اصطکاک سطح ثابت (۲/۰≈) و دامنه نوسانات آن کم است. در این مرحله سطح داری کمترین مقدار ضـریب اصطکاک در طول آزمون سایش است. بعد از طی ۵۰ متر، براساس تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح سایش، پوشش پیوستگی و انسجام خود را در این شرایط حفظ کرده است (شکل ۱۲- الف). بعد از طی ۱۰۰ متر در مسافتهای قبل از گسیختگی و یا کنده شدن آن است؛ مقدار بار بحرانی وابستگی زیادی به میزان سختی، استحکام و نیز تراکم و فشردگی پوشش ایجاد شده دارد. همانطور که مشاهده میشود در این پژوهش تطابق خوبی بین نتایج حاصل از آزمون نانو فرونده (شکل ۸) و نتایج حاصل از آزمون نانوخراش (شکل ۱۰) وجود دارد.

۳–۲– **رفتار اصطکاکی و سایشی پوشش** با توجـه بـه منحنـی تغییـرات ضـریب اصـطکاک برحسـب



شکل ۱۱– منحنی تغییرات ضریب اصطکاک در مسافتهای سایشی پوششهای کامپوزیتی MoSx (مراحل مختلف سایش نشان داده شده مربوط به نمونه پوشش خالص MoSx است)

متناوب پین روی سطح، این لایـه مقاومـت خـود را از دسـت داده و از سطح کنده می شود، سپس با ایجاد ذرات سایشی و قرارگیری آن در بین سطوح ساینده، شدت و میزان تخریب پوشـش بیشـتر مـیشـود؛ بنـابراین در مرحلـه دوم ضـریب اصطكاك بهتدريج افزايش مىيابد. نوسانات شديد ضريب اصطکاک در این مرحله به علت چسبیدن مداوم ذرات سایشی روی سطح و ایجاد پستی وبلندی در مسیر سایش است. با گیرکردن پین در بین این پستی بلندیها نیروی افقے وارد بر آن افزایش و با رها شدن آن کاهش می یابد. با شروع مرحله سوم، ضریب اصطکاک در بالاترین مقدار خود (در طول آزمون سایش) ثابت می شود؛ به طوری که به مقدار ضریب اصطکاک پایدار زیرلایه (۸/۰≈) میرسد. بعد از طبی مسافت ۲۰۰ متر (مرحله سـوم سـایش، شـکل (۱۳))، پوشـش MoS_x به طور کامل از روی سطح حذف شده و زیر لایه نمایان می شود. ثابت شدن ضریب اصطکاک در بالاترین مقدار خود در طول آزمون سایش نشاندهنده حذف پوشش، تماس پین ساینده با سطح زیرلایه و ایجاد شرایط پایدار است [۷ و ۲۱]. مقادیر حد پایداری و ضریب اصطکاک پوشش¬های MoSx-Cr

پایانی مرحله اول سایش (شکل ۱۲ – ب) مشاهده می شود که بهجز قسمت های معدودی از سطح، پوشش پیوستگی و چسبندگی، انسجام خود را حفظ کرده و اثری از ذرات سایشی روی سطح دیده نمیشود. با آغاز مرحله دوم، ضریب اصطکاک و نیز دامنه نوسانات آن به تدریج افـزایش مـییابـد. افزایش ضریب اصطکاک سطح نشاندهنده شروع سایش، اکسیداسیون و تخریب پوشش است [۳]. با توجـه بـه تصـویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح ساییده شده بعد از طی مسافت ۱۵۰ متر (مرحله دوم سایش) و آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (شکل ۱۲- ج) مشاهده می شود که در این مرحله سطح اکسید شده و ذرات سایشی زیادی در مسیر سایش دیده می شود. در ایـن مرحلـه مکانیزمهای مختلف اصطکاک به طور همزمان فعال شده و تخریب سطح پوشش آغاز میشود. تغییر ناهمواریها و خیش خوردن سطح توسط ذرات سایشی اتفاق میافتد. ضریب اصطکاک بهعلت بهدام افتادن ذرات سایشی بین سطوح در تماس به شدت افرایش مى يابد. اكسيداسيون پوشش MoSx بعد از طى مسافت سايشى و با افزایش دمای سطوح ساینده، شروع می شود. با توجـه بـه اینکه این لایه اکسیدی، غیرچسبنده و ترد بوده، در اثر لغزش



شکل ۱۲– تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح ساییده شده پوشش MoSx همراه آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس بعد از طی: الف) ۵۰ متر، ب) ۱۰۰ متر و ج) ۱۵۰ (بار عمودی ۵ نیوتن و سرعت لغزشی ۰/۱ متر بر ثانیه)

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۷، شمارهٔ ۴، زمستان ۱۳۹۷

۳۶



شکل ۱۳– تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح ساییده شده پوشش MoSx همراه آنالیز خطی پراش انرژی پرتو ایکس بعد از طی مسافت۲۰۰ متر (بار عمودی ۵ نیوتن و سرعت لغزشی ۱/۰ متر بر ثانیه).



شکل ۱۴- تغییرات ضریب اصطکاک و زمان ماندگاری پوشش با میزان پوششهای MoS_x/Cr

حضور عناصر در این مکانها مانع از لغزش آسان این صفحات شده و مقدار تنش برشی لغزش این صفحات افزایش می یابد. همچنین ایجاد پیوند بین اتمهای گوگرد و عناصر افزودنی منجر به قفل شدگی صفحات لغزشی و افت شدید میزان روانکاری پوشش می شود؛ بنابراین انتظار می رود با افزایش مقدار عناصر افزودنی در پوشش ضریب اصطکاک هر یک از پوشش های کامپوزیتی xOS افزایش یابد. از طرفی هم رسوبی برخی عناصر افزودنی منجر به افزایش نسبت بر اساس نمودار ضریب اصطکاک برحسب مسافت لغزشی (شکل (۱۱) محاسبه و در شکل (۱۴) ارائه شده است. همانطور که مشاهده میشود، ضریب اصطکاک پوشش های Mosx-Cr، با افزایش میزان عناصر افزودنی تا مقدار ۲۰ درصد وزنی تقریباً ثابت است. در مورد اثر عناصر افزودنی بر میزان ضریب اصطکاک پوشش Mosx تاکنون موارد متفاوتی گزارش شده است. عناصر افزودنی به علت وجود فضای باز میان صفحات گوگرد، ترجیح میدهند که در میان این صفحات قرار گیرند.



شکل ۱۵–مقادیر ضریب سایش پوششها (نرخ سایش ویژه) حاصل از آزمون پین روی دیسک (بعد از طی ۱۰۰ متر)

درصد اتمی کروم ایجاد شده است. مقدار ضریب سایش وابسته به میزان سختی، استحکام چسبندگی و ضریب اصطکاک پوشش است. همان طور که مشاهده می شود در این پژوهش تطابق خوبی بین نتایج حاصل از آزمون نانو فرونده (شکل ۸)، و نتایج حاصل از آزمون نانو خراش (شکل ۱۰) و نتایج آزمون سایش (شکل ۱۵) وجود دارد.

در شکل (۱۶) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی همراه آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس از مسیر سایش پوشش های حاصل از تارگت ۱۰ درصد وزنی کروم (که بر اساس نمودارهای نرخ سایش دارای بالاترین مقاومت سایشی هستند) بعد از طی مسافت سایشی ۲۰۰ متر آورده شده است. آثار ترک و تغییر فرم پلاستیک در سطح سایشی پوششهای کامپوزیتی حاوی کروم دیده میشود. در این شرایط پوشش سایشی ۲۰۰ متر حفظ کرده درحالی که مطابق شکل (۱۳) سایشی ۲۰۰ متر حفظ کرده درحالی که مطابق شکل (۱۳) پوشش xMok (در شرایط یکسان سایشی) به طور کامل یوشش یا می از پوشش دیده نمی شود. با توجه به جدا شدن پوستهای و ورقه ای و وجود ترکهای گسترش یافته و تغییر فرم پلاستیکی شدید، ایجاد رخداد سایش ورقه ای² در این پوشش تا مسافت لغزشی استوکیومتری پوشش و افزایش میزان بافت پوشش در جهات موازی با [۵۰۰] می شود؛ بنابراین افزودن عناصر می توانند به روانکاری پوشش نیز کمک کند. عناصر افزودنی می تواند در حین فرایند رسوب دهی پوشش و نیز در حین انجام سایش از ورود اکسیژن به ساختار جلوگیری کنند. علاوه بر این برخی از عناصر افزودنی در ترکیب پوشش باعث افزایش تراکم ریزساختار می شوند؛ همچنین با ایجاد یک لایه اکسیدی مانع از ورود اکسیژن به درون ساختار xMOS می شوند و بدین طریق از تخریب ساختار xMOS جلوگیری می کنند. تأثیر عناصر افزودنی در به تأخیر انداختن اکسیداسیون پوشش بسته به میزان توانایی آن در ممانعت از ورود اکسیژن به درون ساختار و ایجاد لایه اکسیدی چسبنده و مقاوم روی سطح پوشش متفاوت است [۲۲ و ۲۳].

با توجه به شکل (۸) افزودن کروم به پوشش MoS_x تا مقدار ۱۳ درصد اتمی، منجر به افزایش سختی پوشش شده و بنابراین حد پایداری پوشش نیز افزایش مییابد (شکل ۱۴).

شکل (۱۵) ضریب سایش (نرخ سایش ویژه) برحسب درصد عنصر کروم را (بعد از طی ۱۰۰ متر) نشان میدهد. همانگونه که مشاهده میشود روند تغییرات ضریب سایش پوشش با تغییرات درصد عناصر افزودنی متفاوت است. کمترین مقدار ضریب سایش پوششهای MoS_x/Cr در مقادیر ۱۳

DOI: 10.29252/jame.37.4.25



شکل ۱۶– تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس از سطح ساییده شده پوشش.های MoSx/Cr بعد از ۲۰۰ متر (بار عمودی ۵N و سرعت m/s).



(الف) ۵۰ متر، (ب) ۱۰۰ متر

۲- نتیجه گیری
– افزودن کروم به مقدار ۲۰ درصد اتمی باعث حذف کامل تفرق صفحات مربوط به ساختار ۲۰۵۲ در الگوی پراش پرتو ایکس پوشش میشود.
– بیشترین مقدار سختی (۵۰×۱۰۲ پاسکال)، نیروی چسبندگی
– بیشترین مقدار سختی (۵۰×۱۰۲ پاسکال)، نیروی چسبندگی (۵۰×۱۰۰ نیوتن) و حد پایداری (۵۰×۱۰ سیکل) در پوشش های در ۱۰۰ (۵۰×۱۰۰ نیوتن) و کمترین مقدار ۲۰ درصد اتمی حاصل شده است.
– کمترین مقدار ضریب اصطکاک (۵۰×۱۰۰) و کمترین مقدار نرخ سایش (۵۰×۱۰۰ در بوشش های در پوشش های در بوزیتی مقدار ۲۰۰۰ می در نیوتن) در پوشش های کامپوزیتی نرخ سایش (۵۰×۱۰۰ در سایش پوشش ۱۰۰۰) و کمترین مقدار ۲۰ درصد اتمی حاصل شده است.
– کمترین مقدار ۲۰ درصد اتمی حاصل شده است.
– کمترین مقدار ۲۰ درصد اتمی حاصل شده است.
– مکانیزم های حاکم در سایش پوشش ۱۰۰۰ در در افزودن در بیوشیمی و خراشان با مکانیزم خیش ریز است. با افزودن در می باید.
کروم مکانیزم سایش پوشش ۱۰۰۰ در می است.

سطح و آغاز سایش، بهطور تدریجی (بهعلت افزایش یافتن میزان درگیری سطوح) اصطکاک افزایش یافته، بنابراین دما در نقاط تماس بهصورت جهنده ای افزایش می یابد. تجمع و انباشت حرارت (بهعلت وجود اصطکاک و حرکت مداوم ساینده بر روی سطح) سبب نرم شدن پوشش شده و بنابراین مقاومت آن را در برابر تغییر فرم پلاستیک کاهش می دهد. همچنان که با حرکت ساینده تغییر شکل پلاستیک و کشیدگی در سطح ادامه می یابد؛ ترکها و حفره هایی در سطح و زیر آن ایجاد می شود. با ادامه لغزش پین این ترکها و ناپیوستگی ها رشد کرده و به یکدیگر نزدیک می شوند. درنهایت، حرکت پین روی سطح، موجب به هم پیوستن ترک ها و جدا شدن پوشش از سطح زیرلایه می شود. در تحقیقات مشابه نیز وجود سایش ورقهای در پوشش های روش

واژەنامە

- 1. X-ray diffraction apparatus (XRD)
- 2. scanning electron microscope (SEM)
- 3. energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)
- 4. atomic force microscopy (AFM)
- 1. Wang, Z. M., MoS₂, Springer, 2013.
- 2. Villars, P., and Cenzual, K., *Structure Types. Part 6: Space Groups (166) R-3m-(160) R3m*, Landolt Börnstein, 2008.
- 3. Wang, H., Xu, B., and Liu, J., *Micro and Nano Sulfide Solid Lubrication*, Springer Science & Business Media, 2013.
- 4. Akbarzadeh, M., Shafyei, A., and Salimijazi, H., "Characterization of TiN, CrN and (Ti, Cr) N Coatings Deposited by Cathodic Arc Evaporation", *International Journal of Engineering, Transactions A: Basics*, Vol. 27, pp. 1127-1132, 2014.
- Bülbül, F. and Efeoglu, I., "Synergistic Effect of Bias and Target Currents for Magnetron Sputtered MoS₂-Ti Composite Films", *Materials Testing*, Vol. 58, pp. 471-474, 2016.
- Papp, S., Kelemen, A., Jakab, L., Vida-Simiti, I., and Biró, D., "Multilayered Nanocrystalline CrN/TiAlN/MoS₂ Tribological Thin Film Coatings: Preparation and Characterization", *IOP Conference Series: Materials*

5. relative texture coefficient

6. random

7. delamination wear

مراجع

Science and Engineering, Vol. 47, p. 12016, 2013.

- Kao, W. H., and Su, Y. L., "Optimum MoS₂-Cr Coating for Sliding Against Copper, Steel and Ceramic Balls", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 368, pp. 239-248, 2004.
- Carrera, S., Salas, O., Moore, J., Woolverton, A., and Sutter, E., "Performance of CrN/MoS₂ (Ti) Coatings for High Wear Low Friction Applications", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 167, pp. 25-32, 2003.
- 9. Ding, X., Zeng, X., He, X., and Chen, Z., "Tribological Properties of Cr and Ti-doped MoS₂ Composite Coatings under Different Humidity Atmosphere", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, pp. 224-231, 2010.
- 10. Siu, J. H., and Li, L. K., "An Investigation of the Effect of Surface Roughness and Coating Thickness on the Friction and Wear Behaviour of a Commercial MoS₂-metal Coating on AISI 400C Steel", *Wear*, Vol. 237, pp. 283-287, 2000.
- 11. Fusaro, R. L., "Effect of Substrate Surface Finish on

۴۰

DOI: 10.29252/jame.37.4.25

the Lubrication and Failure Mechanisms of Molybdenum Disulfide Films", *ASLE Transactions*, Vol. 25, pp. 141-156, 1982.

- Roberts, E., Williams, B., and Ogilvy, J., "The Effect of Substrate Surface Roughness on the Friction and Wear of Sputtered MoS₂ Films", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 25, p. A65, 1992.
- 13. Lansdown, A. R., *Molybdenum Disulphide Lubrication*, Elsevier, 1999.
- 14. Rigato, V., Maggioni, G., Boscarino, D., Sangaletti, L., Depero, L., Fox, V., Teer, D., and Santini, C., "A Study of the Structural and Mechanical Properties of Ti-MoS₂ Coatings Deposited by Closed Field Unbalanced Magnetron Sputter Ion Plating", *Surface* and Coatings Technology, Vol. 116, pp. 176-183, 1999.
- Wieers, E., "Bipolar Pulsed Sputtering of Mosx Coatings: Plasma Diagnostics, Micro-Structural and Tribological Study", Doctoral dissertation, UHasselt Diepenbeek, 2002.
- 16. Wang, X., Xing, Y., Ma, S., Zhang, X., Xu, K., and Teer, D., "Microstructure and Mechanical Properties of MoS₂/Titanium Composite Coatings with Different Titanium Content", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 5290-5293, 2007.
- 17. Renevier, N., Lobiondo, N., Fox, V., Teer, D., and Hampshire, J., "Performance of MoS₂/Metal Composite Coatings used for Dry Machining and other Industrial Applications", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 123, pp. 84-91, 2000.
- 18. Qin, X., Ke, P., Wang, A., and Kim, K. H., "Microstructure, Mechanical and Tribological Behaviors of MoS₂-Ti Composite Coatings Deposited by a Hybrid HIPIMS Method", *Surface* and Coatings Technology, Vol. 228, pp. 275-281, 2013.
- 19. Ding, X. Z., Zeng, X. T., He, X. Y., and Chen, Z.,

"Tribological Properties of Cr- and Ti-doped MoS₂ Composite Coatings under Different Humidity Atmosphere", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, pp. 224-231, 2010.

- Fliszar, S., Atoms, Chemical Bonds and Bond Dissociation Energies, Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- 21. Holmberg, K., and Matthews, A., *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*, Elsevier Science, 2009.
- 22. Vierneusel, B., Schneider, T., Tremmel, S., Wartzack, S., and Gradt, T., "Humidity Resistant MoS₂ Coatings Deposited by Unbalanced Magnetron Sputtering", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 235, pp. 97-107, 2013.
- 23. Renevier, N., Fox, V., Teer, D., and Hampshire, J., "Coating Characteristics and Tribological Properties of Sputter-deposited MoS₂/Metal Composite Coatings Deposited by Closed Field Unbalanced Magnetron Sputter Ion Plating", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 127, pp. 24-37, 2000.
- 24. Song, W., Deng, J., Yan, P., Wu, Z., Zhang, H., Zhao, J., and Ai, X., "Influence of Negative Bias Voltage on the Mechanical and Tribological Properties of MoS₂/Zr Composite Films", *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, Vol. 26, pp. 412-416, 2011.
- 25. Deng, J., Song, W., Zhang, H., and Zhao, J., "Friction and Wear Behaviours of MoS₂/Zr Coatings Against Hardened Steel", *Surface Engineering*, Vol. 24, pp. 410-415, 2008.
- 26. Renevier, N., Fox, V., Teer, D., and Hampshire, J., "Performance of Low Friction MoS₂/Titanium Composite Coatings used in Forming Applications", *Materials and Design*, Vol. 21, pp. 337-343, 2000.