

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: ۱۳۹۶/۰۶/۰۷ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۰۶/۱۱)

چکیده- دی سولفید مولیبدن (MoS₂) یکی از رایج ترین پوشش های روانکار جامد است. در این تحقیق پوشش های کامپوزیتی MoS₂-Cr به روش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم، روی فولاد AISI 1045 اعمال شد. نسبت کروم در پوشش با استفاده از تارگت های مختلف کنترل شد. پوشش ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و نانوفرورونده و نانوخراس مشخصه یابی شد. نتایج نشان داد که ضخامت و سختی پوشش های ایجاد شده به ترتیب ۶ میکرومتر و ۸۵۰-۱۳۰۰ ویکرز بود. حضور کروم در پوشش MoS_x باعث بهبود چسبندگی و افزایش سختی پوشش می شود. میزان بلورینگی ساختار با افزایش میزان کروم کاهش می یابد. مقدار بهینه افزودن کروم برای ایجاد بهترین خواص سایشی پوشش های MoS₂-Cr، ۱۳ درصد اتمی تعیین شد. سایش ورقه ای و تریبوشیمی و خراشان با مکانیزم خیش ریز به عنوان مهم ترین مکانیزم های حاکم در سایش پوشش تعیین شد.

واژه های 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

1. Department of Metallurgy and Materials science, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University, Kerman, Iran.

2. 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 μm and 850-1300 HV, respectively. The degree of the crystallization of the composite coatings was enhanced with increasing the Cr contents. The incorporation of Cr into MoS_x coatings resulted in 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 مکاتبات، پست الکترونیکی: akbarzadeh@eng.uk.ac.ir

در این تحقیق، پوشش‌های MoS₂-Cr توسط فرایند پراکنش مگنترونی DC روی زیرلایه فولادی اعمال شده و خواص پوشش و رفتار تریبولوژی آن مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

از فولاد AISI 1015 با ترکیب شیمیایی ۰/۰۳ درصد کروم، ۰/۴۱ درصد منگنز، ۰/۰۲ درصد سیلیسیم، ۰/۱۱ درصد کربن و بقیه آهن، قطعاتی به ابعاد ۲×۱۰×۱۰ میلی‌متر تهیه شد. پوشش MoS₂ به روش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم به مدل DST3-S صورت گرفت. برای ساخت هدف، ابتدا پودرهای MoS₂ به صورت خالص و نیز مخلوط آن با پودر کروم در نسبت‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی به صورت دیسک با ابعاد گفته شده در فشار تک‌محوری ۲۰ تن پرس شد. سپس در کوره با اتمسفر کنترل شده آرگون، در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت زیت‌رشد و در کوره خنک شد. به منظور حذف آلودگی‌های سطحی و آماده‌سازی سطوح، زیرلایه فولادی درون دستگاه کندوپاش تحت بمباران یون‌های پراثری آرگون به مدت 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^۱ (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 ۰/۰۵ متر بر ثانیه و در شرایط خشک در رطوبت هوای ۵ ± ۲۵ درصد و دمای ۲ ± ۲۶ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساختار و آنالیز پوشش

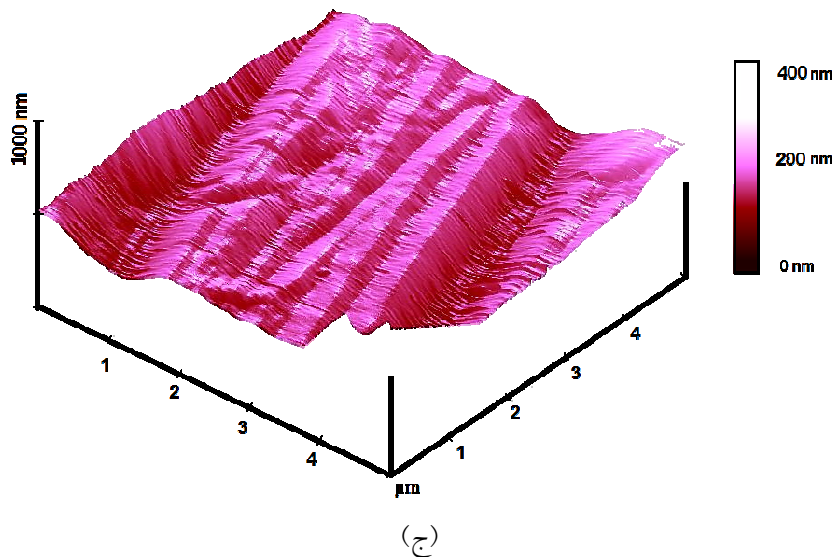
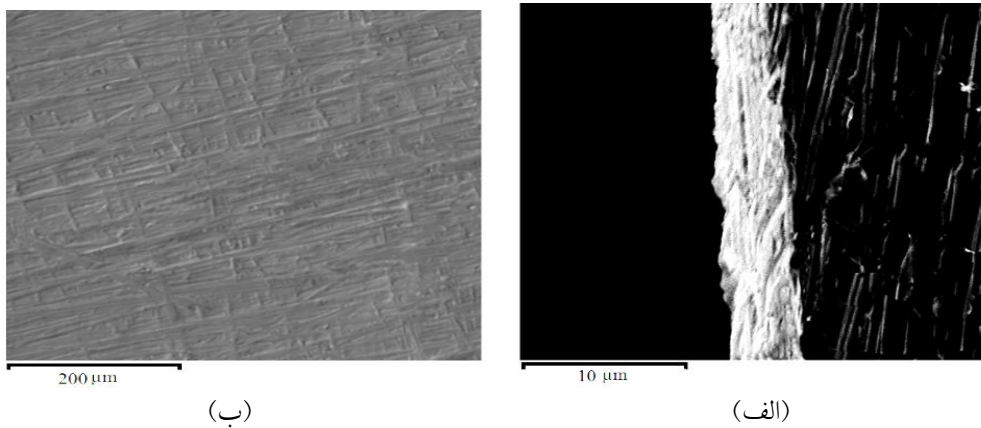
در شکل (۱) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح

دی سولفید مولیبدن (MoS₂) یکی از رایج‌ترین 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].

با وجود خواص منحصر به فرد و استفاده فراوان، این پوشش دارای مقاومت سایشی ضعیفی است. به علت وجود نیروهای پیوندی ضعیف واندروالسی بین لایه‌های گوگرد، این لایه‌ها در حین سایش، روی یکدیگر لغزیده و استحکام پیوندی آنها ضعیف‌تر می‌شود. این موضوع باعث جدا شدن و حذف تدریجی این لایه‌ها در دوره‌های بالاتر سایش، می‌شود. همچنین در حین لغزش و یا اعمال نیروهای متناوب تکراری در سطح، لایه‌ها به‌طور مداوم شکسته می‌شوند. علاوه بر کاهش تدریجی ضخامت لایه، به علت شکسته شدن و تخریب لایه‌ها، فاز اکسیدی غیرچسبنده MoO₃ تولید شده است؛ بنابراین ذرات سایشی پوشش بین سطوح ایجاد شده و موجب قفل شدن سطوح سایش در یکدیگر می‌شود؛ بنابراین ضریب اصطکاک در دوره‌های بالاتر لغزش، افزایش شدیدی یافته و پوشش از بین می‌رود. تاکنون تحقیقات زیادی به منظور بهبود مقاومت سایشی پوشش MoS₂ صورت گرفته است. اصلاح ریزساختار و هم‌رسوبی با عناصر و ترکیبات از مهم‌ترین روش‌هایی است که امروزه مورد استفاده قرار گرفته است. روش اصلاح ریزساختار با کنترل متغیرهای پوشش‌دهی و افزودن عناصر با ایجاد ترکیب انحلالی، کامپوزیتی و ایجاد پوشش‌های چند لایه صورت می‌گیرد [۳-۵]. گزارش شده است که افزودن عناصر انتقالی Ti، Cr، Ni، Cr، W، Ta و... به MoS₂ باعث کاهش ضریب اصطکاک، افزایش چسبندگی و بهبود خواص مکانیکی می‌شود. همچنین مقاومت سایشی این نوع پوشش‌ها در محیط مرطوب، به علت افزایش تراکم، انسجام و مقاومت بالاتر شبکه در برابر نفوذ اکسیژن به درون ساختار MoS₂

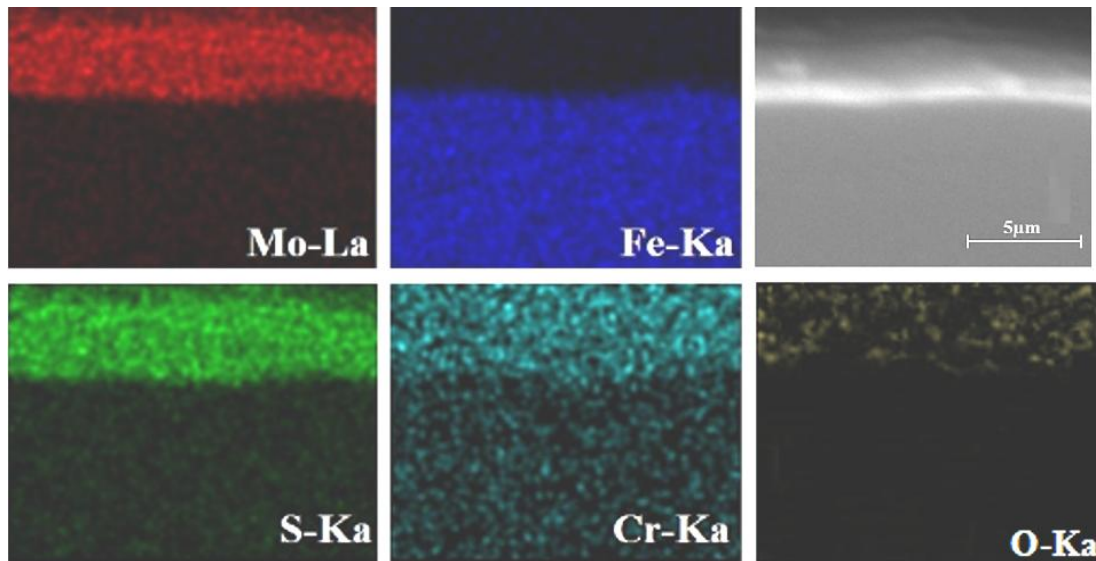
جدول ۱- شرایط تمیزکاری پراکنش اچ تارگت و زیرلایه و شرایط لایه نشانی پوشش

لایه نشانی	پراکنش اچ		پارامتر
	زیرلایه	تارگت	
۰/۰۲	۰/۳	۰/۱	فشار (mbar)
۱۵۰	۳	۲۵۰	جریان (mA)
۵۵۷	۵۰۰	۵۸۵	ولتاژ (V)
-۵۰	-	-	بایاس (V)
۶۰	۱۰	۱۰	زمان (min)



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 MoS_x

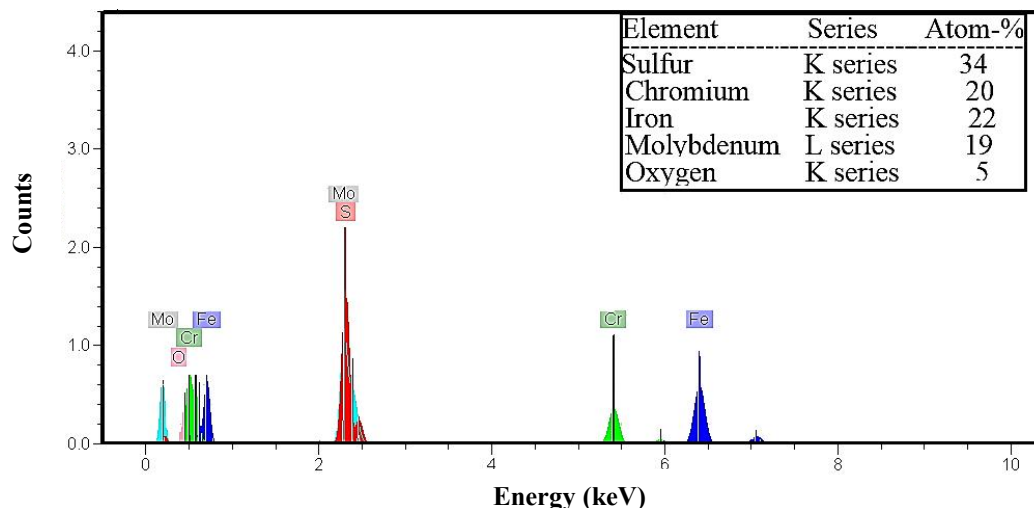
پوشش و سطح مقطع عرضی و تصویر میکروسکوپی نوری اتمی^۴ (AFM) از سطح پوشش MoS_x ارائه شده است. ضخامت



شکل ۲- آنالیز توزیع عناصر در سطح مقطع پوشش کامپوزیتی MoS_x 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 وزنی عناصر آلیاژی در ماده هدف و پوشش متفاوت است؛ همچنین نسبت گوگرد در پوشش از حالت ایده‌آل انحراف دارد. در ترکیب نهایی پوشش علاوه بر عناصر مولیبدن، گوگرد و کروم، اکسیژن نیز در پوشش وجود دارد. نرخ کندوپاش بالاتری یکی از عناصر می‌تواند آن را در سطح پوشش غنی‌تر کند. اتم‌هایی 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 کند. در شکل (۴) تغییرات نسبت استوکیومتری گوگرد به مولیبدن و مقدار اکسیژن با نسبت‌های مختلف کروم در هر یک از پوشش‌ها ارائه شده است. حضور اکسیژن در پوشش به‌علت عدم توانایی دستگاه کندوپاش در ایجاد خلأ بالا و یا وجود ناخالصی در گاز آرگون است. اکسیژن موجود در فضای پلاسما حین رسوب‌دهی پوشش

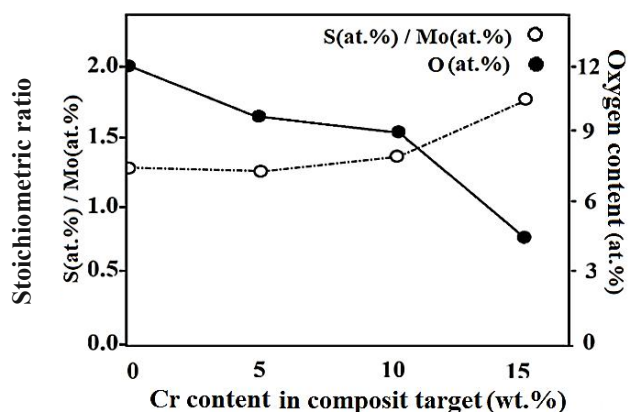
پوشش حدود ۵ میکرومتر است و همان‌طور که مشاهده می‌شود پوشش ایجاد شده یکنواخت و پیوسته بوده و هیچ‌گونه جدایش، ناپیوستگی و تخلخلی بین زیرلایه و پوشش دیده نمی‌شود. خطوط متقاطع روی سطح پوشش، اثرات زبری زیرلایه است. با توجه به نتایج سایر محققین، مناسب‌ترین زبری زیرلایه برای ایجاد حداکثر چسبندگی پوشش به زیرلایه، ۰/۱ میکرومتر است. گزارش شده است که زبری زیرلایه تا مقداری معین علاوه بر افزایش میزان چسبندگی پوشش، به‌علت افزایش مقاومت سطحی در برابر حذف ذرات از مسیر سایش، خاصیت روانکاری را تا زمان بالاتری حفظ کرده و باعث افزایش عمر سایشی نمونه می‌شود [۱۰ و ۱۱]. از طرفی، افزایش زبری زیرلایه باعث کاهش سطح تماس بین ساینده و سطح پوشش و فعال شدن صفحات لغزش پوشش در نیروهای اندک می‌شود. برای فعال شدن صفحات لغزش MoS_2 باید، حداقل میزان تنش برشی به آن را تأمین کرد؛ بنابراین با افزایش زبری زیرلایه، مقدار ضریب اصطکاک پوشش کاهش می‌یابد [۱۲]. بررسی توزیع عناصر در سطح مقطع پوشش و زیرلایه توسط آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس صورت گرفت. نمونه‌ای از نتایج حاصل از اسکن سطحی از مقطع عرضی پوشش کامپوزیتی حاوی کروم در شکل (۲) آورده شده است. با توجه به این تصاویر،



شکل ۳- آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس از سطح پوشش کامپوزیتی MoS_x حاوی کروم.

جدول ۲- نتایج حاصل از آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس از سطوح پوشش های MoS_x/Cr

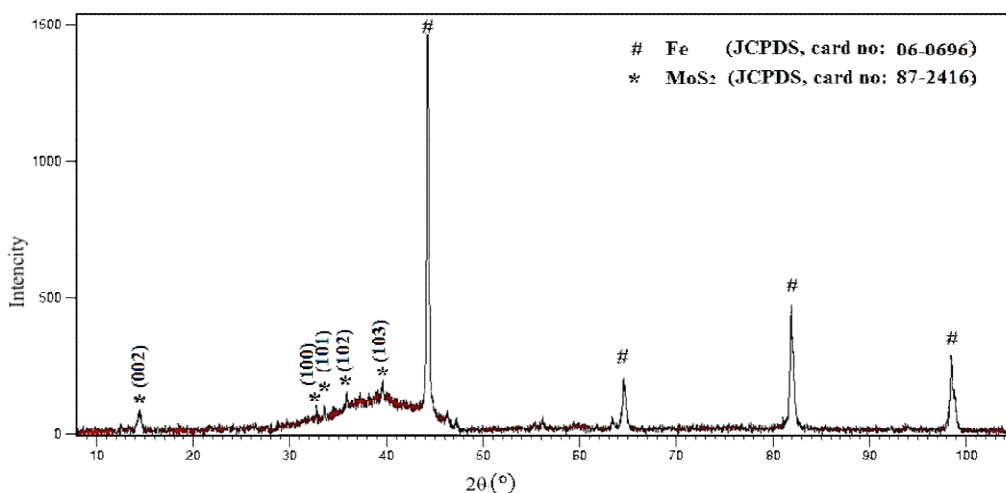
Cr	Mo	S	Fe	O	ترکیب ماده هدف (درصد وزنی)
۰	۲۳	۲۸	۳۷	۱۲	MoS_2
۷	۲۸	۳۳	۲۲	۱۰	Cr: ۵٪
۱۳	۲۳	۲۷	۲۸	۹	Cr: ۱۰٪
۲۰	۱۹	۳۴	۲۲	۵	Cr: ۱۵٪



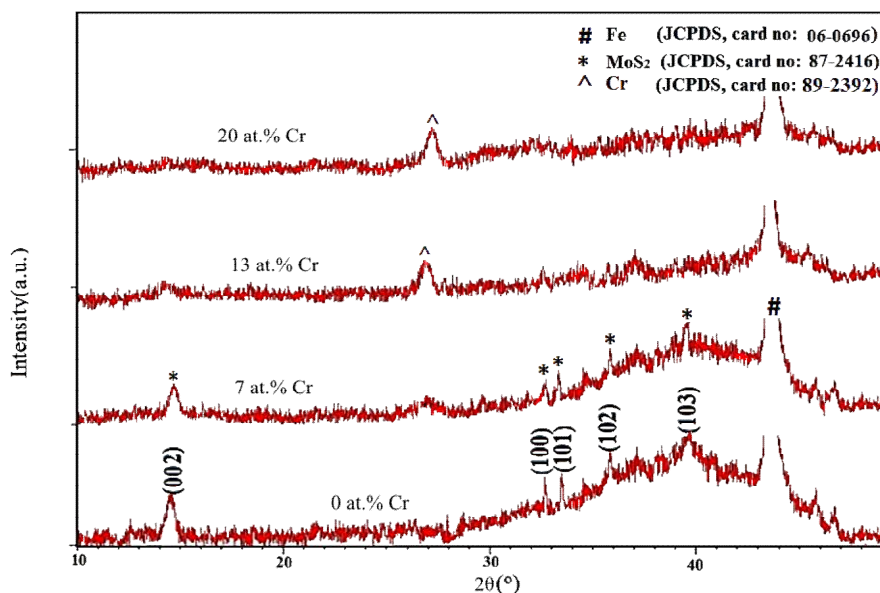
شکل ۴- تأثیر افزودن کروم بر نسبت استوکیومتری گوگرد به مولیبدن و مقدار اکسیژن

استوکیومتری آن از حالت ایده آل کمتر است، تأثیر بسیار مخربی بر روانکاری پوشش دارد [۱۳]. در تمامی پوشش های کامپوزیتی MoS_x نسبت گوگرد به مولیبدن از حالت ایده آل انحراف دارد. به علت عدم استفاده از دام سرد در سیستم خلأ دستگاه پوشش دهی

به راحتی درون ساختار هگزاگونال MoS_2 نفوذ کرده و جایگزین مکان های گوگرد ناقص می شود. کروم در پوشش MoS_x به صورت یک سد در برابر نفوذ اکسیژن عمل می کند. حضور اکسیژن در پوشش های MoS_x حاصل از روش کندوپاش که نسبت



شکل ۵- الگوی پراش پرتو ایکس پوشش MoS_x



شکل ۶- الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x/Cr

گوگرد در برابر برخورد یون‌های بمباران کننده آرگون، مقاومت بیشتری کرده و نسبت استوکیومتری در پوشش افزایش می‌یابد [۱۴]. هر چه وزن اتمی عنصر افزودنی بیشتر باشد (به دلیل سنگین‌تر بودن اتم‌های آن و جذب بیشتر انرژی یون‌های بمباران کننده سطح رسوب) گوگرد کمتری از سطح رسوب حذف می‌شود [۱۵].

الگوهای پراش پرتو ایکس پوشش‌های MoS_x -Cr و MoS_x در شکل‌های (۵) و (۶) آورده شده است. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس، پوشش MoS_x (شکل ۵)، تفرق در

و نیز پدیده باز نشر اتم‌های گوگرد از سطح ماده پایه (به علت اعمال ولتاژ بایاس زیر لایه) نسبت استوکیومتری پوشش‌های کامپوزیتی کمتر از مقدار ایده‌آل است. با افزایش مقدار کروم در پوشش به علت افزایش تراکم پوشش و امکان ایجاد پیوند گوگرد با عناصر افزودنی، گوگرد در برابر برخورد یون‌های بمباران کننده آرگون، مقاومت بیشتری کرده است؛ بنابراین نسبت استوکیومتری در پوشش افزایش می‌یابد [۱۴]. با توجه به تراکم و فشردگی بالاتر پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x و امکان ایجاد پیوند گوگرد با عناصر افزودنی،

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

Plane	(۱۰۳)	(۱۰۲)	(۱۰۱)	(۱۰۰)	(۰۰۲)
T _(hkl)	۱/۲۹	۱/۵۳	۱/۲۸	۱/۱۹	۱/۰۱

جدول ۴- نسبت مقادیر ضریب بافت نسبی صفحات T_(۰۰۲)/T_(۱۰۰) پوشش های MoS_x/Cr

Sample	MoS _x -۲۰٪Cr	MoS _x -۱۳٪Cr	MoS _x -۷٪Cr	MoS _x
T _(۰۰۲) /T _(۱۰۰)	-	۰/۸۸	۰/۸۲	۰/۵

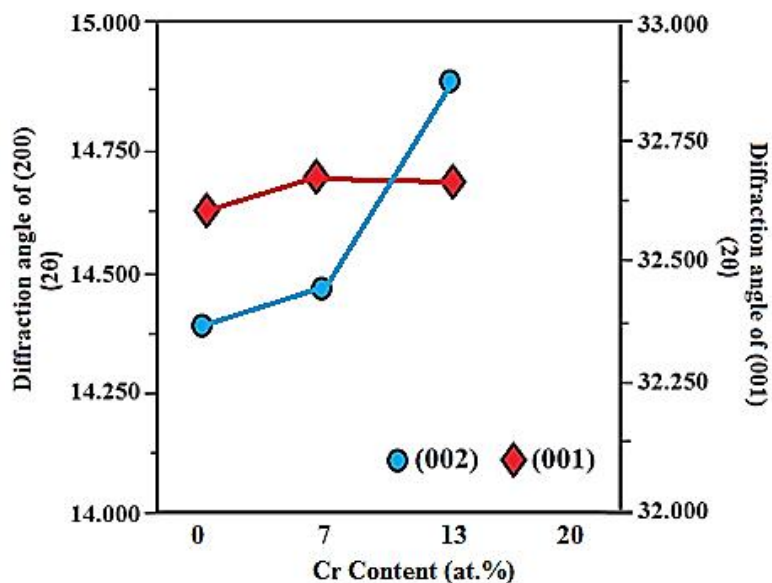
صفحات (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۲) و (۱۰۳) صورت گرفته است. به علت ضخامت کم این پوشش ($\mu\text{m} < 6$)، پیک های شدیدی از زیرلایه در الگوی پراش پرتو ایکس پوشش ظاهر شده است. خواص مکانیکی و روانکاری پوشش MoS_x وابستگی زیادی به بافت پوشش دارد. از نتایج مهمی که از مطالعات پراش پرتو ایکس حاصل می شود، بررسی بافت رشد پوشش است. از این مقادیر در بررسی خواص مکانیکی و تعیین مکانیزم های رشد پوشش استفاده می شود. بررسی بافت پوشش توسط پارامتر ضریب بافت نسبی پوشش^۴ مطابق رابطه (۱) تعیین می شود:

$$T_{hkl} = \frac{I_n(hkl)}{I_n^*(hkl)} / \sum_1^n \left(\frac{I_n(hkl)}{I_n^*(hkl)} \right) \quad (1)$$

I_n شدت پیک حاصل از پراش اشعه ایکس پوشش های تولید شده در صفحه (hkl) و I_n^{*} شدت نسبی پیک مربوط به صفحه (hkl) در نمونه استاندارد مرجع است که با استفاده از کارت استاندارد آن ترکیب محاسبه می شود.

بر اساس تحقیقات اخیر، کمترین مقدار ضریب اصطکاک پوشش MoS₂ زمانی حاصل خواهد شد که صفحه (۰۰۲) موازی با سطح زیرلایه قرار گیرد؛ با اعمال تنش برشی اندک این صفحات به راحتی روی یکدیگر لغزیده و ضریب اصطکاک پوشش کاهش شدیدی می یابد (۰/۰۲) ≈ اما در صورتی که پوشش، دارای رشد ترجیحی در جهت [۰۰۱] باشد (صفحه (۱۰۰) موازی با سطح زیرلایه قرار گیرد)، صفحات لغزش آسان این ترکیب، عمود بر سطح قرار گرفته و

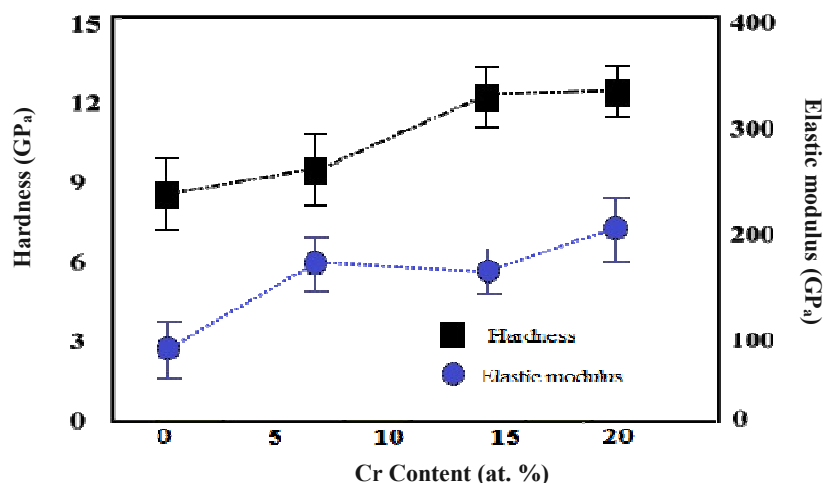
ضریب اصطکاک در این پوشش ها به بالاترین مقدار خود می رسد (۰/۴) ≈ [۱۵]. مقادیر ضریب بافت نسبی هر یک از صفحات تفرق یافته در پوشش MoS_x و نیز نسبت ضریب بافت صفحه (۰۰۲) به ضریب بافت (۱۰۰) در پوشش های MoS_x-Cr براساس رابطه (۱) محاسبه و به ترتیب در جدول های (۳) و (۴) آورده شده است. محاسبه نسبت ذکر شده در پوشش کامپوزیتی حاوی ۲۰ درصد وزنی کروم به علت حذف کامل تفرق صفحات مربوط به ساختار MoS₂ مقدور نیست. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس پوشش MoS_x رشد پوشش در هر دو جهت [۰۰۲] و [۱۰۰] به طور همزمان و به صورت تصادفی^۵ صورت گرفته است. مقدار نسبت ضریب بافت صفحه (۰۰۲) به ضریب بافت صفحه (۱۰۰) در پوشش های MoS_x-Cr با افزایش کروم در ساختار، افزایش یافته است (جدول ۴). به طور عمومی پوشش های MoS_x 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]. اتم های گوگرد موجود در لبه های صفحات (۰۰۲) ناپایدار و واکنش پذیر بوده است (به علت وجود پیوند ناقص در این اتم ها)؛ بنابراین با ایجاد رشد پوشش در جهت [۱۰۰]، لبه های 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، لبه های صفحات (۰۰۲) نیز محافظت شده و به همین دلیل



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

ایجاد شده با یکدیگر همپوشانی داشته و در الگوی پراش پرتو ایکس پوشش، مجموع این پیک‌ها به صورت یک پیک پهن و گسترده ظاهر می‌شود. اعوجاج ایجاد شده در ساختار کریستالی MoS_x (در اثر قرارگیری اتم‌های کروم به صورت جانشینی با اتم‌های مولیبدن و یا قرارگرفتن آن در میان صفحات گوگرد) باعث تضعیف ساختار کریستالی و ایجاد ساختاری آمورف در پوشش می‌شود. اعوجاج ایجاد شده در اثر ورود عناصر به ساختار باعث جابه‌جایی زوایای تفرق صفحات ساختار کریستالی در الگوی پراش پرتو ایکس پوشش می‌شود. در شکل (۷) تغییرات زاویه تفرق صفحات (۰۰۲) و (۱۰۰) پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x-Cr با افزایش کروم در ساختار نشان داده شده است. با افزایش کروم زاویه تفرق مربوط به صفحه (۰۰۲) به سمت مقادیر بیشتر جابه‌جا شده درحالی که زاویه تفرق مربوط به صفحات (۱۰۰) تقریباً ثابت است. به علت فضای زیاد میان صفحات گوگرد (۳/۰۸ آنگستروم) و وجود پیوند ضعیف واندروالسی بین این صفحات، امکان قرارگیری اتم‌های افزودنی در بین صفحات گوگرد بیش از مکان‌های دیگر است. با توجه به اینکه قطر اتم‌های افزودنی کمتر از فضای خالی بین صفحات گوگرد

مقاومت به اکسیداسیون پوشش افزایش شدیدی می‌یابد. با توجه به ظهور پراش صفحات پوشش MoS_x در زوایای ۲۰ کمتر از ۵۰ درجه (شکل ۵)، به منظور بررسی بهتر و دقیق‌تر، الگوهای پراش پرتو ایکس پوشش‌های MoS_x/Cr تنها در زوایای بین ۱۰ تا ۵۰ درجه نشان داده شده است (شکل ۶). با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x با افزایش عناصر افزودنی میزان کریستاله شدن پوشش کاهش می‌یابد. درباره اثر عناصر افزودنی بر ساختار کریستالی پوشش MoS_x تناقض‌های زیادی در نتایج محققین وجود دارد. به عنوان نمونه، درباره اثر تیتانیوم نتایج عده‌ای از محققین مؤید این موضوع است که با افزایش آن در پوشش کامپوزیتی MoS_x/Ti میزان کریستاله شدن ساختار افزایش می‌یابد [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 MoS_x در زوایای (۲۰) بین ۳۰ تا ۵۰ درجه و پهن‌شدگی ناشی از ریزدانه‌گی و کرنش ایجاد شده در شبکه (به علت ورود اتم‌های افزودنی درون ساختار MoS₂ و نیز برخورد یون‌های پرانرژی به سطح حین رسوب‌دهی در اثر اعمال ولتاژ بایاس) پیک‌های



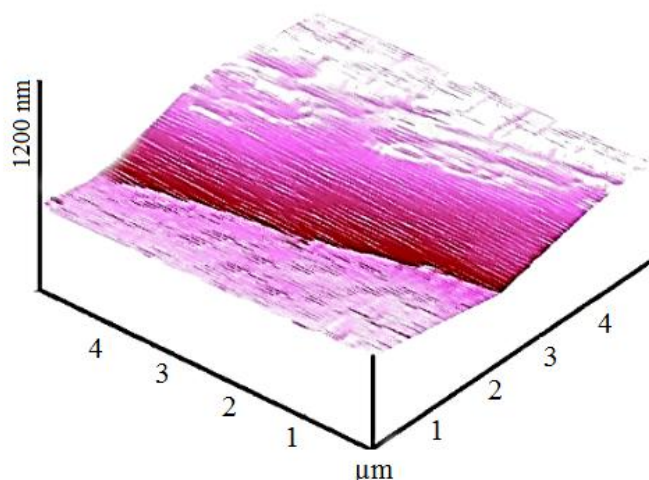
شکل ۸- مقادیر مدول یانگ و سختی پوشش‌های MoS_x/Cr

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

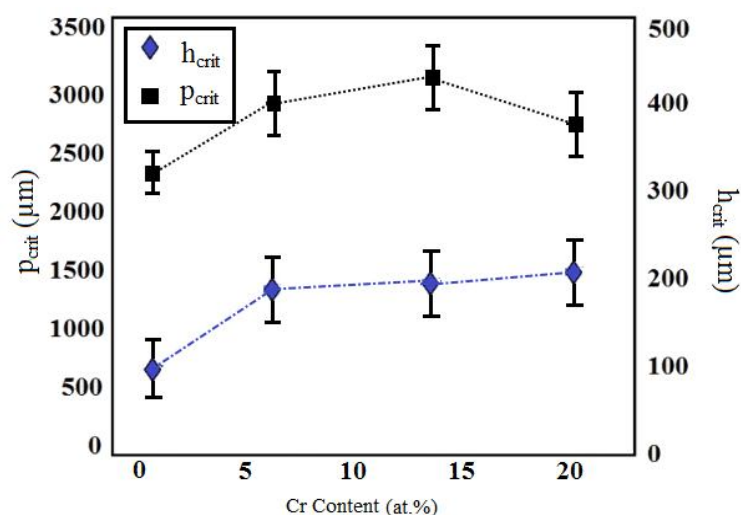
تصویر سه‌بعدی میکروسکوپی نوری اتمی از منطقه خراش پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x (حاوی ۵ درصد عناصر کروم) در شکل (۹) ارائه شده است. مقادیر نیروی بحرانی (Pcrit) و عمق بحرانی (hcrit) حاصل از آزمون نانوخرایش در مقادیر مختلف عناصر افزوده شده به پوشش‌های MoS_x/Cr در شکل (۱۰) ارائه شده است. پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x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

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 MoS_x باعث فشرده شدن صفحات (۰۰۲) روی یکدیگر و کاهش فاصله آنها می‌شود، بنابراین زاویه تفرق صفحه (۰۰۲) به سمت مقادیر بیشتر جابه‌جا می‌شود. به‌طور کلی عناصر افزودنی در ساختار MoS_x در مقادیر کم به‌صورت محلول جامد و در مقادیر بالاتر از حد اشباع به‌صورت فازی مجزا تشکیل می‌شوند. با توجه به اینکه قرار گرفتن کروم به‌صورت فازی مستقل نمی‌تواند اثر قابل‌توجهی بر میزان کریستالی و جابه‌جایی زوایای پراش در ساختار داشته باشد در مقادیر بالاتر از ۷ درصد می‌توان انتظار داشت که کروم مقداری به‌صورت محلول جامد و مقداری دیگر به‌صورت فازی مستقل در ساختار وجود داشته باشد [۲۰].

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 MoS_x افزایش می‌یابد. افزودن کروم تا مقدار ۱۳ درصد اتمی منجر به افزایش سختی پوشش می‌شود. مقدار سختی پوشش به میزان سختی شروع حرکت نابه‌جایی‌ها در ساختار کریستالی وابسته است.



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



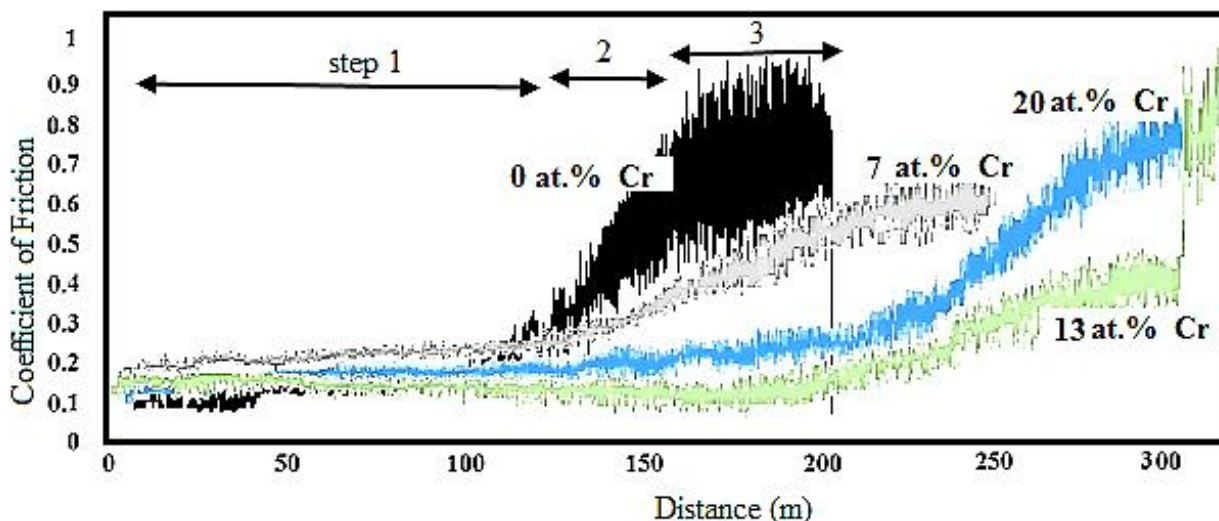
شکل ۱۰- مقادیر بار بحرانی و عمق بحرانی در آزمون نانوخراس مربوط به پوشش‌های MoS_x/Cr

مسافت سایشی (شکل ۱۱) رفتار اصطکاکی پوشش MoS_x را می‌توان به سه مرحله تقسیم کرد. در مرحله اول ضریب اصطکاک سطح ثابت (۰/۲) و دامنه نوسانات آن کم است. در این مرحله سطح داری کمترین مقدار ضریب 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 نانوخراس (شکل ۱۰) وجود دارد.

۳-۲- رفتار اصطکاکی و سایشی پوشش

با توجه به منحنی تغییرات ضریب اصطکاک برحسب

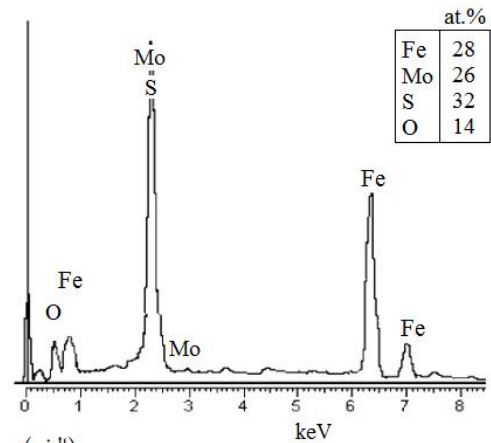
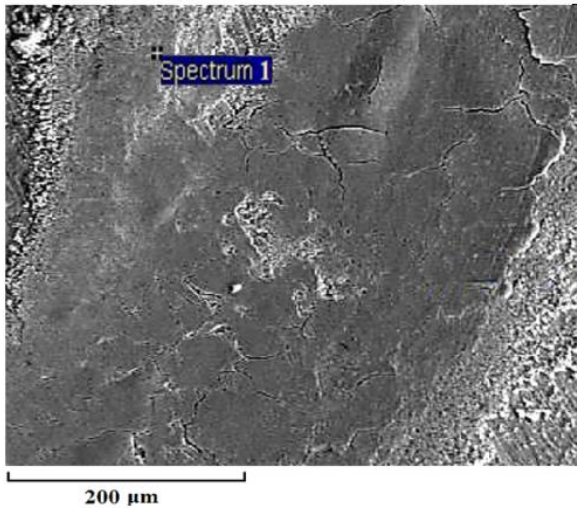


شکل ۱۱- منحنی تغییرات ضریب اصطکاک در مسافت‌های سایشی پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x (مراحل مختلف سایش نشان داده شده مربوط به نمونه پوشش خالص MoS_x است)

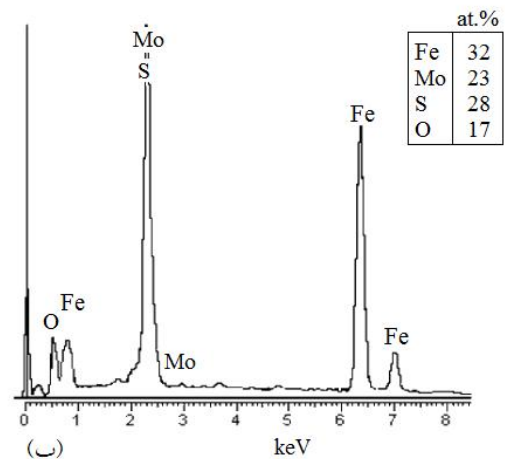
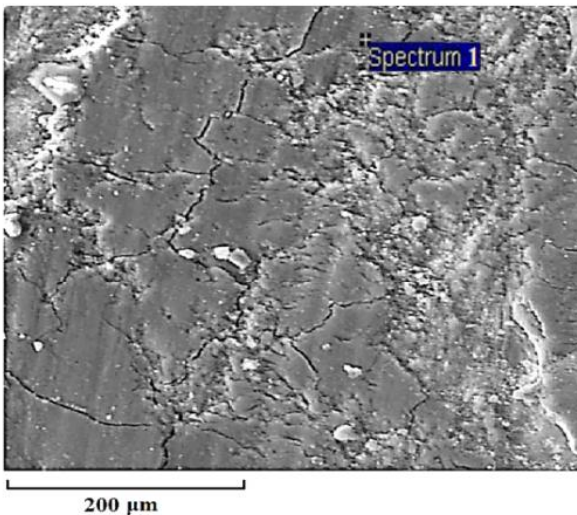
متناب پین روی سطح، این لایه مقاومت خود را از دست داده و از سطح کنده می‌شود، سپس با ایجاد ذرات سایشی و قرارگیری آن در بین سطوح ساینده، شدت و میزان تخریب پوشش بیشتر می‌شود؛ بنابراین در مرحله دوم ضریب اصطکاک به تدریج افزایش می‌یابد. نوسانات شدید ضریب اصطکاک در این مرحله به علت چسبیدن مداوم ذرات سایشی روی سطح و ایجاد پستی و بلندی در مسیر سایش است. با گیرکردن پین در بین این پستی بلندی‌ها نیروی افقی وارد بر آن افزایش و با رها شدن آن کاهش می‌یابد. با شروع مرحله سوم، ضریب اصطکاک در بالاترین مقدار خود (در طول آزمون سایش) ثابت می‌شود؛ به طوری که به مقدار ضریب اصطکاک پایدار زیرلایه (≈ 0.8) می‌رسد. بعد از طی مسافت ۲۰۰ متر (مرحله سوم سایش، شکل (۱۳))، پوشش MoS_x به طور کامل از روی سطح حذف شده و زیرلایه نمایان می‌شود. 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 $\text{MoS}_x\text{-Cr}$

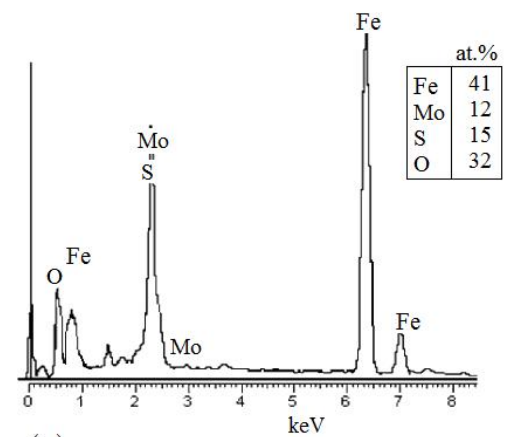
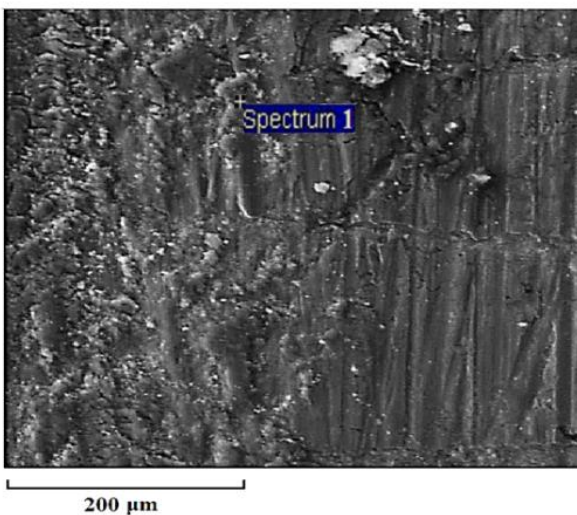
پایانی مرحله اول سایش (شکل ۱۲- ب) مشاهده می‌شود که به جز قسمت‌های معدودی از سطح، پوشش پیوستگی و چسبندگی، انسجام خود را حفظ کرده و اثری از ذرات سایشی روی سطح دیده نمی‌شود. با آغاز مرحله دوم، ضریب اصطکاک و نیز دامنه نوسانات آن به تدریج افزایش می‌یابد. افزایش ضریب اصطکاک سطح نشان‌دهنده شروع سایش، اکسیداسیون و تخریب پوشش است [۳]. با توجه به تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح ساینده شده بعد از طی مسافت ۱۵۰ متر (مرحله دوم سایش) و آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (شکل ۱۲- ج) مشاهده می‌شود که در این مرحله سطح اکسید شده و ذرات سایشی زیادی در مسیر سایش دیده می‌شود. در این مرحله 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 به علت به دام افتادن ذرات سایشی بین سطوح در تماس به شدت افزایش می‌یابد. اکسیداسیون پوشش MoS_x بعد از طی مسافت سایشی و با افزایش دمای سطوح ساینده، شروع می‌شود. با توجه به اینکه این لایه اکسیدی، غیرچسبنده و ترد بوده، در اثر لغزش



(الف)

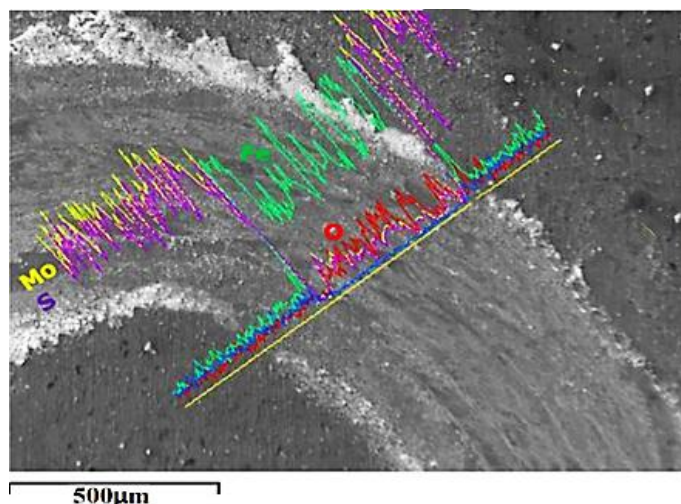


(ب)

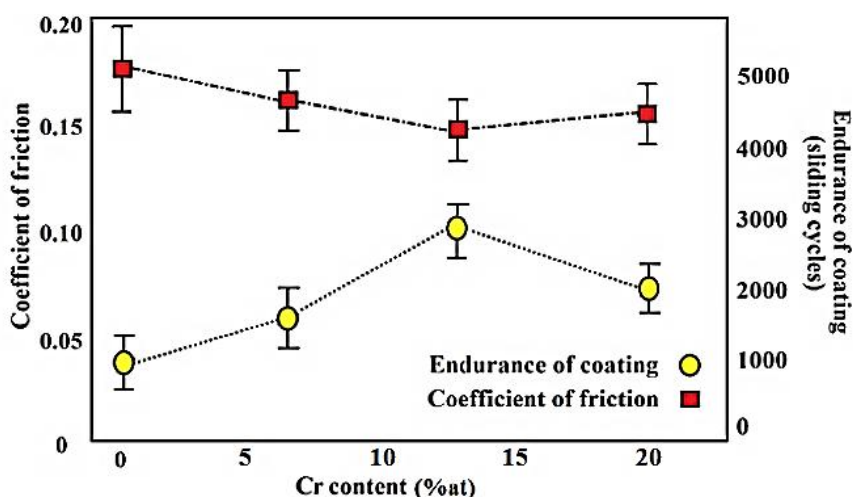


(ج)

شکل ۱۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح ساییده شده پوشش MoS_x 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 ۱/۰ متر بر ثانیه)



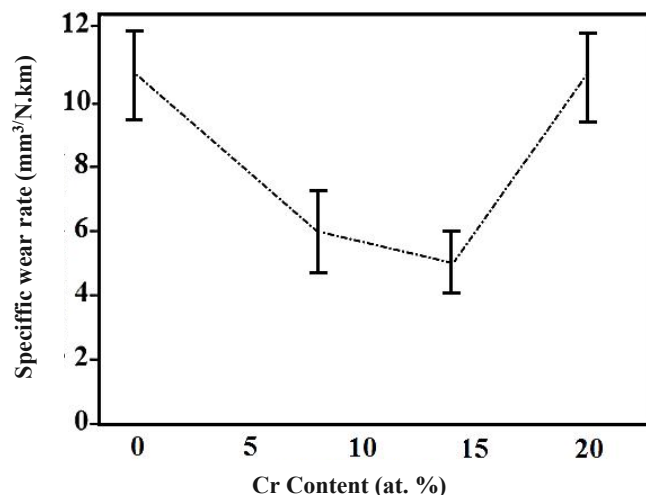
شکل ۱۳- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح ساییده شده پوشش MoS_x همراه آنالیز خطی پراش انرژی پرتو ایکس بعد از طی مسافت ۲۰۰ متر (بار عمودی ۵ نیوتن و سرعت لغزشی ۰/۱ متر بر ثانیه).



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

حضور عناصر در این مکان‌ها مانع از لغزش آسان این صفحات شده و مقدار تنش برشی لغزش این صفحات افزایش می‌یابد. همچنین ایجاد پیوند بین اتم‌های گوگرد و عناصر افزودنی منجر به قفل‌شدگی صفحات لغزشی و افت شدید میزان روانکاری پوشش می‌شود؛ بنابراین انتظار می‌رود با افزایش مقدار عناصر افزودنی در پوشش ضریب اصطکاک هر یک از پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x افزایش یابد. از طرفی هم‌رسوبی 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 پوشش‌های $\text{MoS}_x\text{-Cr}$ با افزایش میزان عناصر افزودنی تا مقدار ۲۰ درصد وزنی تقریباً ثابت است. در مورد اثر عناصر افزودنی بر میزان ضریب اصطکاک پوشش MoS_x 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)

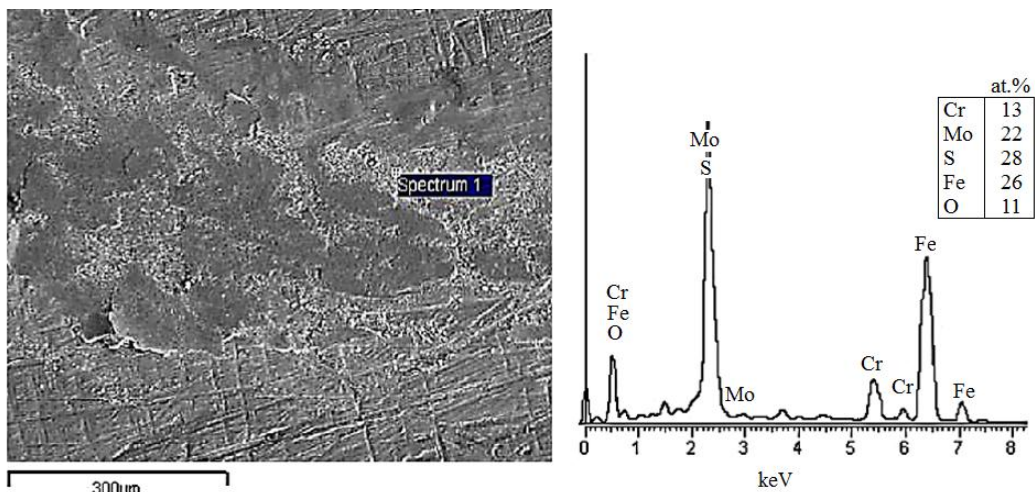
درصد اتمی کروم ایجاد شده است. مقدار ضریب سایش وابسته به میزان سختی، استحکام چسبندگی و ضریب اصطکاک پوشش است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در این پژوهش تطابق خوبی بین نتایج حاصل از آزمون نانو فرونده (شکل ۸)، و نتایج حاصل از آزمون نانوخراس (شکل ۱۰) و نتایج آزمون سایش (شکل ۱۵) وجود دارد.

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-های کامپوزیتی MoS_x پیوستگی و انسجام خود را تا مسافت سایشی ۲۰۰ متر حفظ کرده درحالی که مطابق شکل (۱۳) پوشش MoS_x (در شرایط یکسان سایشی) به‌طور کامل تخریب شده است به‌طوری‌که در مسیر سایش اثری از پوشش دیده نمی‌شود. با توجه به جدا شدن پوسته‌ای و ورقه‌ای و وجود ترک‌های گسترش یافته و تغییر فرم پلاستیکی شدید، ایجاد رخداد سایش ورقه‌ای^۶ در این پوشش تا مسافت لغزشی ۱۰۰ متر تایید می‌شود (شکل ۱۷). با شروع لغزش پین روی

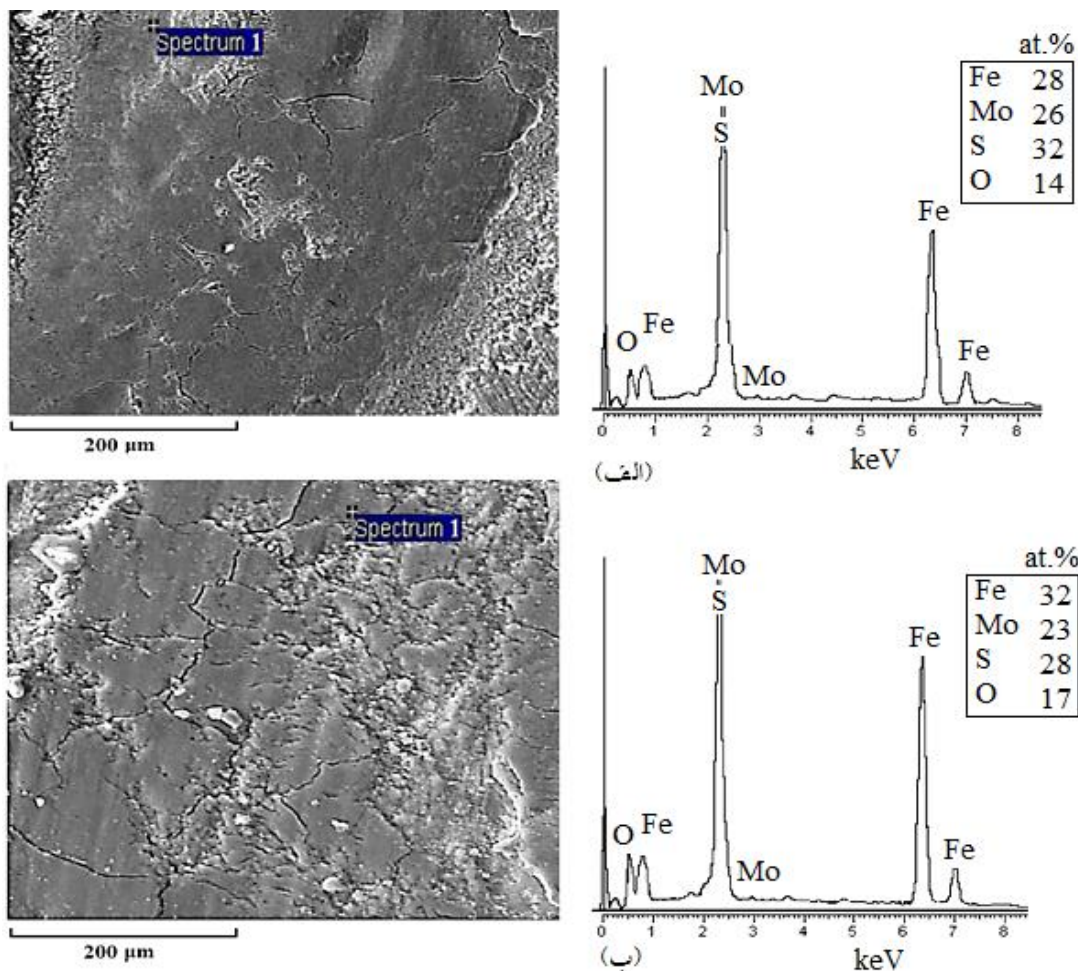
استوکیومتری پوشش و افزایش میزان بافت پوشش در جهات موازی با [۰۰۱] می‌شود؛ بنابراین افزودن عناصر می‌تواند به روانکاری پوشش نیز کمک کند. عناصر افزودنی می‌تواند در حین فرایند رسوب‌دهی پوشش و نیز در حین انجام سایش از ورود اکسیژن به ساختار جلوگیری کنند. علاوه بر این برخی از عناصر افزودنی در ترکیب پوشش باعث افزایش تراکم ریزساختار می‌شوند؛ همچنین با ایجاد یک لایه اکسیدی مانع از ورود اکسیژن به درون ساختار MoS_x می‌شوند و بدین طریق از تخریب ساختار MoS_x جلوگیری می‌کنند. 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



شکل ۱۶- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس از سطح ساییده شده پوشش های MoS_x/Cr بعد از ۲۰۰ متر (بار عمودی ۵N و سرعت ۰/۱ m/s).



شکل ۱۷- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح ساییده شده پوشش MoS_x همراه آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس بعد از طی (الف) ۵۰ متر، (ب) ۱۰۰ متر

۴- نتیجه گیری

- افزودن کروم به مقدار ۲۰ درصد اتمی باعث حذف کامل تفرق صفحات مربوط به ساختار MoS_2 در الگوی پراش پرتو ایکس پوشش می‌شود.

- بیشترین مقدار سختی ($\approx 12 \times 10^9$ پاسکال)، نیروی چسبندگی ($\approx 3 \times 10^{-3}$ نیوتن) و حد پایداری ($\approx 3 \times 10^2$ سیکل) در پوشش‌های MoS_2 حاوی کروم در مقدار ۱۳ درصد اتمی حاصل شده است.

- کمترین مقدار ضریب اصطکاک (≈ 0.15) و کمترین مقدار نرخ سایش ($\approx 6 \times 10^{-9}$ متر بر نیوتن) در پوشش‌های کامپوزیتی حاوی کروم در مقدار ۱۳ درصد اتمی حاصل شده است.

- مکانیزم‌های حاکم در سایش پوشش MoS_2 سایش تریبوشیمی و خراشان با مکانیزم خیش ریز است. با افزودن کروم مکانیزم سایش پوشش MoS_2 از خراشان به ورقه‌ای تغییر می‌یابد.

سطح و آغاز سایش، به‌طور تدریجی (به‌علت افزایش یافتن میزان درگیری سطوح) اصطکاک افزایش یافته، بنابراین دما در نقاط تماس به‌صورت جهنده‌ای افزایش می‌یابد. 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 می‌دهد. همچنان که با حرکت ساینده تغییر شکل پلاستیک و کشیدگی در سطح ادامه می‌یابد؛ ترک‌ها و حفره‌هایی در سطح و زیر آن ایجاد می‌شود. با ادامه لغزش بین این ترک‌ها و ناپیوستگی‌ها رشد کرده و به یکدیگر نزدیک می‌شوند. درنهایت، حرکت بین روی سطح، موجب به هم پیوستن ترک‌ها و جدا شدن پوشش از سطح زیرلایه می‌شود. در تحقیقات مشابه نیز وجود سایش ورقه‌ای در پوشش‌های MoS_2 حاصل از روش کندوپاش تایید شده است [۲۴-۲۶].

واژه‌نامه

1. X-ray diffraction apparatus (XRD)
2. scanning electron microscope (SEM)
3. energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)
4. atomic force microscopy (AFM)
5. relative texture coefficient
6. random
7. delamination wear

مراجع

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.
5. Bülbül, F. and Efeoglu, I., "Synergistic Effect of Bias and Target Currents for Magnetron Sputtered MoS_2 -Ti Composite Films", *Materials Testing*, Vol. 58, pp. 471-474, 2016.
6. Papp, S., Kelemen, A., Jakab, L., Vida-Simiti, I., and Biró, D., "Multilayered Nanocrystalline CrN/TiAlN/ MoS_2 Tribological Thin Film Coatings: Preparation and Characterization", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 47, p. 12016, 2013.
7. Kao, W. H., and Su, Y. L., "Optimum MoS_2 -Cr Coating for Sliding Against Copper, Steel and Ceramic Balls", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 368, pp. 239-248, 2004.
8. Carrera, S., Salas, O., Moore, J., Woolverton, A., and Sutter, E., "Performance of CrN/ MoS_2 (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 MoS_2 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 MoS_2 -metal Coating on AISI 400C Steel", *Wear*, Vol. 237, pp. 283-287, 2000.
11. Fusaro, R. L., "Effect of Substrate Surface Finish on

- the Lubrication and Failure Mechanisms of Molybdenum Disulfide Films”, *ASLE Transactions*, Vol. 25, pp. 141-156, 1982.
12. 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.
 15. Wieers, E., “Bipolar Pulsed Sputtering of MoS_x 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.
 20. 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.