

پارامترهای مؤثر در تهیه پوششهای الماسی به کمک مشعل

محمد علی گل‌نزار*

چکیده

در این مقاله اثرات نسبت گاز اکسیژن به استیلن، دمای نمونه، زمان آزمایش و ابعاد نمونه بر روی تشکیل و کیفیت الماس و پوششهای الماسی به کمک مشعل، با استفاده از میکروسکوپیهای نوری و الکترونی، اشعه ایکس و اسپکتروسکوپی رامان بررسی می‌شود. نتایج حاصل نشان می‌دهد که الماس و پوشش الماسی در ناحیه مرکزی نمونه‌ها با دمایی در محدوده ۱۱۵۰-۴۵۰ درجه سانتیگراد و در نسبت گاز اکسیژن به استیلن در محدوده ۱-۰/۷۵ تشکیل می‌شود؛ در حالی که در دماهای پایین امکان چسبیدن و ابقای دانه‌های کاملاً متبلور الماسی تشکیل شده بر روی سطح نمونه وجود ندارد. از سوی دیگر کریستالهای الماسی تشکیل شده بر روی سطح نمونه با دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد و بالاتر کاملاً پایدار مانده ولی سطوح آنها شدیداً اچ می‌شوند. به علاوه در محدوده ۱۱۵۰-۴۵۰ درجه سانتیگراد، زمان لازم برای تشکیل الماس به دمای نمونه بستگی دارد.

* استادیار دانشکده مهندسی مواد - دانشگاه صنعتی اصفهان

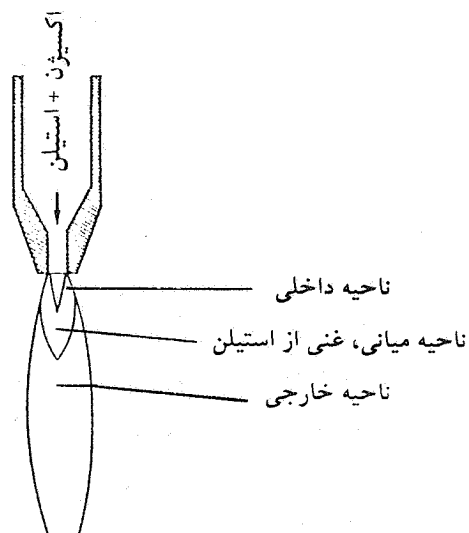
مقدمه

از جمله زمینه های تحقیقاتی - کاربردی که در سالهای اخیر مورد توجه خاص محققان و مهندسان قرار گرفته الماس و پوششهای الماسی است. این امر از خواص منحصر به فرد الماس در مقایسه با دیگر مواد مهندسی شناخته شده در طبیعت نظیر بالاترین ضرایب سختی، هدایت حرارتی، مقاومت الکتریکی و تحرک حفره الکترونی ناشی می شود. الماس در برابر گرما، اسیدها و تشعشعات نیز بسیار مقاوم است [۱ تا ۵].

در میان تکنیکهای تهیه الماس و پوششهای الماسی به روش مصنوعی، روش استفاده از مشعل جوشکاری یا شعله از جایگاه ویژه ای برخوردار است. از مهمترین مزایای این روش سادگی و هزینه کم آن است. در عوض این تکنیک به دقت بسیار زیادی نیاز دارد زیرا تشکیل الماس توسط این روش به راحتی امکان پذیر نیست. در مقایسه با تکنیکهای دیگر [۵ و ۶] روش مزبور از قدمت تاریخی بسیار کمتری برخوردار است و نتایج تحقیقات گزارش شده به سالهای اخیر محدود می شود.

تشکیل الماس توسط مشعل مستلزم سوخت مخلوط مشخصی از اکسیژن و استیلن به نحوی است که شعله مناسبی مشتمل بر سه ناحیه داخلی، میانی (که غنی از استیلن است) و خارجی تشکیل شود (شکل ۱). طبیعت شعله، تعداد نواحی و همچنین وسعت هر یک از نواحی مزبور به نسبت گازهای مصرفی و دبی آن بستگی دارد. در نسبتهای اکسیژن به استیلن بیشتر از واحد، فقط دو ناحیه داخلی و خارجی تشکیل شده و ناحیه غنی از استیلن حذف می شود، در حالیکه در نسبتهای کمتر از واحد سه ناحیه مزبور به وجود می آید و با کاهش نسبت، وسعت ناحیه غنی از استیلن (ناحیه میانی) افزایش می یابد.

امکان و سرعت تشکیل الماس و کیفیت و کارایی پوشش به پارامترهای متعددی از جمله درجه خلوص، دبی و نسبت گازهای اکسیژن به استیلن، جنس و دمای نمونه، نحوه آماده سازی و شرایط سطحی نمونه و بالاخره موقعیت شعله بستگی دارد. نتایج حاصل از تحقیقات انجام گرفته در سالهای اخیر چگونگی تأثیر برخی از این پارامترها را نشان می دهد [۷ تا ۱۲].



شکل ۱ - نواحی تشکیل دهنده شعله حاصل از سوخت استیلن در حالت کلی

روش کار

در مرجع شماره ۱۱ تجهیزات و روش کار برای تشکیل الماس و پوششهای الماسی توسط مشعل به تفصیل توضیح داده شده اند. برای این منظور گازهای اکسیژن و استیلن با درصدهای خلوص به ترتیب ۹۹/۹۹ درصد و تجاری پس از عبور از دبی سنجهای مناسب به مشعلی که در فاصله مشخصی در بالای نمونه مورد نظر قرار گرفته است وارد می شوند. دمای نمونه ها که بر روی یک منبع جاذب گرما نصب شده اند، به کمک ترموکوپل اندازه گیری می شود. فاصله مشعل تا نمونه به نحوی تنظیم می شود که نمونه در ناحیه غنی از استیلن شعله قرار گیرد. نمونه های آزمایش از میل گردهای مولیبدن خالص به قطرهای ۵ و ۱۰ و طول ۵ میلیمتر در شرایط اکستروود شده تهیه می شوند. قبل از آزمایش، سطح کلیه نمونه ها با کاغذ سمباده ۱۲۰۰ پولیش شده و با الکل متیلیک تمیز می گردد؛ سپس خشک شده و تا زمان آزمایش در دیسیکاتور نگهداری می شود. نسبتهای اکسیژن به استیلن در محدوده ۰/۶ تا ۱ و دمای ۲۵۰ تا ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد گرفته می شوند.

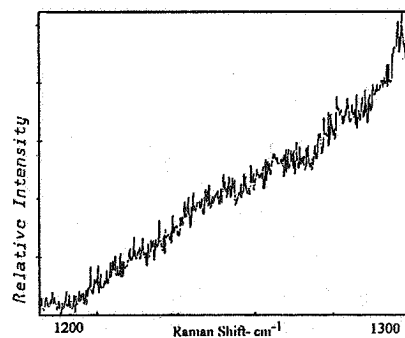
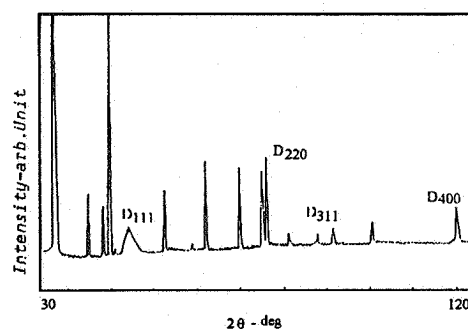
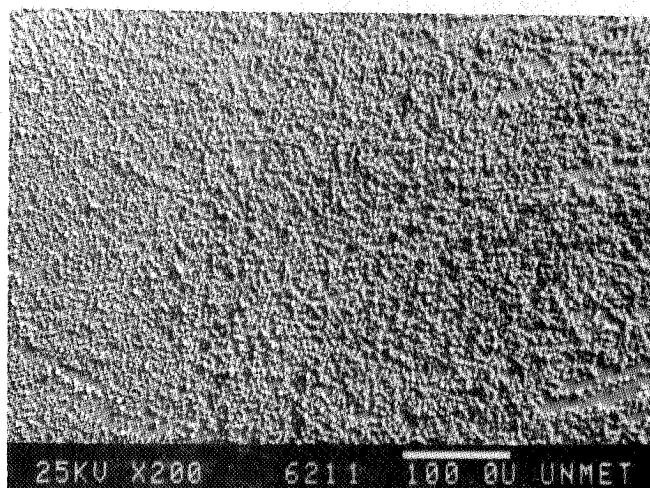
همچنین اثر زمان آزمایش و موقعیت نقاط مختلف نمونه در مقایسه با شعله مطالعه می‌شود. برای ارزیابی کیفیت پوششهای تولید شده از میکروسکوپ الکترونی، اشعه ایکس و اسپکتروسکوپی رامان استفاده شده است.

نتایج حاصل و ارزیابی آنها

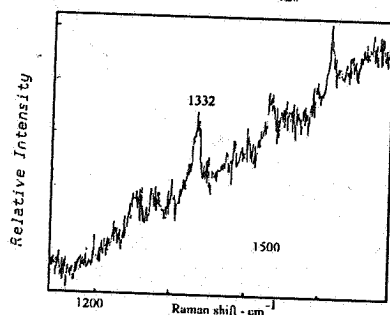
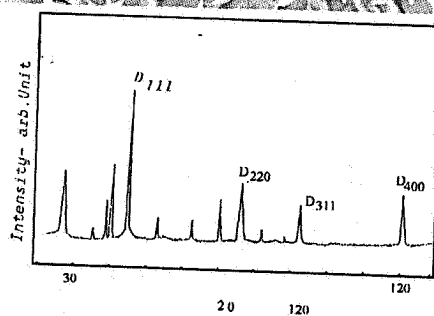
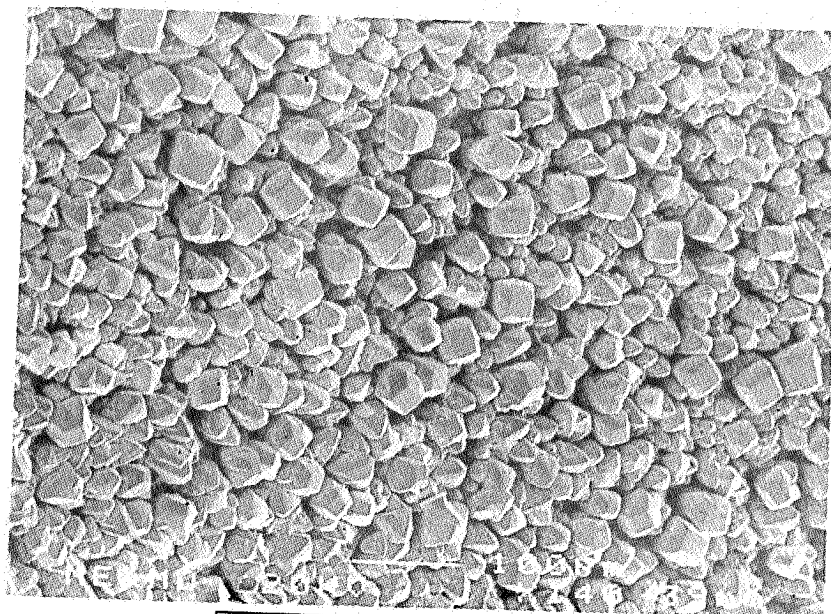
اثر نسبت اکسیژن به استیلن

نتایج حاصل از به کارگیری نسبتهای مختلف اکسیژن به استیلن نشان داد که در نسبتهای مساوی و کمتر از $0/7$ فاز سیاه رنگ غیر متبلوری (گرافیت) بر روی سطح نمونه تشکیل می‌شود (شکل ۲). با افزایش نسبت گاز اکسیژن به استیلن به تدریج از فاز گرافیت کاسته شد و درازای آن فاز متبلور الماسی جایگزین گردید. تحت شرایط فوق، تشکیل کریستالهای الماسی ابتدا از مرکز شعله شروع شد و با افزایش نسبت اکسیژن به استیلن وسعت بیشتری یافت. در نسبت اکسیژن به استیلن بیش از $0/8$ سطح نمونه ای به قطر 5 میلیمتر از دانه های متبلور الماس پوشیده شد. در شکل ۳، نتایج برای نسبت $0/8$ نشان داده شده است. گرچه تشکیل کریستالها و پوششهای الماسی متبلور در نسبت اکسیژن به استیلن برابر با $0/85$ به طور کامل امکانپذیر است، مع هذا نتایج حاصل از بررسیهای انجام گرفته بر روی پوششهای تشکیل شده در نسبتهای بالاتر اکسیژن به استیلن نشان داد که با افزایش نسبت اکسیژن به استیلن به $0/9$ کیفیت پوشش الماسی تشکیل شده افزایش می‌یابد (شکل ۴). در حقیقت در نسبتهای اکسیژن به استیلن در محدوده $0/8-0/9$ ، تمایل به تشکیل دانه های ستونی منتهی به صفحات کریستالوگرافیکی در ناحیه خارجی منطقه غنی از استیلن شعله وجود دارد. این تمایل با کاهش نسبت اکسیژن به استیلن افزایش و با ازدیاد نسبت اکسیژن به استیلن در محدوده $0/8-0/9$ کاهش یافت. با افزایش نسبت اکسیژن به استیلن به $0/95$ و بیشتر از آن، پدیده اچ شدن در سطوح کریستالی دانه های الماس دیده شد (شکل ۵). با این وجود نتایج حاصل از مطالعات با اشعه ایکس و اسپکتروسکوپی رامان تشکیل الماس با کیفیت عالی را تأیید می‌کند.

پارامترهای مؤثر در تهیه پوششهای الماسی به کمک مشعل



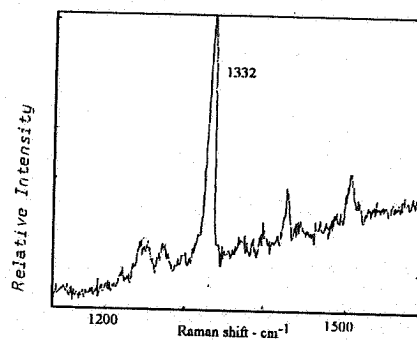
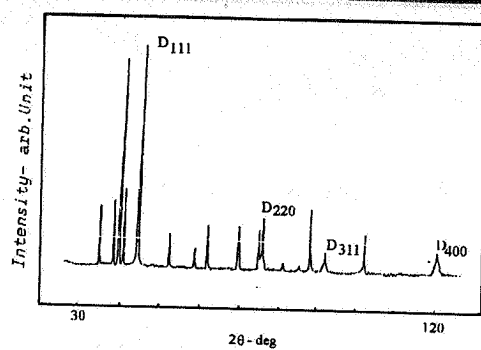
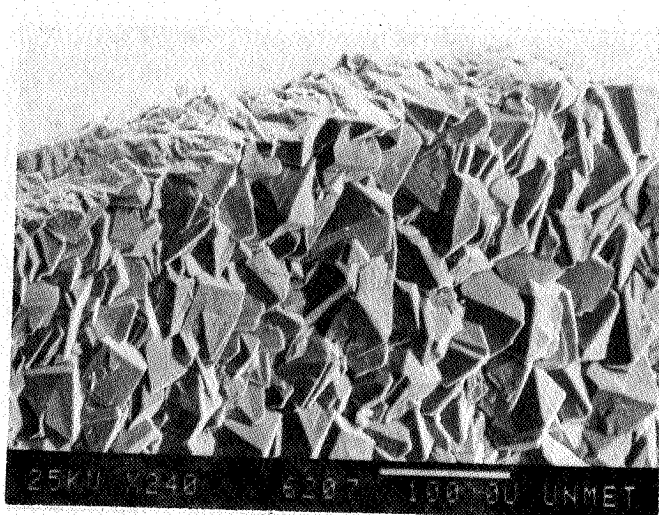
شکل ۲ - پوشش تشکیل شده در نسبت اکسیژن به استیلن برابر ۷/۰



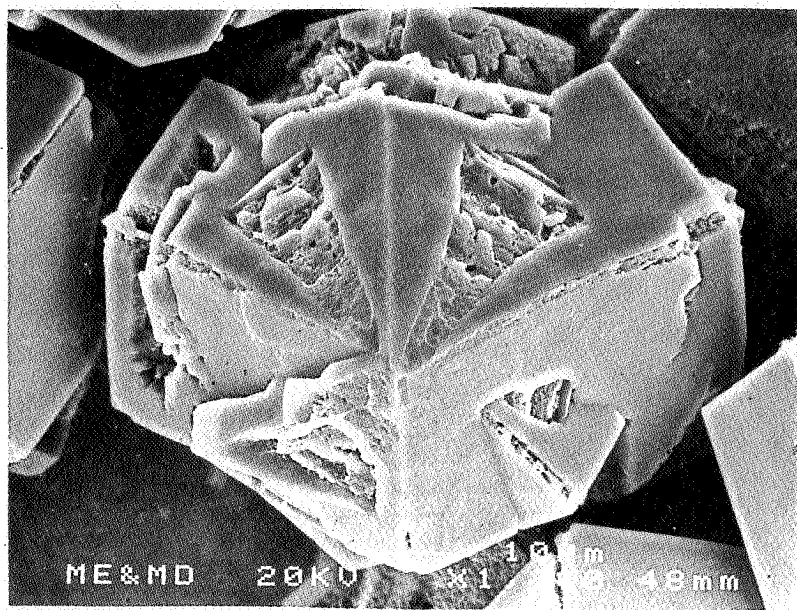
شکل ۳ - پوشش تشکیل شده در نسبت اکسیژن به استیلن برابر ۰/۸

پارامترهای مؤثر در تهیه پوششهای الماسی به کمک مشعل

۷

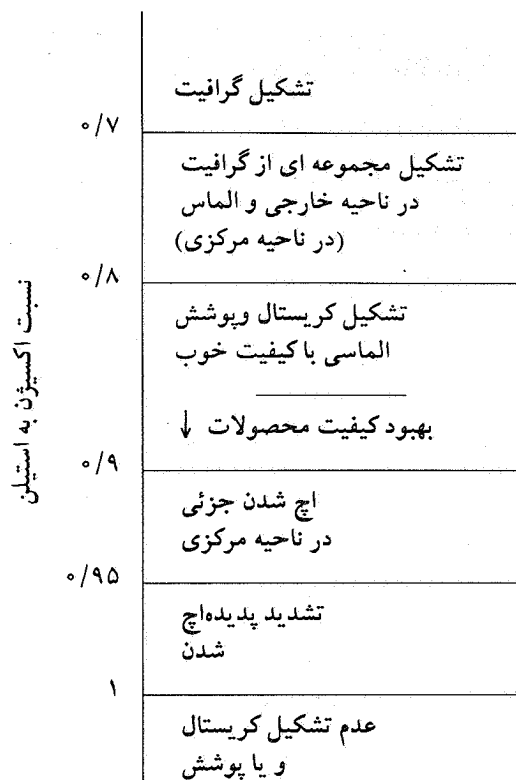


شکل ۴ - پوشش تشکیل شده در نسبت اکسیژن به استیلن برابر ۰/۹



شکل ۵ - تصویر میکروسکوپی الکترونی از پدیده اچ شدن در سطوح کریستالهای الماسی تشکیل شده در نسبت اکسیژن به استیلن برابر با ۰/۹۵

با افزایش نسبت اکسیژن به استیلن به بیش از ۰/۹۵ پدیده اچ شدن تشدید شده و از پیوستگی پوشش الماسی کاسته شد. اعتقاد بر این است [۸] که علت اچ شدن کریستالهای الماسی در نسبتهای اکسیژن به استیلن برابر ۰/۹۵ و بیشتر از آن به دلیل از بین رفتن حالت پایدار و آرام شعله و تلاطم به وجود آمده در آن تحت شرایط موجود است. این امر احتمالاً همراه با افزایش موضعی دما در سطوح کریستالهای الماسی تشکیل شده است با افزایش نسبت اکسیژن به استیلن به بیش از ۰/۹۵ ناحیه غنی از استیلن شعله محدود شد و در حوالی نسبت اکسیژن به استیلن برابر واحد، ناحیه مزبور به طور کامل حذف گردید و لذا تحت شرایط فوق امکان تشکیل پوشش الماسی توسط مشعل وجود ندارد. در شکل ۶، اثر نسبت اکسیژن به استیلن در تشکیل و کیفیت پوششهای الماسی خلاصه شده است. گرچه به پدیده اچ شدن سطوح کریستالی الماسی در نسبت اکسیژن به استیلن نزدیک واحد در



شکل ۶ - اثر نسبت گاز اکسیژن به استیلن در تشکیل و کیفیت پوششهای الماسی

مراجع مختلف [۱ تا ۴] اشاره شده است، مع هذا محدوده دقیق نسبت اکسیژن به استیلن که منجر به این پدیده می شود مورد ارزیابی قرار نگرفته است [۱ تا ۳]. در مورد ساختار میکروسکوپی و کیفیت پوششهای الماسی به دست آمده در نسبتهای مختلف اکسیژن به استیلن، گزارشهای متفاوتی وجود دارد [۱ و ۲]. حتی برخی از محققان [۲] گزارش نموده اند که پوششهای مزبور در نسبت اکسیژن به استیلن بیشتر از واحد تشکیل می شوند، در حالی که نتایج حاصل از این تحقیق و تحقیقات دیگر مؤلف و همکاران او [۸ تا ۱۰] با این امر تطابق ندارد.

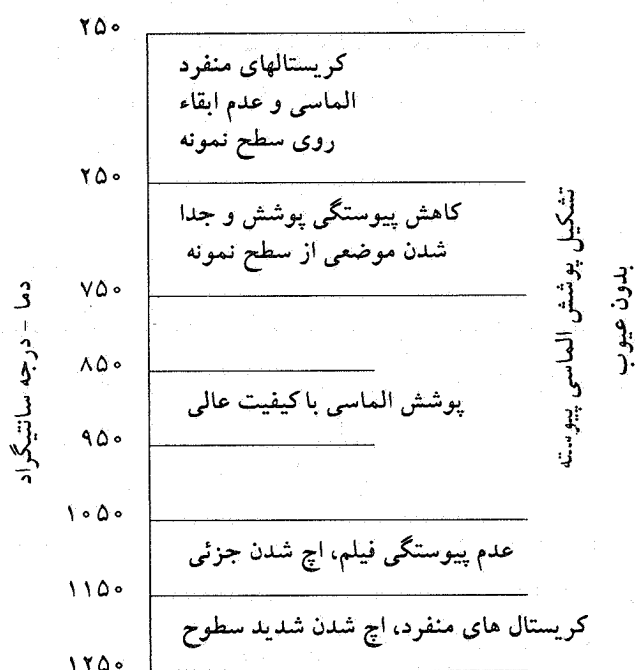
اثر دمای نمونه

تشکیل الماس و پوششهای الماسی در محدوده دمای ۱۲۵۰-۲۵۰ درجه سانتیگراد و نسبت اکسیژن به استیلن برابر ۰/۹-۰/۸۵، مورد بررسی قرار داده شد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که در دماهای بالاتر از ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد فقط کریستالهای منفرد الماسی تشکیل می‌شود و امکان تشکیل پوشش پیوسته و یکنواخت وجود ندارد. به علاوه دیده شد که در سطوح، کریستالهای الماسی به طور موضعی اچ شده و این اثر با افزایش دما به طور شدیدی افزایش می‌یابد. از سوی دیگر در دماهای کمتر از ۴۵۰ درجه سانتیگراد مجدداً تشکیل پوشش پیوسته و یکنواخت با مشکل مواجه شد و فقط امکان تشکیل کریستالهای منفرد وجود داشت. به عبارت دیگر می‌توان گفت که، در دماهای کمتر از ۴۵۰ درجه سانتیگراد، چسبندگی و تشکیل پیوند بین کریستالهای الماسی و سطح فلز کاهش یافته و لذا ابقای کریستالهای تشکیل شده بر روی سطح با مشکل مواجه می‌شود. نتایج حاصل از بررسیهای اشعه ایکس و اسپکتروسکوپی رامان مؤید الماس بودن کریستالهای تشکیل شده تحت شرایط فوق الذکر است. نتایج حاصل نشان داد که در محدوده دمای ۱۰۵۰-۷۵۰ درجه سانتیگراد، امکان تشکیل پوشش پیوسته و یکنواخت بر روی سطح نمونه وجود دارد. تحت شرایط فوق بهترین دامنه دما برای تشکیل پوشش الماسی با کیفیت عالی (ضخامت یکنواخت، پیوستگی خوب، چسبندگی عالی و تشکیل کریستالهای کاملاً متبلور و بدون عیب نظیر اچ شدن و یاترکهای سطحی) بین ۸۵۰ الی ۹۵۰ درجه سانتیگراد تشخیص داده شد. ضخامت و پیوستگی این پوششها توسط میکروسکوپ الکترونی و چسبندگی، با مقایسه آنها با یکدیگر ارزیابی گردید. نقش دما بر کیفیت و شرایط سطحی پوششهای الماسی در شکل ۷ خلاصه شده است.

نتایج حاصل از این تحقیق (در محدوده ۴۵۰ الی ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد) با نتایج ارائه شده توسط دیگران [۲ و ۳] همخوانی دارد. مع هذا، گزارشهایی مبنی بر چگونگی تشکیل و توزیع الماسی / پوشش الماسی در دماهای پایین نظیر کمتر از ۴۵۰ درجه سانتیگراد و یا دماهای بالا نظیر بیشتر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد انتشار نیافته است.

نقش زمان

نتایج حاصل از آزمایشهای انجام گرفته در نسبتهای اکسیژن به استیلن بین ۰/۹-۰/۸۵ و دماهای مختلف و مدت زمانهای متفاوت نشان داد که حتی در زمانهای بسیار طولانی نظیر ۱۵۰ دقیقه، امکان تشکیل پوشش پیوسته و یکنواخت الماسی در دماهایی نظیر ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد و بالاتر



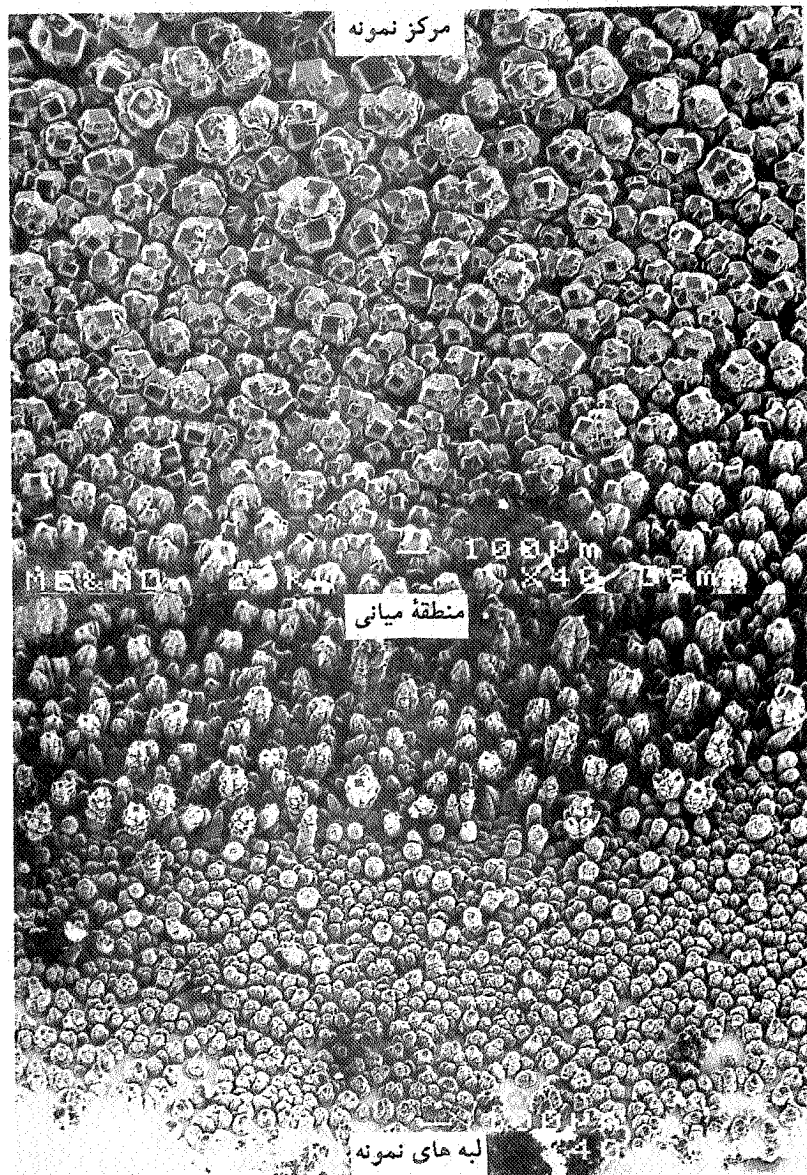
شکل ۷ - نقش دما بر کیفیت و شرایط پوششهای الماسی

و یا در دماهایی نظیر ۴۵۰ درجه سانتیگراد و پایین تر وجود ندارد. از سوی دیگر، با افزایش دما در محدوده ۴۵۰-۱۰۵۰ درجه سانتیگراد، زمان لازم برای تشکیل پوشش پیوسته الماسی کاهش می یابد. در ارتباط با تشکیل کریستالهای منفرد الماسی، بررسی نتایج حاصل از آزمایشهای کوتاه مدت نشان داد که همانند زمان لازم برای تشکیل پوشش پیوسته، مدت زمان لازم برای تشکیل

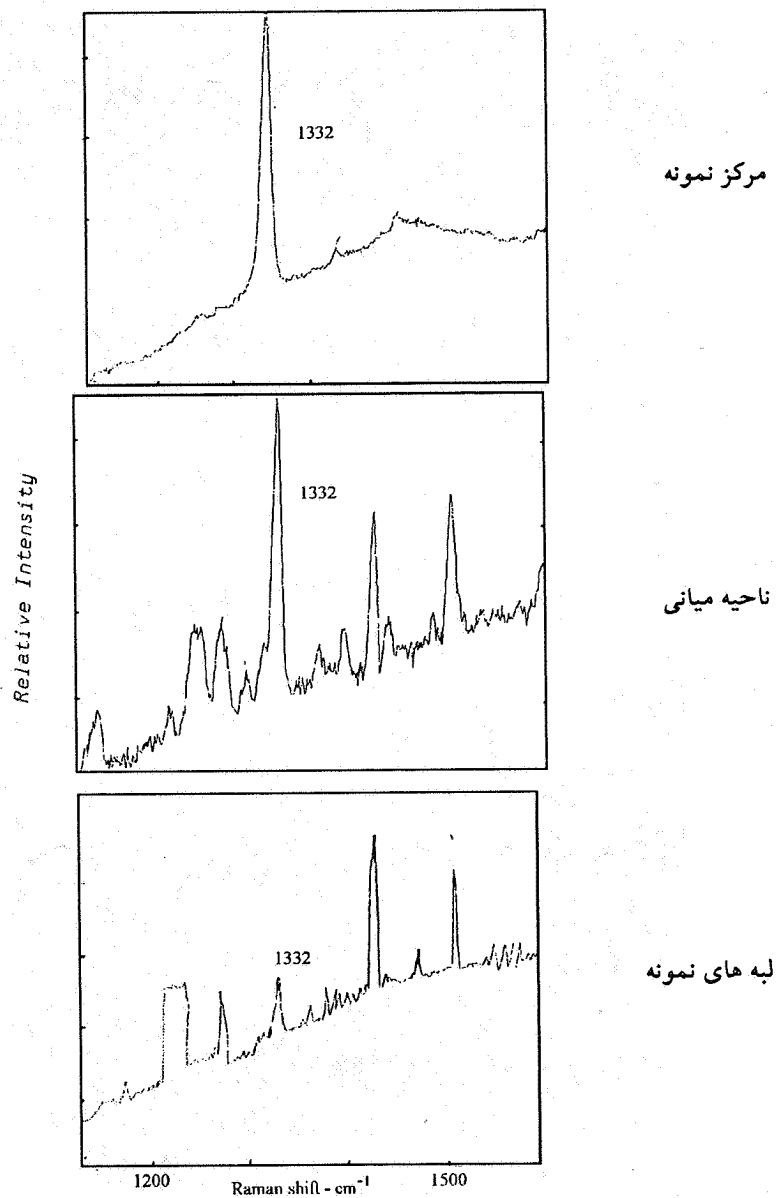
کریستالهای منفرد الماس نیز تابع دمای نمونه است. بدین صورت که در زمان ثابت ۱۰ دقیقه، درشت‌ترین کریستالها در دمایی در محدوده ۹۵۰-۸۵۰ درجه سانتیگراد تشکیل می‌شود. با کاهش دما از اندازه کریستالهای الماسی و تعداد آنها کاسته شد، ولی کریستالهای کاملاً متبلور با اشکال هندسی منظم تشکیل گردید. این پدیده در دماهای زیر ۷۵۰ درجه سانتیگراد به طور مشخصتر و با وضوح بیشتر دیده شد. از سوی دیگر، در دماهای بالاتر از ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد تعداد کمتری از کریستالهای کوچکتر الماس و با سطوح اچ شده در همان مدت ۱۰ دقیقه تشکیل شد. در رابطه با اثر دما، گزارشهای موجود صرفاً مؤید افزایش ضخامت پوشش الماس و یا اندازه کریستالهای الماسی در اثر افزایش زمان آزمایش است.

اثر ابعاد نمونه

همانگونه که اشاره شد، الماس فقط در سطحی از نمونه که با ناحیه میانی (ناحیه غنی از استیلن) شعله برخورد داشته باشد تشکیل می‌شود. نتایج حاصل از بررسیها و مطالعات میکروسکوپی الکترونی انجام گرفته بر روی پوششهای تشکیل شده در سطح نمونه های مولیبدنی با قطر ۱۰ میلیمتر مؤید بر حضور سه ساختار میکروسکوپی کاملاً متفاوت تحت شرایط فوق است. این سه ساختار عبارتند از: کریستالهای کاملاً متبلور شده منتهی به صفحات کریستالوگرافی در ناحیه مرکزی، دانه های کاملاً کروی بدون هیچگونه اثری از تبلور و یا صفحات کریستالوگرافی در منطقه خارجی و بالاخره دانه های ستونی منتهی به صفحات کریستالوگرافی در ناحیه میانی بین مناطق قبلی. مجموعه ای از ساختارهای فوق الذکر در یک نمونه که در ۸۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۸۰ دقیقه و نسبت اکسیژن به استیلن برابر ۹/۰ پوشش داده شده در شکل ۸ نشان داده شده است. کیفیت پوششهای تشکیل شده تحت شرایط مزبور توسط اشعه ایکس و اسپکتروسکوپی رامان مطالعه گردید. مقایسه نتایج حاصل از اسپکتروسکوپی رامان در شکل ۹ نشان داده شده است. همانگونه که ملاحظه می‌شود، ناحیه مرکزی پوشش تشکیل شده دارای مشخصات ویژه مربوط به پوششهای الماسی با کیفیت عالی است. از سوی دیگر، با دور شدن از این ناحیه و نزدیک شدن به پوشش تشکیل شده در بخش خارجی نمونه، پیکهای مربوط به الماس با کیفیت خوب به تدریج تضعیف



شکل ۸ - تصویر میکروسکوپی الکترونی نشان دهنده نواحی مختلف پوشش تشکیل شده بر روی نمونه هایی با قطر ۱۰ میلیمتر در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد، نسبت اکسیژن به استیلن ۰/۹ و زمان ۸۰ دقیقه



شکل ۹ - مقایسه نتایج حاصل از اسپکتروسکوپی رامان مربوط به نواحی مختلف پوشش شکل ۸

می‌شود. نتایج حاصل نشان داد که حضور و وسعت هر یک از نواحی مزبور به نسبت گاز اکسیژن به استیلن بکار گرفته شده بستگی دارد. بدین صورت که با افزایش نسبت مزبور از وسعت مناطق مربوط به دانه های کروی و ستونی کاسته شده و در عوض به وسعت منطقه کریستالهای متبلور افزوده می‌شود. تحت شرایط فوق، ناحیه ذرات کروی بیشتر تحت تأثیر قرار می‌گیرد. از سوی دیگر با کاهش نسبت گاز اکسیژن به استیلن، از وسعت مناطق مربوط به کریستالهای متبلور و ستونی کاسته شده و در ازای آن به وسعت ناحیه دانه های کروی افزوده می‌شود. در چنین شرایطی، ناحیه کریستالهای متبلور مرکزی بیشتر تحت تأثیر قرار می‌گیرد. نتایج حاصل از بررسی اثر ابعاد نمونه بر ریز ساختار الماسی و پوششهای الماسی با نتایج تحقیقات دیگران همخوانی دارد.

نتیجه گیری

با عنایت به موارد تحقیق شده و نتایج حاصل از آزمایشها نکات زیر قابل استنتاج است: درنسبتهای اکسیژن به استیلن واقع در محدوده $0/95-0/85$ پوشش الماسی با کیفیت خوب تشکیل می‌شود. از سوی دیگر در شرایطی که نسبت مزبور کمتر از $0/7$ و یا بیشتر از $0/95$ باشد به ترتیب گرافیت و کریستالهای منفرد الماس که سطوح آنها در اثر اچ شدن شدیداً حفره دار شده است تشکیل می‌شود.

در محدوده دمای $1050-750$ درجه سانتیگراد، امکان تشکیل پوششهای یکنواخت و پیوسته الماسی با کیفیت عالی وجود دارد. این در حالی است که، در دماهای پایین‌تر از 450 و بالاتر از 1150 درجه سانتیگراد به ترتیب کریستالهای منفرد و غیر چسبنده بر روی سطح نمونه و کریستالهای منفرد و اچ شده ولی با چسبندگی خوب بر روی سطح نمونه تشکیل می‌شود.

در محدوده دمای تشکیل پوششهای الماسی پیوسته، با افزایش دما، زمان لازم برای تشکیل پوشش کاهش می‌یابد.

در حالت کلی، پوشش مشتمل بر سه ناحیه دانه های کروی در قسمت خارجی، کریستالهای کاملاً متبلور در قسمت داخلی یا مرکزی و کریستالهای ستونی در حد فاصل نواحی مزبور بوده، حضور و وسعت هر یک از نواحی مزبور تابعی از نسبت اکسیژن به استیلن است.

مراجع

1. *1st Int. Conf. on the New Diamond Science and Technology*, Program and Book of Abstracts, Tokyo, 1988.
2. *1st Int. Symp. on Diamond and Diamond - Like Films*, the Electrochemical Society. Inc., Pennington, NJ, 1989.
3. *Extended Abstracts, Technology Update on Diamond Films*, Ed. R.P.H.Chang, David Nelson, Akio Hiaki, 1989.
4. "*Diamond 91*", *2nd European Conf. on Diamond, Diamond - Like and Related Coatings*, Program and Book of Abstracts, Nice, 1991.
5. Spear, K.E., "Diamond-Ceramic Coating of the Future", *J. Am. Ceramic Soc.*, Vol. 22, No.2, pp. 171-91, 1989.
6. Bachmann, P.K., "Diamond Deposition", *Adv. Mater.*, Vol.2, No.4, pp. 195-199, 1990.
7. Golozar, M.A., McColl, I.R., Grant, D.M. and Wood, J.V., "Combustion Flame Grown Diamond Films", *2nd European Conf. on Diamond, Diamond- Like and Related Coatings*, Program and Book of Abstracts, Nice, 1991.
8. Golozar, M.A., "The Processing and Characteristics of Diamond Coatings *Research Report*, Department of Materials Engineering and Materials Design, University of Nottingham, U.K., 1991.
9. Golozar, M.A., McColl, I.R. and Wood, J.V., "The Nucleation and Growth of Diamond Coatings", Presented, *MRS 1992 Spring Meeting*, San Francisco, USA.

10. Golozar, M.A., McColl, I.R., and Wood, J.V., "The Morphology of Diamond Films", Submitted for Publication.

۱۱. گلعداز، م.ع.، "پوششهای نوین الماسی و شبه الماسی"، سمینار صنعت آبکاری، شرکت تعاونی صنایع آبکاری ایران، ۷ و ۸ مهرماه ۱۳۷۱، تهران.

۱۲. گلعداز، م.ع.، "جنبه های ریز ساختاری پوششهای الماسی"، سمینار فیزیک مواد، مرکز تحقیقات و آزمایشگاه نسوز، ۲۵ تا ۲۷ آذرماه ۱۳۷۱، اصفهان.