

Investigation of the properties of MoS₂/Ti coatings produced by DC magnetron sputtering

*Mehdi Akbarzadeh¹, Morteza Zandrahimi², Ehsan Moradpour³

1. PhD, Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran.

2. Professor, Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

3. PhD Student, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Citation: Akbarzadeh M, Zandrahimi M, Moradpour E. Investigation of the properties of MoS₂/Ti coatings produced by DC magnetron sputtering. Metallurgical Engineering 2019; 22 (2): 104-115 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2019.70993.1151>

doi : <http://dx.doi.org/10.22076/me.2019.70993.1151>

ABSTRACT

Solid-lubricant MoS₂ coating has been widely used in many applications, especially space applications in view of its good performance in vacuum. Since the MoS₂ is very sensitive to water vapor and oxygen it is not suitable for applications in moist environments. One way to improve the durability of a MoS₂ film and also to reduce the deleterious effects of humidity and oxidation on its tribological performance is to co-sputter it with a metal. In this study MoS₂/Ti composite coatings were deposited onto AISI 1045 steel substrates by direct-current magnetron sputtering. The Titanium 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 were investigated using a pin-on-disc test at room temperature. The results showed that the thickness and the hardness of the coating were 4-6 μm and 850-1400 HV, respectively. The incorporation of Ti to MoS_x coatings resulted in a considerable improvement of coating adhesion and hardness. The optimum doping level for Ti-MoS_x coatings to show the best tribological properties, with both the lowest friction coefficient and wear rate (was 5 atomic percent. The main wear mechanism of coating was delamination.

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

Received: 16 May 2018

Accepted: 6 August 2019

■ ■
* *Corresponding Author:*

Mehdi Akbarzadeh, PhD

Address: Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran.

Tel: +98 (341) 2114053

E-mail: akbarzadeh@eng.uk.ac.ir

بررسی خواص پوشش MoS_2/Ti ایجاد شده توسط فرآیند پراکنش مگنترونی DC

* مهدی اکبرزاده مقدم^۱، مرتضی زندر حیمی^۲، احسان مرادپور^۳

۱- دکتری، بخش مهندسی مواد، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران.

۲- استاد، بخش مهندسی مواد، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران.

۳- دانشجوی دکتری مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

چکیده

به علت عملکرد خوب پوشش روانکار جامد MoS_2 در شرایط خلأ، این پوشش تاکنون در صنایع فضایی مورد استفاده زیادی قرار گرفته است؛ اما این پوشش به علت حساسیت بالا به رطوبت و اکسیژن کارایی مناسبی در شرایط محیطی ندارد. یک روش برای کاهش حساسیت MoS_2 به رطوبت و اکسیژن هم رسوبی آن با عناصر است. در این تحقیق پوششهای Ti/MoS_2 به روش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم، روی فولاد اعمال شد. نسبت تیتانیوم در پوشش با استفاده از تارگت های مختلف کنترل گردید. پوشش ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و نانوفورونده و نانوخراش مشخصه یابی شد. نتایج نشان داد که ضخامت و سختی پوشش های ایجاد شده به ترتیب ۴-۶ میکرومتر و ۸۵۰-۴۰۰ ویکرز بود. حضور تیتانیوم در پوشش MoS_2 باعث بهبود چسبندگی و افزایش سختی پوشش می گردد. مقدار بهینه افزودن تیتانیوم برای ایجاد بهترین خواص سایشی پوشش MoS_x (کمترین مقادیر ضریب اصطکاک و نرخ سایش) ۵ درصد اتمی تعیین گردید. سایش ورقه ای به عنوان مهم ترین مکانیزم حاکم در سایش پوشش تعیین شد.

واژه های کلیدی: دی سولفید مولیبدن، پوشش روانکار، رسوب فیزیکی بخار، رفتار سایشی، ضریب اصطکاک.

دریافت: ۱۳۹۷/۲/۲۶ | پذیرش: ۱۳۹۸/۵/۱۵

۱. مقدمه

روان ساز جامد، مورد استفاده قرار گرفته است. ساختار بلوری MoS_2 ، شش وجهی و ناهمسان گرد^۱ است. خواص فیزیکی آن در جهات مختلف، متفاوت است [۱، ۲]. ویژگی های روانکاری ذاتی این پوشش، مربوط به فضای گسترده و نیروی ضعیف واندروالسی پیوندی بین لایه های S-Mo-S و بار مثبت خالصی است که روی سطح آن قرار دارد که سبب گسترش دافعه الکترواستاتیکی می شود [۳].

عمده تحقیقاتی که تاکنون به منظور بهبود خواص پوشش MoS_2 انجام شده باهدف کاهش حساسیت این پوشش در برابر رطوبت صورت گرفته است. یکی از مهمترین روش هایی که امروزه جهت افزایش مقاومت و کاهش حساسیت این پوشش به رطوبت استفاده می شود، افزودن عناصر و یا ترکیباتی از جمله [۴]Ti، [۵]Cr، [۶]V، [۷]Mn، [۸]Cu و [۴]TiN می باشد. با توجه به فضای وسیع تر و پیوند ضعیف میان لایه ها در ساختار MoS_2 ، عناصر افزودنی بانفوذ آسان از بین لایه ها

روان کننده های جامد از مهم ترین پوشش های مورد استفاده در شرایط سایشی می باشند. استفاده از این پوشش ها از اتلاف انرژی و آلودگی محیط (برخلاف روانکارهای سیال) جلوگیری می کند.

پوشش های دارای ساختار لایه ای یکی از مهم ترین پوشش های روانکار جامد بوده که به علت تنش برشی اندک میان لایه ها، صفحه های آن ها به آسانی بر روی هم لغزیده که این موضوع عامل اصلی روانکاری و مهم ترین دلیل پایین بودن ضریب اصطکاک این پوشش ها است. دی سولفید مولیبدن (MoS_2) دارای تنش برشی معادل ۲۵MPa است. سازوکار لغزش آسان صفحات بلوری با ساختار بلوری شش وجهی سبب عملکرد مناسب این ترکیب در شرایط سایشی می شود. دی سولفید مولیبدن (MoS_2) یکپاز رایج ترین روانکارهای جامد می باشد. MoS_2 بیش از ۵۰ سال است که به عنوان

1. Anisotropy

* نویسنده مسئول:

دکتر مهدی اکبرزاده مقدم

نشانی: کرمان، دانشگاه شهید باهنر کرمان، بخش مهندسی مواد.

تلفن: ۲۱۱۴۰۵۳ (۳۴۱) ۹۸+

پست الکترونیکی: akbarzadeh@eng.uk.ac.ir

جدول ۱. ترکیب شیمیایی زیر لایه‌های استفاده شده

فلاد	عنصر (درصد وزنی)							
	آهن	تیتانیوم	منگنز	کربن	سیلیسیم	مولیبدن	فسفر	مس
AISI 1015	پایه	۰/۰۳	۰/۴۱	۰/۱۱	۰/۰۲	۰/۰۰	۰/۰۱	۰/۰۰
	نیکل	مس						
	۰/۰۰	۰/۰۰						

جدول ۲. شرایط تمیزکاری پراکنش اچ تارگت و زیرلایه و شرایط لایه نشانی پوشش

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

پولیش شدند. سپس نمونه‌ها توسط دستگاه آلتراسونیک در محلول استون و متانول چربی‌گیری شدند. پس از شست‌وشو با آب مقطر در هوای داغ، خشک شدند.

پوشش‌های کامپوزیتی MoS₂ روی زیرلایه فولادی به روش کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم با استفاده از دستگاهی با سه کاتد زاویه‌دار به مدل DST3-S در آزمایشگاه لایه‌های نازک پژوهشکده لیزر و پلاسما (دانشگاه شهید بهشتی) صورت گرفت. در این دستگاه از ماده هدف (تارگت) به شکل دیسکی صاف با قطر ۴۰ میلی‌متر و ضخامت ۵ میلی‌متر استفاده می‌شود. جهت ساخت ماده هدف، ابتدا پودرهای MoS₂ به صورت خالص و نیز مخلوط آن با پودر تیتانیوم در نسبت‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی به صورت دیسک با ابعاد ذکر شده تهیه شده و سپس این پودرها در فشار تک‌محوری ۲۰ تن پرس شدند. دیسک‌ها در کوره‌ی با اتمسفر کنترل شده آرگون، در دمای ۸۵۰ °C به مدت ۱ ساعت تف‌جوش^۲ شد و در کوره خنک گردید. به منظور حذف آلودگی‌های سطحی و آماده‌سازی سطوح، قبل از اعمال پوشش، زیرلایه فولادی درون دستگاه کندوپاش تحت بمباران یون‌های پرانرژی آرگون به مدت یک ساعت قرار گرفت. در جدول ۲ شرایط تمیزکاری پراکنش ماده هدف و زیرلایه و نیز شرایط لایه نشانی پوشش ارائه شده است.

از روش پراش اشعه ایکس (XRD) جهت شناسایی فازهای موجود و همچنین از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز تفکیک انرژی (EDX) جهت مطالعه ریزساختار و مورفولوژی رشد و ترکیب پوشش استفاده گردید. همچنین بررسی خواص مکانیکی پوشش توسط آزمون نانو فرورونده

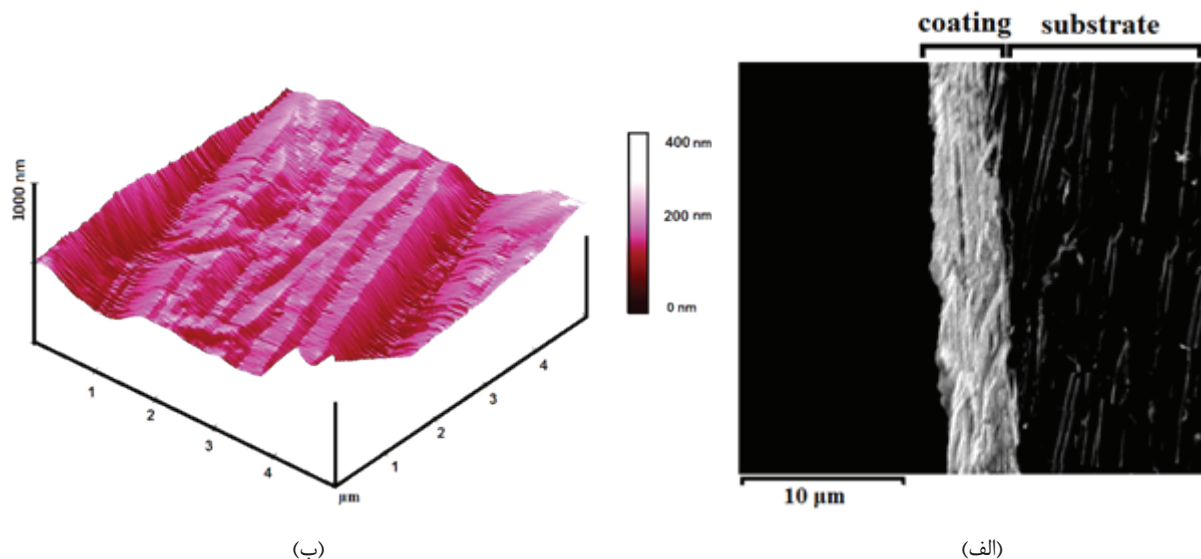
2. Sinter

قرارگرفتن در بین آن‌ها، علاوه بر افزایش استحکام و پایداری پوشش باعث اتصال قوی‌تر لایه‌ها به یکدیگر نیز می‌گردند. متراکم شدن ریزساختار و افزایش سختی و بهبود بافت سطح پوشش از جمله دلایلی است که باعث افزایش استحکام در اثر افزودن عناصر و ترکیبات به پوشش می‌شود. از آنجایی که ساختار MoS₂ از لایه‌های متناوب S-Mo-S تشکیل شده و لایه‌ها توسط پیوندهای ضعیف واندروالسی به یکدیگر متصل شده‌اند، هم رسوبی هر یک از این افزودنی‌ها باعث ایجاد فازهای ثانویه و افزایش استحکام پیوندی میان لایه‌ها شده و بنابراین خواص مکانیکی و مقاومت سایشی پوشش بهبود می‌یابد.

با توجه به اهمیت و ضرورت ایجاد پوشش روان‌کار کامپوزیتی MoS₂ و نیاز فراوان و کاربردی‌روزافزون آن، بررسی و توسعه این پوشش‌ها و روش‌های ایجاد آن و شناخت محدودیت‌های هر کدام و نیز روش‌های بهبود کیفیت و ارتقاء خواص MoS₂، بیش‌ازپیش احساس می‌شود. در این تحقیق، پوشش‌های کامپوزیتی MoS₂ حاوی مقادیر مختلف تیتانیوم توسط فرآیند 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

در این تحقیق از فولاد مقاوم به سایش AISI 1045 با ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول ۱ به عنوان زیر لایه استفاده شد. از این فولاد قطعاتی به ابعاد ۱۰ mm× ۱۰ mm× ۲ mm تهیه شد. به منظور دستیابی به زبری سطح تا مقادیر حدود ۰/۲ میکرومتر سطح نمونه‌ها توسط کاغذهای سمباده SiC



شکل ۱. (الف) تصویر SEM از سطح مقطع، (ب) تصویر AFM از سطح پوشش MoS_x .

جدول ۳. نتایج حاصل از آنالیز EDX از سطوح پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x

ترکیب ماده هدف (درصد وزنی)	ترکیب پوشش (درصد اتمی)				
	Ti	Mo	S	Fe	O
MoS_2	۰	۲۳	۲۸	۳۷	۱۲
$\text{MoS}_2 + \text{Ti}$	Ti : %۵	۵	۲۷	۳۳	۷
	Ti : %۱۰	۹	۲۵	۳۳	۴
	Ti : %۱۵	۱۵	۳۱	۳۰	۲

تصویر AFM از سطح آن آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پوشش ایجادشده منسجم، یکنواخت، پیوسته و عاری از تخلخل و حفره است. سطوح پوشش زیر $(Ra \approx 0.8 \mu\text{m})$ و دارای خطوطی متقاطع بوده که در واقع این خطوط مربوط به زیرلایه می‌باشد. با توجه به مقالات ارائه‌شده مناسب‌ترین زبری زیرلایه برای ایجاد حداکثر چسبندگی پوشش به زیرلایه ۰/۱ میکرومتر است. زبری زیرلایه تا مقداری معین، علاوه بر افزایش میزان چسبندگی پوشش، عمرسایشی آن را نیز به علت مقاومت سطح در برابر حذف ذرات سایش شده MoS_2 از مسیرسایش، افزایش می‌دهد [۹]. در جدول ۳ نتایج حاصل از آنالیز EDX از سطوح پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود درصد وزنی تیتانیوم و نسبت گوگرد به مولیبدن در ماده هدف و پوشش متفاوت است و همچنین در ترکیب نهایی پوشش علاوه بر عناصر مولیبدن و گوگرد تیتانیوم، اکسیژن نیز وجود دارد. نسبت درصد اتمی گوگرد به مولیبدن (نسبت استوکیومتری) در تمامی پوشش‌ها از مقدار ایدئال (۲) کمتر است. یکی از دلایل انحراف از نسبت

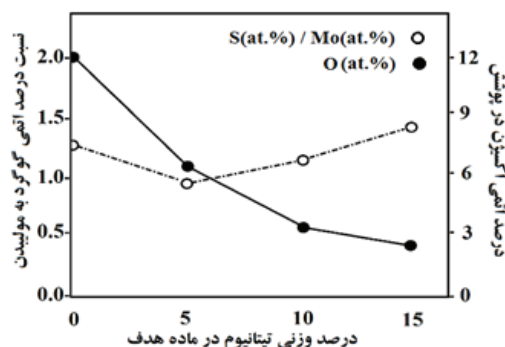
و نانو خراش صورت پذیرفت. برای بررسی دقیق‌تر با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی $^{\text{آ}}$ (AFM) مدل Nano Scope II، Digital Instrument تصاویر سه‌بعدی از منطقه خراش، تهیه گردید.

به‌منظور ارزیابی مقاومت سایشی و تعیین میزان ضریب اصطکاک پوشش، از روش آزمون سایش لغزشی پین روی دیسک (مطابق استاندارد ASTM G99-95) استفاده شد. این آزمون تحت بار اعمالی ۵N در سرعت ۰/۰۵ متر بر ثانیه و در شرایط خشک در رطوبت هوای $25 \pm 5\%$ درصد و دمای $26 \pm 2^\circ\text{C}$ انجام گرفت. نمونه ساینده پین شکل به قطر ۵mm از جنس فولاد AISI 52100 با سختی ۸۰۰ ویکرز و زبری سطح ۰/۴ استفاده شد. بعد از انجام آزمون سایش به‌منظور تحلیل و بررسی مکانیزم‌های حاکم بر سایش، سطح سایش با استفاده از تصاویر SEM و آنالیز EDS مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

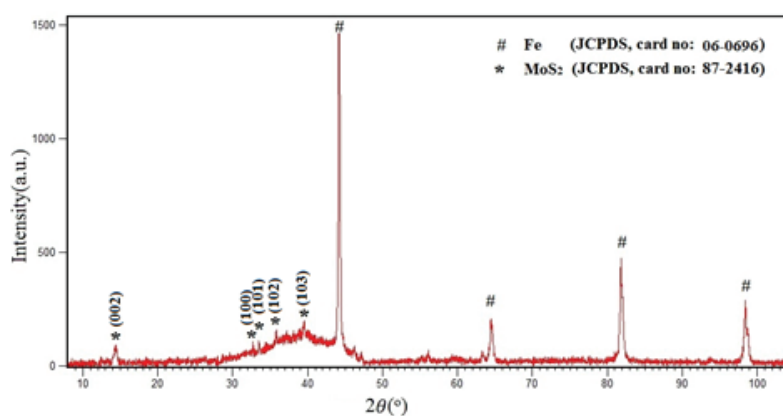
۳. نتایج و بحث

در شکل ۱، تصویر SEM از مقطع عرضی پوشش MoS_x و

3. Atomic-force microscopy



شکل ۲. اثر تیتانیوم بر تغییرات نسبت استوکیومتری گوگرد به مولیبدن و مقدار اکسیژن در پوشش.



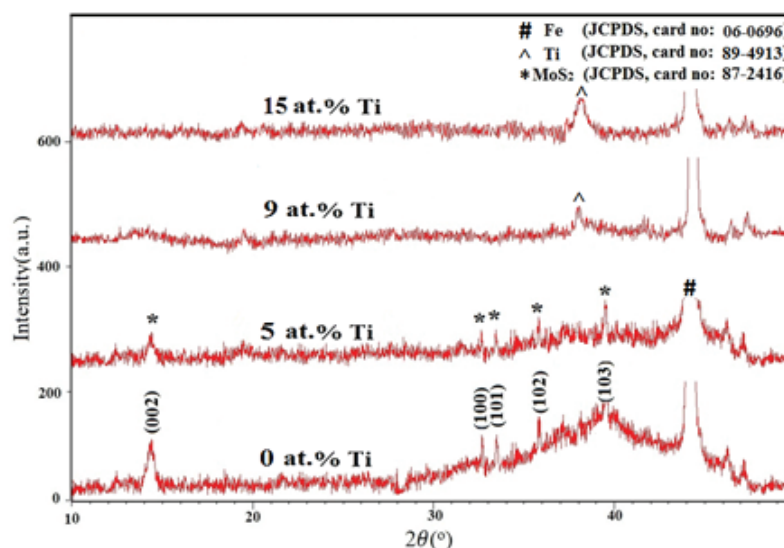
شکل ۳. الگوی XRD پوشش MoS_x .

به راحتی درون ساختار هگزاگونال MoS_2 نفوذ نموده و جایگزین مکان‌های گوگرد ناقص می‌شود. تیتانیوم در پوشش MoS_x به صورت یک سد در برابر نفوذ اکسیژن عمل می‌نماید؛ بنابراین با افزایش تیتانیوم مقدار اکسیژن در پوشش کاهش می‌یابد. حضور اکسیژن در پوشش‌های MoS_x حاصل از روش کندوپاش که نسبت استوکیومتری آن از حالت ایدئال کمتر است، تأثیر بسیار مخربی بر روان کاری پوشش دارد [۱۱]. با افزایش مقدار تیتانیوم 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 نموده و بنابراین نسبت استوکیومتری در پوشش افزایش می‌یابد [۱۲]. با توجه به تراکم و فشردگی بالاتر پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x و امکان ایجاد پیوند گوگرد با عناصر افزودنی، گوگرد در برابر برخورد یون‌های بمباران کننده آرگون، مقاومت بیشتری نموده و بنابراین نسبت استوکیومتری در پوشش افزایش می‌یابد [۱۲].

با توجه به الگوی XRD پوشش MoS_x در شکل ۳، تفرق در صفحات (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۲) و (۱۰۳) MoS_2 صورت گرفته است. خواص مکانیکی و روانکاری پوشش MoS_x وابستگی زیادی به بافت پوشش دارد. از نتایج مهمی که از مطالعات XRD حاصل می‌شود بررسی بافت رشد پوشش است.

استوکیومتری تقریباً پوشش MoS_2 ، نرخ پراکنش بالاتر گوگرد نسبت به مولیبدن از سطح ماده هدف است. با توجه به اینکه انرژی یون‌های بمباران کننده سطح (یون‌های آرگون)، بیش از انرژی پیوند مولیبدن و گوگرد است؛ با برخورد این‌یون‌ها، پیوند میان آن‌ها شکسته می‌شود. با توجه به سبک‌تر بودن گوگرد نسبت به مولیبدن و نرخ پراکنش بالاتر آن در زمان‌های اولیه کندوپاش مقادیر بیشتری نسبت به مولیبدن از سطح هدف خارج می‌شود. گوگرد موجود در فضای پلازما با ناخالصی‌های موجود در محفظه از جمله اکسیژن، هیدروژن و نیتروژن ترکیب و توسط سیستم خلأ به بیرون محفظه هدایت می‌شود. در این حالت برای ایجاد ترکیب MoS_2 می‌بایست اتم‌های مولیبدن و گوگرد با یکدیگر تماس یافته و ترکیب گردند که به علت حذف گوگرد (قبل از رسوب بر سطح) ترکیب نهایی پوشش از استوکیومتری ایدئال، انحراف دارد. به عبارتی دیگر نسبت گوگرد به مولیبدن در ترکیب رسوب ایجاد شده روی سطح زیرلایه کمتر از ترکیب ماده هدف است [۱۰].

روند تغییرات نسبت استوکیومتری و مقدار اکسیژن در پوشش‌های حاوی مقادیر مختلف تیتانیوم (بر اساس جدول ۳) در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش تیتانیوم مقدار اکسیژن در پوشش کاهش می‌یابد. اکسیژن موجود در فضای پلازما حین رسوب‌دهی پوشش



شکل ۴. الگوی XRD پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x-Ti.

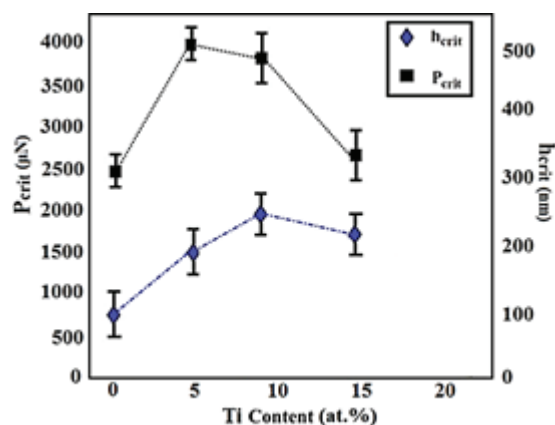
بالاترین مقدار خود می‌رسد (۰/۴) [۱۳]. با توجه به الگوی XRD پوشش MoS_x (شکل ۳) رشد پوشش در هر دو جهت [۰۰۲] و [۱۰۰] به‌طور هم‌زمان و به‌صورت تصادفی^۴ صورت گرفته است. با توجه به ظهور پراش صفحات پوشش MoS_x در زوایای ۲ کمتر از ۵۰ درجه، به‌منظور بررسی بهتر و دقیق‌تر، الگوهای XRD پوشش‌های MoS_x/Ti تنها در زوایای مابین ۱۰ الی ۵۰ درجه در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش تیتانیوم، میزان تفرق صفحات کاهش یافته به‌طوری‌که حضور تیتانیوم به مقدار ۹ درصد اتمی در ساختار باعث حذف کامل تفرق صفحات مربوط به ساختار MoS₂ در الگوی XRD شده است. این موضوع بیانگر ایجاد اعوجاج شدید در شبکه در اثر افزودن تیتانیوم و تبدیل ساختار کریستالی به آمورف است. نتایج سایر محققین در ارتباط با نقش افزودن عنصر تیتانیوم به MoS₂ بر میزان کریستاله شدن ساختار متناقض می‌باشد. در حالی که نتایج برخی محققین نشان‌دهنده افزایش میزان کریستاله شدن ساختار با افزایش میزان تیتانیوم است [۱۴، ۱۵] نتایج محققین دیگر نشان‌دهنده کاهش میزان کریستاله شدن و تبدیل به آمورف با افزایش میزان تیتانیوم می‌باشد [۱۶-۱۸].

برخی از محققین معتقدند که افزودن تیتانیوم باعث ایجاد فاز سولفیدی همچون TiMo₂S₂ و TiS₂، درون ساختار می‌شود. با توجه به اینکه تفرق صفحات اصلی این ترکیبات نیز در زوایای مابین ۳۰ تا ۵۰ درجه صورت می‌گیرد؛ بنابراین تصور می‌شود که با افزایش تیتانیوم، ساختار کریستالی پوشش بهبود می‌یابد [۱۷]. در این پژوهش با افزایش مقادیر عناصر افزودنی خطوط تفرق پوشش حذف شده و اثری از سایر ترکیبات اکسیدی و یا سولفیدی در الگوی XRD پوشش‌ها مشاهده نمی‌شود.

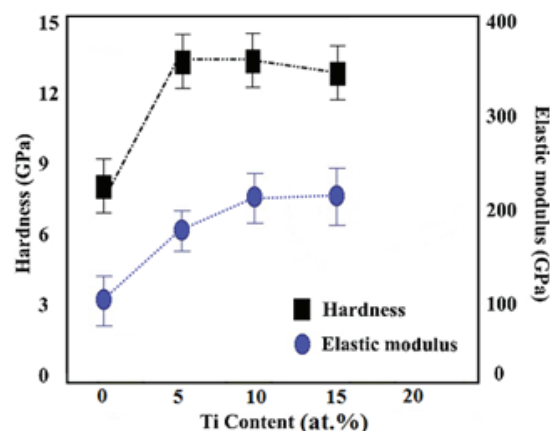
از این مقادیر در بررسی خواص مکانیکی و تعیین مکانیزم‌های رشد پوشش استفاده می‌گردد. کمترین مقدار ضریب اصطکاک پوشش MoS₂ زمانی حاصل خواهد شد که صفحه (۰۰۲) موازی با سطح زیرلایه قرار گیرد؛ با اعمال تنش برشی اندک این صفحات به‌راحتی روی یک دیگر لغزیده و ضریب اصطکاک پوشش کاهش شدیدی می‌یابد. اما در صورتی‌که پوشش، 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 پوشش‌ها به بالاترین مقدار خود می‌رسد (۰/۴) [۱۴]. با توجه به الگوی XRD پوشش MoS_x (شکل ۴) رشد پوشش در هر دو جهت [۰۰۲] و [۱۰۰] به‌طور هم‌زمان و به‌صورت تصادفی صورت گرفته است.

الگوهای XRD پوشش‌ها در شکل ۳ آورده شده است. به علت ضخامت کم این پوشش‌ها (۶ میکرومتر <)، پیک‌های شدیدی از زیرلایه در تمامی الگوهای XRD پوشش‌ها ظاهر شده است. با توجه به الگوی XRD پوشش MoS_x، تفرق در صفحات (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۲) و (۱۰۳) صورت گرفته است. خواص مکانیکی و روانکاری پوشش MoS_x وابستگی زیادی به بافت پوشش دارد. کمترین مقدار ضریب اصطکاک پوشش MoS₂ زمانی حاصل خواهد شد که صفحه (۰۰۲) موازی با سطح زیرلایه قرار گیرد. در این حالت با اعمال تنش برشی اندک این صفحات به‌راحتی روی یکدیگر لغزیده و ضریب اصطکاک پوشش کاهش شدیدی می‌یابد (۰/۰۲). اما در صورتی‌که 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 بنابراین ضریب اصطکاک در این پوشش‌ها به

4. Random



شکل ۷. مقادیر بار بحرانی و جابه‌جایی بحرانی حاصل از آزمون نانو خراش افزایشی پوشش‌های MoS_x/Ti .



شکل ۸. تغییرات سختی و مدول یانگ پوشش‌ها با میزان تیتانیوم در پوشش‌های MoS_x/Ti .

عناصر افزودنی در ساختار با مکانیزم محلول جامد در ساختار حضور داشته باشند افزایش این عناصر باعث افزایش سختی می‌گردد؛ به‌طوری‌که در حالت اشباع بالاترین مقدار سختی حاصل می‌شود [۱۶، ۱۸].

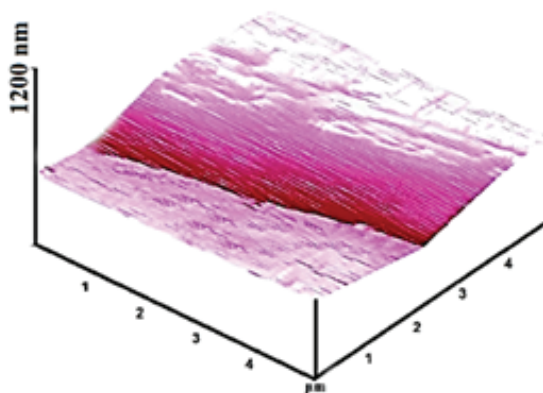
تصویر سه‌بعدی AFM از منطقه خراش پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x (حاوی ۵٪ عناصر تیتانیوم) در شکل ۶ ارائه شده است. از آنجایی‌که بیشینه عمق منطقه خراش کمتر از ضخامت پوشش است مقادیر نیروی بحرانی (P_{crit}) و عمق بحرانی (h_{crit}) حاصل از این آزمون بیانگر استحکام پیوستگی پوشش می‌باشند. نتایج حاصل از آزمون نانو خراش در مقادیر مختلف تیتانیوم در شکل ۷ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x (در محدوده میزان عناصر افزوده شده) نسبت به پوشش خالص MoS_x دارای مقادیر نیروی بحرانی و عمق بحرانی بالاتری می‌باشند. با توجه به اینکه بار بحرانی، حداکثر نیروی اعمال شده از فرورونده به سطح پوشش قبل از گسیختگی و یا کنده شدن آن است؛ مقدار بار بحرانی با میزان سختی، استحکام و نیز تراکم و فشردگی پوشش ارتباطی مستقیم دارد [۱۶، ۹ و ۲۰]. همان‌طور که مشاهده می‌شود در این پژوهش تطابق خوبی بین نتایج حاصل از آزمون سختی (شکل ۵) و نتایج حاصل از آزمون نانو خراش (شکل ۷) وجود دارد.

به‌منظور بررسی و مقایسه مقاومت سایشی هر یک از پوشش‌ها، نرخ سایش ویژه^۵ محاسبه گردید. نرخ سایش ویژه از رابطه ۱ به دست می‌آید.

رابطه ۱

$$WS = \Delta m / (\rho \cdot F_N \cdot L)$$

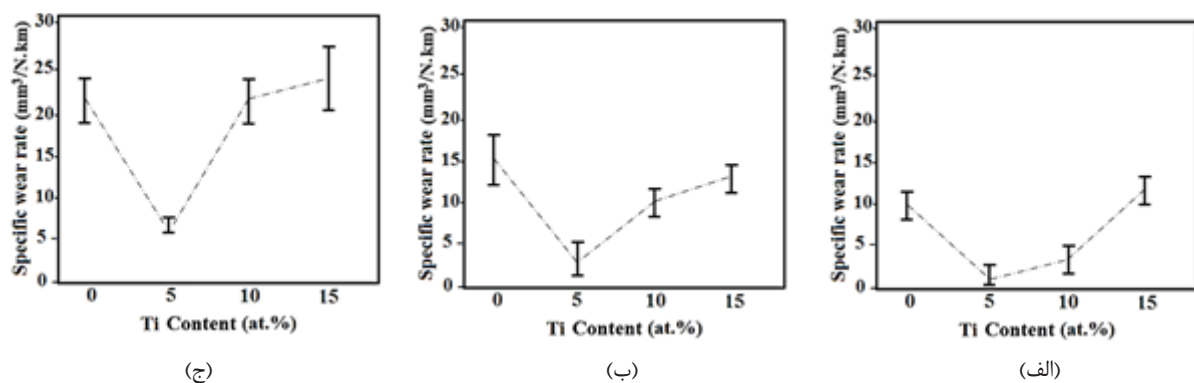
در این رابطه WS برابر با نرخ سایش ویژه، F_N برابر بار اعمالی، Δm تغییر وزن نمونه، ρ چگالی نمونه و L مسافت لغزش است. در شکل ۸ مقادیر ضریب سایش (نرخ سایش



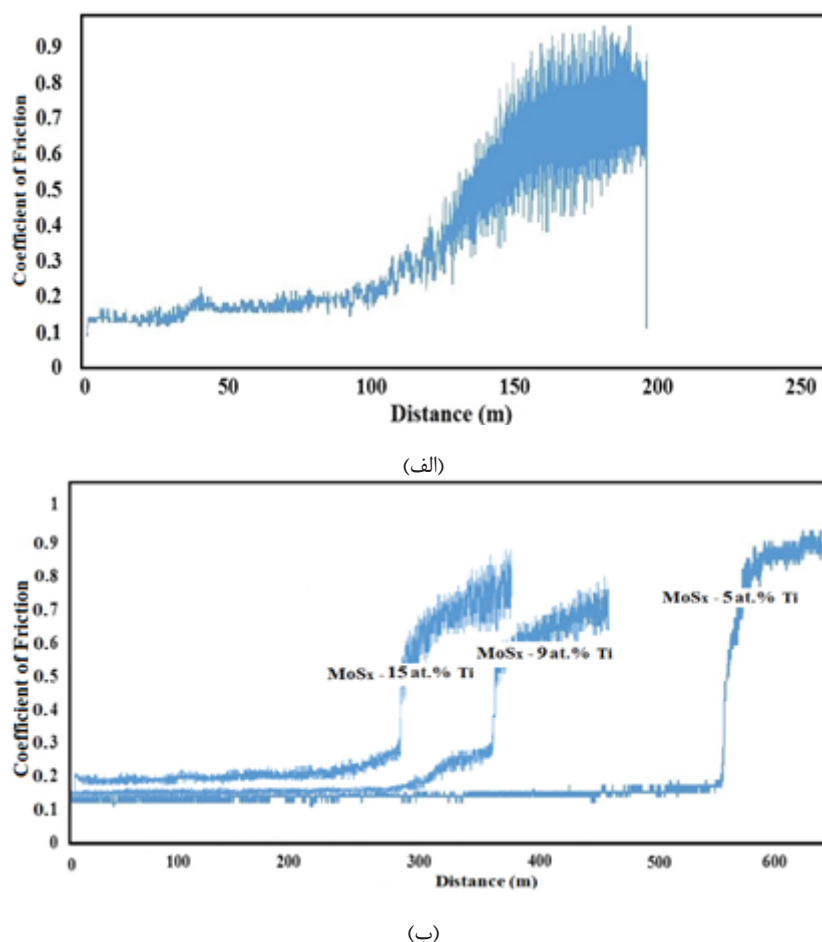
شکل ۹. تصاویر سه‌بعدی AFM از منطقه خراش پوشش MoS_x/Ti .

اعوجاج ایجاد شده در ساختار کریستالی MoS_x (در اثر قرارگیری اتم‌های تیتانیوم به‌صورت جاننشینی با اتم‌های مولیبدن و یا قرارگرفتن اتم‌های تیتانیوم در میان صفحات گوگرد) باعث تضعیف ساختار کریستالی در پوشش می‌گردد. در شکل ۵ نتایج حاصل از آزمون نانو فرونده (سختی و مدول یانگ) در هر یک از پوشش‌ها ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزودن تیتانیوم تا مقدار ۵ درصد اتمی منجر به افزایش سختی پوشش می‌شود، اما با افزودن بیشتر تیتانیوم مقدار سختی پوشش افزایش نمی‌یابد. مقدار سختی پوشش به میزان سختی شروع حرکت نابه‌جایی‌ها در ساختار کریستالی وابسته است. وجود اتم‌های محلول در شبکه باعث کند شدن حرکت نابه‌جایی می‌شود. به این ترتیب مقاومت ماده در برابر تغییر فرم پلاستیک افزایش می‌یابد (سختی یکی از معیارهای مقاومت مواد جامد در برابر تغییر شکل پلاستیک است). هنگامی‌که اتم‌های محلول و حلال از نظر اندازه متفاوت باشند؛ محیط‌های تنش موضعی تشکیل شده که می‌توانند نابه‌جایی‌ها را در اطراف خود جذب یا دفع کنند. تا زمانی که

5. Specific wear rate coefficient



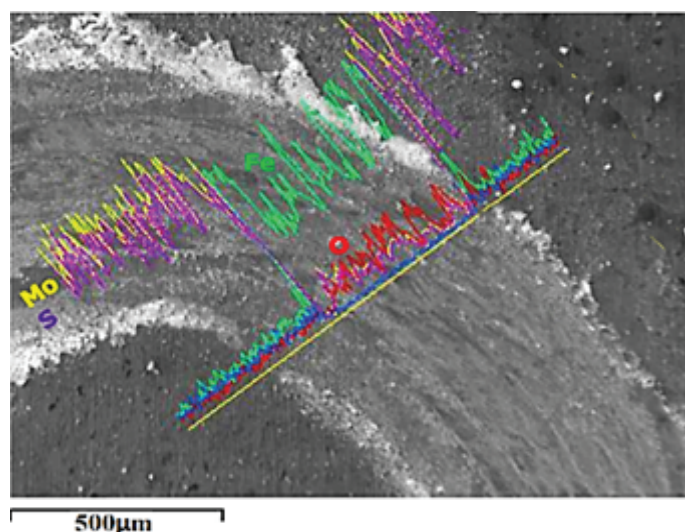
شکل ۸. مقادیر ضریب سایش (نرخ سایش ویژه) حاصل از آزمون پین روی دیسک بعد از طی ۱۰۰ سایشی: (الف) ۱۵۰ متر، (ب) ۳۰۰ متر و (ج) ۴۵۰ متر.



شکل ۹. منحنی تغییرات ضریب اصطکاک در مسافت‌های سایشی مربوط به (الف) پوشش MoS_x ، (ب) پوشش‌های MoS_x/Ti .

ضریب اصطکاک ضریب سایش کاهش می‌یابد [۱۹]. براساس نتایج سختی سنجی (شکل ۵) بیشترین مقدار سختی مربوط به پوشش کامپوزیتی MoS_x حاوی ۵ درصد اتمی تیتانیوم است. در شکل ۹ منحنی تغییرات ضریب اصطکاک برحسب مسافت لغزش هر یک از پوشش‌ها آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در تمامی مسافت‌های سایشی پوشش کامپوزیتی MoS_x حاوی ۵ درصد اتمی تیتانیوم دارای کمترین ضریب اصطکاک است.

ویژه) برحسب درصد تیتانیوم در پوشش بعد از طی مسافت‌های سایشی ۱۵۰، ۳۰۰ و ۴۵۰ متر ارائه شده است. با افزایش مسافت لغزش نرخ سایش افزایش یافته و همان‌گونه که مشاهده می‌شود روند تغییرات ضریب سایش پوشش با میزان تیتانیوم در متفاوت است. پوشش کامپوزیتی MoS_x حاوی ۵ درصد اتمی تیتانیوم دارای کمترین مقدار ضریب سایش است. سختی و ضریب اصطکاک مهم‌ترین عوامل مؤثر بر ضریب سایش پوشش می‌باشد. با افزایش سختی و کاهش



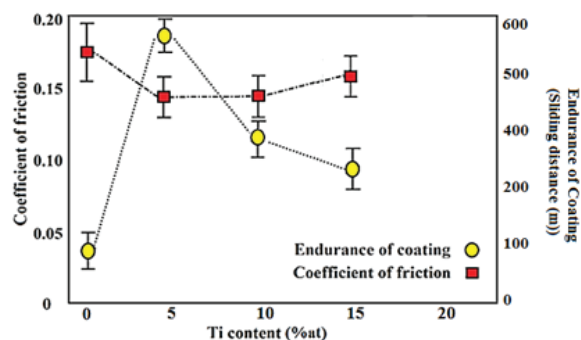
شکل ۱۰. تصویر SEM از سطح ساییده شده پوشش MoS_2 همراه آنالیز خطی EDX بعد از طی مسافت ۲۰۰ متر (بار عمودی ۵ N و سرعت لغزشی ۱ m/s).

بر اساس نمودار ضریب اصطکاک برحسب مسافت لغزشی (شکل ۹) مقادیر حد پایداری و ضریب اصطکاک پوشش‌های MoS_2/Ti محاسبه و در شکل ۱۱ ارائه شده است. بیشترین مسافت لغزشی قبل از شروع مرحله دوم، حد پایداری پوشش نامیده می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود ضریب اصطکاک پوشش‌های کامپوزیتی MoS_2 کمتر از پوشش MoS_2 خالص است و همچنین روند تغییرات ضریب اصطکاک و حد پایداری پوشش‌ها با تغییر میزان تیتانیوم متفاوت است. کمترین مقدار ضریب اصطکاک (حدود ۰/۱۵) و بیشترین میزان حد پایداری (مسافت سایشی ۵۵۰ متر) در پوشش‌های کامپوزیتی حاوی تیتانیوم در مقادیر ۵ درصد اتمی حاصل شده است.

با توجه به نتایج سایر تحقیقات عوامل مؤثر زیادی در نقش عنصر افزودنی بر روان‌کاری پوشش MoS_2 وجود دارد. عموماً عناصر افزودنی به علت وجود فضای باز زیاد میان صفحات گوگرد ترجیح می‌دهند که بین این صفحات قرار گیرند. حضور عناصر در این مکان‌ها مانع از لغزش آسان این صفحات شده و مقدار تنش برشی لازم برای لغزش این صفحات روی یکدیگر افزایش می‌یابد. همچنین ایجاد پیوند بین اتم‌های گوگرد و عناصر افزودنی منجر به قفل‌شدگی صفحات لغزش و افت شدید روانکاری پوشش می‌گردد. بنابراین انتظار می‌رود با افزایش مقدار عنصر افزودنی در پوشش ضریب اصطکاک افزایش یابد. از طرفی دیگر هم رسوبی برخی عناصر افزودنی منجر به افزایش نسبت استوکیومتری و افزایش میزان رشد پوشش در جهات موازی با [۰۰۱] می‌گردد؛ بنابراین افزایش مقدار عنصر می‌تواند ضریب اصطکاک پوشش را نیز کاهش دهد. همچنین عناصر افزودنی می‌تواند در حین فرایند رسوب‌دهی (به واسطه ترکیب آن با اکسیژن در محفظه رسوب‌دهی) و نیز در حین سایش (با تشکیل لایه محافظ اکسیدی روی

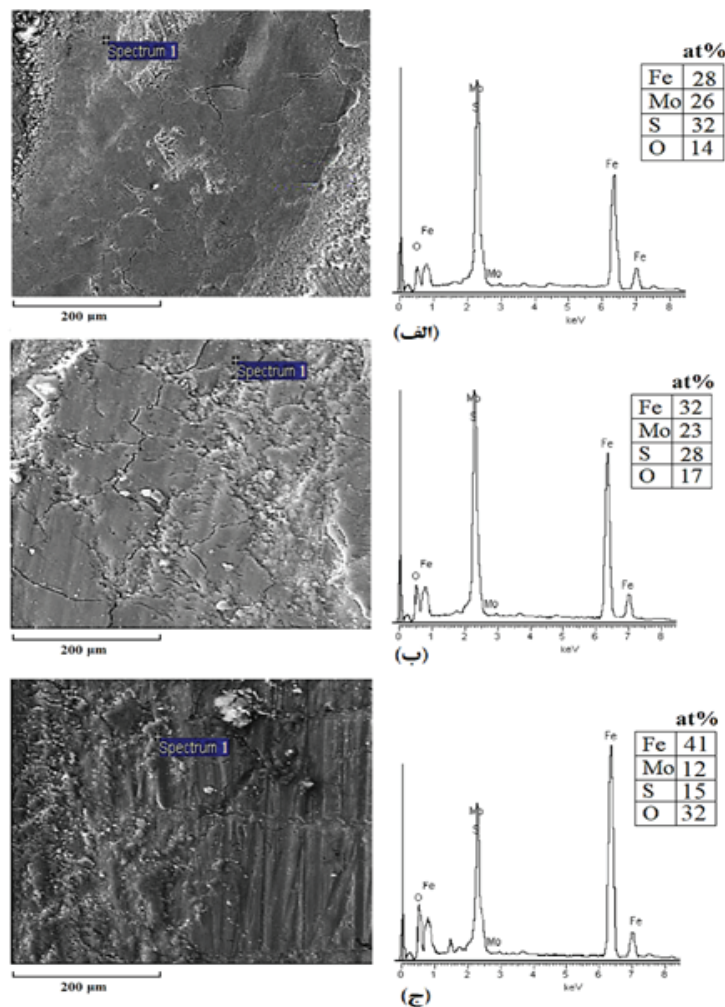
با توجه به منحنی تغییرات ضریب اصطکاک برحسب مسافت سایشی (شکل ۹- الف) رفتار اصطکاکی پوشش MoS_2 را می‌توان به سه مرحله تقسیم نمود. در مرحله اول ضریب اصطکاک سطح ثابت (حدود ۰/۲) و دامنه نوسانات آن کم است. در این مرحله سطح دارای کمترین مقدار ضریب اصطکاک در طول آزمون سایش است. با آغاز مرحله دوم، ضریب اصطکاک و نیز دامنه نوسانات آن به تدریج افزایش می‌یابد. بر اساس نتایج سایر محققین در این مرحله مکانیزم‌های مختلف اصطکاک به‌طور هم‌زمان فعال شده و تخریب سطح پوشش آغاز می‌گردد. 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. نوسانات شدید ضریب اصطکاک در این مرحله به علت چسبیدن مداوم ذرات سایشی روی سطح و ایجاد پستی‌وبلندی 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؛ به‌طوری‌که به مقدار ضریب اصطکاک پایدار زیرلایه (۰/۸) می‌رسد. علت بالابودن ضریب اصطکاک در این مرحله چسبندگی زیاد پین فولادی با زیر لایه می‌باشد [۱۹، ۲۲]. تصویر SEM از سطح ساییده شده پوشش MoS_2 همراه آنالیز خطی EDX بعد از طی مسافت ۲۰۰ متر در شکل ۱۰ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود پوشش MoS_2 بعد از طی مسافت ۲۰۰ متر به‌طور کامل از روی سطح حذف شده و زیرلایه نمایان می‌گردد؛ بنابراین ثابت شدن ضریب اصطکاک در بالاترین مقدار خود در مرحله سوم به علت حذف پوشش، تماس و چسبندگی شدید پین ساینده با سطح زیرلایه و ایجاد شرایط پایدار است.

است 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. بنابراین با توجه به وجود عوامل متعدد در روان کاری پوشش MoS_x ، حضور عناصر افزودنی در مقادیر مختلف، اثرات خواص متفاوتی در پوشش خواهد داشت. تصاویر SEM از منطقه سایش پوشش MoS_x به همراه آنالیز EDX بعد از طی مسافت های لغزشی مختلف در شکل ۱۲ آورده شده است. آثار تغییر فرم پلاستیک شدید به همراه ترک های اشاعه یافته و به هم پیوسته و نیز آثاری از حذف و کنده شدن پوشش پس از طی مسافت لغزشی ۱۰۰ متر در سطح منطقه سایش دیده می شود. در حالی که پس از طی مسافت لغزشی ۱۵۰ متر شیارهای عمیق و هم راستا و نیز آثار کندی و خراشیدگی در سطح به همراه مقادیر زیادی از ذرات سایشی در مسیر سایش دیده می شود که نشان دهنده تغییر مکانیزم حاکم بر سایش پوشش با افزایش مسافت لغزشی است. با توجه به جدا شدن پوسته ای و ورقه ای و



شکل ۱۱. تغییرات ضریب اصطکاک و مسافت ماندگاری پوشش با میزان تیتانیوم در پوشش های MoS_x/Ti .

سطح به واسطه افزایش حرارت ناشی از اصطکاک بین سطوح ساینده) از ورود اکسیژن به ساختار جلوگیری نمایند. علاوه بر این برخی از عناصر افزودنی در ترکیب پوشش، باعث افزایش تراکم ریزساختار می شوند و بدین طریق از تخریب ساختار MoS_x جلوگیری می نمایند [۲۳-۲۵]. لازم به ذکر



شکل ۱۲. تصاویر SEM از سطح ساییده شده پوشش MoS_x همراه آنالیز EDX بعد از طی (الف) ۵۰ متر، (ب) ۱۰۰ متر و (ج) ۱۵۰ (بار عمودی ۵ N و سرعت لغزشی ۰/۱ m/s).

References

- [1] Efeoglu I. Sputtering MoS_2 -based Coatings. Encyclopedia of Tribology: Springer; 2013;1: 3233-3252.
- [2] Wang Z.M. MoS_2 : Springer; 2013.
- [3] Stewart J.A. and Spearot D. Atomistic simulations of nanoindentation on the basal plane of crystalline molybdenum disulfide (MoS_2). Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 2013;21(4): 45003.
- [4] Renevier N. and Teer D. Properties of rubbed and Unworn bulk MoS_2 Material MoS_2 and MoS_2 /Titanium Composite Coatings Deposited by Closed Field Unbalanced Magnetron Sputter Ion Plating. 2015.
- [5] Huang C. Jin Y. Wang W. Tang L. Song C. and Xiu F. Manganese and chromium doping in atomically thin MoS_2 . Journal of Semiconductors. 2017;38(3): 33004.
- [6] Robertson A.W. Lin Y.-C. Wang S. Sawada H. Allen C.S. Chen Q. et al. Atomic structure and spectroscopy of single metal (Cr,V) substitutional dopants in monolayer MoS_2 . ACS nano. 2016;10(11):10227-10236.
- [7] Zhang K. Feng S. Wang J. Azcatl A. Lu N. Addou R. et al. Manganese doping of monolayer MoS_2 : the substrate is critical. Nano letters. 2015;15(10):6586-6591.
- [8] Zhang Y. Shockley J.M. Vo P. and Chromik R.R. Tribological Behavior of a Cold-Sprayed Cu- MoS_2 Composite Coating During Dry Sliding Wear. Tribology Letters. 2016;62(1):1-12.
- [9] 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. 2000;237(2):283-287.
- [10] Bülbül F. Efeoglu I. and Arslan E. The effect of bias voltage and working pressure on S/Mo ratio at MoS_2 -Ti composite films. Applied surface science. 2007;253(9):4415-4419.
- [11] Lansdown A.R. Molybdenum disulphide lubrication: Elsevier; 1999.
- [12] Rigato V. Maggioni G. Boscarino D. Sangaletti L. Depero L. Fox V. et al. A study of the structural and mechanical properties of Ti/ MoS_2 coatings deposited by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating. Surface and Coatings Technology. 1999;116:176-183.
- [13] Wieers E. Bipolar pulsed sputtering of MoS_x coatings: plasma diagnostics micro-structural and tribological study. 2002.
- [14] Renevier N. Lobiondo N. Fox V. Teer D. and Hampshire J. Performance of MoS_2 /metal composite coatings used for dry machining and other industrial applications. Surface and coatings technology. 2000;123(1):84-91.
- [15] Wang X. Xing Y. Ma S. Zhang X. Xu K. and Teer D. Microstructure and mechanical properties of MoS_2 /titanium composite coatings with different titanium content. surface and coatings Technology. 2007;201(9):5290-5293.
- [16] Qin X. Ke P. Wang A. and Kim K.H. Microstructure mechanical and tribological behaviors of MoS_2 -Ti composite coatings deposited by a hybrid HIPIMS method. Surface and Coatings Technology. 2013;228:275-281.
- [17] Lince J.R. Hilton M.R. and Bommanavar A.S. Metal incorporation in sputter-deposited MoS_2 films studied by extended X-ray absorption fine structure. Journal of materials Research. 1995;10(8):2105-2119.

وجود ترک‌های اشاعه یافته و تغییر فرم پلاستیکی شدید، ایجاد رخداد سایش ورقه‌ای در این پوشش تا مسافت لغزشی ۱۰۰ متر تأیید می‌شود. با حرکت مداوم پین ساینده تغییر شکل پلاستیک و کشیدگی در سطح ادامه یافته به‌طوری‌که ترک‌ها و حفره‌هایی در سطح و زیر آن ایجاد می‌گردد. با ادامه لغزش پین این ترک‌ها و ناپیوستگی‌ها رشد نموده و به یکدیگر نزدیک می‌شوند. در نهایت، ادامه حرکت پین روی سطح، موجب به هم پیوستن ترک‌ها و جدا شدن پوشش از سطح زیرلایه می‌گردد. در تحقیقات مشابه نیز وجود سایش ورقه‌ای در پوشش‌های MoS_2 حاصل از روش کندوپاش تأیید شده است [۲۶-۲۸].

حضور آثار کندگی و خراشیدگی در سطوح سایش پوشش‌ها و وجود شیارهای سایشی موازی نزدیک به هم و وجود ذرات سایشی در منطقه ساییده شده در تصاویر SEM پس از طی مسافت ۱۵۰ متر، حاکی از ایجاد سایش خراشان است. وارد شدن ترکیب زیرلایه در آنالیز EDS در پوشش (شکل ۱۰)، نشان‌دهنده حذف پوشش و نمایان شدن سطح زیرلایه و گویای وجود شرایط حاد سایشی پس از طی مسافت لغزشی ۲۰۰ متر است. با توجه به شواهد موجود زیرلایه با مکانیزم سایش خراشان ساییده می‌گردد.

۴. نتیجه‌گیری

- ۱- حضور تیتانیوم در مقادیر بیشتر از ۹ درصد اتمی در پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x باعث حذف کامل تفرق صفحات مربوط به ساختار MoS_2 در الگوی XRD می‌شود.
- ۲- بر اساس آزمون‌های نانو فرورونده و نانو خراش بیشترین مقدار سختی ($\text{HV} \approx 12 \text{ GPa}$) و نیروی پیوستگی ($P_{\text{crit}} \approx 4 \times 10^3 \text{ N}$) در پوشش‌های کامپوزیتی MoS_x حاوی تیتانیوم در مقدار ۵ درصد اتمی حاصل شده است.
- ۳- بر اساس آزمون سایش کمترین مقدار ضریب اصطکاک (≈ 0.15) و بالاترین عمر سایشی (حدود ۵۵۰ متر) در پوشش‌های کامپوزیتی حاوی تیتانیوم در مقدار ۵ درصد اتمی حاصل شده است.
- ۴- سایش ورقه‌ای و تشکیل ترک‌های ناشی از تنش‌های سیکلی حین سایش به‌عنوان مکانیزم سایش غالب در پوشش‌های کامپوزیتی حاوی تیتانیوم تعیین گردید.

- [18] Ding X.-z. 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*. 2010;205(1):224-231.
- [19] Holmberg K. and Matthews A. *Coatings Tribology: Properties Mechanisms Techniques and Applications in Surface Engineering*; Elsevier Science; 2009.
- [20] Gangopadhyay S. Acharya R. Chattopadhyay A. and Paul S. Effect of substrate bias voltage on structural and mechanical properties of pulsed DC magnetron sputtered TiN- MoS_x composite coatings. *Vacuum*. 2010;84(6):843-850.
- [21] Wang H. Xu B. and Liu, J. *Micro and Nano Sulfide Solid Lubrication*; Springer Berlin Heidelberg; 2013.
- [22] 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*. 2004;368(1):239-248.
- [23] Ilie, F. and Covaliu, C. Tribological Properties of the Lubricant Containing Titanium Dioxide Nanoparticles as an Additive. *Lubricants*. 2016;4(2):12.
- [24] Hones, P., Diserens, M., and Levy F. Characterization of sputter-deposited chromium oxide thin films. *Surface and Coatings Technology*. 1999;120:277-283.
- [25] Bülbül F. and Efeoğlu ?. MoS_2 -Ti composite films having (002) orientation and low Ti content. *Crystallography Reports*. 2010;55(7):1177-1182.
- [26] Song W. Deng J. Yan P. Wu Z. Zhang H. Zhao J. et al. Influence of negative bias voltage on the mechanical and tribological properties of MoS_2 /Zr composite films. *Journal of Wuhan University of Technology--Materials Science Edition*. 2011;26(3):412-416.
- [27] Deng J. Song W. Zhang H. and Zhao J. Friction and wear behaviours of MoS_2 /Zr coatings against hardened steel. *Surface Engineering*. 2008;24(6):410-415.
- [28] Renevier N. Fox V. Teer D. and Hampshire J. Performance of low friction MoS_2 /titanium composite coatings used in forming applications. *Materials and Design*. 2000;21(4):337-343.