

مشخصه‌یابی ساختاری و بررسی سختی و چسبندگی پوشش فولاد زنگ‌نزن

دانه‌ریز ایجادشده به روش رسوب فیزیکی بخار بر زیرلایه فولاد کربنی

علیرضا صنعتی، حسین ادريس و کیوان رئیسی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله ۹۴/۰۷/۱۴ - پذیرش مقاله : ۹۴/۱۰/۱۶)

چکیده

هدف از این پژوهش بررسی دو پوشش دانه‌ریز از فولاد زنگ‌نزن AISI 304 ایجاد شده بر زیرلایه فولاد کربنی به دو روش رسوب فیزیکی بخار، یعنی پراکنش مغناطیسی و قوس کاتدی است. پوشش‌ها از نظر ساختار، سختی و چسبندگی با هم مقایسه شده‌اند. در روش قوس از توان زیاد 3300 وات بر سطح ماده هدف و در روش پراکنشی از گاز آرگون با فشار 10^5 پاسکال برای تبخیر اتم‌ها استفاده شد. به منظور مقایسه دو پوشش در هر دو روش از دمای زیرلایه 300 ± 50 درجه سانتی‌گراد، ولتاژ بایاس زیرلایه 250 ± 50 ولت و زمان پوشش دهی 50 دقیقه استفاده شد. آنالیز XRD و EDS و تصاویر SEM و FE-SEM به منظور مشخصه‌یابی پوشش‌ها و آزمون نانوفرورونده و آزمون فرورونده ویکرز برای بررسی سختی و چسبندگی پوشش‌ها به کار گرفته شدند. نتایج آنالیز EDS نشان داد که اگرچه ترکیب پوشش ایجاد شده به روش پراکنشی بسیار نزدیک به ترکیب ماده هدف بود ولی در سیستم قوس اختلاف ترکیب زیادی با ماده هدف مشاهده شد. آزمون نانوفرورونده نشان داد، با توجه به ساختار نانوبلوری پوشش پراکنشی، سختی این پوشش تا حدود 890 ویکرز افزایش یافت که بسیار بیش‌تر از سختی پوشش قوس (حدود 260 ویکرز) و فولاد زنگ‌نزن 304 (حدود 220 ویکرز) است. با این وجود چسبندگی پوشش پراکنشی به دلیل وجود ترک‌های بیش‌تر در لبه‌ها و هم‌چنین کندگی پوشش، نسبت به پوشش قوس ضعیف‌تر ارزیابی شد.

واژه‌های کلیدی: پوشش فولاد زنگ‌نزن، پراکنش مغناطیسی، قوس کاتدی، آزمون نانوفرورونده، چسبندگی پوشش.

Structural characterization and investigation of hardness and adhesion of fine grained stainless steel coatings produced by physical vapor deposition methods on carbon steel substrate

A.R. Sanati, H. Edris and K. Raeissi

Materials Engineering Department, Isfahan University of Technology

(Received 06 October 2015, accepted 06 January 2016)

Abstract

The purpose of this research is investigation of two fine grained stainless steel coatings produced by two physical vapor deposition methods, i.e. magnetron sputtering and cathodic arc evaporation, on a carbon steel substrate. The coatings were compared according to their structure, hardness and adhesion. In order to evaporate the target atoms, high power (3300 w) was applied on the cathode surface in cathodic arc evaporation method and argon pressure (10^5 Pa) was used in magnetron sputtering method. For comparison of these coatings, the same substrate temperature (300 ± 50 °C) and bias voltage (250 ± 50 V) and also similar deposition time (50 min) were used. XRD, EDS, SEM and FE-SEM methods were used for characterization of the coatings. Nano-indentation and Vickers indenter tests were also carried out for evolving the hardness and adhesion of the coatings. The EDS analysis results showed that the magnetron sputtered coating had a composition similar to the target material, whereas the cathodic arc evaporation coating had a different composition. Also, the nano-indentation test showed that the magnetron sputtered coating hardness increased up to about 890 Vickers, which is much higher than that of the cathodic arc coating (about 260 Vickers) and bulk 304 stainless steel (220 Vickers), due to its nano-crystalline structure. However, the sputtered coating adhesion was evaluated weaker than that of the cathodic arc coating, because of the existence of more cracks at the edges and also local spalling of the coating.

Keywords: stainless steel coating, magnetron sputtering, cathodic arc evaporation, Nano-indenter test, coating adhesion.

E-mail of corresponding author: alisanati92@gmail.com

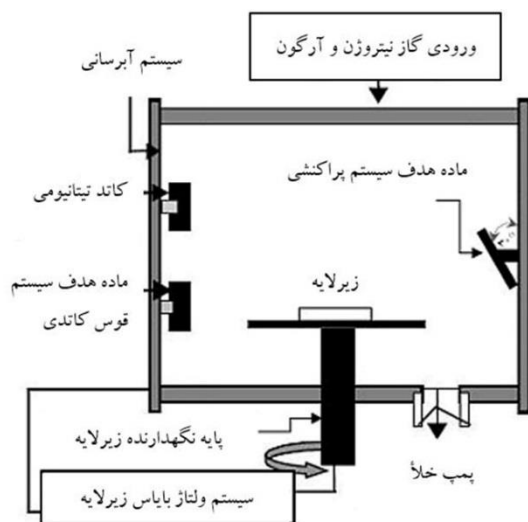
مقدمه

عیوب رشد به صورت ذرات درشت^۲ است [۱۵، ۱۴] که بر روی بسیاری از خواص این پوشش‌ها از جمله رفتار خوردگی و برخی خواص مکانیکی و اپتیکی آن‌ها تأثیرگذارند [۱۶-۱۸]. همچنین در این روش همانند سایر روش‌های تبخیری به دلیل اختلاف فشار بخار عناصر مختلف در یک سیستم آلیاژی با توجه به شرایط پوشش‌دهی، امکان تغییر ترکیب پوشش نسبت به ماده هدف وجود دارد [۱۹]. در مقابل روش قوس، روش پراکنشی روشی با نرخ رسوب نسبتاً کم‌تر است. این روش برخلاف روش قوس شامل تبخیر فیزیکی (نه حرارتی) اتم‌های ماده هدف است که توسط یک گاز یونیزه شده (معمولاً گاز آرگون) در میدان الکتریکی انجام می‌شود [۲۰]. در روش‌های پراکنشی معمولاً سطح پوشش‌دهی از عیوب رشد است. عیوب رشد عیوبی هستند که بیشتر به صورت ذرات کروی در زمینه پوشش ایجاد می‌شوند و ناشی از رشد در حین مراحل تبخیر هستند. این عیوب ممکن است ناشی از آلودگی‌های محفظه یا سازوکار پوشش‌دهی باشند. در روش‌های پراکنشی ترکیب پوشش با توجه به بازده پراکنش در شرایط پوشش‌دهی برای عناصر مختلف تعریف می‌شود. بازده پراکنش مربوط به پیوند شیمیایی ماده هدف و انرژی انتقال‌یافته به سطح ماده هدف در اثر برخورد اتم‌های گازی است. روش‌های پراکنشی بیش‌تر از روش‌های تبخیری برای پوشش‌دهی مواد آلیاژی توصیه می‌شوند [۲۰]. هم‌چنین بدلیل بازده پراکنش نزدیک به هم برای عناصر آهن، نیکل و کروم [۲۱]، این روش بیش از دو دهه است که به‌صورت موفقیت‌آمیز برای ایجاد پوشش‌های فولاد زنگ‌نزن استفاده می‌شود. هرچند بسیاری از خواص پوشش‌های فولاد زنگ‌نزن ایجادشده به روش‌های PVD و به‌خصوص روش پراکنشی بررسی شده است، ولی خواص مکانیکی این پوشش‌ها کم‌تر بررسی شده است. ضمن این‌که این پوشش‌ها از لحاظ ساختاری و ترکیب مورد بررسی دقیق قرار نگرفته‌اند، در نتیجه در این پژوهش علاوه بر مشخصه‌یابی و مقایسه دو

فولادهای زنگ‌نزن گروهی پرکاربرد از فولادهای آلیاژی هستند که علاوه بر رفتار خوردگی خوب در محیط‌های مختلف، دارای خواص مکانیکی نسبتاً خوب از جمله شکل‌پذیری مطلوب به خصوص در مورد فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی هستند. البته محدودیت‌هایی در استفاده از فولادهای زنگ‌نزن در مواردی مثل ماشین‌کاری آن‌ها وجود دارد. همچنین در بسیاری از موارد استفاده از یک قطعه حجیم از فولاد زنگ‌نزن، صرفه اقتصادی مناسبی ندارد. امروزه سعی شده است از روش‌های مختلف پوشش‌دهی مثل، پاشش حرارتی [۱-۳]، پاشش سرد [۴]، روش‌های الکتروشیمیایی [۵] و روش‌های رسوب فیزیکی بخار (PVD) [۶-۱۰] برای ایجاد لایه نازکی از فولاد زنگ‌نزن بر روی یک زیرلایه ارزان قیمت‌تر و با قابلیت ماشین‌کاری بالاتر مثل فولاد کربنی استفاده شود. در ضمن در حین پوشش‌دهی امکان اصلاح ساختار این سیستم آلیاژی نیز وجود دارد. به عنوان مثال، ایجاد پوشش‌های نانو ساختار و حذف ناخالصی‌هایی مثل سولفور منگنز در پوشش فولاد زنگ‌نزن ایجادشده به روش پراکنشی گزارش شده است [۷].

در میان روش‌های مختلف پوشش‌دهی، روش‌های PVD شامل روش‌های تبخیری، روش‌های پراکنشی و روش‌های ترکیبی، به عنوان روش‌هایی برای ایجاد پوشش‌های با تراکم بالا، همراه با ساختار دانه‌ریز و سختی بالا و عیوب کم شناخته می‌شوند [۱۱]. روش قوس به عنوان روشی تبخیری با نرخ رسوب خوب و چسبندگی عالی شناخته می‌شود [۱۲]. چسبندگی بالای پوشش‌های این روش بدلیل میزان یونیزاسیون بسیار بالا در حین پوشش‌دهی است که ناشی از یونیزه شدن اتم‌های ماده هدف و تولید پلاسمای فلزی است و بعضاً این میزان یونیزاسیون تا حدود ۱۰۰ درصد گزارش شده است [۱۳]. اما مهم‌ترین مشکل این روش ایجاد

محفظه، به‌منظور حذف لایه‌های اکسیدی و آلودگی‌های احتمالی در فرآیند آماده‌سازی قطعات، از تمیزکاری پراکنشی^۲ با ولتاژ بایاس حدود ۱۵۰۰ ولت DC به مدت یک ساعت استفاده شد. ماده هدف مورد استفاده با قطر ۹۲ و ضخامت ۱۵ میلی‌متر برای سیستم قوس و قطر ۱۲۰ میلی‌متر و ضخامت ۴ میلی‌متر برای سیستم پراکنشی DC بود. شکل ۱ نمایی از سیستم پوشش‌دهی مورد استفاده را نشان می‌دهد. در این سیستم امکان پوشش‌دهی به هر دو روش مذکور وجود دارد.



شکل ۱. تصویر شماتیک از سیستم پوشش‌دهی شامل ماده هدف سیستم پراکنشی و سیستم قوس.

متغیرهای مورد استفاده برای پوشش‌دهی در جدول ۱ آورده شده‌اند. اختلاف فشار خلأ قبل و حین پوشش‌دهی ناشی از حضور گاز آرگون در محفظه است. به‌منظور بررسی‌های فازی از دستگاه پراش سنج پرتوی ایکس (XRD) با قابلیت انجام آنالیز Grazing، مدل X'Pert Pro MPD ساخت شرکت Panalytical در محدوده 2θ بین ۳۰ تا ۱۰۰ درجه، با استفاده از پرتوی $K\alpha$ مس با طول موج $1/5406$ آنگستروم، زاویه انحراف ۱، طول گام $0/05$ و زمان توقف $53/30$ ثانیه استفاده شد. این نوع آنالیز مخصوص پوشش‌های نازک است و با این زاویه انحراف انتخاب‌شده امکان آنالیز فازه‌های

پوشش ایجادشده به دو روش پراکنشی و قوس، سختی و چسبندگی حاصل از آزمون نانوفرورونده و فرورونده ویکرز نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش تحقیق

ترکیب شیمیایی ماده هدف (ماده مورد استفاده برای پوشش‌دهی) و همچنین زیرلایه با استفاده از آنالیز اسپکتروسکوپی نشری توسط دستگاه کوانتومتر آنالیزکننده فلزات مدل ARUN 2500 ساخت شرکت ARUN، در سه نقطه از سطح نمونه انجام شد و نتایج آن برای عناصر اصلی به‌صورت میانگین در جدول ۱ ارائه شدند.

جدول ۱. نتایج آنالیز عنصری برحسب درصد وزنی.

عناصر	آهن	کروم	نیکل	کربن	منگنز	سیلیسیم
ماده هدف	۶۹/۳	۱۷/۵	۱۰/۶	۰/۱	۱/۴	۰/۳
زیرلایه	۹۸/۸	۰/۱ <	۰/۱ <	۰/۴	۰/۵	۰/۲

قطعات زیرلایه به صورت مکعب و با ابعاد تقریبی $8 \times 18 \times 18$ میلی‌متر بریده شده و بعد از سنباده‌زنی تا سنباده ۱۵۰۰ توسط پودر آلومینای $0/05$ میکرومتر پولیش شده و در ادامه قبل از قرار گرفتن در داخل محفظه پوشش‌دهی به ترتیب در حمام استون و اتانول با فرکانس ۵۰ هرتز مورد تمیزکاری مافوق صوت^۱ قرار گرفتند. سختی متوسط زیرلایه ۱۷۸ ویکرز (HV20)، ساختار آن فریتی-پرلیتی و زبری متوسط آن (R_a) ۳۴ نانومتر اندازه‌گیری شد. لازم به ذکر است زبری سنجی در پنج نقطه متفاوت سطح با استفاده از دستگاه زبری‌سنج قابل حمل مدل Serftest-SJ-210 و ساخت شرکت Mitutoyo انجام و نتایج به‌صورت میانگین ارائه شد.

به‌منظور پوشش‌دهی از دستگاه PVD شرکت مهندسی سطح سوین پلاسما مدل Platit 2000 استفاده شد. نمونه‌ها روی نگهدارنده آلومینیومی نصب شده و در داخل محفظه پوشش‌دهی قرار گرفتند. همچنین در خلال تنظیم خلأ داخل

پوشش و زیرلایه به راحتی قابل تشخیص بوده و اندازه‌گیری ضخامت پوشش راحت‌تر انجام می‌شود. به منظور بررسی چسبندگی پوشش از اثر فرورونده ویکرز با بار ۲۰۰ نیوتن به کمک دستگاه ماکروسختی مدل Dia Tester 2RC-S ساخت شرکت Wolpert استفاده شد و سطح اثر با میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. سختی و مدول الاستیک پوشش با استفاده از دستگاه نانوفرورونده مدل Nanoindentation tester 0-500 mN ساخت شرکت CSM اندازه‌گیری شد. برای این کار و برای حصول اطمینان از اندازه‌گیری دقیق سختی پوشش، میزان پیشرفت فرورونده برای هر دو نمونه به میزان یک دهم کمترین ضخامت (یعنی ۱۰۰ نانومتر به ازای حدود ۱ میکرومتر ضخامت پوشش) تنظیم شد. فرورونده مورد استفاده، از نوع برکویچ^۲ با قطر تقریبی ۱۶۰ نانومتر بود. برای هر نمونه پنج بار عمل اعمال نیرو صورت گرفت و نتایج حاصل به صورت نمودارهای نیرو (میلی نیوتن) برحسب عمق نفوذ (نانومتر) ترسیم شد.

نتایج و بحث

بررسی ریزساختار و ترکیب پوشش

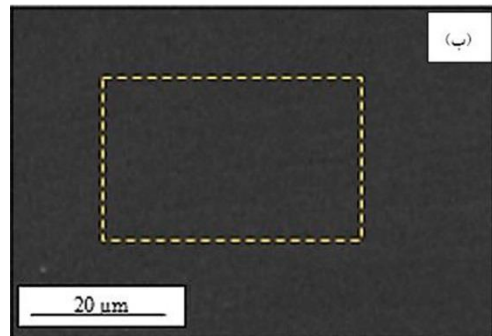
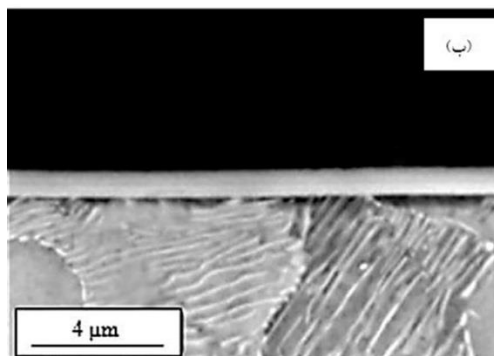
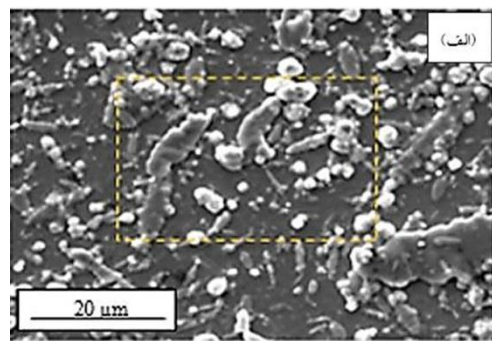
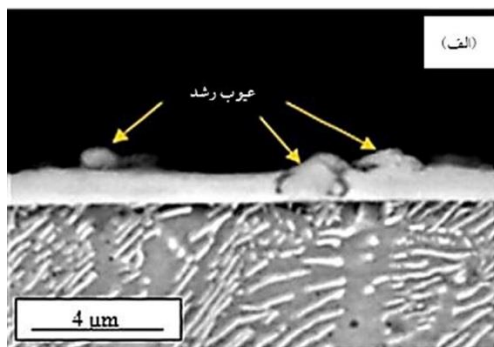
شکل ۲-الف و ب، ریزساختار دو پوشش قوس و پراکنشی را نشان می‌دهد. همین‌طور مقطع عرضی دو پوشش در شکل ۳-الف و ب آورده شده‌اند. همان‌طور که مشخص است، سطح پوشش پراکنشی تقریباً عاری از عیوب رشد است، درحالی‌که در سطح پوشش قوس عیوب رشد وجود دارند. زبری متوسط سطح (R_a) برای پوشش قوس ۵۵۰ و برای پوشش پراکنشی ۳۸ نانومتر اندازه‌گیری شد. عیوب رشد در پوشش قوس به صورت عیوب کروی و سوزنی شکل دیده می‌شوند. ضخامت پوشش قوس و پوشش پراکنشی به‌طور متوسط به ترتیب ۱/۳ و ۱/۱۰ میکرومتر اندازه‌گیری شدند.

زیرلایه به حداقل می‌رسد و می‌توان گفت تنها پیک‌های پوشش مشاهده می‌شوند، زیرا تقریباً پرتو موازی با سطح پوشش به آن برخورد می‌کند. شناسایی پیک‌های حاصل از این آزمون با استفاده از نرم‌افزار X'Pert HighScore 2003 انجام شد. برای بررسی ریزساختار پوشش از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱ مدل Mira3-XMU ساخت شرکت TESCAN و میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل XL30 ساخت شرکت Philips استفاده شد. آنالیز ترکیب پوشش با آنالیزور EDX مربوط به دستگاه FE-SEM انجام شد. اندازه‌گیری ضخامت پوشش و اندازه دانه با استفاده از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و به کمک نرم‌افزار ImageJ 1/42 صورت گرفت.

جدول ۲. شرایط پوشش‌دهی.

متغیر	سیستم قوس	سیستم پراکنشی
فشار خلأ قبل از پوشش‌دهی	۱۰ ^{-۵} پاسکال	۱۰ ^{-۷} پاسکال
فشار خلأ قبل از پوشش‌دهی	۱۰ ^{-۳} پاسکال	۱۰ ^{-۲} پاسکال
فاصله ماده هدف تا زیرلایه	۳۰ سانتی‌متر	۱۵ سانتی‌متر
توان ماده هدف	۳۳۰۰ وات	۱۱۰۰ وات
دمای زیرلایه	۳۰۰ ± ۵۰ درجه	۳۰۰ ± ۵۰ درجه
ولتاژ بایاس زیرلایه	۲۵۰ ± ۵۰ ولت	۲۵۰ ± ۵۰ ولت
زمان پوشش‌دهی	۵۰ دقیقه	۵۰ دقیقه

به منظور بررسی مقطع عرضی پوشش، نمونه‌ها با رزین اپوکسی مانده شده و سپس از سناده P400 تا P1500، سناده‌زنی انجام شد. در نهایت بعد از صیقل‌کاری با پودر آلومینای ۰/۰۵ میکرومتر، نمونه پوشش داده شده از سطح مقطع در محلول ۵ درصد نایتال حکاکی شد. این کار ساختار فریت و پرلیت زیرلایه را مشخص می‌کند، درحالی‌که پوشش بدلیل وجود کروم حکاکی نمی‌شود. در نتیجه فصل مشترک

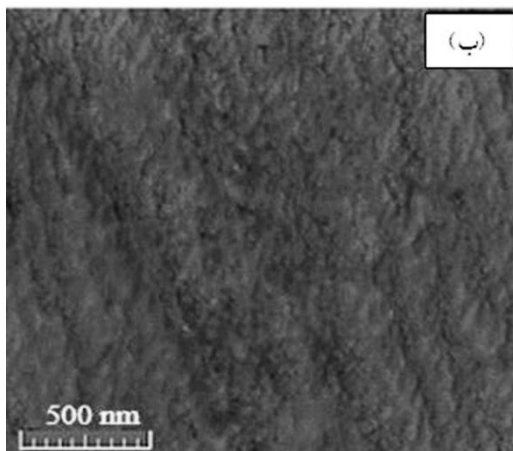
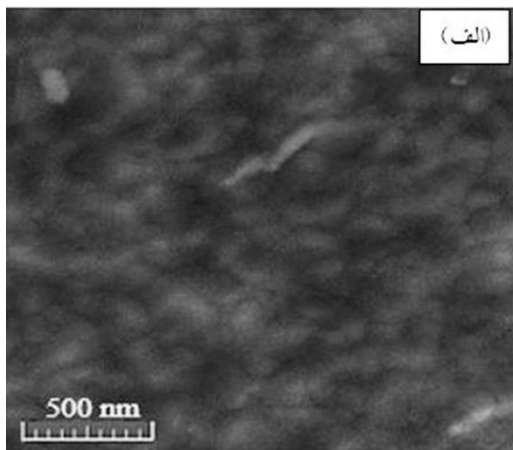


شکل ۳. تصویر میکروسکوپی الکترونی از: الف) مقطع عرضی پوشش قوس و ب) مقطع عرضی پوشش پراکنشی.

شکل ۲. تصویر میکروسکوپی الکترونی از: الف) سطح پوشش قوس و ب) سطح پوشش پراکنشی.

شکل ۵ تصاویر FE-SEM از زمینه هر دو پوشش در بزرگنمایی ۱۰۰ هزار برابر آن‌ها را نشان می‌دهد. واضح است که ساختار پوشش پراکنشی بسیار دانه‌ریزتر از پوشش قوس است. به کمک نرم‌افزار Image J اندازه دانه پوشش پراکنشی و پوشش قوس به ترتیب بین ۳۰-۴۰ و ۱۵۰-۲۰۰ نانومتر تخمین زده شد. با توجه به این که تقریباً متغیرهای پوشش‌دهی دو روش یکسان در نظر گرفته شد و تنها اختلاف دو روش متناسب با نوع روش پوشش‌دهی، در اختلاف فشار گاز آرگون و توان منبع مورد استفاده بود، به نظر می‌رسد که این موارد بر اندازه دانه پوشش تأثیرگذار بوده‌اند. در واقع بر اساس دیاگرام آندرز [۲۳]، انرژی پوشش‌دهی بیش‌تر (در این‌جا توان اعمالی به ماده هدف بیش‌تر در سیستم قوس کاتدی) در یک دمای ثابت می‌تواند منجر به درشت‌دانه‌تر شدن ساختار پوشش شود. هرچند سازوکار متفاوت تبخیر در این دو روش نیز می‌تواند در این مورد تأثیرگذار باشد.

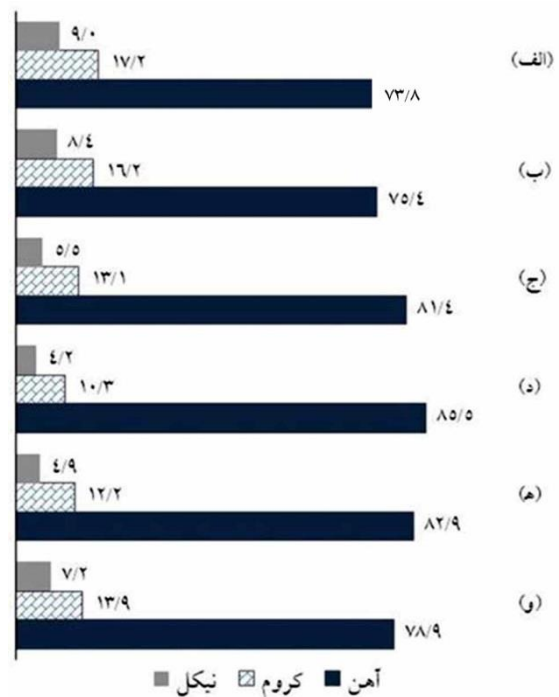
نتایج آنالیز EDS بیانگر اختلاف ترکیب عیوب رشد پوشش در سیستم قوس با زمینه پوشش است. نتایج آنالیز EDS انجام‌شده به صورت نقطه‌ای و آنالیز ناحیه بر روی پوشش قوس و پوشش پراکنشی در شکل ۴ آورده شده است. در این نتایج دیده می‌شود که ترکیب پوشش پراکنشی بسیار نزدیک‌تر به ترکیب ماده هدف است، زیرا همان‌طور که پیش از این اشاره شد، در این روش بازده پراکنش عناصر اصلی به هم نزدیک است. در پوشش قوس بدلیل سازوکار تشکیل حوضچه‌های کاتدی روی ماده هدف (کاتد) [۲۲] چگالی توان پوشش‌دهی می‌تواند به‌طور موضعی در برخی نواحی افزایش یابد که این عامل باعث افزایش میزان عناصر موجود در عیوب رشد پوشش می‌شود. به این صورت که نواحی‌ای با درصد نیکل و کروم بیش‌تر (نواحی سوزنی) فاز آستنیت در ساختار پوشش قوس را تشکیل می‌دهند.



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپی الکترونی گسیل میدانی از: (الف) زمینه پوشش قوس و (ب) زمینه پوشش پراکنشی.

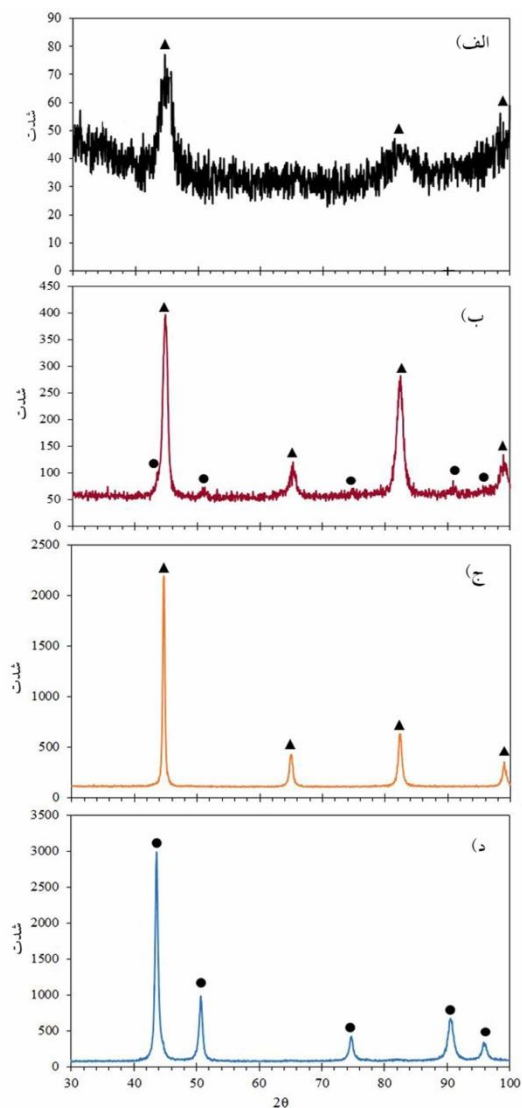
بررسی‌های فازی پوشش

شکل ۶ بیانگر نتایج آنالیز پراش پرتوی ایکس انجام‌گرفته برای فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴، زیرلایه، پوشش قوس و پوشش پراکنشی است. در مورد زیرلایه و نمونه بالک فولاد ۳۰۴ به ترتیب یک ساختار تمام فریتی و تمام آستنیتی دیده می‌شود. با این وجود، همان‌طور که مشخص است، روش پوشش‌دهی بر فازهای پوشش تأثیرگذار بوده و درحالی‌که پوشش قوس دوفازی و شامل پیک‌های فریت و پیک‌های بسیار ضعیفی از آستنیت است، ساختار پوشش پراکنشی یک ساختار تک‌فاز فریتی است. البته در مورد پوشش قوس پیک‌های آستنیت همان‌طور که اشاره شد بسیار ضعیف دیده می‌شوند و به عنوان مثال پیک اصلی آستنیت در حدود ۴۴ درجه تا حد زیادی با پیک فریت در همین حدود زاویه تداخل داشته



شکل ۴. نتایج آنالیز EDS برحسب درصد وزنی: (الف) آنالیز نقطه‌ای پوشش پراکنشی، (ب) آنالیز ناحیه پوشش پراکنشی، (ج) آنالیز ناحیه پوشش قوس، (د) زمینه پوشش قوس، (ه) عیوب کروی، (و) عیوب سوزنی.

دیاگرام آندرز [۲۳] نمونه‌ای از دیاگرام‌های ساختاری است که برای پوشش‌های ایجادشده به روش‌های PVD مطرح‌شده است. این دیاگرام در سه بعد ترسیم شده و بر روی محورهای افقی آن دما و انرژی پوشش‌دهی قرار گرفته است. درحالی‌که بر روی محور عمودی زمان قرار دارد. تغییرات دما و انرژی می‌تواند منجر به ایجاد چهار نوع ساختار مختلف شود که در این دیاگرام آورده شده‌اند. لازم به ذکر است که در این دیاگرام تغییرات دما شامل کلیه تغییرات دمای داخل محفظه در نظر گرفته شده است و حتی افزایش دمای زیرلایه ناشی از برخورد اتم‌های پراکنشی ماده هدف نیز مدنظر قرار گرفته است. بر این اساس، انرژی بیش‌تر ذرات (در این پژوهش همان توان پوشش‌دهی) در سیستم قوس نسبت به سیستم پراکنش مغناطیسی در یک دمای زیرلایه یکسان، می‌تواند منجر به درشت‌دانه‌تر شدن ساختار آن شده باشد.



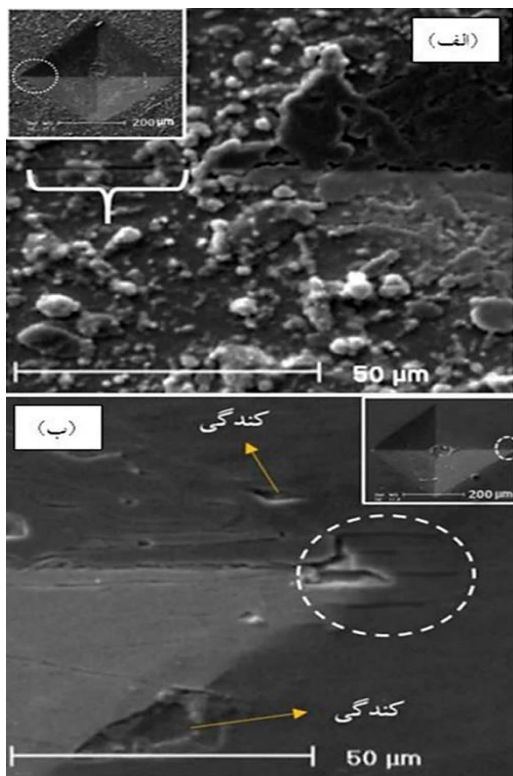
شکل ۶. نتایج آنالیز XRD برای الف) پوشش پراکنشی، ب) پوشش قوس، ج) زیرلایه فولاد کربنی و د) نمونه بالک فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴. بیانگه‌ها فاز فریت و ● فاز آستنیت است.

بررسی سطح ماده هدف در سیستم قوس

همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده شد، سطح پوشش قوس بسیار زبر و حاوی عیوب رشد است. به‌منظور مشخص شدن منشأ تشکیل این عیوب، سطح کاتد در این سیستم بعد از پوشش‌دهی به کمک تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷). همان‌طور که در بررسی‌های پیش از این ذکر شده است، یکی از سازوکارهای تشکیل این عیوب، ایجاد حوضچه‌های کاتدی سطح کاتد است [۲۲]. در این تصویر نیز تشکیل حوضچه‌های کاتدی

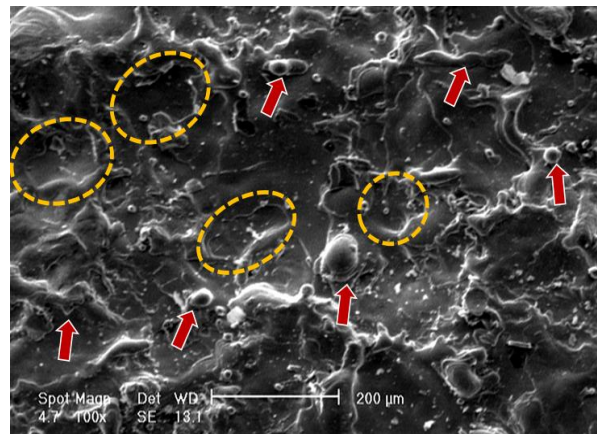
است و بسیار مشخص نیست. البته همان‌طور که پیش از این اشاره شد، این نتایج تأیید‌کننده نتایج آنالیز EDS هستند. به طوری که به نظر می‌رسد پیک‌های آستنیت مربوط به عیوب رشد سوزنی با درصد نیکل و کروم بیش‌تر باشند، جایی که این عیوب به نسبت عیوب کروی و زمینه پوشش (فاز فریت) سهم کمتری از ساختار را نیز تشکیل می‌دهند. در مجموع همان‌طور که پیش از این دیده شده است، شرایط و متغیرهای پوشش‌دهی می‌توانند به شدت بر ساختار پوشش تأثیرگذار باشند [۲۴]، چون تغییر متغیرها می‌تواند بر دمای تشکیل پوشش، سرعت اتم‌ها و نحوه آرایش و تشکیل پوشش مؤثر باشد. در مورد پوشش‌های ایجادشده از فولاد زنگ‌نزن به روش‌های PVD تغییر فاز از آستنیت به فریت در اکثر مواقع گزارش شده است که عمده‌ترین دلیل آن سرعت سرد شدن زیاد اتم‌های تبخیر شده و ماهیت بسیار غیرتعادلی فرآیندهای PVD گزارش شده است [۲۵]. البته در مورد فاز فریت ایجادشده در فرآیندهای PVD بیشتر گفته شده که این فاز غیرتعادلی است و اگرچه تا دماهای حدود ۴۰۰ درجه همواره ساختار فریتی دیده شده است ولی با افزایش دما امکان تغییر فاز از فریت به آستنیت وجود دارد [۲۶]. در خلال تشکیل پوشش ممکن است تغییر جهت صفحات بلوری رخ دهد و یا برخی از صفحات تا حدی تقویت شوند. به عنوان مثال در مورد پوشش پراکنشی پیک حدود ۶۵ درجه که یکی از پیک‌های اصلی فریت است تقریباً دیده نمی‌شود. علاوه بر این مشاهده شد شدت پیک‌های هر دو پوشش و بخصوص پوشش پراکنشی نسبت به نمونه‌های بالک به شدت کاهش یافته و پیک‌ها پهن‌تر شده‌اند، که عمده‌ترین دلیل این عامل کاهش اندازه دانه ساختار پوشش در حین پوشش‌دهی است.

چسبندگی پوشش را ارزیابی می‌کنند [۲۸]. هرچه تعداد ترک‌ها و گاهی کندگی پوشش بیشتر باشد، بیانگر چسبندگی ضعیف‌تر آن است. در این جا برای پوشش قوس مُد ۱ و برای پوشش پراکنشی مُد ۴ پیشنهاد شد. اصلی‌ترین دلیل چسبندگی بهتر پوشش قوس می‌تواند میزان یونیزاسیون بالا در حین پوشش‌دهی به روش قوس باشد [۱۳]. اگرچه ممکن است عیوب رشد تا حدی از پیشرفت ترک‌ها در اضلاع اثر فرورونده جلوگیری کنند. میزان یونیزاسیون وابسته به توان زیاد اعمالی به ماده هدف است که مشخصه سیستم قوس بوده و در جدول ۲ در مقایسه با توان اعمالی بر ماده هدف سیستم پراکنشی واضح است. در حقیقت به دلیل توان اعمالی بیشتر به ماده هدف، حجم بیشتری از اتم‌ها تبخیر و یونیزه می‌شوند و در نتیجه پلاسمای فلزی قوی‌تری حاصل می‌شود که منجر به بهبود چسبندگی پوشش خواهد شد.



شکل ۸. تصویر میکروسکوپی الکترونی از اثر فرورونده ویکرز در بار ۲۰۰ نیوتن بر: الف) پوشش قوس، ب) پوشش پراکنشی.

مشخص است. همین‌طور تعدادی از عیوبی که به صورت عیوب رشد کروی و سوزنی روی پوشش نهایی دیده می‌شوند نیز در این شکل با فلش قرمز مشخص شده‌اند. یکی از عوامل مؤثر بر تشکیل این حوضچه‌های کاتدی نوع ماده و نقطه ذوب آن است. در شرایط یکسان پوشش‌دهی هرچه نقطه ذوب ماده پایین‌تر باشد، امکان تشکیل این عیوب بیشتر و سطح پوشش نهایی زیرتر است [۲۷].



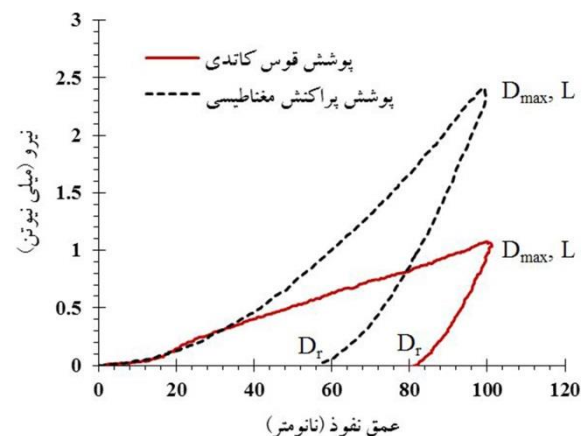
شکل ۷. تصویر میکروسکوپی الکترونی از سطح ماده هدف در سیستم قوس. حوضچه‌های کاتدی با رنگ زرد و منشأ عیوب رشد با پیکان قرمز مشخص شده‌اند.

بررسی چسبندگی پوشش

شکل ۸ اثر فرورونده ویکرز بر سطح دو پوشش را نشان می‌دهد. در تصاویر SEM در مورد پوشش قوس تنها ترک در راستای قطر اثر فرورونده و در مورد پوشش پراکنشی ترک‌هایی در لبه‌های اضلاع اثر فرورونده نیز مشاهده می‌شود. ضمن این‌که در مورد پوشش پراکنشی کندگی پوشش در برخی از نواحی در لبه‌ها و حتی نوک اثر فرورونده مشخص است که بیانگر چسبندگی ضعیف‌تر آن نسبت به پوشش قوس است. به‌طورکلی چهار نوع ترک خوردگی برای پوشش معرفی شده که عبارت‌اند از: مُد ۱) ترک‌های شعاعی در نوک اثر فرورونده، مُد ۲) ترک‌های عمود و موازی با اضلاع اثر فرورونده در اطراف اثر، مُد ۳) ترک‌های موازی در داخل اثر فرورونده و مُد ۴) ترک‌های پنجه‌ای در نوک اثر فرورونده. این مُدها به صورت کیفی

آزمون نانوفروورونده

میانگین نتایج آزمون نانوفروورونده برای دو پوشش، به صورت نمودارهای نیرو بر حسب عمق نفوذ در شکل ۹ آورده شده است.



شکل ۹. نتایج آزمون نانوفروورونده.

در نگاه اول، وسعت بیش‌تر نمودار برای پوشش قوس بیانگر تغییر فرم پلاستیک بیش‌تر در برابر نیروی فروورونده است. همین‌طور مشخص است که در مورد پوشش قوس عمق نفوذ ۱۰۰ نانومتر در نیروهای کمتری نسبت به پوشش پراکنشی حاصل شده است که به معنای سختی کمتر آن است. کاهش اندازه دانه می‌تواند منجر به افزایش دانسیته مرز دانه‌ها و نابه‌جایی‌ها شود. این عامل حرکت نابه‌جایی‌ها را مسدود کرده و منجر به افزایش سختی ماده می‌شود [۲۹]. در مورد پوشش‌های PVD و به شرط رسیدن به یک ساختار فیبری شکل (زمینه دو پوشش مورد بحث)، بیشتر کاهش اندازه دانه منجر به افزایش تراکم پوشش می‌شود. موضوعی که در ساختارهای نانو بسیار واضح‌تر است. در واقع نتایج آزمون نانوفروورونده نیز این موضوع را تأیید می‌کند که ساختار دانه‌ریزتر و نانوبلوری پوشش پراکنشی عامل اصلی افزایش قابل توجه سختی آن بوده است. درحالی‌که سختی نمونه بالک فولاد ۳۰۴، در بار ۲۰۰ نیوتن ۲۲۰ ویکرز اندازه‌گیری شد، نتایج آزمون نانوفروورونده نشان داد، برای هر دو پوشش مدول الاستیک نسبت به مدول الاستیک فولاد بالک ۳۰۴

(۱۹۰-۲۰۰ GPa) [۳۰] کاهش یافته است. مدول الاستیک پوشش‌ها با توجه به منحنی باربرداری محاسبه شد و علت کاهش آن شاید کاهش درصد عناصر آلیاژی پوشش و تضعیف انرژی پیوند بین اتم‌ها باشد. بنحوی که این حالت در مورد پوشش قوس واضح‌تر است. ضمن این‌که اشاره شده است، نانو ساختار شدن منجر به کاهش مدول الاستیک ماده می‌شود [۳۱]. همین‌طور به هم‌ریختگی ساختار بخصوص در مورد پوشش قوس، می‌تواند عامل دیگری برای کاهش مدول الاستیک آن باشد. با استفاده از نتایج آزمون نانوفروورونده، میزان قابلیت کشسان پوشش را (η) نیز می‌توان محاسبه کرد [۳۲]. این متغیر میزان توانایی پوشش در تغییر فرم الاستیک/شبه الاستیک را نشان می‌دهد و هرچه بیش‌تر باشد، ماده درحالی‌که دچار تخریب نشود می‌تواند در مقابل نیرو یا انرژی بیش‌تری مقاومت کند. η به کمک روابط زیر محاسبه می‌شود [۳۲]:

$$W_t = \int_0^{D_{max}} LdD \quad (1)$$

$$W_{rc} = \int_{D_r}^{D_{max}} LdD \quad (2)$$

$$\eta = \frac{W_{rc}}{W_t} \times 100 \quad (3)$$

مقادیر متغیرهای این روابط و نتایج حاصل از آزمون نانوفروورونده در جدول ۳ آورده شده است. در این جدول، H_v سختی بر حسب ویکرز، E مدول الاستیک، L بیش‌ترین میزان نیرو، W_{rc} سطح ناحیه الاستیک نمودار نیرو-جابجایی (زیر خط باربرداری)، W_t کل سطح زیر نمودار نیرو-جابجایی (زیر خط مربوط به بارگذاری)، D_{max} بیش‌ترین عمق نفوذ (جابه‌جایی) فروورنده، D_r عمق اثر فروورنده بعد از باربرداری و η معیاری از قابلیت کشسان پوشش است. مقدار این متغیر برای فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ حدود ۱۱ تا ۱۳ گزارش شده است [۳۲].

جدول ۳. نتایج آزمون نانو فرورونده.

متغیر	پوشش قوس	پوشش پراکنش
سختی، H_V (V)	۲۶۱	۸۸۹
مدول الاستیک، E (GPa)	۱۰۳	۱۶۱
بیشینه نیرو، L (mN)	۰/۹	۲/۵
بیشینه عمق نفوذ فرورونده، D_{max} (nm)	۱۰۰/۹	۱۰۰/۷
عمق اثر فرورونده بعد از باربرداری، D_r (nm)	۸۳/۶	۵۶
سطح زیر ناحیه الاستیک، W_r (pJ)	۶/۲	۴۱/۱
سطح کل زیر نمودار، W_t (pJ)	۴۱/۲	۹۰/۷
قابلیت کشسان، $\eta\%$	۱۵	۴۵/۴

آن بیش از پوشش قوس باشد. سازوکارهای مختلفی برای تأثیر نانو ساختار شدن بر چقرمگی شکست ماده ارائه شده است، ولی در مورد افزایش چقرمگی شکست با کاهش اندازه دانه گفته شده است که این حالت می‌تواند ناشی از تسهیل لغزش و جابه‌جایی مرز دانه‌ها باشد [۳۴]. ضمن اینکه با افزایش کسر حجمی مرز دانه‌ها پیشرفت ترک از طریق آن‌ها نیز سخت‌تر می‌شود. در مورد پوشش قوس به نظر می‌رسد، عیوب رشد به عنوان یک فاز نرم‌تر در پیشرفت ترک مؤثر بوده و از افزایش متغیر a تا حدی جلوگیری کرده‌اند. با این وجود مقدار چقرمگی شکست این پوشش با توجه به مقدار سختی و مدول الاستیک آن محاسبه شد. نتایج چقرمگی شکست محاسبه شده بر اساس رابطه ۴ در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴. نتایج اثر فرورونده ویکرز و محاسبه چقرمگی شکست.

پوشش	نصف قطر اثر فرورونده، d (μm)	طول ترک، a (μm)	چقرمگی شکست، K_{IC} ($\text{GPa}\cdot\sqrt{\mu\text{m}}$)
قوس	۲۱۹/۱	۲۵/۳	۱۳/۱
پراکنشی	۲۲۶/۶	۱۰/۶	۳۷/۶

نتیجه‌گیری

به طور کلی نتایج به دست آمده در این پژوهش بسیاری از فرضیات قبلی را تأیید می‌کند. این نتایج به صورت زیر است: (۱) سطح پوشش حاصل از روش قوس بدلیل تشکیل حوضچه‌های کاتدی بر روی ماده هدف حین فرآیند تبخیر، بسیار زبرتر از پوشش پراکنشی و دارای عیوب رشد زیاد مشاهده شد.

(۲) توان پوشش‌دهی زیاد در روش قوس منجر به افزایش چسبندگی و افزایش اندازه دانه پوشش شد.

(۳) در پوشش قوس اثر فرورونده ویکرز تنها با ترک‌های شعاعی در امتداد قطر فرورونده مشاهده شد، در حالی که در

با توجه به نتایج حاصل از آزمون نانوفرورونده (سختی و مدول الاستیک)، امکان محاسبه چقرمگی شکست پوشش نیز وجود دارد. رابطه ۴ برای $C/d \leq 2/5$ و رابطه ۵ برای $C/d > 2/5$ استفاده می‌شود، جایی که d نصف قطر اثر فرورونده، C فاصله انتهای ترک تا مرکز اثر فرورونده و a طول ترک پیشرفت کرده در نوک اثر فرورونده است [۳۳]. این دو رابطه اکثر مواد و پوشش‌ها را شامل می‌شوند. با این وجود رابطه ۵ مربوط به پوشش‌های ترد و شکننده است و بیش‌تر استفاده می‌شود.

$$K_{IC} = 0.0193 (H_V d) \left(\frac{E}{H_V} \right)^{\frac{2}{3}} (a)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

$$K_{IC} = 0.0711 \left(H_V d^{\frac{1}{2}} \right) \left(\frac{E}{H_V} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{c}{d} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (5)$$

طبق این روابط با افزایش سختی و مدول الاستیک پوشش، چقرمگی شکست پوشش نیز افزایش می‌یابد، بنابراین در این جا هم انتظار می‌رود، نانو ساختار شدن بر چقرمگی شکست پوشش پراکنشی تأثیرگذار بوده و باعث شده مقدار

7. L. Liu, Y. Li, F. Wang, *Influence of nanocrystallization on pitting corrosion behavior of an austenitic stainless steel by stochastic approach and in situ AFM analysis*, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 2430–2436.

8. B.A. Shedden, F.N. Kaul, M. Samandi, B. Window, *The role of energetic neutrals in reactive magnetron sputtering of nitrogen-doped austenitic stainless steel coatings*, *Surface and Coating Technology*, 97 (1997) 102–108.

9. D.M. Poirier, P.A. Lindfors, *Nonisotropic deposition from a 304 stainless-steel cathodic arc source*, *Vacuum Science & Technology. A*, 9 (1991) 278–280.

10. Z. Iqbal, I. Hussain, A. Rauf, M. Zakauall, S.T. Hussain, A.u. Haq, *Corrosion Protection of Commercial Steel Using Stainless Steel Coatings Deposited by Cathodic Arc Plasma Deposition Technique*, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 48 (2012) 371–375.

11. W. J. Chou, G.P. Yu, J. H. Huang, *Bias effect of ion-plated zirconium nitride film on Si(100)*, *Thin Solid Films*, 405 (2002) 162–169.

12. S. B. Abusuilik, K. Inoue, *Effects of intermediate surface treatments on corrosion resistance of cathodic arc PVD hard coatings*, *Surface and Coatings Technology*, 237 (2013) 421–428.

13. D. Manova, J. W. Gerlach, S. Mändl, *Review: Thin Film Deposition Using Energetic Ions*, *Materials*, 3 (2010) 4109–4141.

14. A. Anders, *Approaches to rid cathodic arc plasmas of macro and nanoparticles: a review*, *Surface and Coatings Technology*, 120–121 (1999) 319–330.

15. S. G. Harris, E. D. Doyle, Y. C. Wong, P. R. Munroe, J. M. Cairney, J. M. Long, *Reducing the macroparticle content of cathodic arc evaporated TiN coatings*, *Surface and Coatings Technology*, 183 (2004) 283–294.

16. P. Panjan, M. Cekada, M. Panjan, D. Kek-Merl, *Growth defects in PVD hard coatings*, *Vacuum*, 84 (2010) 209–214.

17. P. Panjan, D. Kek-Merl, F. Zupanič, M. Čekada, M. Panjan, *SEM study of defects in PVD hard coatings using focused ion beam milling*, *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008) 2302–2305.

18. P. Panjan, P. Gselman, D. Kek-Merl, M. Čekada, M. Panjana, G. Dražić, T. Bončina, F. Zupanič, *Growth defect density in PVD hard coatings prepared by different deposition*

پوشش پراکنشی ترک‌ها به صورت پنجه‌ای و همراه با کندگی پوشش دیده شد که بیانگر چسبندگی ضعیف‌تر پوشش است.

۴) سختی پوشش ایجادشده به روش پراکنشی بدلیل ساختار نانوبلوری آن به مقدار قابل توجهی نسبت به فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ و پوشش قوس افزایش یافت.

۵) از عمده‌ترین محدودیت‌های روش‌های PVD برای رسیدن به ساختار دانه‌ریز فولاد زنگ‌نزن، نرخ پایین پوشش‌دهی و ترکیب متفاوت پوشش نهایی نسبت به ماده هدف است. اگرچه در روش‌های پراکنشی معمولاً ترکیب بهتری حاصل می‌شود.

مراجع

1. J.M. Guilemany, J. Fernáandez, N. Espallargas, P.H. Suegama, A.V. Benedetti, *Influence of spraying parameters on the electrochemical behavior of HVOF thermally sprayed stainless steel coatings in 3.4% NaCl*, *Surface and Coating Technology*, 200 (2006) 3064 – 3072.

2. J. Kawakita, T. Fukushima, S. Kuroda, T. Kodama, *Corrosion behavior of HVOF sprayed SUS316L stainless steel in seawater*, *Corrosion Science*, 44 (2002) 2561–2581.

3. P.H. Suegama, C.S. Fugivara, A.V. Benedetti, J. Fernáandez, J. Delgado, J.M. Guilemany, *Electrochemical behavior of thermally sprayed stainless steel coatings in 3.4% NaCl solution*, *Corrosion Science*, 47 (2005) 605–620.

4. X.M. Meng, J.B. Zhang, W. Han, J. Zhao, Y.L. Liang, *Influence of annealing treatment on the microstructure and mechanical performance of cold sprayed 304 stainless steel coating*, *Applied Surface Science*, 258 (2011) 700–704.

5. H. Adelkhani, M.R. Arshadi, *Properties of Fe–Ni–Cr alloy coatings by using direct and pulse current electrodeposition*, *Journal of Alloys and Compounds*, 476 (2009) 234–237.

6. Ch. Pan, L. Liu, Y. Li, Sh. W, F. Wang, *Passive film growth mechanism of nanocrystalline 304 stainless steel prepared by magnetron sputtering and deep rolling techniques*, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 7740–7748.

- techniques*, Surface & Coatings Technology, 237 (2013) 349–356.
19. Y. Pauleau, P. B. Barna, *Protective Coatings and Thin Films: Synthesis, Characterization, and Applications*, Kluwer academic publishers, Netherlands, 1996.
20. Donald M.M., *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*, Noyes Publications, United State, 1998.
۲۱. گل‌عذار محمد علی، عملیات حرارتی و مهندسی سطح، ویرایش دوم، انتشارات ارکان دانش، اصفهان، ۱۳۸۸.
22. A. Anders, *Approaches to rid cathodic arc plasmas of macro and nanoparticles: a review*, Surface & Coatings Technology, 120–121 (1999) 319–330.
23. A. Anders, *A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching*, Thin Solid Films, 518 (2010) 4087–4090.
24. C.M. Fernandes, V.M. Ferreira, A.M.R. Senosa, M.T. Vieira, *Stainless steel coatings sputter-deposited on tungsten carbide powder particles*, Surface & Coatings Technology, 176 (2003) 103–108.
25. S.R. Kappaganthu, Y. Sun, *Studies of structure and morphology of sputter-deposited stainless steel–nitrogen films*, Applied Physics A, 81 (2005) 737–744.
26. J.-P. Eymery, N. Merakeb, Ph. Goudeau, A. Fnidiki, B. Bouzabata, *A Mossbauer comparative study of the local environment in metastable 304 stainless steel films depending on the preparation mode* Magnetism and Magnetic Materials, 256 (2003) 227–236
27. R. L. Boxman, *Handbook of Vacuum Arc Science & Technology: Fundamentals and Applications*, Noyes Publications, 1996.
28. J. Richter, *Application of Vickers indentation for assessment of PVD TiN coated new nonledeburitic high-speed steels*, Surface and Coatings Technology, 162 (2003) 119–130.
29. X.Y. Wang, D.Y. Li, *Mechanical and electrochemical behavior of nanocrystalline surface of 304 stainless steel*, Electrochimica Acta, 47 (2002) 3939–3947.
۳۰. وگزت سی دبلیو/ ساعتچی احمد، ادريس حسين، کلید فولاد، چاپ دوم، انتشارات ارکان دانش، ۱۳۹۲.
31. M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, *Mechanical properties of nanocrystalline materials*, Progress in Materials Science, 51 (2006) 427–556.
32. R. Liu, D.Y. Li, Y.S. Xie, R. Llewellyn, H.M. Hawthorne, *Indentation behavior of pseudoelastic TiNi alloy*, Scripta Materialia, 41 (1999) 691–696.
33. M.M. Lima, C. Godoy, J.C. Avelar-Batista, P.J. Modenesi, *Toughness evaluation of HVOF WC-Co coatings using non-linear regression analysis*, Materials Science and Engineering A, 357 (2003) 337- 345.
34. I. A. Ovid'ko, A. G. Sheinerman, *Mechanisms of Fracture Toughness Enhancement in Nanocrystalline Solids*, Proceedings of the World Congress on Engineering, London, 2012.