

مطالعه فازی پوشش نانوساختار چند لایه نیتريد کروم آلومینیوم تولید شده به روش

رسوب فیزیکی بخار

ناهید صرامی، ایمان ابراهیمزاده

مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

فخرالدین اشرفی زاده

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان ۸۴۱۵۶۳۱۱۱/ایران

(دریافت مقاله: ۹۷/۰۸/۱۷ - پذیرش مقاله: ۹۷/۱۰/۰۹)

چکیده

در پژوهش حاضر، پوشش‌های نانوساختار نیتريد کروم-آلومینیوم تولید شده به روش رسوب فیزیکی بخار قوس کاتدی در مقیاس صنعتی مورد ارزیابی ساختاری و فازشناسی قرار گرفت. ریزساختار توسط میکروسکوپ الکترونی روشی نشر میدانی و آنالیز پوشش‌ها با استفاده از میکروآنالیز طیف سنجی تفکیک انرژی و آزمون‌های پراش پرتو ایکس مطالعه گردید. بافت کریستالوگرافی پوشش‌ها با محاسبه ضریب بافت از روی الگوهای پراش محاسبه شد و بافت ۲۲۲ شناسایی گردید. یافته‌های آزمایش نشان می‌دهد پوشش‌های نیتريد چندلایه CrN/CrAlN ساختاری نانوکریستال با اندازه کریستالیت‌ها در محدوده ۸ تا ۱۸ نانومتر دارند. فازبندی پوشش‌ها توسط پراش پرتو ایکس نشان داد که CrN فاز اصلی است و اضافه شدن آلومینیوم در شبکه، پوشش CrAlN را ایجاد می‌کند که باعث جایگزینی پیک‌ها می‌شود. در شرایط عدم کنترل دقیق عوامل فرآیندی، فاز Cr₂N و با افزایش تبخیر آلومینیوم، فراتر از یک حد مشخص، فاز AlN نیز پدیدار می‌گردد. حل شدن مقادیر متفاوت آلومینیوم و جایبجایی نسبتاً زیاد خطوط پراش، فازبندی این نوع پوشش‌های نیتريدی را با چالش همراه کرده است، لذا شناسایی فازهای موجود در پوشش فقط با نرم افزار اکسپرت میسر نیست و به اطلاعات کریستالی فازها نیاز دارد.

واژه‌های کلیدی: رسوب فیزیکی بخار، فرآیند قوس کاتدی، پراش پرتو ایکس، پوشش نانوساختار، CrAlN.

Structural Study of Nanostructured Multilayer CrAlN Coatings Prepared by Physical Vapor Deposition

Nahid Sarami, Iman Ebrahimzadeh

Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

Fakhreddin Ashrafizadeh

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan 8415683111, Iran

(Received 8 December 2018, accepted 30 December 2018)

Abstract

In this paper, nanostructured CrAlN coatings were deposited onto steel substrates using an industrial cathodic arc physical vapor deposition (Arc-PVD) technique. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) was employed to evaluate the microstructure and the phase analysis was carried out using Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD) methods. The XRD patterns were used to determine the crystallographic texture of the coatings and the results showed (222) as the dominant texture. Moreover, it was found that all coatings had nanocrystalline structure with crystallite sizes between 8-18 nm. CrN was found to be the dominant phase in the XRD patterns; addition of aluminum produced CrAlN, leading to shifts of the diffraction peaks. Cr₂N and AlN phases were identified by the XRD pattern which can be attributed to the decrease of the nitrogen pressure down below a critical value and the increase in the evaporation of aluminium, respectively. The change in the Al content of the coating and the subsequent displacement of the diffraction lines caused a challenge in the phase identification procedure. Therefore, identifying the existing phases in the coating was not feasible merely by the EXPERT software since CrAlN is not defined in its database; the crystal phase data of the nitride coatings must be used for accurate phase identification.

Key words: Physical vapor deposition, Cathodic arc process, X-ray diffraction, Nanostructure coating, CrAlN.

E-mail of corresponding author: n.sarami@ma.iut.ac.ir.

مقدمه

لایه‌ها بکار می‌رود. روش XRD را می‌توان برای آنالیز پارامترهای ساختاری مانند میکرو کرنش، اندازه کریستالیت و تعیین بافت کریستالی نیز مورد استفاده قرار داد [۵]. در این روش از قابلیت تابش الکترومغناطیس بهره گرفته می‌شود تا فاصله بین صفحات اتمی در تک کریستال‌ها یا مواد پلی کریستالی اندازه‌گیری شود. سپس به روش دستی یا با استفاده از نرم افزار X'pert highscore plus فاز یابی نمونه‌ها انجام می‌گیرد. شناسایی ترکیبات با این نرم افزار اگرچه ساده و سریع انجام می‌گیرد و کاربران زیادی را به خود جلب کرده است، اما در فاز شناسی بعضی از ترکیبات بخصوص در حوزه تحقیقات جدید قابلیت لازم را ندارد، زیرا برخی از ترکیبات چند جزئی که با ورود و جانشینی عناصر در یک فاز موجود ایجاد می‌شوند فاقد کارت استاندارد هستند. در این موارد که پیک‌ها به زوایای کمتر یا بیشتر انتقال می‌یابند، احتمال منطبق شدن آن‌ها با یک فاز دیگر وجود دارد؛ در این حالت برنامه اکسپرت قابلیت تشخیص فازها را بطور دقیق و صحیح ندارد و به بیان دیگر فاز یابی بدرستی انجام نخواهد شد. از این قبیل موارد در نتایج تحقیقاتی و مقاله‌های چاپ شده در نشریات معتبر بویژه در حوزه پوشش‌های چند جزئی می‌توان یافت [۶]. این موضوع تاکنون مورد توجه قرار نگرفته و مراجع چندانی در این زمینه وجود ندارد.

اکثر پژوهش‌هایی که در سال‌های اخیر انجام شده، روی پوشش‌های پایه تیتانیوم بر پایه TiN بوده و مطالعات در مورد پوشش CrN محدود بوده است؛ این پوشش اگرچه سختی کمتری دارد، مقاومت خوردگی و اکسیداسیون آن برتر است و برای استفاده در کمپرسور و توربین انتخاب مناسبی بشمار می‌آید. از سوی دیگر، موضوع شناسایی فازهای نیتريدی تشکیل دهنده این پوشش‌ها نیز از چالش‌های موجود در مشخصه‌یابی آن‌هاست. هدف از انجام تحقیق حاضر، مشخصه‌یابی فازی پوشش نانو ساختار CrAIN است که در مقیاس صنعتی روی فولاد زنگ نزن اعمال شده است. در پژوهش حاضر

پوشش‌های سخت نیتريدی با افزایش طول عمر ابزار دامنه کاربرد آن‌ها را افزایش داده‌اند. در همین راستا پوشش‌های چند جزئی و چند لایه مورد تحقیق قرار گرفته و با تولید پوشش‌های نوین حاوی تیتانیم، کروم و آلومینیوم گامی در جهت توسعه پوشش‌های سخت برداشته شده است [۱]. اضافه کردن آلومینیوم به نیتريدی‌های فلزات واسطه گروه جدیدی از پوشش‌های سخت را ایجاد کرده و کاربردهای صنعتی موفقیت آمیزی به همراه داشته است. مشارکت آلومینیوم در این پوشش‌ها باعث بهبود رفتار اکسایش و پایداری حرارتی و افزایش سختی می‌شود و پوشش‌های جدیدتر، به صورت چند لایه نانو ساختار، عملکرد بهتری نسبت به نیتريدی‌های ساده قبلی ارائه داده‌اند [۲]. پوشش‌های نیتريدی نازک اغلب با روش رسوب فیزیکی بخار (PVD) روی فلز پایه رسوب داده می‌شوند؛ ایجاد پوشش‌های نیتريدی به صورت چند لایه و نانو ساختار روی زیر لایه‌های گوناگون از قابلیت‌های این روش پوشش دهی بشمار می‌آید [۳]. مطالعات گسترده در زمینه لایه‌های سرامیکی و نیتريدی نشان داده است که دستیابی به خواص ویژه برتر در این مواد مانند سختی، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا و در بسیاری از موارد مشخصه‌های تریبولوژیکی برجسته، علاوه بر ترکیب به عوامل فرآیندی نیز بستگی دارد [۲]. در بین این مواد، پوشش‌های پایه کروم نیتريدی را می‌توان نام برد که به دلیل سختی بالا، مقاومت به خوردگی و سایش عالی، انتظار می‌رود تاثیر بسزایی در بهبود مقاومت سایشی ابزار و قطعات دمای بالا داشته باشند [۴].

عملکرد پوشش‌های نیتريدی روی قالب‌ها و ابزار نه تنها به ترکیب شیمیایی (عناصر تشکیل دهنده) آن‌ها بستگی دارد، بلکه تابعی از فازهای استوکیومتری موجود در پوشش است که باید با آزمون پراش پرتو ایکس مشخص شوند. پراش پرتو ایکس یک تکنیک غیر مخرب و قابل اعتماد کیفی و کمی است که بمنظور ارزیابی سطوح و

جدول ۱. ترکیب شیمیایی زیرلایه فولاد زنگ نزن ۴۲۰ به روش

کوانتومتری و مقایسه با ترکیب استاندارد

نوع نمونه	C%	Mn%	Si%	V%	Cr%	P%	Fe%
آنالیز طیف سنج نوری ۱.۴۰۲۱	۰/۱۵	-	-	۰/۰۲	۱۲	۰/۰۴	۹۹/۸۱
ترکیب اسمی آلیاز ۴۲۰	۰/۱۱-۰/۲۵	۱/۵	-	۰/۰۲	۱۲-۱۴	۰/۰۴	۹۹/۸۱

برای ایجاد پوشش‌های پایه کروم، تارگتی شامل ۳۰ درصد وزنی کروم و ۷۰ درصد وزنی آلومینیوم بکار برده شد. اطلاعات پوشش‌ها در جدول (۲) ارایه شده است. زمان رسوب‌گذاری پوشش‌ها بنحوی تنظیم شد که ضخامت مورد نظر ایجاد شود. پوشش‌های سخت نیتريدی شامل لایه‌های متناوب CrAIN / CrN در نسبت گاز $N_2/H_2 = 10/90$ (Vol%)، فشار 300 Pa و دمای سطحی نمونه‌ها حدود ۴۰۰ درجه سانتیگراد انجام گرفت. دستگاه رسوب فیزیکی بخار در این پژوهش دارای دو منبع تبخیر قوس کاتدی و یک منبع تبخیر به روش پراکنش مغناطیسی است، بنحوی که بطور همزمان امکان ایجاد سه ترکیب مجزا را برای لایه نشانی پوشش‌های ترکیبی فراهم می‌کند. دستگاه دارای ولتاژ بایاس متغیر صفر تا ۲۰۰۰ ولت است که در حین فرآیند پوشش‌دهی می‌توان این ولتاژ را تغییر داد. نمونه‌ها جهت لایه‌نشانی ابتدا سنگ‌زنی شد و پس از سنباده زدن و پولیش، به دقت و طی دو مرحله در متانول و سپس در استون غوطه‌ور شدند تا کاملاً چربی‌زدایی شوند. نمونه‌ها روی یک پایه فلزی درون محفظه دستگاه نصب شدند که به آن ولتاژ بایاس اعمال می‌شود. ابتدا فرآیند تمیزکاری پراکنشی سطح نمونه‌ها با بمباران یون‌های آرگون انجام شد که برای فولاد زنگ‌نزن اهمیت دوچندان دارد زیرا فیلم اکسیدی موجود بر سطح آن بسیار چسبنده و پایدار است. این مرحله حدود ۳۰ دقیقه ادامه یافت و سطح

شناسایی فازهای موجود در نمونه‌های فولادی پوشش‌دار با روش پراش پرتو ایکس انجام گردید. در شناسایی ترکیبات موجود در پوشش، فازهای CrN و Cr₂N نیز مدنظر قرارگرفت. بر اساس تعیین دقیق میزان جابجایی پیک‌های CrN فازشناسی صورت گرفت و سپس با محاسبه ابعاد شبکه کریستالی CrAIN و تطابق داده‌ها، یافته‌های آزمایشگاهی تحلیل گردید.

مواد و روش تحقیق

در این پژوهش زیرلایه از جنس فولاد زنگ‌نزن ۴۲۰ AISI انتخاب شد. فولاد زنگ‌نزن ۴۲۰ به آسانی تمپر گشته و برای استفاده در مصارف صنعتی بخصوص در انتقال سیالات خورنده کاربرد دارد [۲]. ترکیب شیمیایی این فولاد در جدول ۱ آورده شده است. دیسک‌های فولادی بمنظور افزایش سختی و دستیابی به خواص یکنواخت عملیات حرارتی شدند. به این منظور از کوره الکتریکی مقاومتی استفاده شد. نمونه‌ها تا دمای ۱۰۴۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شدند و به مدت ۸۰ دقیقه بمنظور آستنیت‌شدن کامل در این دما قرار گرفتند. پس از آن بسرعت در روغن سرد شدند و سپس عملیات بازگشت با قراردادن نمونه‌ها به مدت یک ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد انجام گرفت و سپس نمونه‌ها در هوا سرد شدند.

در این تحقیق پوشش‌های چندلایه نیتريدی پایه کروم روی زیرلایه فولاد زنگ‌نزن به روش رسوب فیزیکی بخار با قوس کاتدی رسوب‌گذاری شد. پوشش‌دهی در مقیاس صنعتی در یک شرکت دانش بنیان واقع در شهرک علمی و تحقیقاتی اصفهان انجام گرفت.

استفاده شد. آزمایش‌های پراش با دستگاه Philips-X'pert به روش تتا-دوتتا^۱ در دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان انجام گرفت و در تمام آزمایش‌ها از پرتو تکفام CuK α با طول موج ۱/۵۴۲ آنگستروم استفاده شد. در این روش محل لامپ پرتو ایکس ثابت است، نمونه با زاویه تتا و آشکارساز با زاویه دوتتا حرکت می‌کند و میزان پرتوهای تفرق یافته شمارش می‌شود. سرعت پایش زاویه‌ای در بررسی فازی ۰/۰۱ درجه به ازای هر ثانیه انتخاب شد تا دقت کافی برای تشخیص و تفکیک پیک ناشی از پراش صفحات بلوری فازهای نیتريدی وجود داشته باشد. بازه زاویه مورد نظر دو تتای ۳۰ تا ۱۴۰ درجه برای پایش نمونه انتخاب شد. نمودار الگوی بدست آمده از پراش، با نرم‌افزار اکسپرت‌های اسکور^۲ تحلیل شد و فازهای موجود در نمونه شناسایی شدند؛ مرحله فازیابی سپس به روش دستی با اندازه‌گیری دقیق میزان شیفیت پیک‌ها تکرار شد.

سطح رویی و سطح مقطع نمونه‌ها به روش استاندارد متالوگرافی آماده‌سازی شد و برای بررسی‌های میکروسکوپی آماده گردید. بمنظور بررسی ریزساختار و مورفولوژی سطح پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Philips-XL30 استفاده گردید. ساختار لایه‌بندی پوشش‌ها در مقیاس نانومتری و بررسی توپوگرافی سطح پوشش با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM^۳) مدل MIRA3TESCAN XMU انجام گرفت.

نمونه‌ها علاوه بر تمیز شدن اتمی، به دمای لازم برای پوشش‌دهی رسیدند. برای شروع مرحله پوشش‌دهی، با ورود مخلوط گازها میزان خلا به ۱۰^{-۳} تور کاهش یافت و با اعمال ولتاژ بایاس به قطعات و جریان و ولتاژ مناسب به تارگت، فرآیند تبخیر و رسوب آغاز شد. در این مرحله با ورود گاز نیتروژن و برقراری پلاسمای قوسی روی هدف کروم آلومینیومی، اتم‌های تبخیر یافته با نیتروژن واکنش داده و پوشش مورد نظر بر سطح زیرلایه رسوب داده شد. جهت ایجاد پوشش چندلایه، ابتدا یک لایه CrN بر سطح زیرلایه ایجاد شد و به این منظور از تارگت کروم با خلوص ۹۹/۹۹ استفاده شد. در ادامه، تبخیر کروم قطع و تبخیر CrAl با ترکیب ۷۰٪Al-۳۰٪Cr بمنظور ایجاد پوشش CrAlN آغاز شد. عناصر فلزی کروم و آلومینیوم همراه با نیتروژن یونیزه شده و تحت ولتاژ بایاس بطرف سطح زیرلایه شتاب گرفتند تا پوشش CrAlN روی سطح رسوب داده شود. این فرآیند به صورت متناوب تکرار شد تا پوشش چندلایه شکل گرفته و به ضخامت مورد نظر برسد. بعد از عملیات پوشش‌دهی، نمونه‌ها برش داده شده و کدگذاری شدند و ارزیابی پوشش از طریق تعیین مورفولوژی، ضخامت، فازیابی ترکیبات تشکیل شده و بافت کریستالوگرافی انجام یافت (جدول ۲).

جدول ۲. کدگذاری نمونه‌ها و مشخصات پوشش‌های نانو ساختار

روی فولاد زنگ‌نزن

کد نمونه	مشخصات پوشش	ضخامت کل پوشش (μm)	تعداد لایه‌های پوشش
S-0	زیرلایه بدون پوشش	-	-
S-2-1	تک‌لایه CrN/CrAlN	۲	۱
S-2-6	چندلایه CrN/CrAlN	۲	۶
S-2-12	چندلایه CrN/CrAlN	۲	۱۲
S-10-12	چندلایه CrN/CrAlN	۱۰	۱۲

^۱ $\theta - 2\theta$

^۲ X'pert High Score

^۳ Field Emission SEM

برای اطمینان از ایجاد پوشش‌های مورد نظر و شناسایی فازهای موجود در پوشش از دستگاه پراش پرتو ایکس

یافته‌های پژوهش و تحلیل آن‌ها

ساختار پوشش‌ها

جهت بررسی مورفولوژی پوشش‌ها، تصاویر سطح مقطع آن‌ها به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و FESEM تهیه شد که در شکل ۱ آورده شده است. تمامی پوشش‌ها از یک لایه نازک کروم (حدود ۳۰nm) روی سطح زیرلایه و سپس لایه‌های متناوب CrN و CrAIN روی آن تشکیل یافته‌اند. به دلیل ضخامت کم و شباهت رنگ و مشخصات ساختاری لایه کروم با نیتريد کروم، تشخیص این لایه به سهولت میسر نیست. رسوب‌گذاری لایه نازک کروم بعنوان لایه میانی روی سطح فولاد، بمنظور کنترل آلودگی‌های سطحی و کاهش لایه اکسیدی سطح زیرلایه است که منجر به برقراری پیوند با پوشش، کاهش گرادیان ترکیب شیمیایی و گرادیان تنشی و در نتیجه چسبندگی بهتر پوشش چندلایه نیتريدی به زیرلایه فولاد زنگ‌نزن است [۷]. لایه روشن CrN و لایه تیره رنگ و ضخیم‌تر CrAIN برای یکی از پوشش‌ها به صورت متناوب در شکل ۱ مشخص شده است و برای سایر پوشش‌ها نیز به همین صورت است. پوشش‌های انتخاب شده در این تحقیق در چند ضخامت تقریبی از یک تا ۱۲ لایه از فازهای CrN و CrAIN در نظر گرفته شد که برای پوشش‌های صنعتی جدید PVD استفاده می‌شوند. تصاویر میکروسکوپی تهیه شده از سطح مقطع پوشش‌های با ضخامت ۲ میکرومتر فصل مشترک صافی را نشان می‌دهد که بیانگر لایه‌های چگال و فشرده است. در پوشش‌های ضخیم‌تر و در شرایط نرخ تبخیر بالاتر، میکروذراتی در بعضی لایه‌ها دیده می‌شود که از مشخصه‌های اجتناب ناپذیر روش قوس کاتدی است؛ این‌گونه ذرات به صورت تقریباً کروی در مقطع پوشش ظاهر شده و باعث ناصافی لایه‌های بعدی می‌شوند.

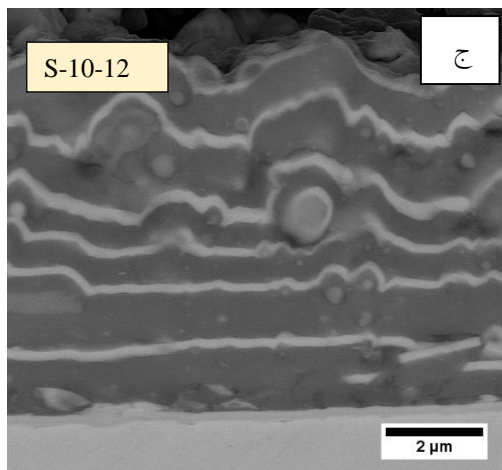
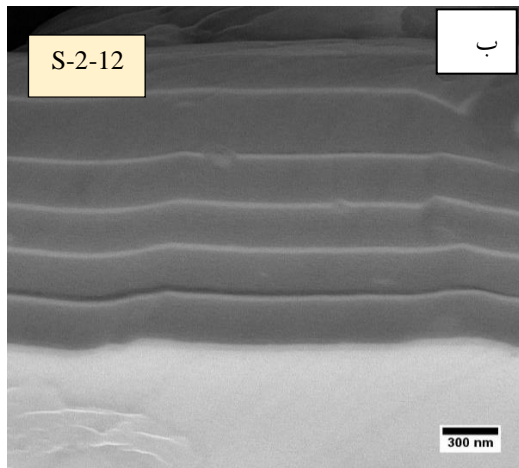
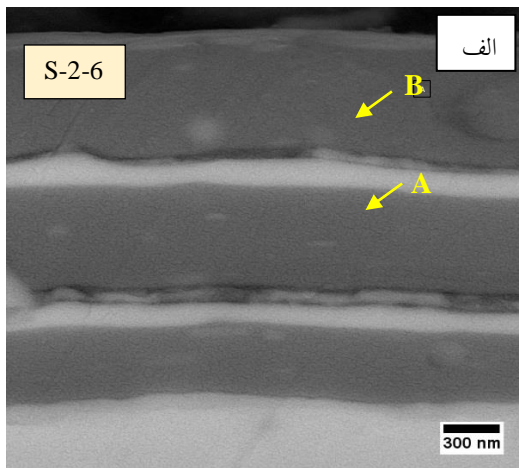
توپوگرافی پوشش‌ها مطابق با تصویر FESEM در شکل ۱ (نمونه S-10-12) حضور ماکروذراتی را با اندازه‌های مختلف در میان لایه‌های پوشش نشان می‌دهد که از

مشخصه‌های رسوب‌گذاری در محفظه PVD با قوس کاتدی است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ذرات تقریباً کروی شکل به ابعاد تقریبی یک تا چند میکرون به صورت غیریکنواخت بر سطح پوشش پخش شده است. این ذرات که در حین تبخیر تارگت توسط قوس الکتریکی بطرف سطح پرتاب شده‌اند، یکی از مشکلات اصلی پوشش‌های ایجاد شده توسط روش قوسی قلمداد می‌شوند. ماکروذرات در نتیجه پرتاب قطرات (Droplet) حین تبخیر تارگت پدید می‌آیند؛ سرعت تبخیر بسیار بالا حین فرآیند، موجب تولید خوشه‌های اتمی می‌گردد که قبل از یونیزه شدن کامل روی سطح زیرلایه رسوب می‌کنند. تجمع این اتم‌های خنثی نیز منجر به ایجاد میکروذرات در لایه‌های پوشش می‌شود و سطح پوشش را زیر کرده و بر خواص مکانیکی و تریبولوژیکی تاثیر می‌گذارد. میکروآنالیز سطح پوشش نیتريدی نشان داد که ذرات کروی شکل قطرات کروم بوده که بر اثر ذوب تارگت بطرف سطح زیرلایه پرتاب شده‌اند. حضور آلومینیوم در تارگت کروم-آلومینیوم، پرتاب ذرات را بر سطح پوشش تا حدی کنترل می‌کند.

اندازه دانه در پوشش‌های نیتريدی مورد آزمایش با استفاده از الگوهای پراش پرتو ایکس و به کمک رابطه شرر محاسبه شد. با کاهش دمای زیرلایه اندازه دانه‌های پوشش کاهش می‌یابد و پیک‌های حاصل از پراش پهن‌تر می‌شوند. اندازه دانه با استفاده از عرض پیک در وسط ارتفاع (FWHM) و قراردادن آن در معادله شرر محاسبه شد؛

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

D میانگین اندازه دانه‌ها، λ طول موج پرتو ایکس و θ زاویه پراش است. اندازه دانه محاسبه شده برای صفحات (۱۱۱) برابر ۱۸ نانومتر بدست آمد؛ با آن‌که مقادیر بدست آمده از رابطه (۱) تقریبی است و خطای زیادی دارد اما نشان می‌دهد پوشش‌های نیتريدی CrN و CrAIN تولید



شکل ۱. تصاویر FESEM سطح مقطع پوشش‌های چندلایه CrN/CrAlN با آشکارساز BSE؛ (الف) نمونه S-2-6، (ب) نمونه S-2-12، (ج) نمونه S-10-12.

شده به روش رسوب فیزیکی بخار قوس کاتدی ساختاری نانوکریستالی دارند. یونیزه شدن مواد تبخیری و کنترل سرعت رسوب یون‌ها روی زیرلایه باعث تشکیل دانه‌هایی با اندازه نانو در پوشش می‌شود و اندازه دانه‌های پوشش عامل مؤثری در افزایش سختی آن است. تحقیقات تلیلی و همکارانش [۸] در زمینه پوشش‌های نیتريدی رسوب فیزیکی بخار نشان داد که این پوشش‌ها نانوکریستالی است و از نانوذراتی تشکیل یافته که توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری تایید شده است.

ضریب بافت کریستالی پوشش‌های نیتريدی مورد آزمایش با استفاده از داده‌های پراش پرتو ایکس و مقایسه شدت نسبی آن‌ها با شدت خطوط پراش متناظر در کارت استاندارد JCPDS برای نیتريد کروم (CrN) محاسبه شد که نتایج آن در جدول ۳ ارائه شده است. مقادیر ضریب بافت نشان می‌دهد که پوشش‌های مورد تحقیق روی فولاد زنگ نزن در ضخامت کم دارای بافت مرجح ۲۲۲ هستند. با افزایش ضخامت بالاتر از ۲ میکرون بافت ۲۲۲ کاهش یافت و در ضخامت‌های بالا (نمونه S-10-12) بافت مرجح تغییر کرده و به ۲۰۰ و ۳۱۱ تبدیل شد. تغییر تعداد لایه‌های پوشش از ۶ به ۱۲ لایه در ضخامت یکسان، بافت مرجح را تغییر نداده اما بر شدت آن تاثیر گذاشته است بنحوی که ضریب بافت در پوشش ۶ لایه برابر ۳/۸ و در پوشش ۱۲ لایه بدست آمده است.

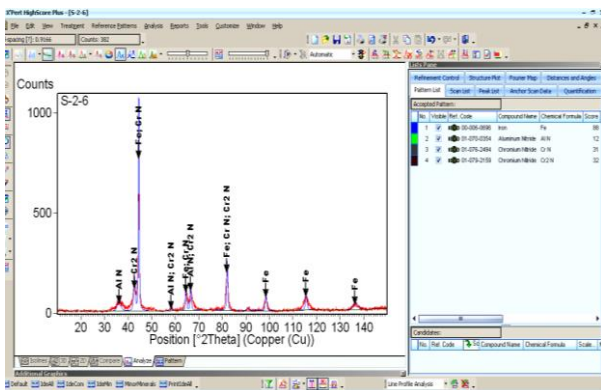
جدول ۳. نتایج محاسبه بافت کریستالی پوشش‌ها

نمونه پوشش‌دار	ضریب بافت	ضریب بافت	ضریب بافت	ضریب بافت	ضریب بافت
S-2-1	۰/۰۷	۰/۳	۰/۵	۰/۲	۴/۱
S-2-6	۰/۰۳	۰/۶	۰/۲	۰/۳	۳/۸
S-2-12	۰/۰۲	۱/۴	۰/۲	۰/۷	۲/۷
S-10-12	۰/۳	۱/۸	۰/۵	۲/۱	۰/۳

ترکیب شیمیایی پوشش‌ها

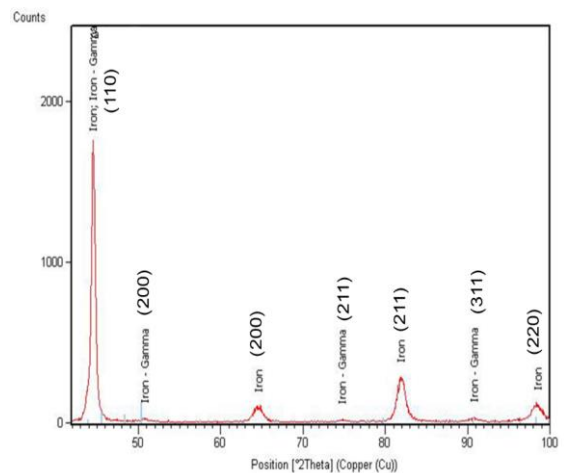
الگوی پراش پرتو ایکس در نمونه‌هایی با تعداد لایه و یا ضخامت بالاتر علاوه بر فاز CrN دو فاز با شبکه کریستالی هگزاگونال (Cr₂N و AlN) را هم نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۴ مشخص است فاز CrN که باید برای صفحه (۱۱۱) در $2\theta = 37/6$ و صفحه (۲۰۰) در $2\theta = 43/6$ پراش داشته باشد، به دلیل حل شدن آلومینیوم در شبکه CrN ثابت شبکه تغییر کرده و پیک‌ها به زوایای بالاتر انتقال یافته‌اند. به این ترتیب پیک (۲۰۰) نیتريد کروم در زاویه $44/6$ روی پیک Fe منطبق شده و پیک (۱۱۱) این فاز با AlN همپوشانی یافته است.

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) فولاد زنگ‌نزن ۴۲۰ در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک‌های موجود نمایانگر فولاد زنگ‌نزن دوفازی است که فاز گاما یا آستنیت نیز پس از عملیات حرارتی در ساختار مشهود است؛ در زاویه $44/6$ درجه، پیک قوی این فولاد ظاهر شده که متعلق به صفحات (۱۱۰) شبکه bcc است.



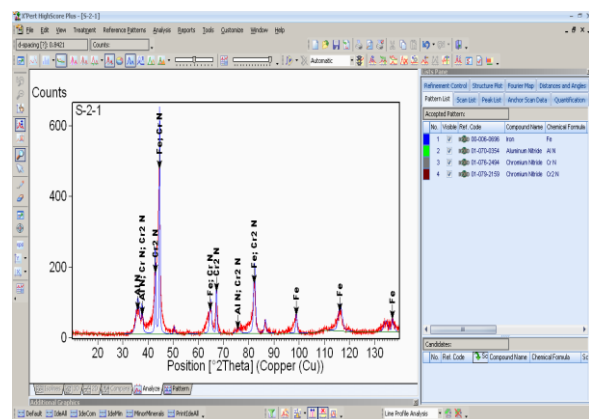
شکل ۴. الگوی پراش پرتو ایکس پوشش نیتريدی چندلایه (S-2-6) رسوب داده شده روی فولاد زنگ‌نزن AISI 420

مقایسه الگوهای پراش در دو نمونه دو میکرونی و ده میکرونی نشان می‌دهد که پهنای پیک‌ها بطور کلی یکسان نیست و پوشش ضخیم‌تر پیک‌های پهن‌تری دارد. مطالعات قبلی [۹] حاکی از آن است که در پوشش‌های دو جزئی، با افزایش نسبت اتمی Al/Cr، میزان شدت پیک‌ها کاهش می‌یابد؛ اضافه شدن Al به ساختار CrN و جایگزین شدن Al بجای Cr سبب ایجاد اعوجاج در ساختار کریستالی می‌شود (ایجاد محلول جامد). اندازه دقیق 2θ پیک‌های CrAIN یا CrN به میزان Al در ترکیب بستگی دارد. با افزایش میزان Al در ترکیب پوشش، اندازه زاویه صفحه (۱۱۱) افزایش می‌یابد و پیک



شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس فولاد زنگ‌نزن ۴۲۰.

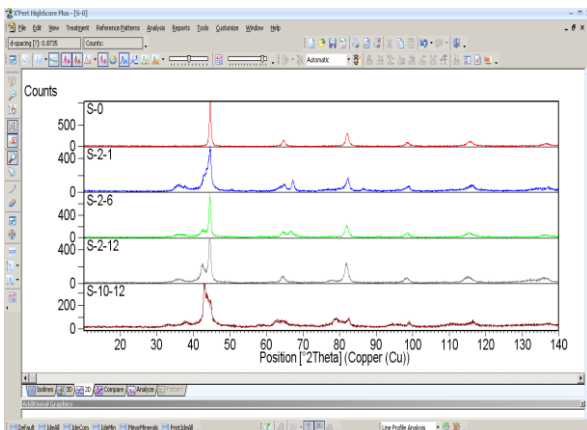
ساختار کریستالی پوشش‌ها توسط پراش پرتو ایکس تعیین شد. الگوی پراش نمونه پوشش‌دار تک لایه به ضخامت ۲ میکرون در شکل ۳ نشان می‌دهد که پوشش کریستالی و طبق محاسبه اندازه دانه‌ها از روی پهنای پیک‌ها، نانو ساختار است. به دلیل ضخامت کم لایه، الگوی بدست‌آمده از XRD شامل پیک‌های مربوط به پوشش و زیرلایه است.



شکل ۳. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه تک لایه S-2-1

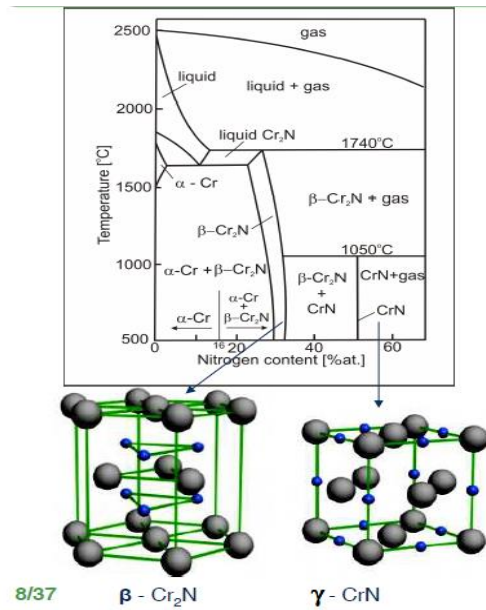
شکل ۸ نمایانگر تطبیق فازهای مورد بحث در نمونه‌ها است.

الگوهای پراش پرتو ایکس برای پوشش‌های با زیرلایه و شرایط رسوب گذاری یکسان با ضخامت‌های مختلف، در شکل ۹ آورده شده است. با افزایش ضخامت لایه‌ها از شدت پیک آهن کاسته می‌شود و شدت پیک CrN افزایش می‌یابد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در برخی از الگوهای پراش، علاوه بر CrN/CrAIN فاز Cr₂N هگزائگونال هم وجود دارد. علت تشکیل فاز Cr₂N آن است که فشار جزیی نیتروژن درون محفظه کمتر از مقدار لازم برای تشکیل فاز CrN بوده است. پیک‌های مربوط به فاز Cr₂N، متعلق به شماره کارت ۲۱۵۹-۰۷۹-۰۱ بود و پیک قوی این فاز برای همه پوشش‌ها در زاویه ۴۳/۱۷ درجه دیده شد. علاوه بر این، از آنجا که آلومینیوم درون شبکه هگزائگونال حلالیت ندارد، فاز AIN هم به صورت جداگانه تشکیل می‌شود [۱۱]. فاز AIN با شماره کارت ۰۳۵۴-۰۷۰-۰۱ در زوایای ۳۲، ۳۵، ۳۷ و ۶۵/۸ درجه ظاهر شد. حد حلالیت AIN در CrN مکعبی ۷۷/۲٪ است و این باعث می‌شود پیک‌ها به زوایای بالاتر انتقال یابند، بنحوی که شناسایی صحیح آن‌ها با نرم افزار اکسپرت میسر نباشد.



شکل ۹. الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌های با زیرلایه و شرایط رسوب گذاری یکسان و ضخامت‌های متفاوت.

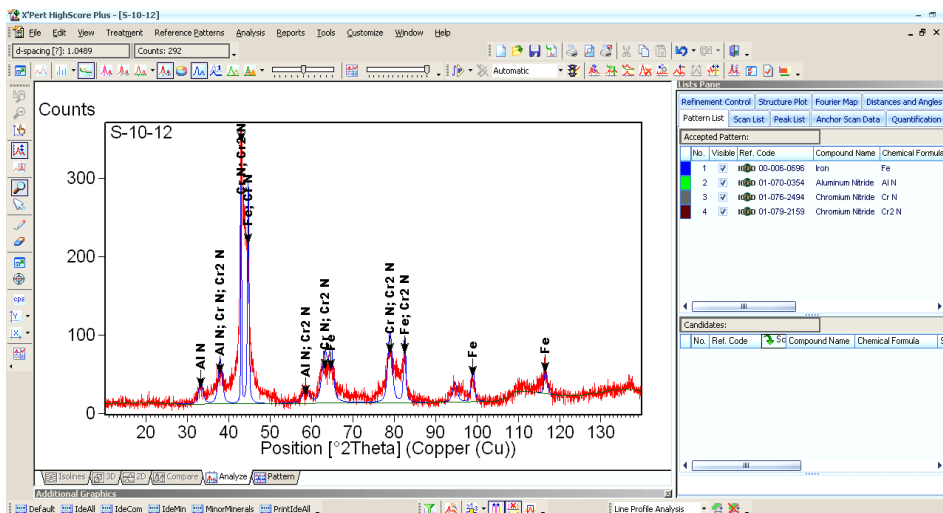
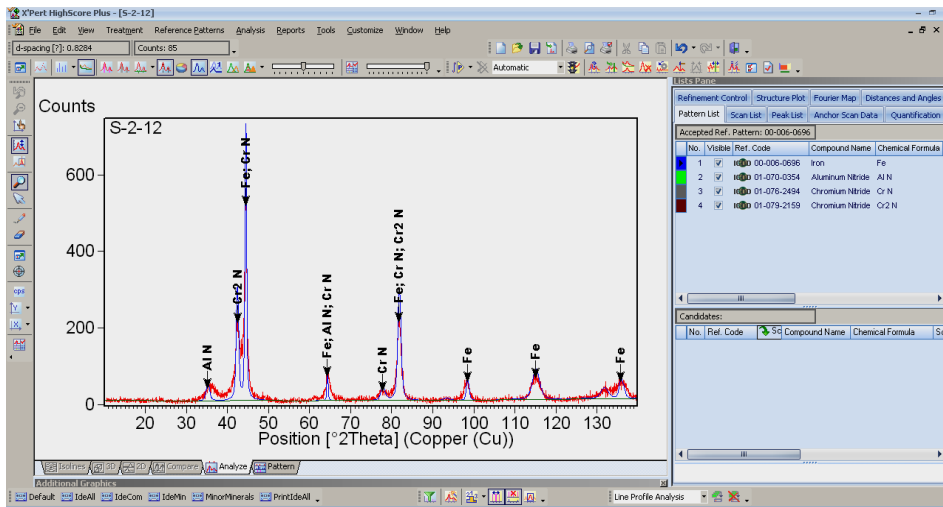
به سمت راست نمودار منتقل می‌شود. این امر نشان می‌دهد پارامتر شبکه کریستالی CrN کاهش یافته است [۱۰]. با افزایش نسبت اتمی $Al/Cr > 1/6$ ترکیب CrAIN به فوق اشباع می‌رسد و انحلال کامل دو فاز CrN و AIN رخ نمی‌دهد و فاز AIN با ساختار کریستالی هگزائگونال به صورت جدا در پوشش ایجاد می‌شود. به بیان دیگر، در پوشش $Cr_{1-x}Al_xN$ با افزایش $x > 0.7-0.6$ فازهای هگزائگونال Cr₂N و AIN هم تشکیل می‌شوند. با این وجود چون اکتیویته آلومینیوم بیشتر از کروم است دیده شده که گاهی AIN هگزائگونال هم در فاز CrAIN تشکیل می‌شود، حتی اگر نسبت آلومینیوم به کروم کمتر از ۱/۶ باشد. در شکل ۵ نمودار فازی دوتایی Cr-N و ساختارهای کریستالی فازهای نیتريد کروم مکعبی و هگزائگونال نشان داده شده است.



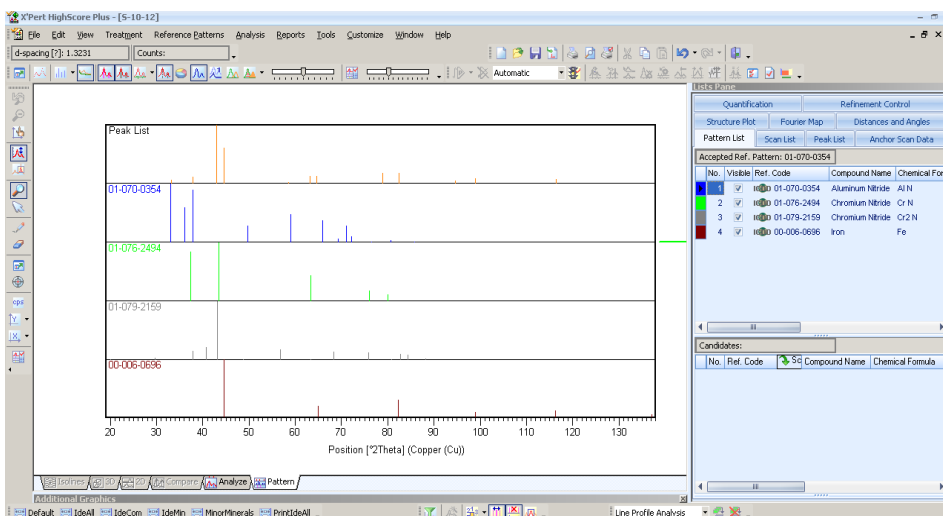
شکل ۵. نمودار فازی کروم- نیتروژن و ساختار کریستالی CrN و Cr₂N [۱۰].

الگوهای پراش همراه با فازیابی دو نمونه S-2-12 و S-0 در شکل ۶ ارایه شده است. در شکل ۷ خطوط کارت‌های استاندارد ASTM و تطبیق آن با پیک‌های نمونه S-2-12 آورده شده است؛ لیست دقیق زوایا و فاصله صفحات در دو نمونه S-2-12 و S-10-12 در

صرافی و همکاران، مطالعه فازی پوشش نانوساختار چند لایه نیتريد کروم آلومینیوم تولیدشده به روش، علوم و مهندسی سطح ۳۸ (۱۳۹۷) ۱۰۱

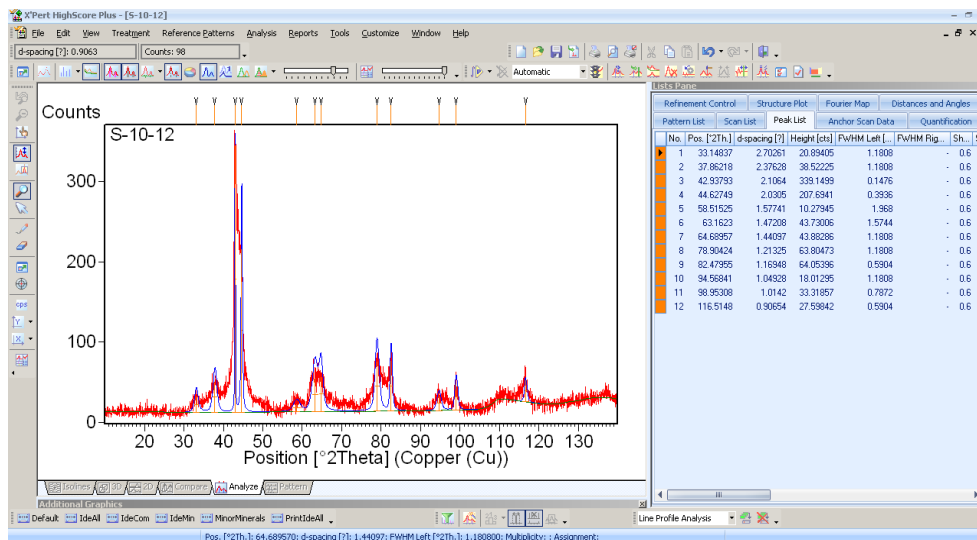
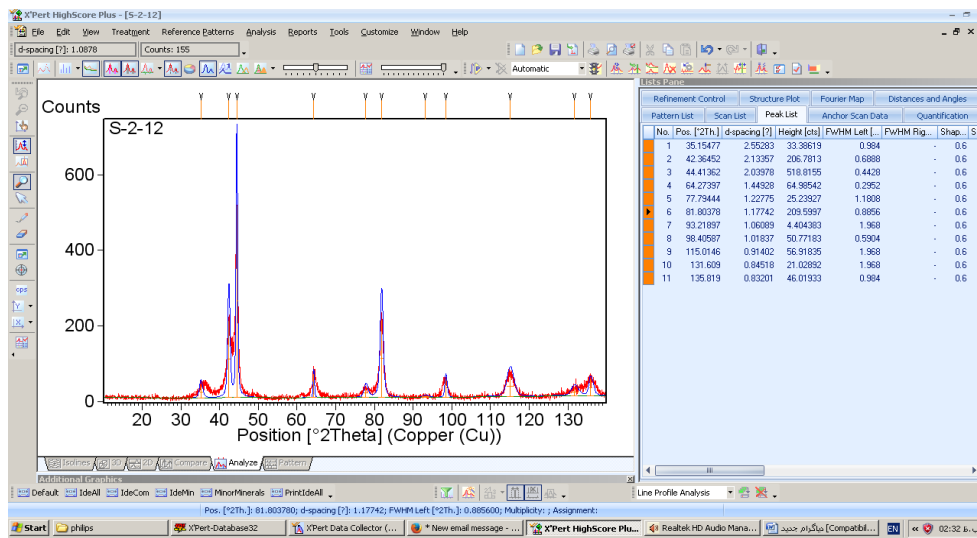


شکل ۶. الگوهای پراش همراه با فازبندی دو نمونه S-10-12 و S1-2-12



شکل ۷. خطوط کارت‌های استاندارد ASTM و تطبیق آن با خطوط نمونه S-2-12

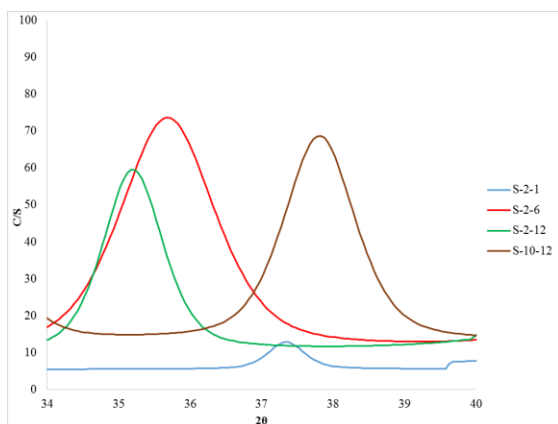
۱۰۲ صرامی و همکاران، مطالعه فازی پوشش نانو ساختار چند لایه نیتريد کروم آلومينيوم توليد شده به روش، علوم و مهندسی سطح (۱۳۹۷)۳۸



شکل ۸. لیست دقیق زوایا و فاصله صفحات در دو نمونه S-10-12 و S-2-12.

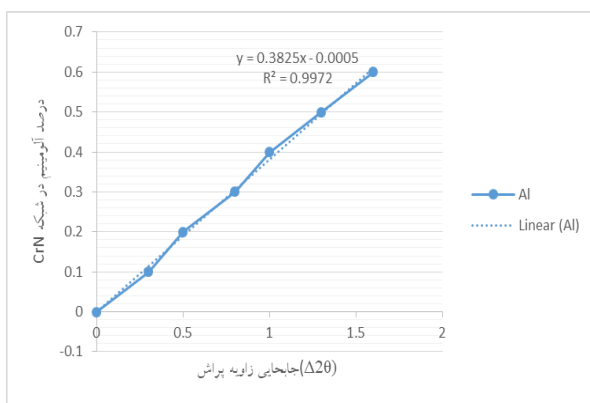
تحلیل روش فازبازی پوشش‌های نیتريدی

چالش موجود در فازشناسی پوشش‌های نیتريد کروم آلومينيوم شیفت پیک‌های مربوط به فاز CrN است. از مقایسه اطلاعات کارت استاندارد شماره ۰۱-۰۷۶-۲۴۹۴ با داده‌های الگوی پراش در شکل ۸ مربوط به نمونه S-10-12 مشخص می‌شود که پیک صفحات (۱۱۱) از زاویه ۳۷/۶۰ به ۳۷/۸۶ و پیک صفحات (۲۰۰) از زاویه ۴۳/۶۹ به ۴۴/۶۲ انتقال یافته است؛ پیک‌های انتقال یافته متعلق به فاز CrAlN یا CrN* است که ساختار fcc (از نوع NaCl) دارد.

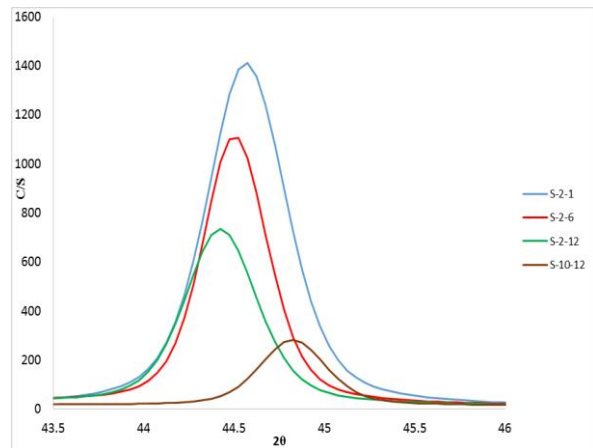


شکل ۱۰. میزان شیفت پیک صفحه (۱۱۱) در الگوی پراش.

آلومینیوم نسبت به کروم اندازه اتمی بزرگتری دارد؛ شعاع اتمی آن برابر $1/430$ آنگستروم و از کروم بزرگتر است اما شعاع یونی آلومینیوم سه ظرفیتی $0/51$ آنگستروم و از کروم کوچکتر است. با ورود آلومینیوم به شبکه CrN و جایگزینی با یونهای کروم، تا حدود 60% فاز جدیدی تشکیل نمی شود اما شبکه کوچک می شود، بنحوی که ثابت شبکه نیتريد کروم آلومینیوم به $4/028$ آنگستروم می رسد. فاصله صفحات کریستالی نیز متناسب با این شبکه کاهش یافته و در نتیجه زوایای براگ افزایش می یابند؛ خطوط پراش به سمت زوایای بزرگتر منتقل می شوند. این شرایط سبب می شود که پوشش CrAlN در پراش پرتو ایکس با فازبندی معمول نرم افزار اسپرت قابل شناسایی نباشد. شکل ۱۲ که بر اساس محاسبات کریستالوگرافی ترسیم شده نشان می دهد با ورود آلومینیوم به شبکه نیتريد کروم، زاویه پراش صفحات 200 تقریباً بطور خطی افزایش می یابد و هنگامی که آلومینیوم 40 درصد نقاط fcc را در شبکه CrN اشغال کند، میزان جابجایی این پیک (2θ) باید به حدود یک درجه برسد. نتایج فازبندی نمونه های پوشش دار بر مبنای نرم افزار اسپرت و روش تحلیلی در جدول ۴ آورده شده است.



شکل ۱۲. جابجایی زاویه پراش صفحات (200) شبکه CrN با افزایش درصد آلومینیوم در شبکه.



شکل ۱۱. میزان شیفیت پیک صفحه (200) در الگوی پراش.

مقدار این شیفیت ثابت نیست و مطابق شکل های ۱۰ و ۱۱ به ضخامت پوشش بستگی دارد. بنحوی که برای پوشش های 2 میکرونی مقدار شیفیت پیک (200) حدود $0/72 = 44/41 - 43/69$ درجه است. در حالی که برای ضخامت 10 میکرونی $0/93 = 44/62 - 43/69$ درجه است. اثر تعداد لایه های پوشش چندان قابل توجه نیست و تنها حدود $0/1$ درجه، پوشش 12 لایه نسبت به پوشش نک لایه شیفیت دارد. برای پوشش های ضخیم تر دمای داخلی محفظه و در نتیجه دمای نمونه ها افزایش یافته و شرایط ایجاد پوشش Cr_2N فراهم می شود. به این دلیل پوشش ده میکرونی فاز Cr_2N را با پیک های شاخص و بلندتری نشان می دهد. با تشکیل فاز Cr_2N مقدار کروم در فاز CrAlN کمتر می شود یا به بیان دیگر مقدار نسبی Al در فاز CrAlN بیشتر می شود. نتیجه این امر شیفیت بیشتر پیک CrAlN به زوایای پراش بالاتر است. ساختار کریستالی نیتريد کروم از نوع NaCl است که یون های کروم در نقاط fcc و یون های نیتروژن در موقعیت های هشت وجهی (اکتاهدرال) قرار گرفته اند. شعاع اتمی کروم $1/249$ آنگستروم و شعاع یون سه ظرفیتی آن $0/63$ آنگستروم است [۱۲] که با احتساب شعاع یون نیتروژن سه ظرفیتی، ثابت شبکه CrN برابر $4/140$ آنگستروم بدست می آید. این عدد با ثابت شبکه نیتريد کروم که از نتایج پراش پرتو ایکس حاصل شده است مطابقت دارد.

جدول ۴. فازيابی نمونه‌ها بر اساس برنامه اکسپرت و روش تحلیلی

فازيابی (بر اساس تحلیل فازها)	فازيابی (طبق نرم افزار اکسپرت)	نمونه (2θ) S-10-12	زاویه پراش نمونه (2θ) S-2-12
AlN	AlN	۳۳/۱۴۸	۳۵/۱۵۴
CrAlN	CrN, Cr ₂ N, AlN	۳۷/۸۶	-
CrAlN	CrN, Cr ₂ N	۴۲/۹۳۷	۴۲/۳۶۴
CrAlN	CrN	۴۲/۶۲۷	۴۴/۴۱۳
AlN, Cr ₂ N	AlN, Cr ₂ N	۵۸/۵۱	-
CrAlN	Cr ₂ N, Fe	۶۴/۶۸۹	۶۴/۲۷۳
CrAlN	CrN, Cr ₂ N	۷۸/۹۰۴	۷۷/۷۹۴
CrAlN	Fe, Cr ₂ N, CrN	۸۲/۴۷۹	۸۱/۸۰۳
Cr ₂ N	Cr ₂ N	۹۴/۵۶۸	۹۳/۲۱۸

۲- الگوی پراش پرتو ایکس به تعداد لایه‌های پوشش بستگی ندارد اما ضخامت کل پوشش در شدت پیک‌های زیرلایه موثر است.

۳- فازيابی پوشش‌ها توسط پراش پرتو ایکس نشان داد که اضافه شدن آلومینیوم در شبکه CrN و ایجاد پوشش CrAlN باعث جابجایی پیک‌ها و انتقال آن‌ها به زوایای پراش بالاتر می‌شود. اگر نسبت آلومینیوم به کروم بیشتر از ۱/۶ برسد، فاز AlN نیز پدیدار می‌گردد.

۴- به دلیل عدم وجود کارت استاندارد برای نیتريد‌های چندجزیی، شناسایی آن‌ها با نرم‌افزار اکسپرت میسر نیست. فازيابی قطعی فاز CrAlN و سایر نیتريد‌های مشابه دو یا چند جزیی، باید به میزان حل شدن آلومینیوم در CrN و شیفت پیک‌های ناشی از آن هم توجه کرد.

مراجع

1. W. Chen, G. Zheng, Y. Lin, S. Kwon, S. Zhang, *Comparison of AlCrN and AlCrTiSiN coatings deposited on the surface of plasma nitrocarburized high carbon steels*, Appl. Surf. Sci. 332 (2015) 525-532.
2. H.C. Barshilia, B. Deepthi, N. Selvakumar, A. Jain, K.S. Rajam, *Nanolayered multilayer coatings of CrN/CrAlN prepared by reactive DC magnetron sputtering*, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 5076-5083.
3. W. Gissler and H. A. Jehn, *Advanced techniques for surface engineering*, Vol. 1: Springer Science & Business Media, 2013.
4. J. Sanchez, O. Sanchez, L. Ipaz, W. Aperador, J. Caicedo, C. Amaya, M.H. Landaverde, F.E. Beltran, J. Munoz-Saldana, G. Zambrano, *Mechanical, tribological, and electrochemical behavior of Cr_{1-x}Al_xN coatings deposited by reactive magnetron co-sputtering method*, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 2380-2387.
5. Z. H. Xie, M. Hoffman, P. Munroe, A. Bendavid, and P. J. Martin, *Deformation mechanisms of TiN multilayer coatings alternated by ductile or stiff interlayers*, Acta Materialia, 56 (2008) 852-861.

نتیجه‌گیری

در پژوهش انجام شده پوشش‌های نانوساختار چند لایه CrN/CrAlN با فرآیند صنعتی رسوب فیزیکی بخار قوس کاتدی روی زیرلایه‌هایی از جنس فولاد زنگ نزن ۴۲۰ رسوب داده شد. از مشاهدات میکروسکوپی ساختار، آنالیز عنصری و فازيابی دقیق پوشش‌ها توسط نرم‌افزار اکسپرت و تطابق آن‌ها به اطلاعات کریستالی فازهای نیتريدی، نتایج حاصل از این تحقیق را می‌توان به صورت زیر خلاصه نمود:

۱- پوشش‌ها بطور کلی ساختاری متراکم و نانوکریستال داشته و اندازه کریستالیت‌ها بر اساس رابطه شرر، در نرم افزار اکسپرت، بلورک‌هایی با ابعاد ۹ نانومتر برای AlN و ۱۸ نانومتر برای Cr₂N بدست آمد که ساختار نانو را تایید می‌کند. حضور میکروذرات در پوشش از مشخصه‌های روش قوس کاتدی است که سبب زبری سطح پوشش و افت برخی خواص مکانیکی می‌شود.

6. Q. Wang, F. Zhou, and J. Yan, *Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests*, Surface and Coatings Technology, 285 (2016) 203-213.
7. Maedeh Falsafein, Fakhreddin Ashrafizadeh, Alireza Kheirandish, *Influence of thickness on adhesion of nanostructured multilayer CrN/CrAlN coatings to stainless steel substrate*, Surfaces and Interfaces, 13 (2018) 178-185.
8. B. Tlili, C. Nouveau, M.J Walock, M. Nasri, T. Ghrib, *Effect of layer thickness on thermal properties of multilayer thin films produced by PVD*, Vacuum, 86(2012)1048-1056.
9. J. Romero, M.A. Gomez, J. Esteve, F. Montala, L. Carreras, M. Grifol, A. Lousa, *CrAlN coatings deposited by cathodic arc evaporation at different substrate bias*, Thin solid Film, 515 (2006) 113-117.
10. X.Z. Ding, A.L.K. Tan, X.T. Zeng, C. Wang, T. Yue, C.Q. Sun, *Corrosion resistance of CrAlN and TiAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc*, Thin Solid Films, 516 (2008) 5716-5720.
11. L. Aihua, D. Jianxin, C. Haibing, C. Yangyang, and Z. Jun, *Friction and wear properties of TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN PVD nitride coatings*, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 31(2012) 82-88.
12. B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-rays Diffraction*, 3rd Edition, Pearson Education Limited, 2014.