

تأثیر دمای لایه‌نشانی بر ریزساختار و خواص سطحی پوشش نانوساختار TiAlN اعمال‌شده به روش PACVD

امیر عبدالله‌زاده

بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

مهدی رئوفی

گروه مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه اراک

حسن علم‌خواه

گروه مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

فرزاد محبوبی

دانشکده مواد و متالورژی دانشگاه صنعتی امیرکبیر

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱۰/۰۹ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۰۴/۱۲)

چکیده

هدف از این پژوهش، بررسی ریزساختار و خواص سطحی پوشش نانوساختار نیتريد تیتانیوم-آلومینیوم (TiAlN) اعمال‌شده در دماهای مختلف لایه‌نشانی است. برای این منظور پوشش‌های نانوساختار TiAlN با استفاده از روش رسوب‌گذاری شیمیایی از فاز بخار به کمک پلازما با جریان مستقیم پالسی (DC-PACVD) بر سطح فولاد ابزار گرم‌کار (H11) نیتروژن‌دهی شده لایه‌نشانی شدند. پوشش‌ها در شرایط یکسان درصد چرخه کار، بسامد و نسبت گازی $H_2/Ar/N_2$ به ترتیب در ۳۳ درصد، ۱۰ کیلوهرتز و ۴۰۰/۱۵۰/۵۰ سانتی‌متر مکعب و در دماهای ۴۷۰، ۴۸۵، ۵۰۰ و ۵۱۵ درجه سانتی‌گراد به روش PACVD لایه‌نشانی شدند. برای بهبود استحکام چسبندگی پوشش‌های TiAlN به زیرلایه، از میان‌لایه پوشش TiN استفاده شد. برای مشخصه‌یابی پوشش‌ها از دستگاه‌های SEM، FESEM، XRD و همچنین برای ارزیابی خواص مکانیکی و چسبندگی پوشش‌ها از ریزسختی سنچ ویکرز و آزمون خراش بهره گرفته شد. نتایج دلالت می‌کند بیشینه سختی پوشش TiAlN، اعمال‌شده در دمای ۴۸۵ درجه سانتی‌گراد است که به عوامل مختلف از جمله ثابت شبکه، اندازه بلورک و مقدار کلر در ترکیب شیمیایی پوشش، نسبت داده می‌شود. همچنین تشکیل لایه نازک نانومتری Fe_4N در فصل مشترک پوشش با زیرلایه در دمای بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، موجب تضعیف چسبندگی پوشش TiAlN به زیرلایه می‌شود. با ارزیابی کمی میزان چسبندگی پوشش‌ها، مشخص شد که پوشش ایجادشده در دمای ۴۸۵ درجه سانتی‌گراد بیشینه مقدار بار بحرانی خراش (۲۳ نیوتن) را تحمل می‌کند. **واژه‌های کلیدی:** دمای لایه‌نشانی، استحکام چسبندگی، پوشش TiAlN، نیتروژن‌دهی پلاسمایی، فرایند PACVD

Effect of deposition temperature on the microstructure and surface properties of TiAlN nanostructured coating deposited by PACVD method

Hasan Elmkhah

Department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

Amir Abdollah-zadeh

Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Farzad Mahboubi

Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Mehdi Raoufi

Department of Materials Engineering, Arak University, Arak, Iran

(Received 30 December 2021, accepted 3 July 2022)

Abstract

The purpose of this study is to investigate the microstructure and surface properties of titanium-aluminum nitride (TiAlN) nanostructured coatings produced at different deposition temperatures. The TiAlN nanostructured coatings were deposited on nitrided hot-work tool steel (H11) using pulsed direct current plasma assisted chemical vapor deposition method (DC-PACVD). The coatings were produced under the same conditions such as duty cycle, frequency and $H_2/Ar/N_2$ gas ratio at 33%, 10 kHz and 400/150/50 sccm, respectively. Also the specimens were deposited at temperatures of 470, 485, 500 and 515 °C by PACVD method. TiN coating interlayer was used to improve the adhesion strength of TiAlN coatings to the substrate. FESEM, SEM and XRD devices were used to characterize the coatings and Vickers micro-hardness and scratch test were used to evaluate the mechanical properties and adhesion strength of the coatings. The results indicated that the maximum hardness of TiAlN coating produced at 485 °C. It is attributed to various factors such as lattice parameter, crystallite size and amount of chlorine in the chemical composition of the coating. Also, due to the formation of a nanoscale-thin layer of Fe_4N at the interface between the coating and the substrate at the temperatures above 500 °C, the adhesion strength of the TiAlN coating reduces. By quantitative evaluation of the adhesion of the coatings, it was found that the coating formed at the temperature of 485 °C withstands the maximum critical load (23 N) of the scratch.

Keywords: Adhesion strength; PACVD; TiAlN nanostructured coating; Deposition temperature.

E-mail of corresponding author: h.elmkhah@basu.ac.ir.

مقدمه

روش رسوب‌گذاری شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاسما (PACVD) را پایه‌گذاری نمایند [۱۰]. با این حال هم‌اکنون روش PVD و PACVD در صنعت به‌طور گسترده‌ای در حال استفاده هستند. یکی از دیگر تفاوت‌های عمده این دو روش، حالت فیزیکی پیش ماده‌های مورد استفاده است. در روش PVD، در بیش‌تر مواقع ماده هدف به‌صورت جامد و با درصد خلوص بالا است. به‌عنوان مثال برای ایجاد پوشش نانوساختار TiAlN با استفاده از روش کندوپاش واکنشی، ماده هدف که از جنس TiAl است و در این فرایند یون‌های کندوپاش شده با گاز N₂ موجود در محفظه واکنش می‌دهند و پوشش نانوساختار TiAlN را بر بستر ایجاد می‌کنند. ولی در روش PACVD، غالباً پیش‌ماده‌ها ترکیبات شیمیایی به‌صورت مایع از جمله ترکیبات سمی کلریدی مانند TiCl₄ و AlCl₃ هستند. این پیش‌ماده‌ها در طی فرایند لایه‌نشانی در محیط پلاسما یونیزه می‌شوند و بخش عمده کلر تجزیه‌شده، با هیدروژن به‌صورت ترکیب HCl از محفظه خارج می‌شود و وارد محفظه تله سرد می‌شود و در نهایت واکنش اصلی با حضور نیتروژن و یون‌های Al و Ti به‌صورت پوشش TiAlN در می‌آید و بر بستر ایجاد لایه می‌نماید. لذا یکی از محدودیت‌های اصلی روش CVD در مقایسه با روش PVD، حضور عناصر ناخالصی چون کلر در حین فرایند است که ممکن است در پوشش حضور یابد و موجب تضعیف خواص مکانیکی پوشش شوند [۱۱]. در پژوهش کاواتا و همکاران مشخص شد که با افزایش دمای لایه‌نشانی، میزان عناصر ناخالصی کاهش می‌یابد [۱۲]. بنابراین، هدف از این پژوهش بررسی تأثیر دمای فرایند لایه‌نشانی بر ریزساختار و خواص سطحی پوشش نانوساختار نیتريد تیتانیوم-آلومینیوم (TiAlN) اعمال‌شده با استفاده از روش PACVD است.

پوشش‌های بر پایه تیتانیوم (Ti) از جمله TiC، TiN، TiB₂ به‌عنوان پوشش‌های سخت مطرح هستند که در طی چند دهه اخیر بسیار مورد توجه صنعت بوده‌اند. همچنین پوشش‌های سه‌جزیی Ti-X-N که در آن X می‌تواند عناصری مانند آلومینیوم، کروم، سیلیسیوم یا فلزات دیگر باشد، کاندیدای گزینه‌های مناسبی برای پوشش‌های دوجزییی به‌شمار می‌روند، چرا که به‌علت تشکیل محلول جامد به پوشش خواص مکانیکی و مقاومت به سایش ویژه‌ای می‌بخشند [۱]. در این میان پوشش نانوساختار TiAlN به‌علت خواص فوق‌العاده آن، اهمیت ویژه‌ای یافته است و هم‌اکنون در صنعت به‌طور گسترده از آن استفاده می‌شود. علاوه بر سختی بالای پوشش نانوساختار TiAlN در دمای اتاق در مقایسه با پوشش TiN، این پوشش در دماهای بالا نیز خواص مکانیکی خود را حفظ می‌کند [۲]. همچنین از این پوشش‌ها در کاربردهای مقاومت به فرسایش ذرات جامد [۳]، ابزارهای برش در سرعت بالا [۴]، کاربردهای سایشی دما بالا [۵] و مواردی از این قبیل بهره‌جسته‌اند.

تاکنون برای دستیابی به پوشش‌های سخت نانوساختار TiAlN، روش‌های متنوعی از جمله روش رسوب‌گذاری فیزیکی از فاز بخار (PVD) [۶ و ۷] و روش رسوب‌گذاری شیمیایی از فاز بخار (CVD) [۸] مورد استفاده قرار گرفته است. نقص اصلی روش PVD، خط دید^۱ بودن فرایند پوشش‌دهی است [۹]. به بیان دیگر با استفاده از این روش، پوشش قطعات حفره‌دار و قالب‌های با اشکال هندسی پیچیده امکان‌پذیر نیست. از سوی دیگر دمای بالای لایه‌نشانی در روش CVD (بالاتر از دمای بازپخت فولاد)، محدودیت جدی این روش به‌شمار می‌رود. از این‌رو محققان با بهره‌گیری از انرژی پلاسما توانسته‌اند بر مشکل دمای بالا در روش CVD فایق آیند و

² - Plasma-assisted chemical vapor deposition

¹ - Line-of-sight

مواد و روش‌ها

در این تحقیق از فولاد گرم‌کار AISI H11 (DIN 1.2343) به‌عنوان زیرلایه استفاده شد. نمونه‌ها به شکل استوانه‌ای با ارتفاع ۱ سانتی‌متر و در قطر ۲ و ۵ سانتی‌متر تهیه شدند و تحت عملیات حرارتی سرمایش سریع و بازپخت قرار گرفتند. برای سرمایش سریع، نمونه‌ها در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه و برای عملیات بازپخت، نمونه‌ها در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۴۵ دقیقه گرم شدند و به ترتیب در روغن و هوا سرد شدند. سپس با هدف زیرسازی قطعات، فرایند نیتروژن‌دهی پلاسمایی (PN) به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۸۵ درجه سانتی‌گراد اعمال شد. برای دستیابی به خواص مطلوب در فرایند PN، ترکیب گازی نیتروژن و هیدروژن نسبت به هم به ترتیب ۲۰ و ۸۰ درصد انتخاب شد [۱۳] تا از تشکیل لایه سفید ترکیبی (Fe₄N) پرهیز شود. متغیرهای فرایند اعمال نیتروژن‌دهی پلاسمایی در جدول ۱ آورده شده‌اند. شایان ذکر است که فرایند دوگانه عملکرد مطلوب‌تری نسبت به حالتی که صرفاً پوشش سخت اعمال شود، از خود نشان می‌دهد [۱۴]. سپس در ادامه، پوشش میان‌لایه Ti/TiN و پوشش TiAlN به روش PACVD لایه‌نشانی شدند. در این فرایند، پوشش میان‌لایه از جنس TiN به مدت یک ساعت اعمال شد تا موجب بهبود چسبندگی پوشش اصلی و زیرلایه شود [۱۵]. سپس پوشش نانوساختار TiAlN به مدت ۱۵۰ دقیقه روی نمونه‌ها رسوب‌گذاری شد.

هر دو فرایند نیتروژن‌دهی پلاسمایی و لایه‌نشانی به‌صورت پیوسته در محفظه دستگاه PACVD پالسی جریان مستقیم (ساخت شرکت پلازما فناور امین) انجام شد. جزئیات کامل فرایند لایه‌نشانی اعم از شرایط فشار محفظه، دمای لایه‌نشانی، پتانسیل، چرخه کار و نسبت جریان گازهای مورد استفاده، در جدول ۱ آورده شده است.

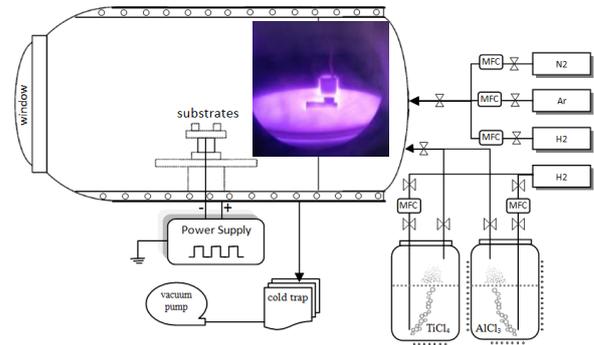
متغیر	فرایند PN	میان‌لایه TiN	پوشش TiAlN
زمان فرایند (دقیقه)	۲۴۰	۶۰	۱۵۰
دمای فرایند (سانتی‌گراد)	۴۸۵	۴۸۵	۴۷۰-۴۸۵- ۵۰۰-۵۱۵
درصد چرخه کاری $\frac{t_{on}}{t_{off}+t_{on}}$	۳۳	۳۳	۳۳
فشار محفظه (میلی بار)	۳	۳	۴
بسامد (کیلوهرتز)	۱۰	۱۰	۱۰
پتانسیل اعمالی (ولت)	۵۵۰	۵۸۰	۶۱۵
جریان گازها H ₂ /Ar/N ₂ (sccm)	۲۰۰/۱۰۰/۵۰	۳۰۰/۱۵۰/۵۰	۴۰۰/۱۵۰/۵۰
نسبت پیش-ماده‌ها $\frac{AlCl_3}{TiCl_4}$	-	sccm TiCl ₄ =۱۲	۲۴ به ۱۲ sccm

جدول ۱. متغیرهای فرایند PN، میان‌لایه TiN و پوشش TiAlN

پیش‌ماده‌های TiCl₄ و AlCl₃ در دمای محیط به ترتیب در حالت مایع و جامد هستند. برای انتقال پیش‌ماده به داخل محفظه، ابتدا آن‌ها به وسیله گرم‌کن‌های مربوط به ترتیب تا دمای ۴۰ و ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد گرم شدند و سپس با استفاده از جریان گاز H₂ (به‌عنوان گاز حامل)، به داخل محفظه واکنش هدایت شدند. در شکل ۱ شمایی از دستگاه PACVD و متعلقات آن که در بخش مهندسی مواد دانشگاه تربیت مدرس نصب شده، آورده شده است. در این مقاله پوشش‌های اعمال‌شده بر زیرلایه فولادی در طی فرایند دوگانه PN/TiN/TiAlN، تحت عنوان پوشش‌های TiAlN معرفی می‌شوند.

استاندارد 00-002-1221، ساختاری مشابه به پوشش TiN دارد. همان‌طورکه از نمودارهای الگوی پراش ملاحظه می‌شود ترکیب محلول جامد TiAlN از جانشینی اتم‌های Al در ساختار پوشش TiN بدست آمده است. تشکیل محلول جامد با استفاده از شواهد ذیل قابل توجیه است: (۱) عدم مشاهده ساختار بلوری دیگر متشکل از آلومینیوم از جمله AlN و Al_2O_3 در ترکیب پوشش و (۲) مشاهده جابجایی جزئی کل نمودار پراش به سمت زوایای بیش‌تر (در مقایسه با TiN) به دلیل اختلاف شعاع اتمی تیتانیوم و آلومینیوم.

تصاویر الگوی پراش پوشش‌ها نشان می‌دهد که پوشش‌های نانوساختار TiAlN اعمال‌شده در صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) وجود دارد. این نشان‌گر وجود دانه‌بندی در همه جهات و در هم-ریختگی در جهات بلوری است که بر خواص مکانیکی پوشش‌ها مؤثر است. همچنین همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، در اثر افزایش دمای لایه‌نشانی، پیک‌های نمودار پراش پرتو ایکس به صورت جزئی به سمت چپ (زاویه‌های کوچکتر) جابجا شده که در تحلیل خواص

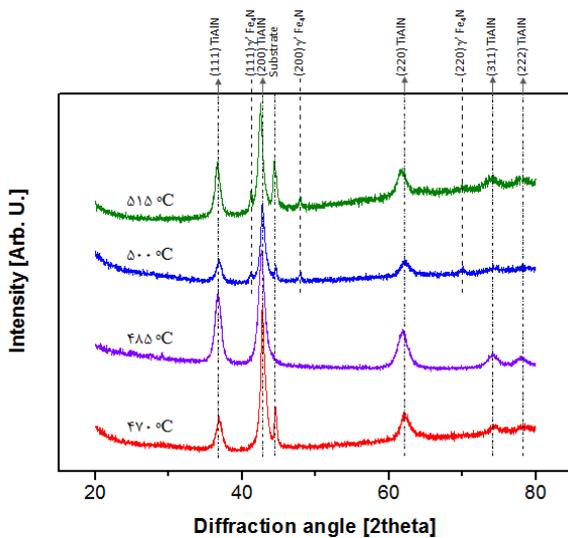


شکل ۱. شمایی از دستگاه رسوب‌گذاری شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاسما (PACVD).

برای مطالعه ساختار بلوری پوشش‌ها از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس (XRD N8 Bruker) با استفاده از بازتاب پرتوی ایکس مشخصه CuK_{α} با طول موج مشخصه $1/54056$ آنگستروم، با زاویه پراش 20° تا 80° درجه با اندازه هر گام 0.05° درجه، ولتاژ 40 کیلوولت و جریان 15 میلی‌آمپر بهره گرفته شد. برای بررسی ریزساختار و هندسه سطح پوشش از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (S4800-HitachiFE-SEM) با ولتاژ 15 کیلوولت و برای ارزیابی کمی استحکام چسبندگی پوشش از دستگاه آزمون خراش (مدل J&L، scratch test) استفاده شد. در این آزمون نوک فرورونده الماسی با نیروی 0 تا 50 نیوتن در امتداد مسیر 8 تا 10 میلی‌متر خراشی روی سطح پوشش به جای می‌گذازد. میزان عددی نیرویی که موجب کندگی پوشش می‌شود، به عنوان بار بحرانی شناخته می‌شود.

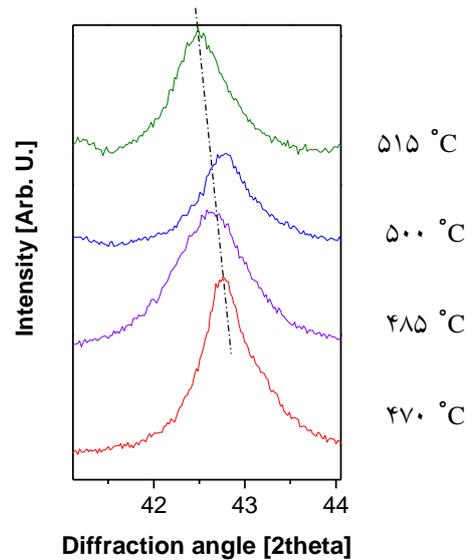
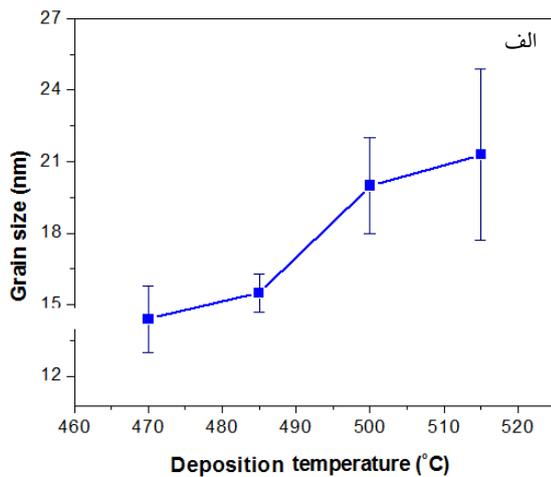
نتایج و بحث

تأثیر دمای لایه‌نشانی بر ساختار بلوری پوشش TiAlN شکل ۲ نمودارهای الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌های TiAlN اعمال‌شده به روش PACVD در دماهای مختلف لایه‌نشانی را نشان می‌دهد. از نمودارهای الگوی پراش ملاحظه می‌شود همه پوشش‌های اعمالی، مطابق کارت

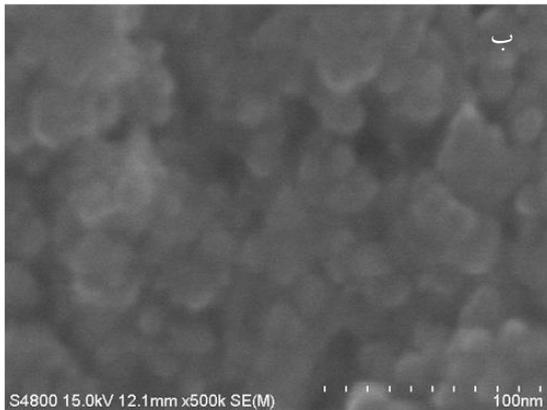


مکانیکی مورد بحث قرار خواهد گرفت.

شکل ۲. نمودارهای الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌های TiAlN اعمال‌شده در دماهای مختلف لایه‌نشانی.



شکل ۳. جابجایی پیک (۲۰۰) نمودارهای الگوی پراش پوشش‌های نانوساختار TiAlN در دماهای مختلف لایه نشانی.



شکل ۴. الف) نمودار تغییرات اندازه دانه پوشش نانوساختار TiAlN در اثر افزایش دمای لایه‌نشانی و ب) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پوشش TiAlN لایه‌نشانی شده در دمای ۴۷۰ درجه سانتیگراد.

ارزیابی تأثیر دمای لایه نشانی بر سختی پوشش TiAlN

شکل ۵ میزان سختی تجربی اندازه‌گیری شده برای پوشش‌های TiAlN لایه‌نشانی شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار مشاهده می‌شود، مقدار سختی در دمای ۴۸۵ درجه سانتی‌گراد، بیشینه مقدار است که با کاهش و یا افزایش دمای لایه‌نشانی از میزان آن کاسته می‌شود. در تحلیل چرایی دستیابی به بیشینه میزان سختی در دمای ۴۸۵ درجه سانتی‌گراد ممکن است مجموع چند عامل در آن دخالت داشته باشد. احتمالاً برخی عوامل مانند ثابت شبکه، اندازه بلورک و حضور

شکل ۴ الف نمودار اندازه بلورک محاسبه‌شده با استفاده از رابطه شرر برای پوشش‌های نانوساختار TiAlN لایه‌نشانی‌شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش دمای لایه‌نشانی، اندازه بلورک‌ها درشت‌تر شده که به علت پدیده رشد دانه در دماهای بالا است. از سوی دیگر بر اساس رابطه هال-پچ در مواد بس‌بلور [۱۶]، با افزایش اندازه دانه موجب کاهش مرزدانه و در نتیجه موجب کاهش سختی خواهد شد. بنابراین زمانی که در ارزیابی خواص مکانیکی صرفاً اثر اندازه دانه مدنظر باشد، با افزایش دما میزان سختی کاهش خواهد یافت؛ بنابراین برای ارزیابی و تحلیل خواص مکانیکی (که در بخش بعد ارایه خواهد شد) بایستی سایر عوامل مؤثر را نیز مدنظر قرار داد.

$$H_{int} = Kd^{-2.5} \quad (2)$$

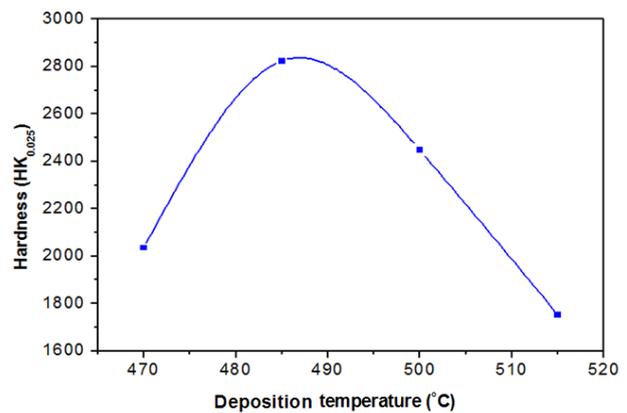
که در این رابطه H_{int} سختی ذاتی ماده، K ثابت ماده و d فاصله صفحات بلوری است [۱۶]. این رابطه بیانگر آن است که هرچه فاصله صفحات بلوری افزایش یابد، موجب کاهش سختی می‌شود.

از سوی دیگر، با توجه به ماهیت روش رسوب‌گذاری شیمیایی از فاز بخار، احتمال حضور عناصر ناخالصی که معمولاً از طریق پیش‌ماده‌ها وارد می‌شود، وجود دارد. از این‌روست که در ارزیابی‌های خواص نهایی پوشش‌های سخت (مانند رفتار مکانیکی و خواص سایشی)، باید نوع ترکیب شیمیایی و حضور ناخالصی‌ها را مدنظر قرار داد.

با اندازه‌گیری درصد ترکیب شیمیایی پوشش‌های TiAlN لایه‌نشانی در دماهای مختلف، مشخص شده است که با افزایش دما از ۴۷۰ تا ۵۱۵ درجه سانتی‌گراد، درصد کلر موجود در پوشش کاهش می‌یابد [۱۲]. بنابراین با افزایش دما میزان کلر به حداقل مقدار می‌رسد. از آن‌جهت که حضور عنصر کلر ممکن است به‌عنوان عامل منفی بر خواص مکانیکی باشد [۱۸]، کاهش آن موجب بهبود خواص نهایی پوشش خواهد بود.

میزان عنصر کلر از آن جهت در دماهای بالاتر کاهش می‌یابد که امکان تشکیل پیوند HCl ساده‌تر و خروج از پوشش تسهیل می‌شود. لذا افزایش هرچه بیشتر کلر، هرچند موجب کاهش عناصر مزاحم می‌شود ولی در مقابل موجب بروز اثرات دیگری چون افزایش اندازه دانه و افزایش ثابت شبکه و صفحات بلوری خواهد شد. لذا برای ارزیابی خواص مکانیکی، لازم است که کلیه اثرات مثبت و منفی در ارزیابی خواص مدنظر قرار گیرد (مطابق شکل ۶) تا بتوان ارزیابی و تحلیل صحیحی از موضوع ارائه نمود.

عنصر کلر در ترکیب شیمیایی پوشش، در سختی نهایی پوشش موثر است. برآیند این عوامل نشانگر آن بوده است که بهینه میزان سختی در دمای ۴۸۵ درجه سانتی‌گراد است. در ذیل به برخی از این عوامل اشاره می‌شود.



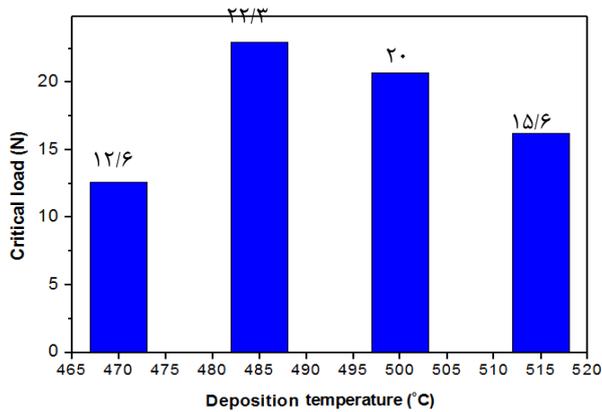
شکل ۵. نمودار مقایسه سختی پوشش‌های TiAlN لایه‌نشانی شده در دماهای مختلف.

با استفاده از تحلیل نمودارهای پراش پرتو ایکس که در شکل ۳ نشان داده شده است، مشاهده می‌شود که با افزایش دمای لایه‌نشانی، پیک صفحه مرجح (۲۰۰)، به سمت زاویه کمتر (سمت چپ) انحراف یافته است که این خود، مطابق رابطه براگ (رابطه ۱) بیانگر افزایش ثابت شبکه و فاصله صفحات بلوری است [۱۷]. با جای‌گذاری ثابت شبکه پوشش‌ها در رابطه (۲) ملاحظه می‌شود که با افزایش دما سختی پوشش‌ها به مقدار بسیار جزئی کاهش می‌یابد. این رابطه ارتباط منطقی میان انرژی پیوند کووالانس و فاصله صفحات بلوری را ارائه می‌دهد [۱۶]. در اثر افزایش ثابت شبکه، فاصله صفحات بلوری افزایش یافته و در نتیجه تنش پسماند کاهش می‌یابد. در این صورت کاهش سختی مورد انتظار است.

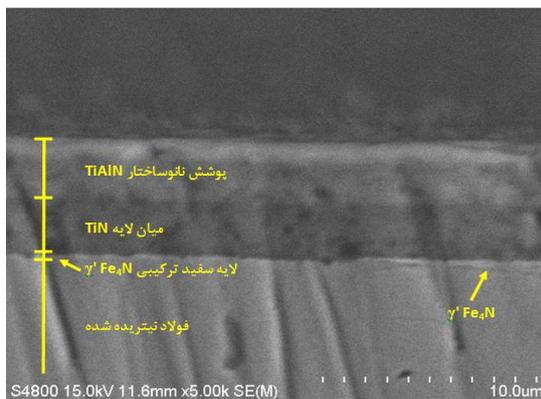
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (1)$$

که در این رابطه θ زاویه پراش، n مرتبه پراش، d فاصله صفحات بلوری و λ طول موج است.

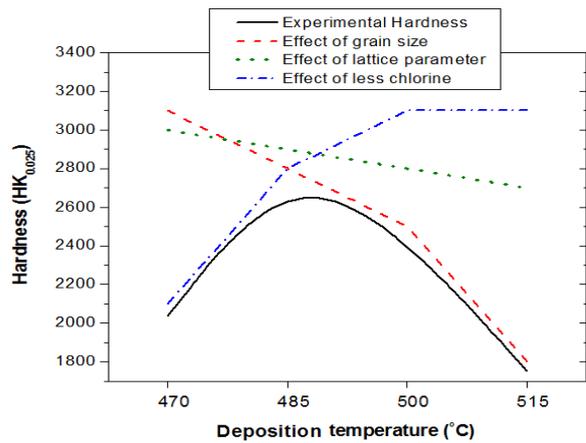
سفید ترکیبی است که قبل از پوشش‌دهی ظاهر شده است. ممکن است دمای بالای لایه‌نشانی موجب تشکیل لایه نیتریدی به سطح بستر شده باشد. به هر حال این لایه سفید مانع چسبیدن پوشش به زیرلایه شده است که نتایج موجود در شکل ۷ را تصدیق می‌کند. برای بررسی بیشتر، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع که در شکل ۸ آورده شده است، لایه سفید ترکیبی قابل مشاهده است. همچنین تصاویر از سطح شکست پوشش ناشی از آزمون خراش (شکل ۹) نشان می‌دهد که لایه سفید باعث شکست ترد پوشش و کاهش بار بحرانی آن شده است.



شکل ۷. مقایسه میزان بار بحرانی پوشش‌های نانو ساختار TiAlN لایه‌نشانی شده در دماهای مختلف.



شکل ۸. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشان دهنده حضور لایه سفید Fe_4N بین زیرلایه و پوشش TiAlN در دمای لایه‌نشانی بالای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۶. اثر اندازه دانه، ثابت شبکه و حضور عنصر ناخالصی بر سختی نهایی پوشش نانو ساختار TiAlN اعمال شده در دماهای مختلف لایه‌نشانی و نیز نمودار سختی تجربی این پوشش‌ها.

برای درک بهتر موضوع، اثر اندازه دانه، اثر ثابت شبکه و اثر عنصر ناخالصی کلر بر سختی پوشش در شکل ۶ به صورت تخمینی (به صورت خطوط منقطع) به تصویر کشیده شده است. لازم به ذکر است که خطوط منقطع، روند افزایش یا کاهش سختی را نشان می‌دهد که در بخش‌های دیگر مقاله در مورد آن بحث شد. برآیند این سه اثر، منجر به سختی نهایی شده است که بیشینه مقدار آن در دمای ۴۸۵ درجه سانتی‌گراد بدست آمده است.

تأثیر دمای لایه‌نشانی بر استحکام چسبندگی پوشش‌ها

شکل ۷، نمودار بار بحرانی برای ارزیابی میزان چسبندگی پوشش نانو ساختار TiAlN در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، میزان بار بحرانی برای شروع ترک روی پوشش در دمای ۴۸۵ درجه سانتی‌گراد بیشینه مقدار را دارا است. افزایش دمای لایه‌نشانی بیش از ۴۸۵ درجه سانتی‌گراد، موجب کاهش حد بار بحرانی و کاهش چسبندگی پوشش به زیرلایه شده است. یکی از دلایل مؤثر در این پدیده ممکن است به دلیل حضور لایه سفید ترکیبی Fe_4N [۱۹] باشد که در بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل شده است.

نتایج بدست آمده در الگوی پراش پرتو ایکس (شکل ۲) نشان می‌دهد که فاز Fe_4N تشکیل شده، همان فاز لایه

قطعه قرار دارد، واکنش داده و روی سطح قطعه‌کار به‌صورت FeN رسوب می‌کند. بنابراین یک فرآیند رسوب معکوس به‌طور همزمان با عمل کندوپاش انجام می‌شود. نیتريد آهن (FeN) تولید شده و از نظر تئوری دارای ۲۰/۰۵ درصد وزنی نیتروژن می‌باشد. این ترکیب ناپایدار است و به نیتريدهای با نیتروژن پایین‌تر مثل Fe_2N ، Fe_3N و Fe_4N تجزیه می‌شود. نیتروژن حاصل از این تجزیه یا به درون قطعه نفوذ می‌کند و یا به پلاسما باز می‌گردد [۹].

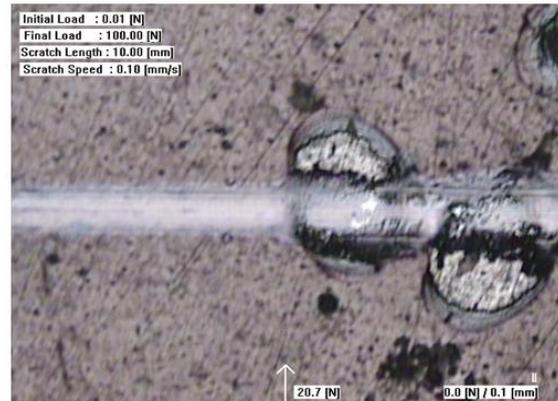
نتیجه‌گیری

پوشش‌های نانوساختار نیتريد آلومینیوم-تیتانیوم (TiAlN) با استفاده از روش رسوب‌گذاری شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاسما (PACVD) در دماهای مختلف ۴۷۰ تا ۵۱۵ درجه سانتی‌گراد اعمال شد. نتایج اصلی به شرح ذیل است:

- نتایج ارزیابی خواص مکانیکی نشان داد که پوشش اعمال‌شده در دمای ۴۸۵ درجه سانتی‌گراد بیشینه مقدار سختی (۲۸۰۰ میکروویکرز) و بهینه استحکام چسبندگی (۲۳ نیوتن) را دارا است. افت سختی در دماهای بالاتر از ۴۸۵ درجه سانتی‌گراد به عواملی از جمله افزایش اندازه دانه (رشد ۴۰ درصدی) و افزایش فاصله صفحات بلوری نسبت داده می‌شود.
- همچنین حضور فاز نیتريد آهن در نمودارهای XRD حاکی از تشکیل لایه نازک نانومتری Fe_4N در فصل مشترک پوشش با زیرلایه است که پیک مربوطه در دمای بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد. لذا افت استحکام چسبندگی پوشش در دماهای بالا احتمالاً به تشکیل این فاز مزاحم مربوط می‌شود.

مراجع

1. V. F. C. Sousa, F. J. Silva, G. F. Pinto, A. Baptista, R. Alexandre, *Review Characteristics and Wear Mechanisms of TiAlN-Based Coatings for*



شکل ۹. نحوه شکست و جدایش پوشش‌های TiAlN در آزمون خراش در دو حالت مختلف: الف) عاری از لایه سفید و ب) حاوی لایه سفید.

شکل ۹ تصویر میکروسکوپی نوری از مسیر خراش مربوط به آزمون کمی ارزیابی استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه را نشان می‌دهد. هرچه بار بحرانی جدایش پوشش بیشتر باشد، بیانگر چسبندگی بیشتر پوشش به زیرلایه است. عوامل بسیار در کاهش بار بحرانی موثر است که بایستی قبل از لایه‌نشانی آنرا برطرف نمود. لایه سفید ترکیبی Fe_4N از جمله این موانع مزاحم است. در فرایند لایه‌نشانی قبل از حضور پیش‌ماده $TiCl_4$ ، در محفظه گازهای H_2 ، N_2 و Ar به نسبت گفته شده وجود دارد که احتمالاً در دمای بالای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، شرایط لازم برای تشکیل لایه Fe_4N فراهم است که در نمودار XRD حضور این فاز مزاحم مشخص شده است. در فرآیند پلاسمایی، اتم‌های آهنی که از سطح کنده شده‌اند، با نیتروژن اتمی که در پلاسمای نزدیک سطح

prepared by pulsed D.C. plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 407 (2002) 38–44.

13. M.S. Mahdipoor, F. Mahboubi, H. Elmkhah, *The Influence of Plasma Nitriding Pre-Treatment on Tribological Properties of TiN Coatings Deposited by PACVD*, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 21 (2012) 958-964.

14. K.S. Klimek, A. Gebauer-Teichmann, P. Kaestner, K.T. Rie, *Duplex-PACVD coating of surfaces for die casting tools*, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 5628-5632.

15. H. Elmkhah, F. Mahboubi, A. Abdollah-zadeh, A.R. Sabour Rouhaghdam, *A new approach to improve the surface properties of H13 steel for metal forming applications by applying the TiAlN multi-layer coating*, *Journal of Manufacturing Process*, 32 (2018) 873-877.

16. Z.J. Liu, P.W. Shum, Y.G. Shen, *Hardening mechanisms of nanocrystalline Ti–Al–N solid solution films*, *Thin Solid Films*, 468 (2004) 161-166.

17. H. Elmkhah, A. Abdollah-zadeh, F. Mahboubi, A. Sabour rouhaghdam, K. H. Kim, *Qualitative evaluation of mechanical properties of nanostructured TiAlN coatings deposited on cutting tools by analysis of XRD results*, *Modares Mechanical Engineering*, 14 (2014) 61-66, (In Persian).

18. M.P. Gispert, *Tribological behaviour of Cl-implanted TiN coatings for biomedical applications*, *Wear*, 262 (2007) 1337-1345.

19. W. Kovacs, B. Russell, *An introduction to ion nitriding; What is it? Why is it used? Where is it used?*, *Ion nitriding palvince*, ASM, (1987).

Machining Applications: A Comprehensive Review, *Metals*, 11 (2021) 260.

2. P. H. Mayrhofer, A. Hörling, L. Karlsson, J. Sjöln, T. Larsson, and C. Mitterer, *Self-organized nanostructures in the Ti–Al–N system*, *Applied Physics Letter*, 83 (2003) 2049–2051.

3. K. Yamamoto, Y. Tatsuhira, Y. Iwai, *The Relationship between Coating Property and Solid Particle Erosion Resistance of AIP-Deposited TiAlN Coatings with Different Al Contents*, *Coatings*, 11 (2021) 992.

4. M. Moreno, J. M. Andersson, R. Boyd, M. P. Johansson-Jöesaar, L. J. S. Johnson, L. Rogström, *Crater wear mechanism of TiAlN coatings during high-speed metal turning*, *Wear*, 484–485 (2021) 204016.

5. P. V. Moghaddam, B. Prakash, E. Vuorinen, M. Fallqvist, J. M. Andersson, J. Hardell, *High temperature tribology of TiAlN PVD coating sliding against 316L stainless steel and carbide-free bainitic steel*, *Tribology International*, 159 (2021) 106847.

6. H. Naderi, H. Elmkhah, Y. Mazaheri, *Numerical and experimental investigations of mechanical behavior of hard TiAlN nanostructured coatings applied by PVD on HSS substrate*, *Modares Mechanical Engineering*, 19 (2019) 3063-3069, (In Persian).

7. H. Elmkhah, T.F. Zhang, A. Abdollah-zadeh, K.H. Kim, F. Mahboubi, *Surface characteristics for the Ti-Al-N coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering technique at the different bias*, *Journal of Alloys and Compounds*, 688 (2016) 820–827.

8. H. Elmkhah, A. Abdollah-zadeh, F. Mahboubi, A.R. Sabour Rouhaghdam, A. Fattah-alhosseini, *Correlation between the duty cycle and the surface characteristics for the nanostructured titanium aluminum nitride coating deposited by pulsed-DC PACVD technique*, *Journal of Alloys and Compounds*, 711 (2017) 530-540.

9. R.F. Bunshah, *Handbook of deposition technologies for films and coatings*, 2nd Ed, Noyes publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., (1999).

10. H.O. Pierson, *Handbook of chemical vapor deposition (CVD) principles, technology, and applications*, 4th Ed, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., (2001).

11. H. Elmkhah, A. Fattah-alhosseini, K. Babaei, A. Abdollah-zadeh, F. Mahboubi, *Correlation between Al-content and corrosion resistance for TiAlN coatings applied by PACVD technique*, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 8 (2020) 72-80.

12. K. Kawata, H. Sugimura, O. Takai, *Effects of chlorine on tribological properties of TiN films*