



## بررسی تغییرات ریزساختاری پوشش‌های نانوساختار سخت با تغییر ترکیب شیمیایی آنها با استفاده از میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی و عبوری

سارا خمسه<sup>۱\*</sup>، حسام‌الدین عراقی<sup>۲</sup>

۱-استادیار، گروه پژوهشی نانومواد و نانوفناوری، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۲-کارشناس ارشد، دانشکده مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران، صندوق پستی: ۷۷۵-۱۴۵۱۵

تاریخ دریافت: ۹۵/۲/۱۷ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۵/۸/۲۴ تاریخ پذیرش: ۹۵/۹/۱ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۵/۹/۶

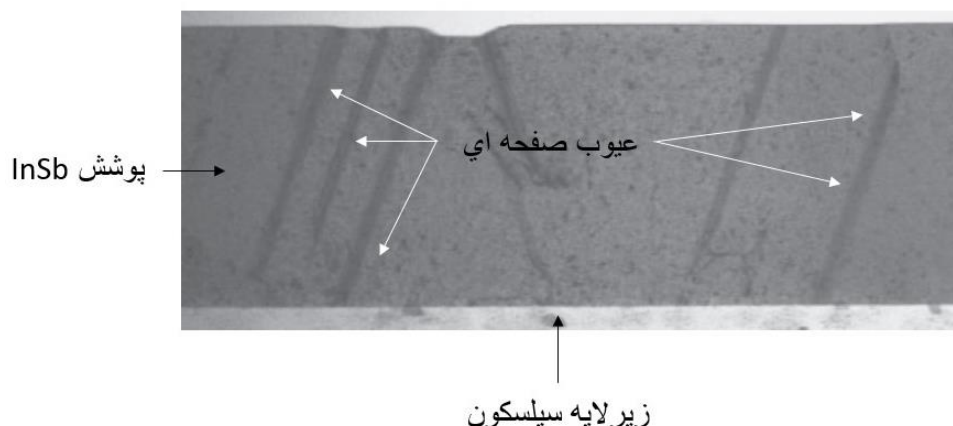
### چکیده

نتایج تحقیقات مختلف نشان داده است که رابطه‌ای قوی بین ریزساختار یک پوشش و خواص مکانیکی، الکتریکی و نوری آن وجود دارد. بررسی دقیق ریزساختار یک پوشش، به میکروسکوپ‌های الکترونی نیاز دارد که قدرت تشخیص آنها در محدوده نانو و یا حتی کوچک‌تر از آن باشد. هدف از استفاده میکروسکوپ‌های الکترونی در علم مواد، یافتن رابطه‌ی بین ریزساختار و خواص مختلف مواد است. در مقاله حاضر اصول کارکرد و روش تهیه نمونه مناسب برای میکروسکوپ‌های الکترونی با تمرکز بر میکروسکوپ الکترونی عبوری، به عنوان روشی مفید جهت ارزیابی ریزساختار پوشش‌های نانوساختار مورد بحث قرار خواهد گرفت. در انتها به منظور درک بهتر روش‌های استفاده از میکروسکوپ‌های الکترونی در شناخت ریزساختاری پوشش‌های نانوساختار، تغییرات ریزساختاری پوشش‌های CrAIN و نانوکامپوزیتی TiAIN/a-C با تغییر ترکیب شیمیایی آنها با استفاده از میکروسکوپ‌های الکترونی مورد بررسی قرار گرفته است.

### واژه‌های کلیدی

میکروسکوپ‌های الکترونی، پوشش‌های نانوساختار سخت، پوشش‌های نانوکامپوزیتی.

### چکیده تصویری





## Survey on Microstructural Change of Hard Nanostructured with Change of the Chemical Composition using Scanning and Transmission Electron Microscopy

Sara Khamseh<sup>1\*</sup>, Hesameddin Araghi<sup>2</sup>

1- Professor Assistant, Institute for Color Science and Technology, Department of Surface Coating and Novel Technology, Tehran, Iran,  
P. O. Box: 16765-654.

2-MSc Student, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran, P. O. Box: 14515-775.

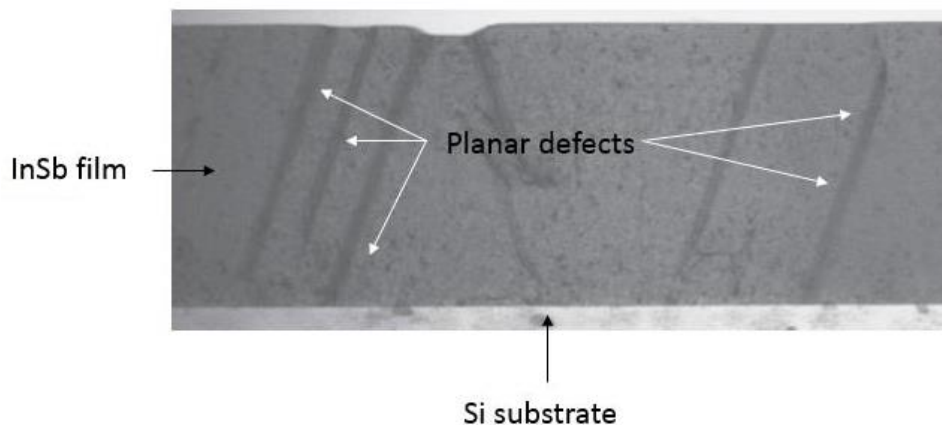
### Abstract

The results of different studies showed that there is a strong relation between microstructure and mechanical, electrical and optical properties of coatings. For microstructural studies of nanostructured coatings we need electron microscopies that can work and detect in nano scale or even less. The purpose of using electron microscopy is finding the relationship between microstructure and different properties of coatings. In current paper working principles and sample preparation method for electron microscopy observation with focus on transmission electron microscopy as an effective way for microstructure analysis of nanostructured coatings is discussed. Finally, in order to give better understanding of using electron microscopies in microstructural analysis of nanostructured coatings, microstructural change of CrAlN and TiAlN/a-C coatings with chemical composition studied using electron microscopy instruments.

### Keywords

Electron microscopies, Hard nanostructured coatings, Nanocomposite coatings.

### Graphical abstract

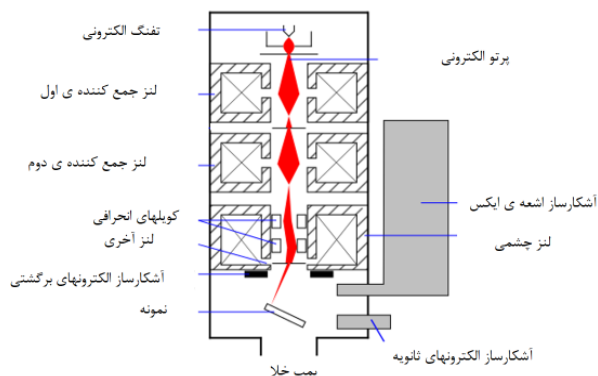


## ۱- مقدمه

پوشش‌های نانو ساختار پوشش‌هایی هستند که اندازه دانه و یا ضخامت آنها کوچک‌تر از ۱۰۰ nm باشد و به دو دسته اصلی تقسیم می‌شوند، پوشش‌های نانوکامپوزیت و پوشش‌های نانو چندلایه. پوشش‌های نانو ساختار در مقایسه با مواد حجیم، خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی بسیار ویژه‌ای از خود نشان می‌دهند که منجر به کاربردهای گسترده آنها در فناوری‌های بسیار پیشرفته شده است. این خواص ویژه از اندازه نانو آنها منتج می‌گردد. نتایج تحقیقات مختلف نشان داده‌اند که رابطه‌ای قوی بین ریزساختار و خواص این پوشش‌ها وجود دارد و دستیابی به یک ریزساختار بهینه جهت دستیابی به یک خاصیت ویژه در پوشش از اهمیت بالایی برخوردار است. به منظور درک رابطه ریزساختار-خواص در یک پوشش و برای اینکه بتوان خواص تریبولوژی آن را پیش‌بینی کرد باید تا حد امکان اطلاعاتی در مورد ریخت‌شناسی<sup>۱</sup>، ترکیب فازی و شیمیایی و ریزساختار آن به دست آورد. ریزساختار پوشش‌ها یعنی اندازه دانه‌ها، شکل دانه‌ها و ضخامت پوشش‌ها، به راحتی به وسیله تصاویر سطحی<sup>۲</sup> و سطح مقطعی<sup>۳</sup> که توسط میکروسکوپ الکترونی به دست می‌آید قابل ارزیابی هستند [۳-۱]. لازم به ذکر است که سیستم‌های میکروسکوپ الکترونی با ارزیابی الکترون‌های برگشت یافته و پرتو ایکس ایجاد شده در اثر برخورد پرتو الکترونی با سطح نمونه، این توانایی را دارند که اطلاعات بسیار مفیدی در مورد خصوصیات شیمیایی عناصر موجود در پوشش‌ها ارائه دهند. میکروسکوپ الکترونی به دسته‌ای از میکروسکوپ‌ها گفته می‌شود که از یک باریکه الکترونی با نمونه، سیگنال‌های مناسب تولید می‌شوند که توسط آشکارسازها دریافت و در نهایت به تصویر یا دیگر اطلاعات مورد نظر تبدیل می‌شوند. میکروسکوپ‌های الکترونی به دو دسته اصلی میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (شکل ۱)<sup>۴</sup> و عبوری (شکل ۲)<sup>۵</sup> تقسیم می‌شوند. از آنجایی که میکروسکوپ‌های الکترونی، ابزارهایی ارزشمند جهت تحلیل ریزساختاری پوشش‌های نانو ساختار هستند در مقاله حاضر اصول کارکرد و روش تهیه نمونه مناسب برای میکروسکوپ‌های الکترونی، با تمرکز بر میکروسکوپ الکترونی عبوری، به عنوان روشی مفید جهت ارزیابی ریزساختار پوشش‌های نانو ساختار مورد بحث قرار خواهد گرفت. در انتها به منظور درک بهتر روش‌های استفاده از میکروسکوپ‌های الکترونی در آنالیز ریزساختاری پوشش‌های نانو ساختار، بررسی ریزساختار پوشش‌های CrAIN و نانوکامپوزیتی TiAIN/a-C با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- اصول کارکرد میکروسکوپ‌های الکترونی

میکروسکوپ‌های الکترونی به دو دسته اصلی میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی و عبوری تقسیم می‌شوند. در میکروسکوپ الکترونی روبشی یک پرتو الکترونی با شتاب ۳۰-۱ کیلو الکترون ولت از طریق یک منبع الکترونی (تفنگ الکترونی)، به نمونه می‌تابد. سپس دو یا سه عدسی متمرکزکننده، پرتو الکترونی را کوچک می‌کنند تا حدی که در زمان برخورد با نمونه، قطر پرتو الکترونی در محدوده ۱۰-۲ nm باشد. در مرحله بعدی، روبش سطح انجام می‌شود. روبش سطح به صورت نقطه به نقطه تا زمانی که یک خط روبش شکل گیرد انجام می‌گیرد و این فرآیند به شکل خط به خط ادامه پیدا می‌کند. در این حالت در اثر واکنش متقابل پرتوی الکترونی و ماده، پرتوهای خاصی گسیل می‌شوند. این پرتوهای خاص جمع‌آوری می‌شوند و به منظور تصویرسازی، به یک تصویر دیجیتال دوبعدی تبدیل می‌شوند.



شکل ۱- شمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی [۴].

در میکروسکوپ الکترونی عبوری، تفنگ الکترونی، باریکه‌ای از الکترون‌های پر قدرت ایجاد می‌کند که قادر به عبور از داخل نمونه‌های بسیار نازک است. پس از خروج پرتو الکترونی از تفنگ الکترونی، دو یا چند عدسی متمرکز کننده قرار دارند که پرتوی الکترونی خارج شده از طریق تفنگ الکترونی را باریک نموده و قطر آن را در هنگام برخورد با نمونه کنترل می‌کنند. با تغییر خصوصیات این عدسی‌ها می‌توان سطحی از نمونه را که در معرض پرتو قرار می‌گیرد و نیز شدت پرتو تابیده شده بر روی نمونه را کنترل کرد. اولین تصویری که توسط عدسی‌های شیئی ایجاد می‌شود، معمولاً از بزرگنمایی ۱۰۰-۵۰ برابر برخوردار است. این تصویر توسط یک سری از عدسی‌های میانی و تصویری بزرگ شده و نهایتاً بر روی صفحه نمایش فلورسانس میکروسکوپ تابانده می‌شود. با استفاده از چند سری عدسی، می‌توان بزرگنمایی تصویر نهایی را تا یک میلیون برابر افزایش داد.

<sup>1</sup> Morphology

<sup>2</sup> Plane view image

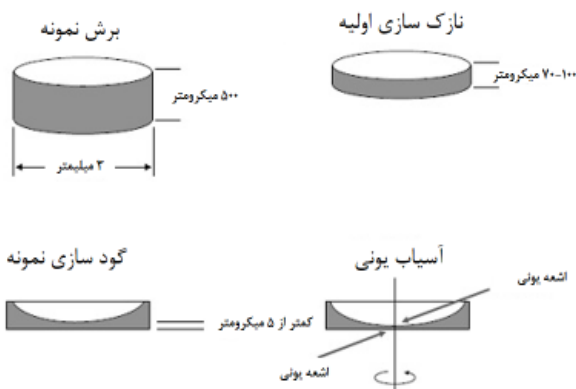
<sup>3</sup> Cross-sectional view

<sup>4</sup> Scanning Electron Microscopy (SEM)

<sup>5</sup> Transmission Electron Microscopy (TEM)

### ۳-۲- گودسازی نمونه‌ها

در این مرحله نمونه به وسیله‌ی یک گودساز نازک می‌شود تا زمان لازم برای مرحله نهایی که نازک‌کاری با استفاده از پرتو یونی است کاهش یابد و ناحیه بزرگی از سطح نمونه به ضخامت می‌رسد که بتواند پرتو الکترونی را عبور بدهد [۳]. شمایی از فرآیند گودسازی نمونه در شکل ۴ آمده است.



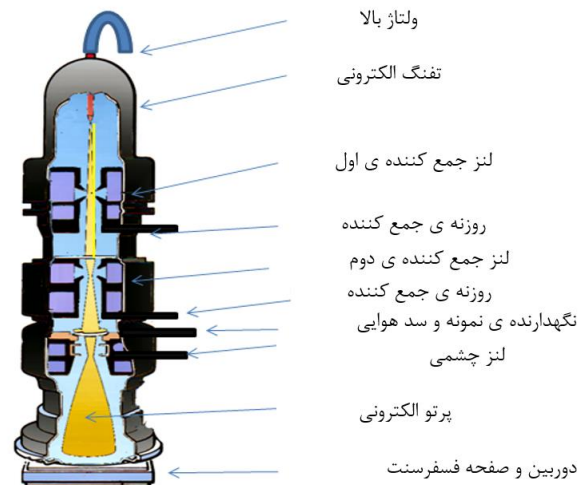
شکل ۳- شمایی از مراحل آماده‌سازی نمونه‌ی میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از پوشش‌های نانوساختار<sup>۵</sup>.



شکل ۴- شمایی از فرآیند گودسازی نمونه [۵].

### ۳-۳- نازک‌سازی با استفاده از پرتو یونی

به منظور دستیابی به نواحی شفاف الکترونی، صفحات گودشده، آسیاب یونی می‌شوند [۳]. آسیاب یونی یک فرآیند کندوپاش با انرژی حدود ۵ کیلوالکترون ولت است که در آن یون‌ها و اتم‌های خنثای کنده‌شده از کاتد با زاویه‌ای مشخص با سطح نمونه برخورد می‌کنند و اتم‌های سطح نمونه را از جا می‌کنند. انرژی و طبیعت یون‌ها، شدت پرتو برخوردی و زاویه تماس پرتو و طبیعت نمونه مهم‌ترین عوامل تعیین‌کننده سرعت نازک شدن هستند. سرعت نازک شدن معمولاً پایین است و زمان لازم برای رسیدن به نمونه شفاف به الکترون می‌تواند به چندین ساعت برسد. در ادامه به منظور درک بهتر روش‌های استفاده از میکروسکوپ‌های الکترونی در تحلیل ریزساختاری پوشش‌های نانوساختار، بررسی ریزساختار پوشش‌های CrAIN و نانوکامپوزیتی TiAIN/a-C با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مورد بررسی قرار می‌گیرد.



شکل ۲- شمایی از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) [۵].

### ۳- روش‌های آماده‌سازی نمونه‌ی پوشش‌های نانوساختار برای میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

در میکروسکوپ الکترونی عبوری، یک پرتوی الکترونی پراثری (حدود ۲۰۰ کیلوالکترون ولت) با نمونه‌ای که نسبت به الکترون شفاف است (ضخامت حدود ۱۵۰-۱۰۰ nm) برخورد می‌کند. تهیه نمونه‌ای با چنین ضخامت کم، تلفیقی از هنر و علم است و هم‌زمان به ابزارهای تهیه مناسب و روش و دقت بالای شخص آماده‌کننده نمونه نیاز دارد تا تکرارپذیری تهیه آنها ممکن گردد. از طرف دیگر نگهداری و جایابی نمونه‌های تهیه شده هم بسیار مشکل است زیرا نمونه تهیه شده بسیار نازک است و با کوچک‌ترین بی‌دقتی می‌شکند. به منظور تهیه نمونه‌های با کیفیت جهت تحلیل ریزساختاری لایه‌های نازک با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری، باید سه مرحله انجام شود که عبارتند از ورقه‌کردن ۴، گودکردن ۵ و نازک‌کاری ۶ با استفاده از پرتو یونی که در ادامه توضیح داده می‌شود [۳]. شمایی از مراحل آماده‌سازی نمونه از پوشش‌های نانوساختار در شکل ۳ آمده است.

### ۳-۱- تهیه ورقه

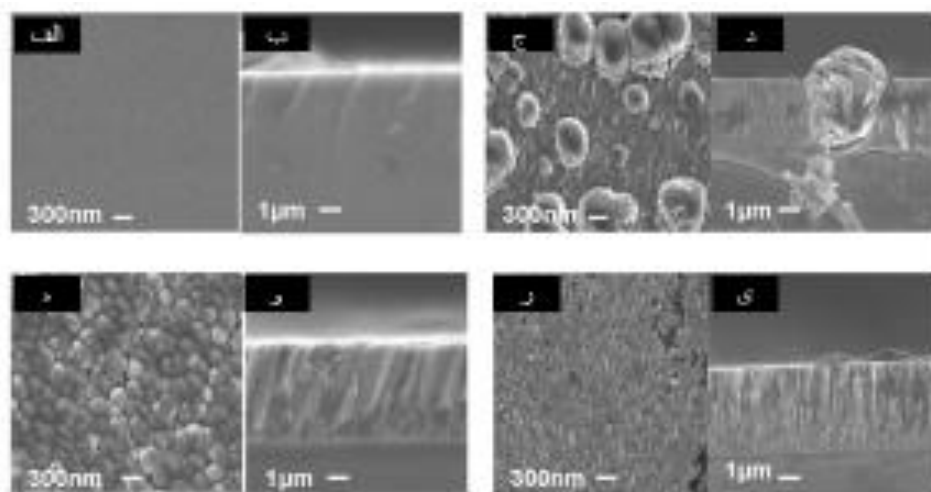
در این مرحله نمونه پوششی به شکل ورقه‌های نازک برش داده می‌شود. در مرحله‌ی بعد ورقه‌ها با استن شسته شده و با کاغذ صافی خشک می‌شوند [۳]. در مواردی که بریدن لایه‌های نازک از نمونه مشکل باشد ابتدا نمونه را به وسیله چسب به یک ورقه‌ی آلومینیمی می‌چسبانند تا استحکام مکانیکی آن افزایش یابد. سپس به آهستگی به وسیله یک تیغه الماسی آن را برش می‌دهند. سپس ورقه‌های نازک را روی گرم‌کن می‌گذارند تا آلومینیم از قطعه جدا شود و باقیمانده چسب را با استن تمیز می‌کنند.

#### ۴- بررسی ریزساختار پوشش‌های نازک با استفاده از میکروسکوپ الکترونی

الکتریکی یکسان و مقادیر مختلف سرعت جریان نیتروژن تهیه شدند. در پوشش‌های با مقادیر نیتروژن کم، پوشش‌هایی با ساختار بی‌شکل به دست آمدند. با افزایش سرعت جریان نیتروژن ساختار پوشش شامل مخلوطی از فازهای hcp-AlN و fcc-CrN بود. در پوشش با بالاترین جریان نیتروژن، ساختار پوشش fcc-CrN بود. با توجه به جدول، سختی پلاستیک پوشش‌ها در محدوده ۸ تا ۲۲ گیگاپاسکال تغییر کرد. از طرفی اندازه دانه‌ی پوشش‌ها با تغییر جریان نیتروژن تقریباً ثابت بود و تغییرات سختی پوشش‌ها را نمی‌توان به تغییرات اندازه دانه پوشش‌ها نسبت داد. ولی رابطه‌ی مستقیم بین مقدار فاز fcc-CrN پوشش‌ها و سختی بالاتر آنها وجود دارد. شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نمونه‌هایی که تحت مقادیر مختلف از جریان نیتروژن و توان الکتریکی تهیه شده‌اند را نشان می‌دهد. در پوشش‌هایی که تحت جریان نیتروژن کم تهیه شده بودند ساختاری ریزدانه مشاهده شد. پوششی که تحت کمترین مقدار نیتروژن تهیه شده بود ساختاری بسیار یکنواخت با دانه‌های بسیار ریز را نشان داد به طوری که میکروسکوپ مورد استفاده توان تشخیص دانه‌های مجزا در ساختار آن را نداشت. این پوشش، ساختاری بسیار نانو ساختار یا ریزدانه داشت که طرح پراش پرتو ایکس آن را تایید می‌کرد. با افزایش جریان نیتروژن ورودی، فیلم شامل یک زمینه نرم با ساختار ستونی بود که نقاطی گره مانند در آن رشد کرده‌اند (شکل ۵، ج، د). با افزایش بیشتر جریان نیتروژن، پوشش‌ها، ریزساختار متراکم‌تر و کم‌عیب‌تری داشتند که می‌توان به نیتروژن کردن بهتر پوشش‌ها نسبت داد.

جدول ۱- شرایط لایه نشانی، اندازه دانه و سختی پلاستیک پوشش‌های CrAlN [۱۰].

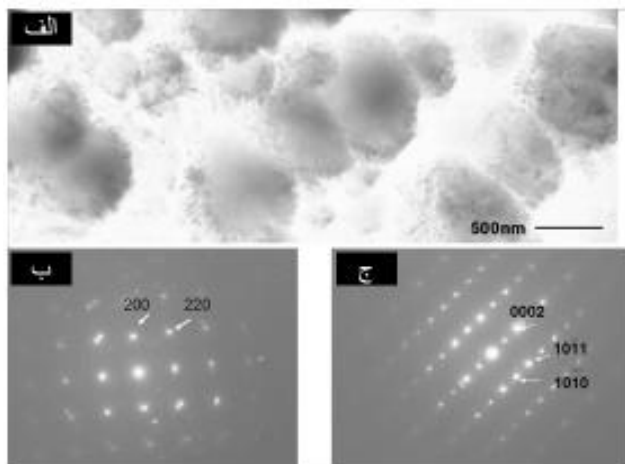
توان اعمالی به تارگت (W)	سرعت جریان نیتروژن (sccm)	اندازه دانه (nm)	سختی پلاستیک $H_{pl}$ (GPa)
۱/۵	۱۰	-	۶/۸
۱/۵	۲۵	۲۵	۸/۳
۱/۵	۳۰	۳۰	۲۲/۴
۱/۵	۳۵	۳۲	۲۷/۲



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش‌های CrAlN تهیه شده تحت شرایط مختلف لایه‌نشانی: الف، ب ( $N_2 = 10$  sccm، ج، د ( $N_2 = 25$  sccm،

ه ( $N_2 = 30$  sccm، و ( $N_2 = 35$  sccm [۱۰].

آن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شد و تصاویر مربوطه در شکل ۸ آمده است. مشابه تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، قسمت‌های نوک تیز ریزساختار هرم مانند قابل مشاهده است. آنالیز طرح پراش الکترونی نشان داد که ساختار فازی غالب این پوشش fcc-CrN است. اندازه دانه محاسبه شده از تصویر میدان تاریک بین ۶۷-۸۷ nm بود. براساس ارزیابی ریزساختار این پوشش می‌توان نتیجه گرفت که سختی بالای این پوشش به علت شکل‌گیری فاز غالب fcc-CrN در این پوشش و اندازه دانه کوچک آن است.



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و طرح پراش الکترونی پوشش CrAlN با جریان نیتروژن ۲۵ sccm و سختی ۸/۳ گیگاپاسکال: (الف) تصویر میدان روشن، (ب) طرح پراش الکترونی از فاز زمینه با ساختار بلوری fcc-CrN و (ج) طرح پراش الکترونی از نواحی گره مانند با ساختار hcp-AlN [۱۰].

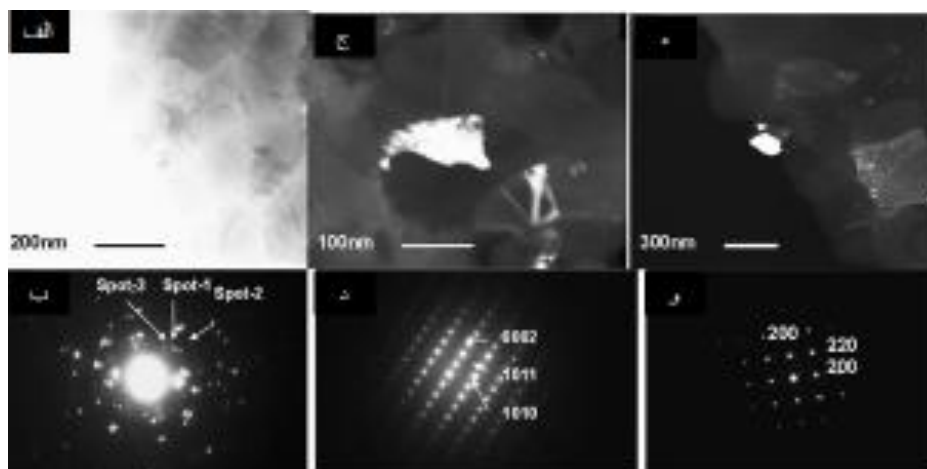
به منظور بررسی بهتر تفاوت‌های ریزساختاری پوشش‌ها، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری آنها مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۶). شکل ۶ (الف) تصویر میدان روشن<sup>۱</sup> از سطح پوشش CrAlN تهیه شده تحت جریان نیتروژن ۲۵ sccm است. نقاط گره مانند که در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شده بود در این تصویر هم به صورت تباین تیره قابل مشاهده است. طرح پراش الکترونی از نواحی روشن و تیره در اشکال ۶ (ب و ج) آمده است. آنالیز این طرح‌های پراش نشان داد که ریخت شکل گرفته در پوشش در هماهنگی با ترکیب فازی آن است به طوری که زمینه پوشش دارای ساختار فازی fcc-CrN بود در حالی که گره‌ها ساختار فازی hcp-AlN داشتند که تاییدکننده نتایج پراش پرتو ایکس از نمونه‌ها است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از سطح پوشش CrAlN تهیه شده تحت جریان نیتروژن ۳۰ sccm در شکل ۷ نشان داده شده است. تصویر میدان روشن از سطح پوشش، شکل‌گیری ساختاری پلی‌کریستالی و سنگریزه‌ای شکل را نشان می‌دهد. آنالیز طرح پراش الکترونی مربوطه نشان داد که طرح پراش شامل نقاط پرنگی است که به شکل دایره نظم یافته‌اند که نشان می‌دهد پوشش حالت پلی‌کریستالی دارد و اندازه دانه‌های آن نسبتاً بزرگ است. طرح پراش الکترونی از یک ناحیه مشخص (SAED)<sup>۲</sup> نشان داد که هر دو فاز fcc-CrN و hcp-AlN در ساختار پوشش وجود دارند. اندازه دانه میانگین محاسبه شده از تصویر میدان تاریک<sup>۳</sup> پوشش‌ها در محدوده ۳۰-۸۰ nm بود. سختی پایین این پوشش را می‌توان به مقدار بالای فاز hcp-AlN موجود در آن نسبت داد.

در نهایت با توجه به اینکه پوشش تهیه شده تحت جریان نیتروژن ۳۵ sccm دارای ساختار فازی غالب fcc-CrN و سختی بالا است ریزساختار

<sup>۱</sup> Bright Field image

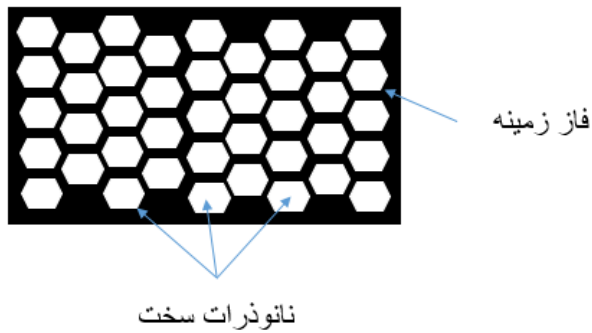
<sup>۲</sup> Selected Area Electron Diffraction patterns

<sup>۳</sup> Dark Field image



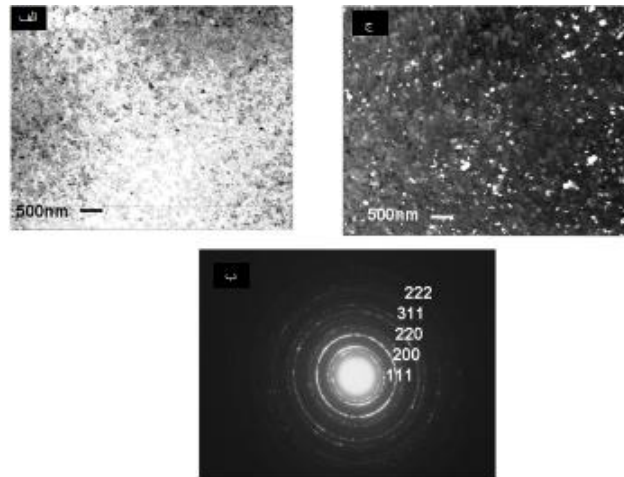
شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و طرح پراش الکترونی پوشش CrAlN با جریان نیتروژن ۳۰ sccm و سختی ۸/۳ گیگاپاسکال: (الف) تصویر میدان روشن (ب) طرح پراش الکترونی با ساختارهای fcc-CrN و hcp-AlN (ج) تصویر میدان تاریک از نقطه‌ی ۱ (د) طرح پراش الکترونی از دانه‌ی روشن در تصویر (ج) با ساختار hcp-AlN (ذ) تصویر میدان تاریک از نقطه‌ی ۲ (ر) طرح پراش پرتو ایکس از دانه‌ی روشن در تصویر (ذ) با ساختار fcc-CrN [۱۰].





شکل ۹- شمایی از ساختار نانوکامپوزیت‌های سخت که در آن نانوذرات سخت [۱۶].

این پوشش‌ها از نظر نوع فازهای مخلوط شده به دو دسته تقسیم می‌شوند: (۱) نانوکامپوزیت‌های شامل فازسخت/ فاز سخت مانند: nc-Me1N/a-Me2N که در آن  $Me_1=Ti, Zr, W, Cr, \dots$  و  $Me_2=Si, B, \dots$  است. (۲) نانوکامپوزیت‌های شامل فازسخت/ فاز نرم مانند: nc-Me1N/a-Me3 که در آن  $Me_3=Cu, Ni, Ag, \dots$  است [۱۷]. در ادامه، بررسی ریزساختار پوشش‌های نانوکامپوزیتی TiAlN/a-C با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری آورده شده است. نتایج تحقیقات متعدد در زمینه پوشش‌های نانوکامپوزیتی سخت نشان داده است که تنها زمانی امکان تهیه پوشش‌هایی با سختی بسیار بالا امکان‌پذیر است که این پوشش‌ها تحت شرایط بهینه تهیه شوند. سختی این پوشش‌ها به شدت تحت تاثیر سه عامل است که عبارتند از مقدار کربن موجود در پوشش، شکل‌گیری یا عدم شکل‌گیری فاز کاربید در پوشش و مقدار هیدروژن موجود در پوشش در حالی که پوشش‌ها تحت جریان گاز هیدروژن تهیه می‌شوند [۲۱-۱۸]. ترکیب شیمیایی، سختی پلاستیک و مدول یانگ پوشش‌ها در جدول ۲ آمده است. در مقاله حاضر پوشش‌های نانوکامپوزیتی TiAlN/a-C با درصد‌های مختلف از کربن در سیستم کندوپاش واکنشی با استفاده از ماده هدف گرافیت و ماده هدف آلیاژی TiAl تهیه شدند [۲۲]. مقدار کربن موجود در پوشش‌ها با تغییر توان الکتریکی اعمالی به تارگت گرافیت تغییر یافت. پوشش تک جزئی از TiAlN و کربن خالص دارای سختی حدود ۳۲ و ۱۰ گیگاپاسکال بودند. با اضافه کردن مقدار کمی از کربن (حدود ۱۰ درصد حجمی)، سختی پوشش TiAlN/a-C به شدت افزایش یافت و به حدود ۴۳ گیگاپاسکال رسید. اما با افزایش بیشتر مقدار کربن، سختی پوشش TiAlN/a-C کاهش و به حدود ۲۲ گیگاپاسکال رسید. در مقابل مدول یانگ پوشش‌های TiAlN/a-C با افزایش مقدار کربن به تناوب کاهش یافت. این به معنای افزایش نسبت H/E در پوشش‌هاست که مشخصه پوشش‌های نانوکامپوزیتی سخت می‌باشد. بالا بودن نسبت H/E به این معناست که تنش اعمالی بر سطح پوشش در یک نقطه متمرکز نشده و بر سطح قطعه پخش می‌شود. بنابراین پوشش‌ها هم زمان با سختی بالا دیگر ترد نخواهند بود. آنالیز پراش پرتو ایکس پوشش‌ها، تنها فاز fcc-TiN را در همه پوشش‌ها نشان داد اما اضافه شدن کربن، جهت‌گیری ترجیحی<sup>۱</sup> پوشش‌ها را از (۲۰۰) در



شکل ۸- تصویر میدان روشن و طرح پراش الکترونی از پوشش CrAlN با جریان نیتروژن ۳۰ sccm (توان ۲,۰ کیلووات . سختی ۲۷/۲ گیگاپاسکال) با فاز غالب fcc-CrN (الف) تصویر میدان روشن ب) طرح پراش الکترونی با ساختار fcc-CrN ج) تصویر میدان تاریک با اندازه دانه ۶۰-۱۰۰ nm [۱۰].

در یک نتیجه‌گیری کلی می‌توان گفت که با کنترل شرایط لایه‌نشانی امکان شکل‌گیری فاز fcc-CrN در پوشش‌های  $Cr_xAl_{(1-x)}N$  با  $x=0/7$  وجود دارد و تنها در صورت شکل‌گیری این فاز، دستیابی به سختی بالا امکان‌پذیر خواهد بود. در صورت عدم کنترل مناسب شرایط لایه‌نشانی، ساختار فازی شامل مخلوطی از فازهای hcp-AlN و fcc-CrN خواهد بود و خواص مکانیکی افت خواهد کرد.

## ۵- بررسی ریزساختار پوشش‌های نازک نانوکامپوزیتی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری

نسل جدیدتر از پوشش‌های سخت بر پایه‌ی فلزات واسطه، پوشش‌های نانوکامپوزیتی هستند. پوشش‌های نانوکامپوزیتی سخت نسل جدیدی از پوشش‌ها محسوب می‌شوند که شامل حداقل دو فاز مجزا با ساختار نانو بلوری و بی‌شکل می‌باشند. این پوشش‌ها اگر به درستی طراحی و تهیه شوند یک ترکیب غیرعادی از خواص مکانیکی را نشان خواهند داد و سختی بالا در محدوده ۱۰۰-۴۰ گیگاپاسکال، بازیافت الاستیک بالا در محدوده ۹۴-۸۰ درصد، محدوده‌ی کرنش الاستیک بیشتر از ۱۰٪ و استحکام کششی بالا خواهند داشت [۱۵]. به علاوه، پوشش‌های نانوکامپوزیتی با ساختار بهینه دارای مقاومت حرارتی بالا و پایداری سختی در دماهای بیشتر از  $1100^\circ C$  خواهند بود [۱۶]. پوشش‌های نانوکامپوزیتی سخت تنها تحت شرایط خاصی قابل تهیه هستند که در آن دو فاز جداگانه خواهیم داشت به طوری که یک فاز، تشکیل بستری بی‌شکل خواهد داد که نانوذرات فاز دوم (که غالباً نیتريد فلز واسطه است) در داخل این بستر بی‌شکل جای خواهند گرفت و مرزدانه‌ها توسط این فاز بی‌شکل احاطه خواهند شد (شکل ۹).

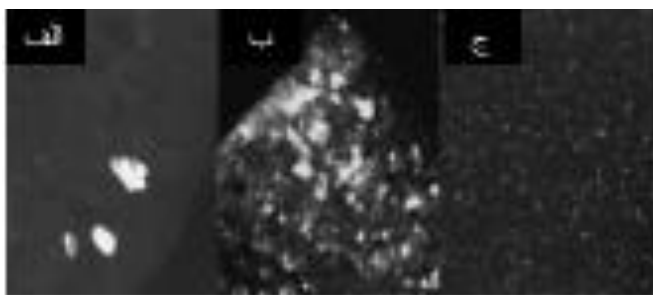
<sup>۱</sup> Preferred Orientation

حدود ۶ nm در پوشش TiAlN/a-C حاوی حدود ۱۷ درصد حجمی از کربن رسید. تصاویر میدان روشن و طرح پراش الکترونی از سطح پوشش TiAlN/9 داد که تنها فاز TiAlN, B1-NaCl در پوشش شکل گرفته است و اندازه دانه پوشش حدود ۵-۱۰ nm است. نواحی که با نقطه چین جدا شده‌اند نشان‌دهنده شکل‌گیری ساختار بی‌شکل در این نواحی است و می‌توان مشاهده کرد اطراف دانه‌ها توسط فاز بی‌شکل احاطه شده است.

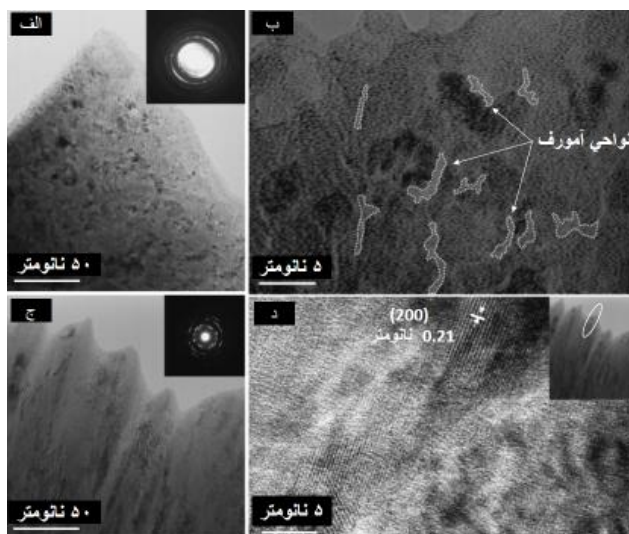
پوشش بدون کربن به (۱۱۱) در پوشش‌های حاوی کربن تغییر داد. در ادامه آنالیز ریزساختاری پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد بررسی قرار می‌گیرد. شکل ۱۰ تصویر میدان تاریک پوشش TiAlN و پوشش‌های TiAlN/a-C با درصد‌های مختلف کربن را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود اندازه دانه پوشش‌های حاوی کربن کوچکتر از پوشش بدون کربن است (پوشش‌های حاوی کربن اندازه دانه کوچک‌تر از پوشش بدون کربن دارند) و از طرفی اندازه دانه پوشش‌ها با افزایش مقدار کربن کاهش یافته است. اندازه دانه از حدود ۴۰ nm در پوشش TiAlN

جدول ۲- ترکیب شیمیایی، سختی پلاستیک و مدول یانگ پوشش‌های TiAlN/a-C [۲۲].

مدول یانگ E (GPa)	سختی پلاستیک H <sub>pl</sub> (GPa)	ترکیب شیمیایی درصد اتمی (at%)				درصد حجمی کربن (vol%)
		Ti	Al	N	C	
۲۸۶	۳۲/۱	۲۴/۹	۲۴/۵	۵۰/۶	-	۰
۲۶۵	۴۳/۲	۲۳	۲۲	۵۰/۵	۴/۶	۹
۱۹۸	۲۲	۲۰/۵	۱۹/۸	۵۱/۱	۸/۵	۱۷
۹۴	۱۰	-	-	-	-	کربن بی‌شکل



شکل ۱۰- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از پوشش‌های الف) TiAlN (ب) TiAlN/9at% C و ج) TiAlN/17at% C [۲۲].



شکل ۱۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و طرح پراش الکترونی از سطح و سطح مقطع پوشش نانوکامپوزیتی TiAlN/9 at% C [۲۲].



## ۶- نتیجه‌گیری

همان‌طور که در بالا مشاهده شد استفاده از میکروسکوپ‌های الکترونی، روشی جهت ارزیابی تغییرات ریزساختاری پوشش‌های نانو ساختار بسیار سودمند است. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی می‌توان به تعریفی کلی از ریخت‌شناسی و ترکیب شیمیایی پوشش‌های نانو ساختار پی برد. در مقابل با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری، به علت کوچک بودن ناحیه برخورد الکترون با سطح پوشش، می‌توان اطلاعات دقیق‌تری از ریخت‌شناسی و ترکیب شیمیایی پوشش‌های نانو ساختار به دست آورد. بنابراین با توجه به قابلیت‌های خاص میکروسکوپ الکترونی عبوری، استفاده از آن به منظور بررسی دقیق‌تر ریزساختار پوشش‌های نانو ساختار ضروری به نظر می‌رسد. هر چند تنظیم مناسب میکروسکوپ الکترونی عبوری و آماده‌سازی نمونه جهت مشاهدات میکروسکوپ الکترونی عبوری زمان بر بوده و به تبحر بالا نیاز دارد، در صورت دستیابی به روش مناسب و تهیه نمونه مناسب، دستیابی به اطلاعات بسیار دقیق در مقیاس‌های بسیار کوچک از ریخت‌شناسی، اندازه دانه و ترکیب فازی به راحتی امکان‌پذیر می‌گردد.

شکل ۱۱ (ج، د) تصاویر سطح مقطع پوشش نانوکامپوزیتی TiAlN/9 at %C را نشان می‌دهد. ستون‌هایی با عرض ۴۰ nm و ارتفاع ۱۰ nm در این پوشش مشاهده شد که نشان‌دهنده شکل‌گیری ساختار نانوستونی است. از آنجایی که در تصویر عرضی از پوشش‌ها ممکن است چندین ستون در جهت برخورد پرتو الکترونی بر روی هم بیفتند تشخیص فاز بی‌شکل در بین ستون‌های TiAlN بسیار مشکل بود. تصویر میکروسکوپ الکترونی با وضوح بالا نشان می‌دهد که نانوبلورها شامل فاز TiAlN با جهت‌گیری ترجیحی (۲۰۰) هستند. براساس ارزیابی ریزساختاری پوشش‌ها می‌توان نتیجه گرفت که پوشش نانوکامپوزیتی TiAlN/9 at %C شامل نانوذرات TiAlN است که در داخل زمینه بی‌شکل از a-C جای گرفته‌اند و این ساختار ویژه علت بهبود خواص مکانیکی پوشش‌هاست. در این نوع از پوشش‌ها به علت بالا بودن نسبت H/E، پوشش‌ها حالت ترد ندارند و تمرکز تنش در پوشش وجود ندارد و خواص مکانیکی آنها بهبود می‌یابد.

## ۷- مراجع

1. L. Reimer, "Scanning electron microscopy", Physics of Image Formation and Microanalysis, Springer, 1998.
2. B. Fultz, J. M. Howe, "Transmission electron microscopy and diffractometry of materials", Second Edition, Springer, 2001.
3. J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub, "Sample preparation handbook for transmission electron microscopy", Springer, 2010.
4. H. Willmann, "Thermal stability of Al-Cr-N hard coatings", Script. Mater. 54, 1847-1851, 2006.
5. R. Wuhrer, "A comparative study of magnetron co-sputtered nanocrystalline titanium aluminium and chromium aluminium nitride coatings", Scrip. Mater. 50, 1461-1466, 2004.
6. H. Hasegawa, "Effects of second metal contents on microstructure and micro-hardness of ternary nitride films synthesized by cathodic arc method", Surf. Coat. Technol. 188-189, 234, 2004.
7. M. Fenker, M. Balzer and H. Kappl, "Corrosion behaviour of decorative and wear resistant coatings on steel deposited by reactive magnetron sputtering - Tests and improvements", Thin Solid Films. 515, 27-32, 2006.
8. O. Banakh, P. E. Schmid, R. Sanjines, F. Levy, "High-temperature oxidation resistance of Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N thin films deposited by reactive magnetron sputtering", Surf. Coat. Technol. 163, 57-61, 2003.
9. M. Kawate, A. K. Hashimoto, T. Suzuki, "Oxidation resistance of Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N and Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N films", Surf. Coat. Technol. 165, 163-167, 2003.
10. S. Khamseh, M. Nose, T. Kawabata, A. Saiki, K. Matsuda, K. Terayama, S. Ikeno, "Effect of deposition conditions on the structure and properties of CrAlN films prepared by pulsed dc reactive sputtering in its mode at high Al content", Mater. Trans. 49, 2082 - 2090, 2008.
11. S. PalDey, S. C. Deevi, "Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al)N: a review", Mat. Sci. Eng. A. 342, 58-79, 2003.
12. H. C. Barshilia, N. Selvakumar, B. Deepthi, K. S. Rajam, "A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings", Surf. Coat. Technol. 201, 2193-2201, 2006.
13. A. Sugishima, H. Kajioaka, Y. Makino, "Phase transition of pseudobinary Cr-Al-N films deposited by magnetron sputtering method", Surf. Coat. Technol. 97, 590-594, 1997.
14. A. Kimura, M. Kawate, H. Hasegawa, T. Suzuki, "Anisotropic lattice expansion and shrinkage of hexagonal TiAlN and CrAlN films", Surf. Coat. Technol. 169-170, 367, 2003.
15. S. Veprek, S. Mukherjee, P. Karvankova, H. D. Mannling, J. L. He, K. Moto, J. Prochazka, A. S. Argon, "Limits to the strength of super- and ultrahard nanocomposite coatings", J. Vac. Sci. Technol. A. 21, 532-544, 2003.
16. H.-D. Männling, D. S. Patil, K. Moto, M. Jilek, S. Veprek, "Thermal stability of superhard nanocomposite coatings consisting of immiscible nitrides", Surf. Coat. Technol. 147, 263-267, 2001.
17. Y. H. Lu, Y. G. Shen, "Nanostructure transition: From solid solution Ti (N, C) to nanocomposite nc-Ti (N,C)/a-(C,CrN)", Appl. Phys. Lett. 90, 221913, 2007.
18. J. Shieh, M. H. Hon, "Plasma-enhanced chemical-vapor deposition of titanium aluminum carbonitride/amorphous-carbon nanocomposite thin films", J. Vac. Sci. Technol. A. 20, 87-92, 2002.
19. J. M. Lackner, W. Waldhauser, R. Ebner, R. J. Baller, T. Schoberl, B. Major, "Room temperature pulsed laser deposited (Ti,Al)C<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> coatings—chemical, structural, mechanical and tribological properties", Thin Solid Films, 468, 125-133, 2004.
20. M. Stueber, P. B. Barna, M. C. Simmonds, U. Albers, H. Leiste, C. Ziebert, H. Holleck, A. Kova'ca, P. Hovsepian, I. Gee, "Constitution and microstructure of magnetron sputtered nanocomposite coatings in the system Ti-Al-N-C", Thin Solid Films, 493, 104-112, 2005.
21. Y. Z. Huang, M. Stueber, P. Hovsepian, "The significance of carbon on the microstructure of TiAlN C coatings deposited by reactive magnetron sputtering", Appl. Surf. Sci. 253, 2470-2473, 2006.
22. M. Nose, T. Kawabata, S. Khamseh, K. Matsuda, K. Fujii, S. Ikeno and W.-A. Chiou, "Microstructure and Properties of TiAlN/a-C Nanocomposite Coatings Prepared by Reactive Sputtering", Mater. Trans. 51, 282- 287, 2010.