

## ارزیابی چسبندگی و بارپذیری پوشش نانوساختار CrN-CrAlN به روش رسوب فیزیکی بخار

مائده فلسفین\* و فخرالدین اشرفی زاده

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۲/۱۳ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۰۲/۳۰)

چکیده- پوشش‌های نیتریدی با سختی و مقاومت سایشی عالی به وسیله رسوب فیزیکی بخار (PVD) تولید می‌شوند و در سال‌های اخیر بسیار توسعه یافته‌اند. با توجه به نوع کاربرد این پوشش‌ها، موضوع بارپذیری و چسبندگی اهمیت فراوانی می‌یابد و می‌تواند تعیین کننده عمر و عملکرد قطعه نهایی باشد. در این تحقیق پوشش‌های نانوساختار CrN/CrAlN با ضخامت و تعداد لایه متفاوت، به روش قوس کاندی روی فولاد زنگ‌نزن ۴۲۰ و فولاد ابزار گرمکار رسوب گذاری شدند. به منظور آنالیز ساختاری و مشخصه‌یابی پوشش‌ها از آزمون‌های نانوسختی سنجی، پراش پرتو ایکس و میکروآنالیز طیف‌سنج انرژی استفاده شد و چسبندگی پوشش‌ها به کمک آزمون چسبندگی خراش و راکول VDI3198 ارزیابی شد. نتایج نشان داد پوشش‌های رسوب فیزیکی بخار تنش‌های پسماند فشاری بالایی، از حدود ۵۰۰ تا ۱۸۰۰ مگاپاسکال را تجربه می‌کنند که تأثیر تعیین کننده‌ای بر چسبندگی آنها دارد. بارپذیری پوشش به ضخامت و چسبندگی بستگی دارد و در یک ضخامت بهینه به بیشینه می‌رسد. بررسی‌ها نشان داد نوع زیرلایه نیز تأثیر بسزایی بر چسبندگی پوشش دارد.

واژه‌های کلیدی: چسبندگی، پوشش CrAlN، بار پذیری، رسوب فیزیکی بخار.

## Investigation of Adhesion and the Load Bearing of CrN-CrAlN Nanostructured Coating by Physical Vapor Deposition

M. Falsafein\* and F. Ashrafizadeh

Department of Materials Science and Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

**Abstract:** Nitride coatings with excellent hardness and wear resistance have been deposited by physical vapor deposition (PVD) in recent years. For most applications, the load bearing and adhesion of coatings are very important and can determine the life and performance of the final components. In this study, CrN/CrAlN nanostructured coatings with different thicknesses and numbers of layers were deposited on the stainless steel AISI 420 and hot-work tool steel by cathodic arc evaporation. Nanoindentation, X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive spectroscopy (EDS) were used for the structural characterization and estimation of stress in the coatings. Adhesion of coatings was evaluated by scratch adhesion and VDI 3198 Rockwell tests. The results revealed the high values of compressive residual stress in the physical vapor deposited coatings, in the range of 500 to 1800 MPa, with a detrimental effect on coating adhesion. Load bearing capacity was observed to be dependent on the thickness and adhesion of coating, reaching the maximum at an optimum thickness. Overall, the results proved that the type of steel substrate could have a significant influence on the coating adhesion.

**Keywords:** Adhesion, CrAlN coating, Load bearing, Physical vapor deposition.

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: m.falsafein@ma.iut.ac.ir

$t$	ضخامت پوشش (میکرومتر)	$d_c$	پهنای خراش (میکرومتر)
$\beta$	پهنای پیک در الگوی پراش پرتو ایکس (رادیان)	$D$	اندازه دانه (نانومتر)
$\varepsilon$	میکرو کرنش	$E_f$	مدول الاستیک پوشش (گیگا پاسکال)
$\lambda$	طول موج (نانومتر)	$G_C$	انرژی چسبندگی (ژول بر مترمربع)
$\mu$	ضریب اصطکاک پوشش	$H$	سختی پوشش (گیگا پاسکال)
$\sigma_c$	تنش بحرانی ورقه شدن پوشش (گیگا پاسکال)	$K$	ثابت شرر
$\nu_f$	ضریب پواسون پوشش	$L_c$	بار بحرانی (نیوتون)
		$n$	پهن شدن پیک الگوی پراش پرتو ایکس ناشی از میکرو کرنش‌ها (رادیان)

#### ۱- مقدمه

چسبندگی، ضخامت، سختی و آهنگ سایش از جمله معیارهای ارزیابی کیفیت پوشش‌ها و عملکرد آنها است [۱]؛ اما در بسیاری از کاربردهای صنعتی، بارپذیری پوشش<sup>۱</sup> نقش کلیدی دارد. بارپذیری که تابع ضخامت، استحکام ذاتی پوشش و چسبندگی آن به زیرلایه است، طول عمر واقعی آن را تعیین می‌کند [۲]. در میان این عوامل، ارزیابی چسبندگی پیچیدگی بیشتری دارد زیرا به متغیرهای متعدد و شرایط فرایندی رسوب فیزیکی بخار بستگی دارد. چسبندگی از نظر تعریف به سه دسته تقسیم می‌شود: چسبندگی بنیادی<sup>۲</sup> که به عنوان مجموع فعل و انفعالات مولکولی و اتمی در طول فصل مشترک بین پوشش و زیرلایه تعریف می‌شود، چسبندگی ترمودینامیکی<sup>۳</sup> بر تغییر انرژی آزاد هنگام ایجاد یا از بین رفتن یک فصل مشترک دلالت می‌کند و چسبندگی عملی<sup>۴</sup> که نیروی مورد نیاز برای جدایش پوشش از زیرلایه، صرف‌نظر از مکان هندسی گسیختگی، تعریف شده است [۳]. در مشخصه‌یابی پوشش‌ها، میزان چسبندگی عملی مدنظر قرار می‌گیرد و در میان روش‌های گوناگونی که برای ارزیابی چسبندگی استفاده می‌شوند، آزمون‌های خراش<sup>۵</sup> و راکول برای پوشش‌های سخت رایج‌تر بوده و نتیجه نسبتاً

سریعی را فراهم می‌کنند [۴].

در آزمون خراش یا رو تست<sup>۶</sup> یک فرورونده الماسی تحت باری که به‌طور پیوسته یا گام به گام افزایش می‌یابد، در طول سطح پوشش حرکت می‌کند تا زمانی که پوشش کاملاً جدا شود. این آزمون به‌منظور تعیین ظرفیت بار بحرانی پوشش‌های سخت نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵]. نتایج نشان داده است که با افزایش بار اعمالی، پهنای خراش افزایش می‌یابد. در برخی موارد در یک بار بحرانی مشخص، ورقه شدن پوشش در لبه‌های شیار رخ می‌دهد و در موارد دیگر کانالی روی سطح پوشش ایجاد شده و پوشش از اطراف آن جدا می‌شود؛ در بارهای بالاتر، فرورونده به داخل زیرلایه نفوذ می‌کند. در این آزمون معمولاً چند بار بحرانی تعریف می‌شود؛ بار بحرانی اولیه ( $L_{c1}$ )، که در آن اولین جدایش و گسیختگی پوشش به‌صورت منفرد و پراکنده<sup>۷</sup> رخ می‌دهد، بار بحرانی ثانویه ( $L_{c2}$ )، که در آن گسیختگی پیوسته پوشش<sup>۸</sup> در وسعت زیاد اتفاق می‌افتد و بار بحرانی ثالثیه ( $L_{c3}$ ) که در آن فرورونده به زیرلایه نفوذ می‌کند و سطح زیرلایه نمایان می‌شود [۶].

در ارزیابی چسبندگی پوشش‌ها به‌روش راکول (VDI 3198) یا آزمون بنز<sup>۹</sup>، یک فرورونده الماسی مخروطی به درون سطح پوشش فرو می‌رود که سبب تغییر شکل پلاستیکی در

زیرلایه و شکست پوشش می‌شود. نکته مهم در این آزمون آن است که ضخامت پوشش حداقل ده برابر عمق فرورفتگی باشد [۴].

عوامل متعددی بر چسبندگی پوشش‌های رسوب فیزیکی بخار تأثیرگذار هستند؛ از جمله این عوامل، سختی زیرلایه، زبری و ضخامت پوشش، تنش‌های پسماند و تنش در منطقه فصل مشترک پوشش و زیرلایه و مشخصات فرایند رسوب‌گذاری پوشش است. روش انجام آزمون چسبندگی و عوامل آزمون مانند سرعت اعمال بار، جنس و شعاع فرورونده و ضریب اصطکاک بین پوشش و فرورونده، نیز بر نتیجه نهایی تأثیرگذار است [۱ و ۷]. تکنیک‌های متعددی از قبیل افزایش تعداد لایه‌های پوشش، ایجاد لایه میانی و افزایش سختی زیرلایه، به منظور افزایش چسبندگی پوشش به زیرلایه استفاده شده است. در تمامی این روش‌ها هدف اصلی به حداقل رساندن تنش‌های نامطلوب در فصل مشترک و ایجاد فصل مشترک شیب‌دار بوده است [۸].

مطالعات گسترده در زمینه لایه‌های سرامیکی و نیتریدی نشان داده است که این مواد به دلیل خواص ویژه‌ای مانند سختی، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا و در بسیاری از موارد مشخصه‌های تریبولوژیکی برجسته، عملکرد خوبی در کاربردهای خاص دارند؛ این لایه‌ها به عنوان پوشش سخت<sup>۱۰</sup> شناخته شده‌اند [۲ و ۹]. در بین این مواد، پوشش‌های پایه کروم CrN و CrAIN را می‌توان نام برد که به دلیل سختی بالا، مقاومت به خوردگی و سایش عالی، انتظار می‌رود که تأثیر بسزایی در بهبود مقاومت سایشی ابزار و قطعات دمای بالا داشته باشند [۱۰ و ۱۱]. از سوی دیگر، چسبندگی این پوشش‌ها به فولاد زنگ‌نزن به دلیل شرایط سطحی زیرلایه، گاهی کمتر از حد مطلوب است و قطعه نهایی از بارپذیری کافی برخوردار نیست. در این پژوهش چسبندگی این پوشش‌های سخت رسوب فیزیکی بخار، توسط آزمون خراش و راکول ارزیابی شد و تأثیر عوامل مؤثر بر چسبندگی مورد ارزیابی قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- رسوب‌گذاری پوشش

در این تحقیق پوشش‌های چندلایه نیتریدی پایه کروم روی زیرلایه‌های فولادی به روش رسوب فیزیکی بخار با قوس کاتدی<sup>۱۱</sup> رسوب‌گذاری شد. برای ایجاد پوشش‌های پایه کروم، تارگتی شامل ۳۰ درصد وزنی کروم و ۷۰ درصد وزنی آلومینیوم به کار برده شد. پارامترهای رسوب‌گذاری در جدول (۱) و اطلاعات پوشش‌ها در جدول (۲) و (۳) ارائه شده است. زمان رسوب‌گذاری پوشش‌ها با توجه به ضخامت مورد نیاز بین ۱۰۰ تا ۱۵۰ دقیقه تنظیم شد.

### ۲-۲- مشخصه‌یابی ساختار و خواص مکانیکی

شرایط کریستالی پوشش‌ها و شناسایی فازهای موجود توسط پراش پرتو ایکس (Philips, Xpert MPD) با استفاده از پرتو Cu K $\alpha$  (۱/۵۴۲ آنگستروم)، فیلتر Fe، ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی‌آمپر با زاویه روبش ۲۵ از ۱۰ تا ۱۵۰ درجه برای پوشش‌ها انجام گرفت. روش‌های زیادی برای تعیین اندازه بلورک‌ها در پوشش مانند روش حل انتگرال وارن-اوربچ<sup>۱۲</sup> که روش بسیار زمان‌بری است، گزارش شده است. در این تحقیق از یک روش تقریبی جهت محاسبه اندازه کریستالیت و میکروکرنش پوشش‌ها استفاده شد که در تحقیق بوشروا و همکاران [۱۲] اثبات شده است. در روش فوق فرض شده که پهن‌شدگی فیزیکی کلی  $\beta$  مجموع پهن شدن مربوط به اندازه ذرات (m) و پهن‌شدگی ناشی از کرنش (n) باشد و سایر فاکتورهای فیزیکی مؤثر قابل اغماض باشند. به این ترتیب با در نظر گرفتن دو پیک مرجع برای هر فاز درون پوشش، محاسبات لازم انجام گرفت و مقدار m و n به دست آمد. سپس با استفاده از رابطه شرر رابطه (۱) اندازه دانه پوشش محاسبه شد؛ در این رابطه D اندازه دانه،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس (۱/۵۴۲ نانومتر)، K ثابت شرر برابر با ۰/۸۹، m پهن شدن پیک بر اثر اندازه دانه و  $\theta$  زاویه پراش است. با استفاده از رابطه (۲) نیز مقدار میکروکرنش پوشش ( $\epsilon$ ) محاسبه شد که در آن n مقدار پهن شدن پیک به دلیل میکروکرنش‌ها و  $\theta$  زاویه پراش

جدول ۱- پارامترهای پوشش‌دهی برای ایجاد پوشش‌های چندلایه

ولتاژ بایاس (V)	-۲۰۰
فشار محفظه در طی فرایند پوشش‌دهی (mbar)	$10^{-3} \times 10^{-3}$
دمای قطعات (°C)	۲۰۰
سرعت چرخش قطعات (rpm)	۱۵
زمان فرآیند پراکنش قبل از رسوب‌دهی	۱ ساعت
خلوص گاز نیتروژن	۶N

جدول ۲- اطلاعات پوشش‌های چندلایه رسوب‌گذاری شده در این پژوهش

شماره نمونه	ترکیب شیمیایی لایه‌ها	ضخامت کل پوشش	زیرلایه	لایه میانی	تعداد لایه‌ها
S1	CrN/CrAlN	۲/۲	فولاد زنگ‌نزن ۴۲۰	Cr	۱۲
S2	CrN/CrAlN	۷	فولاد زنگ‌نزن ۴۲۰	Cr	۱۲
S3	CrN/CrAlN	۷	فولاد ابزار H13	Cr	۱۲
S4	CrN/CrAlN	۲۰	فولاد زنگ‌نزن ۴۲۰	Cr	۱۲
S5	CrN/CrAlN	۲/۲	فولاد زنگ‌نزن ۴۲۰	Cr	۶

جدول ۳- ضخامت و ترکیب شیمیایی لایه‌ها در نمونه‌های پوشش

کد نمونه	لایه A	لایه B	لایه C
S1	۳۰ nm Cr	۱۲۰ nm CrN	۳۰۰ nm CrAlN
S2 و S3	۳۰ nm Cr	۲۸۰-۳۳۰ nm CrN	۷۵۰-۸۳۰ nm CrAlN
S4	۳۰ nm Cr	۳۵۰ nm CrN	۱/۴ um CrAlN
S5	۳۰ nm Cr	۱۴۰ nm CrN	۵۶۰-۵۹۰ nm CrAlN

آلومینیوم و نیتروژن، روش طیف‌سنجی توزیع انرژی<sup>۱۳</sup> (EDS) در میکروسکوپی الکترونی روبشی استفاده شد. نانوسختی‌سنجی برای پوشش‌های چندلایه به منظور اندازه‌گیری سختی و مدول الاستیک توسط دستگاه نانوسختی‌سنج مدل CSM NHTX با دندان‌گذار برکویچ<sup>۱۴</sup> (ضریب پواسون و مدول یانگ به ترتیب ۰/۰۷ و ۱۱۴۱ گیگا پاسکال) در بار ۱۰۰ میلی‌نیوتن و سرعت بارگذاری ۳۰ نانومتر بر دقیقه صورت گرفت.

### ۲-۳- آزمون‌های چسبندگی و بارپذیری

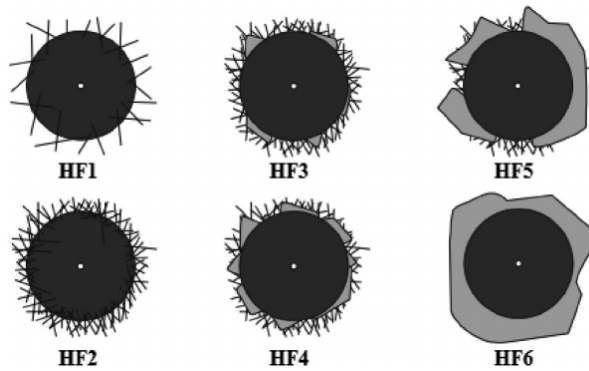
چسبندگی پوشش‌ها به وسیله ایجاد اثر فرورونده راکول C روی

است [۱۲]. با ضرب میکروکرنش به دست آمده برای هرفاز در مدول الاستیک آن، تنش باقی مانده محاسبه شد؛ میانگین تنش در فازهای موجود در پوشش، به عنوان تنش باقی مانده کل پوشش در نظر گرفته شد:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

$$e = \frac{n_2}{4 \tan \varphi} \quad (2)$$

به منظور بررسی توپوگرافی سطح و مورفولوژی نمونه‌های پوشش، از میکروسکوپی الکترونی روبشی مدل فیلیپس XL30 استفاده شد. جهت آنالیز عنصری و تهیه نیم‌رخ غلظت کروم،



شکل ۱- کلاس بندی چسبندگی پوشش در استاندارد VDI 3198 [۱۴]

$$\sigma_c = \left( \frac{2L_c}{\pi d_c^2} \right) \left[ \frac{(4 + \nu_f) 3\pi\mu}{8} - (1 - 2\nu_f) \right] \quad (4)$$

روش دیگری که برای تعیین بارپذیری پوشش‌ها استفاده شد، آزمون سایش بین روی دیسک است. در پژوهش حاضر این آزمون در دمای محیط و رطوبت نسبی ۲۰ تا ۲۴ درصد، با سرعت گلوله ۰/۱ متر بر ثانیه توسط گلوله‌ای از جنس کاربید تنگستن با قطر ۱۰ میلی‌متر انجام شد. در این روش به منظور تعیین بارپذیری پوشش‌ها، آزمون بارپذیری دینامیک انجام گرفت، به طوری که نیروی اعمالی اولیه ۱۰۰ گرم در طی هر ۵۰ متر، ۱۰۰ گرم افزایش داده شد و آزمون تا مرحله‌ای ادامه یافت که پوشش کاملاً از سطح جدا شد. با رسم داده‌های این آزمون، بارپذیری پوشش بر اساس نقطه افزایش شدید شیب نمودار تعیین شد.

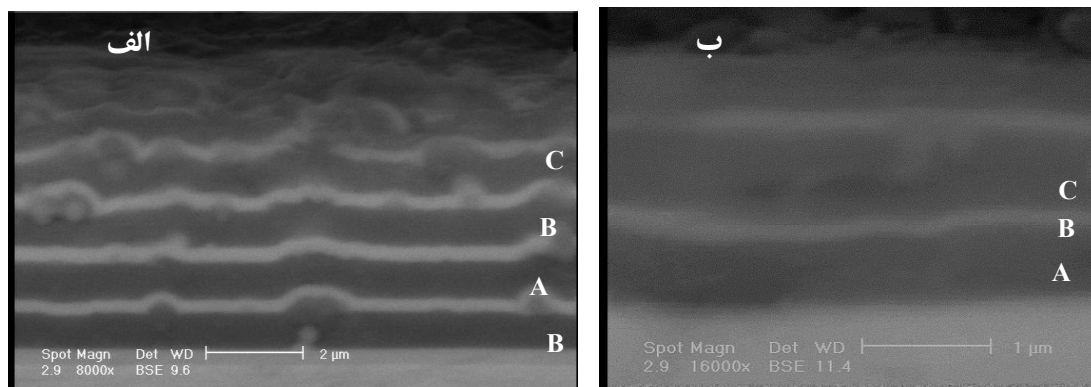
### ۳- نتایج

#### ۳-۱- مشخصه‌یابی ساختاری

ریزساختار میکروسکوپی الکترونی روبشی پوشش‌های نیتریدی پایه کروم در شکل (۲- الف و ۲- ب) دیده می‌شود. در تمامی پوشش‌ها به منظور چسبندگی بهتر پوشش به زیرلایه، ابتدا لایه نازکی از کروم روی سطح زیرلایه ایجاد شد و سپس لایه‌های CrN و CrAlN متناوباً روی آن رسوب داده شد. به دلیل شباهت رنگ و مشخصات ساختاری پوشش‌های کروم و نیتريد کروم امکان تشخیص این دو فاز از هم در تصاویر به سهولت میسر

سطح پوشش مطابق استاندارد VDI 3198 توسط دستگاه سختی‌سنج مدل UV1 انجام شد. تصویر حاصل از اثر فرورونده راکول توسط میکروسکوپی نوری با کلاس‌بندی استاندارد مطابق شکل (۱) مقایسه شد. در کلاس HF<sub>۱</sub> این استاندارد ترک‌های کمی در اطراف فرورونده دیده می‌شود، در کلاس HF<sub>۲</sub> میزان ترک‌ها بیشتر شده و در کلاس HF<sub>۳</sub> قسمت‌های کوچکی از پوشش جدا می‌شود. در کلاس‌های HF<sub>۴</sub> و HF<sub>۵</sub> میزان کندگی پوشش افزایش می‌یابد و نهایتاً در کلاس HF<sub>۶</sub> کل ماده پوشش در اطراف فرورفتگی جدا می‌شود [۴]. نتایج این آزمون برای تخمین بارپذیری پوشش مورد استفاده قرار گرفت. آزمون چسبندگی خراش توسط دستگاه میکروسختی‌سنج با فرورونده خراش انجام گرفت. در طی این آزمون روی هر پوشش شش خراش در بارهای ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ گرم ایجاد شد و ترک‌ها و کندگی‌های پوشش مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمون استحکام چسبندگی پوشش (G<sub>c</sub>) به کمک رابطه (۳) محاسبه شده است که در آن t ضخامت پوشش، E<sub>f</sub> مدول الاستیک پوشش و σ<sub>c</sub> تنش بحرانی برای ورقه شدن پوشش است که از رابطه (۴) محاسبه می‌شود. در جایی که L<sub>c۲</sub> و d<sub>c</sub> به ترتیب بار بحرانی و پهنای خراش در هنگام ورقه شدن پوشش و μ ضریب اصطکاک پوشش است که حاصل از آزمون سایش بوده و ν<sub>f</sub> ضریب پواسون پوشش را نشان می‌دهد [۱۳].

$$G_c = \frac{\sigma_c^2 t}{2E_f} \quad (3)$$



شکل ۲- تصاویر سطح مقطع پوشش‌های: الف) CrN/CrAlN با ۱۲ لایه و ب) CrN/CrAlN با ۶ لایه

جدول ۴- خواص مکانیکی نمونه‌های پوشش

تنش باقی‌مانده فشاری (گیگا پاسکال)	اندازه دانه پوشش با استفاده از روش آنالیز تقریبی (نانومتر)	اندازه دانه پوشش با استفاده مستقیم از رابطه شرر (نانومتر)	ضریب پواسون ( $\nu$ )	$H^3/E^2$ (گیگا پاسکال)	مدول الاستیک (گیگا پاسکال)	سختی (ویکرز)	کد نمونه
-۱/۸۱	۶۲	۱۱	۰/۲۵	۰/۱۶۸	۳۰۳	۲۵۳۹	S1
-۰/۴۴۳	۵۴	۳۱	۰/۲۵	۰/۱۶۸	۳۰۳	۲۵۳۹	S3 و S2
-۰/۸۸۳	۴۵	۱۳	۰/۲۵	۰/۱۶۸	۳۰۳	۲۵۳۹	S4
-۱/۹۵	۶۰	۱۱	۰/۲۵	۰/۱۱۷	۲۸۰	۲۲۵۰	S5

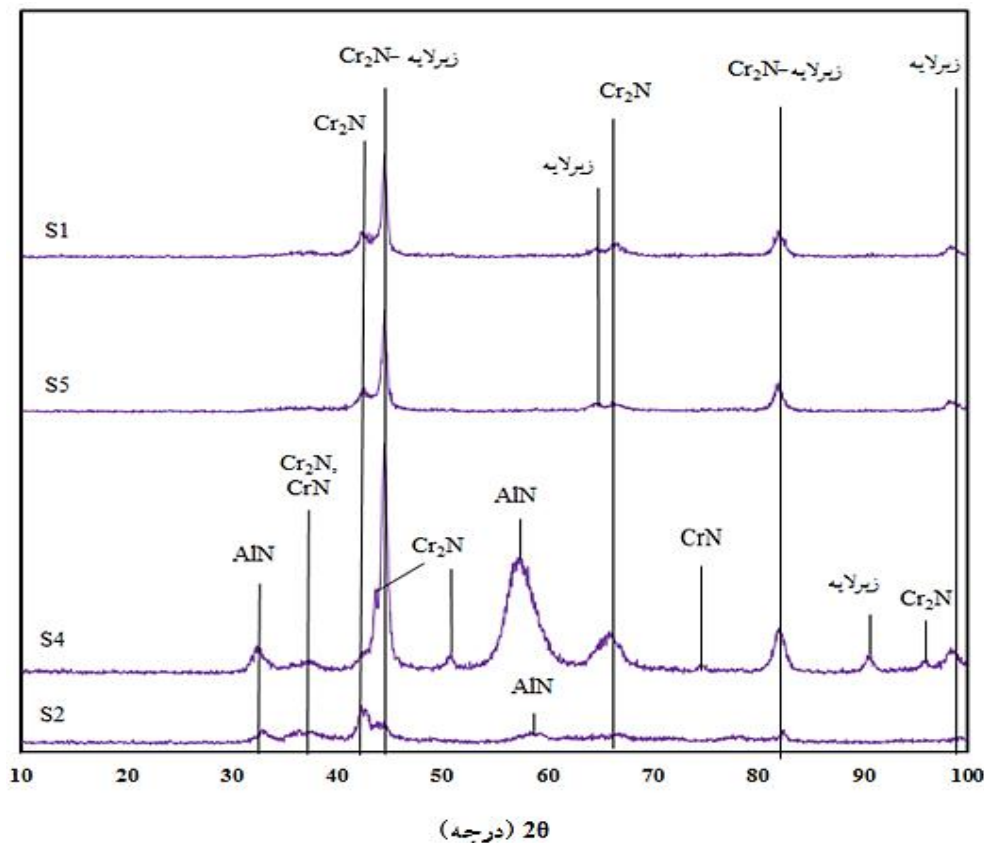
است. در نمونه‌های S1 و S5 به دلیل ضخامت کم پوشش، تنها دو پیک از آن ظاهر شده و مابقی پیک‌ها از زیرلایه است. الگوی پراش دو نمونه مشابه بود و تنها در پهنای پیک‌ها تفاوت داشتند. در پوشش‌های دیگر هر سه فاز CrN، Cr<sub>2</sub>N و AlN وجود دارد. البته تعداد پیک‌های CrN درون پوشش نسبت به Cr<sub>2</sub>N کمتر است. به‌طور کلی فاز Cr<sub>2</sub>N در پوشش CrAlN به دلیل کاهش فشار جزئی نیتروژن و افزایش ولتاژ بایاس زیرلایه ایجاد می‌شود، زیرا افزایش ولتاژ بایاس زیرلایه سبب تقویت انرژی یون‌های برخورد کننده به پوشش شده و فاز CrN را به Cr<sub>2</sub>N تبدیل می‌کند [۱۴ و ۱۵].

اندازه دانه و تنش باقی‌مانده پوشش‌ها طبق آنچه در بخش (۲-۲) شرح داده شد، محاسبه شد و نتایج در جدول (۴) آورده شده است. بررسی‌ها نشان داده است که پوشش‌هایی که با روش PVD رسوب‌گذاری می‌شوند، اصولاً تحت تنش پسماند قرار دارند. تنش موجود در پوشش‌های نازک که به دلیل تشکیل میکروکرش‌های غیرتعدالی ایجاد می‌شود ممکن است کششی

نیست. برای نمونه‌های S1 تا S4 تعداد ۱۲ لایه رسوب داده شد (شکل ۲- الف)، البته ضخامت پوشش‌ها یکسان نیست؛ ضخامت پوشش در نمونه S2 حدود ۷ میکرومتر است و نمونه S5 از ۶ لایه (شکل ۲- ب) تشکیل یافته است.

### ۲-۳- آنالیز و خواص مکانیکی پوشش‌ها

سختی، مدول الاستیک و ضریب پواسون پوشش‌ها به کمک آزمون فرورونده نانو اندازه‌گیری شد که نتایج آن در جدول (۴) دیده می‌شود. الگوهای پراش پرتو ایکس پوشش‌ها در شکل (۳) آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در (شکل ۳- الف) الگوی پراش پوشش‌های نیتریدی CrN/CrAlN بیانگر آن است که در تمام پوشش‌ها فاز AlN و Cr<sub>2</sub>N همگراگونال وجود دارد. علت تشکیل فاز Cr<sub>2</sub>N آن است که فشار جزئی نیتروژن درون محفظه احتمالاً کمتر از مقدار لازم برای تشکیل فاز CrN بوده و از آنجا که آلومینیوم درون شبکه همگراگونال حلالیت ندارد، فاز جداگانه AlN تشکیل شده



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌ها

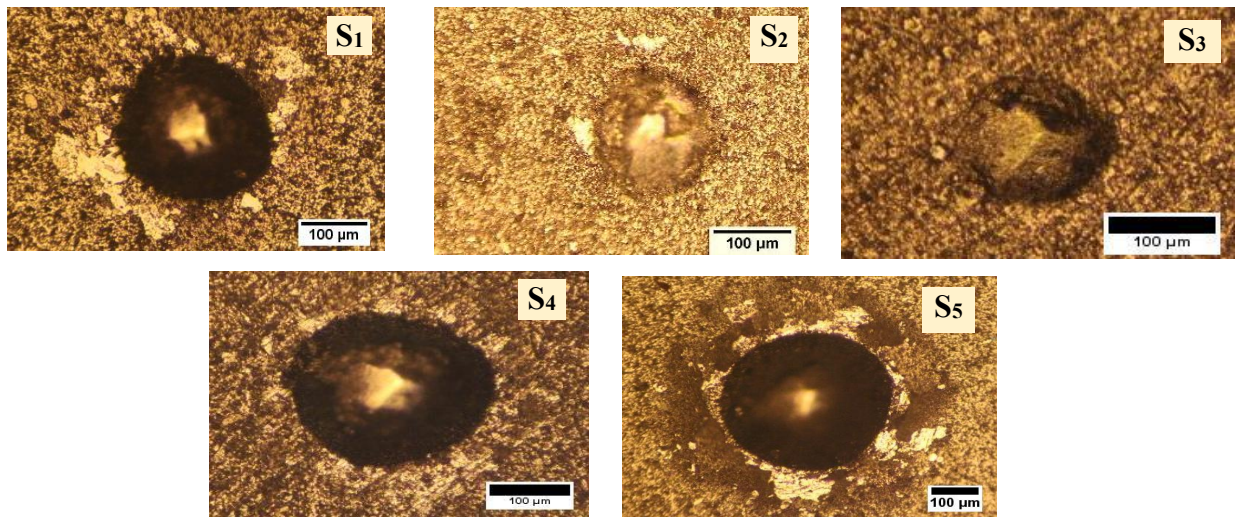
LC1 شناخته می‌شود، ترک‌هایی در منطقه شیار ایجاد شد که با گسترش آنها در منطقه درون شیار و ناحیه لبه آن، تنش‌های بیشتری به پوشش اعمال شده و نهایتاً حضور ترک‌ها منجر به ورقه شدن و کندگی پوشش در بار مشخص LC2 شد. مقادیر بار بحرانی اولیه و ثانویه و پهنای خراش در بار بحرانی ثانویه و انرژی چسبندگی محاسبه شده از رابطه (۲)، در جدول (۵) آورده شده است. برای محاسبه انرژی چسبندگی، ضریب اصطکاک پوشش توسط نیروی اصطکاک در آزمون خراش پیوسته محاسبه شده و برای پوشش‌های نیتریدی CrN/CrAlN این مقدار ۰/۰۵ گزارش شده است [۱۳]. بارپذیری پوشش‌ها نیز توسط آزمون سایش پین روی دیسک، مطابق آنچه که در بخش (۲-۳) شرح داده شد، انجام گرفت و مقدار باری که در آن گلوله کاربرد تنگستن بعد از طی مسافتی وارد زیرلایه شد و نمودار ضریب اصطکاک برحسب مسافت سایش به حالت پایداری رسید، تحت عنوان بارپذیری پوشش در این آزمون

یا فشاری باشد، اما در پوشش‌های رسوب فیزیکی بخار که فرایند رسوب‌گذاری همراه با بمباران ذرات پر انرژی است، تنش باقی‌مانده عمدتاً از نوع فشاری است [۱۲]. تنش محاسبه شده در این تحقیق همان‌طور که در جدول (۴) دیده می‌شود، از نوع تنش فشاری است.

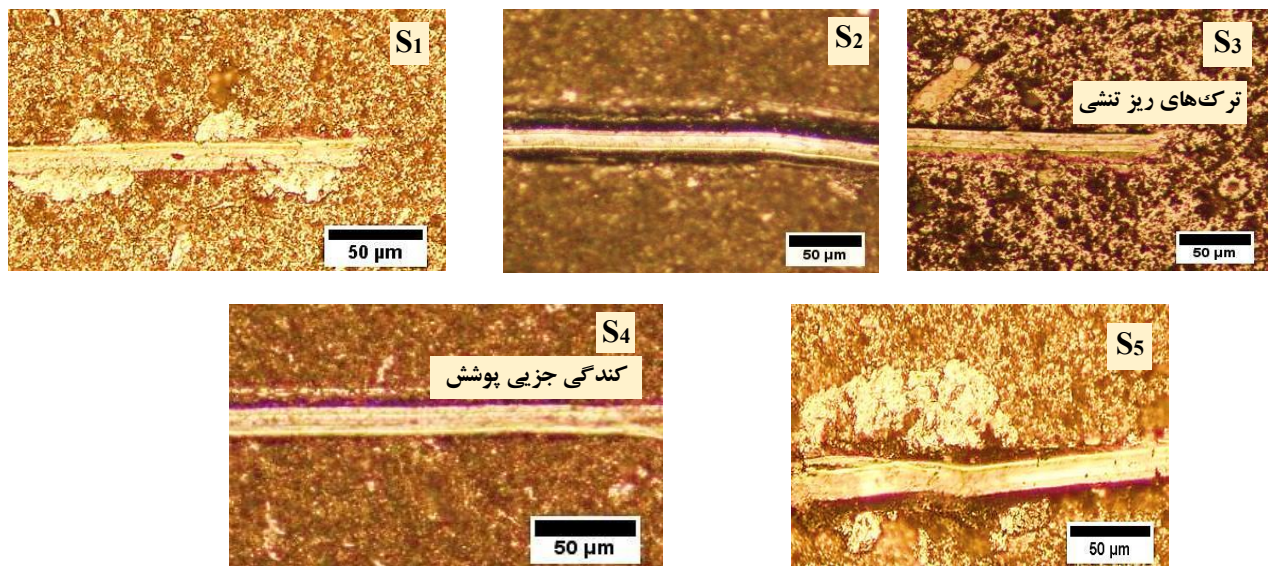
### ۳-۳- نتایج آزمون‌های چسبندگی و بارپذیری

آزمون چسبندگی راکول برای همه پوشش‌ها در بار استاندارد انجام شد و نتایج آن در شکل (۴) دیده می‌شود؛ پوشش S3 کلاس HF1، پوشش S2 در کلاس HF3، پوشش S4 در کلاس HF4 و پوشش‌های S1 و S5 در کلاس HF5 قرار می‌گیرند. تصاویر خراش هر پوشش در بار LC2 مربوط به آن پوشش (جایی که کندگی اتفاق افتاده است) در شکل (۵) آورده شده است. به‌طور کلی برای تمام پوشش‌ها با افزایش بار اعمالی، پهنای خراش افزایش یافت. در بار مشخصی که تحت عنوان بار





شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی نوری آزمون راکول برای ارزیابی چسبندگی پوشش‌ها

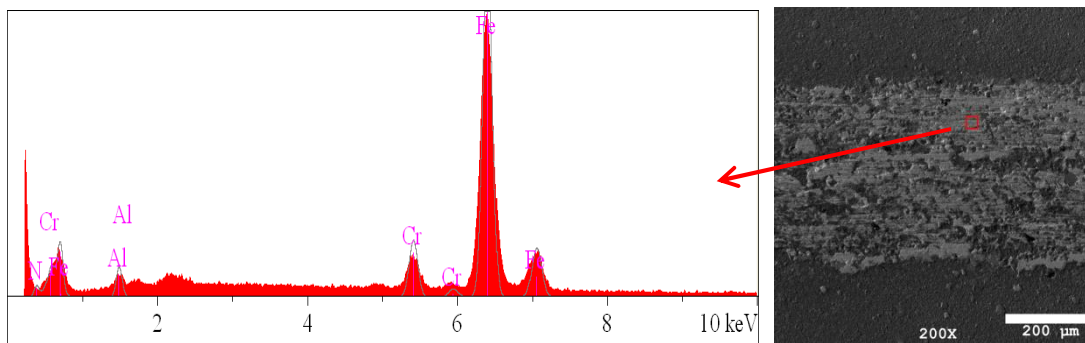


شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی نوری آزمون خراش در بار بحرانی ثانویه (Lc2)

جدول ۵- نتایج حاصل از آزمون خراش و آزمون سایش بین روی دیسک

کد نمونه	بار بحرانی اولیه (Lc1)	بار بحرانی ثانویه (Lc2)	پهنای خراش در بار بحرانی ثانویه	بارپذیری در آزمون سایش	$\sigma_c$ (گیگا پاسکال)	انرژی چسبندگی (Gc) (ژول بر مترمربع)
S1	N2	N3	۱۳/۷۸	N1	$10^{-3} \times 2/510$	۲۲/۸
S2	N3	N5	۱۳/۵۳	N2	$10^{-3} \times 4/341$	۲۱۷
S3	N3	N5	۱۳/۱۶	N2	$10^{-3} \times 4/588$	۲۴۳
S4	-	N3	۱۴/۵۴	N2	$10^{-3} \times 2/255$	۱۶۷
S5	N1	N2	۱۴/۴۶	N0/5	$10^{-3} \times 1/520$	۹/۰۷





شکل ۶- میکروآنالیز طیفسنجی توزیع انرژی پوشش S1 از شیار خراش در بار ۵ نیوتن

پوشش‌های دو میکرومتری نسبت به پوشش‌های با ضخامت بیشتر ممکن است به آن دلیل باشد که در پوشش‌های نازک‌تر، تنش فشاری باقی‌مانده داخل پوشش در پوسته نازکی متمرکز می‌شود، در حالی که در پوشش‌های ضخیم‌تر تنش موجود در ضخامت بیشتری توزیع می‌شود و از این رو با افزایش ضخامت، نتیجه محاسبات تنش کمتری را نشان داده است.

#### ۴-۲- اثر ضخامت بر چسبندگی پوشش

به‌منظور بررسی تأثیر ضخامت بر چسبندگی پوشش‌ها، نمونه‌های S1، S2 و S4 که تنها در اندازه ضخامت متفاوت‌اند، مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند. ترکیب شیمیایی، تعداد لایه‌ها و پارامترهای رسوب‌گذاری این پوشش‌ها کاملاً مشابه و تنها طول مدت رسوب‌گذاری آنها تفاوت داشته است. از این رو سختی و مدول الاستیک به‌دست آمده برای هر سه پوشش مشابه بود و بدین ترتیب کرنش الاستیک شکست یا نسبت  $H^3/E^2$  نیز یکسان به‌دست آمد. اندازه دانه حاصل از الگوهای پراش پرتو ایکس نیز برای پوشش‌های فوق تقریباً برابر بود که سختی یکسان این سه پوشش را تأیید می‌کند. تنش پسماند برای پوشش دو میکرومتر زیاد بود، با افزایش ضخامت پوشش از دو به هفت میکرومتر کاهش یافت و پس از آن مجدداً افزایش تنش داخلی پوشش مشاهده شد.

در آزمون چسبندگی، با افزایش بار اعمالی، برای هر سه پوشش، پهنای خراش افزایش یافت و نخستین نشانه‌های آسیب پوشش ترک‌های کششی را نشان داد که بیانگر گسیختگی بین

معرفی شد؛ مقدار این بار در جدول (۵) آورده شده است. در برخی از پژوهش‌ها بار بحرانی اولیه به‌عنوان معیاری از استحکام پیوستگی (جدا شدن لایه‌های پوشش از یکدیگر) و بار بحرانی ثانویه معیاری از استحکام چسبندگی (جدا شدن پوشش از زیرلایه) در نظر گرفته شده است [۱۶]. در پژوهش حاضر چنین حالتی فقط در لبه‌ها و اطراف شیار سایشی مشاهده شد و درون کانال سایش حتی در بالاترین بار اعمالی، پوشش به‌طور کامل کنده نشد؛ نتایج طیفسنجی توزیع انرژی از عمق شیار خراش نیز این موضوع را اثبات کرد. یافته‌های میکروآنالیز برای ضعیف‌ترین پوشش از نظر چسبندگی (نمونه S1) در شکل (۶) ارائه شده است؛ حضور پیک‌های کروم و آلومینیوم حاکی از آن است که پوشش به‌طور کامل از میان نرفته است.

#### ۴- تحلیل نتایج

##### ۴-۱- بررسی تنش باقی‌مانده پوشش‌ها

مقایسه تنش فشاری محاسبه شده برای پوشش‌های مختلف در جدول (۴) نشان می‌دهد که در نمونه S1 و S5 با پوشش دو میکرومتری، تنش باقی‌مانده درون پوشش بسیار زیاد است؛ علت اختلاف زیاد اندازه دانه محاسبه شده با استفاده مستقیم از رابطه شرر و با استفاده از روش آنالیز تقریبی برای این دو پوشش، بیانگر آن است که پهن شدن پیک‌ها بیشتر تحت تأثیر پهن شدن بر اثر کرنش بوده است. برای پوشش هفت میکرومتری، نسبت به پوشش ۲۰ میکرومتری، تنش باقی‌مانده کمتر است و این امر با بسیاری از تحقیقات قبلی تطابق دارد [۷ و ۱۲]. اما تنش زیاد در

لایه‌های پوشش است؛ این امر با ایجاد ترک‌های وسیع در اطراف شیار خراش یا فرورونده راکول، ظاهر شد. تحقیقات نشان داده است که تنش‌های فشاری متناسب درون لایه‌های نازک از آشکار شدن هم‌زمان ترک‌های محیطی و شعاعی جلوگیری می‌کنند [۱۳]. در این تحقیق با افزایش ضخامت پوشش از هفت به ۲۰ میکرومتر، تنش فشاری درون آن نیز افزایش یافته و این تنش‌ها توانسته‌اند از ایجاد ترک زودرس جلوگیری کنند، به‌همین خاطر برای پوشش با ضخامت ۲۰ میکرومتر بار بحرانی اولیه دیده نشد؛ کندگی ناچیز پوشش در بار سه نیوتن مشاهده شد و در بار پنج نیوتن ورقه شدن پیوسته در پوشش به وقوع پیوست.

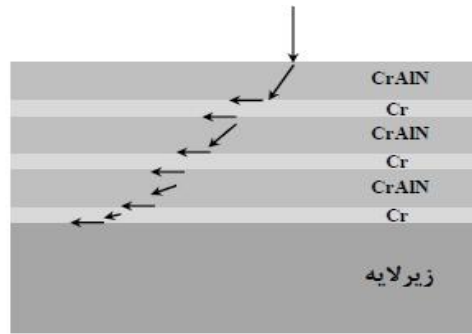
اگرچه حضور تنش فشاری بیشتر در پوشش سبب جلوگیری از اشاعه ترک درون پوشش می‌شود [۱۳]، اما نتایج نشان داد که با افزایش ضخامت از دو به هفت میکرومتر و کاهش هم‌زمان تنش پسماند، بارپذیری پوشش افزایش چشمگیری داشته است. از سوی دیگر، در ضخامت دو میکرومتر حضور تنش‌های باقی‌مانده زیاد داخلی سبب کاهش بارپذیری شد زیرا به‌دلیل وجود تنش زیاد، جوانه‌زنی ترک‌ها با حضور معایب سطحی قابل دسترس روی سطح سریعاً رخ داد و هم‌زمان پوشش ورقه شد. البته پوشش با ضخامت ۲۰ میکرومتر نسبت به پوشش با ضخامت دو میکرومتر کندگی کمتری نشان داد زیرا تنش داخلی در این پوشش نسبت به پوشش دو میکرومتر کمتر بوده و از طرفی میکروتنش‌ها در حجم بیشتری توزیع یافته‌اند. نتایج آزمون راکول نیز حضور ترک‌های شعاعی و کندگی زیاد برای نمونه‌های S1 و S4 را آشکار ساخت؛ برای پوشش S1 کلاس HF5 (کندگی پوشش) و برای پوشش S4 کلاس HF3 (قابل قبول) تشخیص داده شد. این در حالی است که در پوشش S2 با ضخامت هفت میکرومتر تنها تشکیل ترک و کندگی بسیار کم در اطراف فرورونده، مطابق با کلاس HF2 دیده شد که چسبندگی خوبی را نشان می‌دهد.

مقایسه انرژی چسبندگی پوشش‌ها تکمیل‌کننده تحلیل چسبندگی بر اساس تنش پسماند و تصاویر آزمون‌های چسبندگی است. داده‌های جدول (۵) نشان می‌دهد که انرژی

چسبندگی پوشش هفت میکرومتری نسبت به ۲۰ میکرومتری و پوشش ۲۰ میکرومتری نسبت به پوشش دو میکرومتری بالاتر است. هینک و همکاران دریافته‌اند که با افزایش ضخامت پوشش‌های نیتريدی ظرفیت بار در آزمون خراش افزایش می‌یابد، اما میزان ورقه شدن پوشش در آزمون راکول بیشتر می‌شود [۱۶]. در تحقیق حاضر با افزایش ضخامت از دو به هفت میکرومتر چسبندگی پوشش در هر دو آزمون خراش و راکول بهبود چشمگیری داشت و بار بحرانی در آزمون خراش و بارپذیری در آزمون سایش افزایش یافت؛ اما افزایش ضخامت از این مقدار به بالا سبب افت چسبندگی پوشش شد.

#### ۴-۳- اثر نوع زیرلایه بر چسبندگی پوشش

پوشش هر دو نمونه S2 و S3 کاملاً مشابه انتخاب شد اما پوشش در نمونه S2 روی فولاد زنگ‌نزن و در نمونه S3 روی فولاد ابزار رسوب‌گذاری شد. به‌دلیل سختی بالاتر فولاد ابزار H13 (HRC 63) نسبت به فولاد زنگ‌نزن ۴۲۰ (HRC 57)، انرژی چسبندگی پوشش CrN/CrAlN روی فولاد ابزار و ظرفیت بار بحرانی آن بالاتر بود، البته این تفاوت چسبندگی به‌دلیل شباهت خواص مکانیکی و ساختاری پوشش دو نمونه، در بارپذیری حاصل از آزمون سایش و آزمون خراش و محاسبات انرژی چسبندگی حاصل از آن، قابل ملاحظه نبود، اما تفاوت در چسبندگی پوشش به زیرلایه، در آزمون راکول مشاهده شد. این امر به‌دلیل ماهیت آزمون چسبندگی VDI است که سختی زیرلایه تأثیر زیادی بر نتیجه آزمون دارد [۴] و [۱۷]. تصاویر آزمون خراش برای هر دو پوشش تقریباً مشابه بود و هر دو کندگی ناچیز در اطراف شیار خراش نشان دادند. اما همان‌طور که در شکل (۴) دیده می‌شود برای نمونه S3 در آزمون راکول ترک‌های ریز و جزئی بدون کندگی مطابق کلاس HF1 وجود دارد؛ در هندسه تماس، با ترکیب شدن انتقال بار شدید، در فصل مشترک تنش‌های برشی شدیدی القا می‌شود و پوشش‌هایی با چسبندگی عالی در برابر این تنش‌های برشی مقاومت کرده و از گسترش ورقه شدن دایره‌ای شکل جلوگیری



شکل ۷- تصویر نمادین تجزیه تنش حاصل از نیروی اعمالی در لایه‌های پوشش

لایه‌ها متوقف می‌شود. بنابراین چنین پوششی سبب کاهش انرژی شکست می‌شود [۱]. سختی و مدول الاستیک کمتر و بنابراین نسبت  $H^3/E^2$  یا استحکام کمتر پوشش S5، به دلیل تعداد لایه‌های کمتر آن است و بررسی‌ها نشان داده این استحکام بر رفتار چسبندگی اثرگذار است [۱۳]. در واقع، پوشش‌های چندلایه در آزمون چسبندگی بار بحرانی بالاتری را تجربه می‌کنند که به تعداد لایه‌های میانی و نسبت ضخامت آنها بستگی دارد [۱]. به این ترتیب، با تغییر در تعداد، ضخامت و ترتیب لایه‌های پوشش، می‌توان پوششی با طراحی بهینه به دست آورد که خواص مکانیکی و عملکرد بهتری داشته باشد. هر دو نمونه S1 و S5 در آزمون راکول، خراش‌کنندگی گسترده‌ای را نشان دادند به طوری که پوشش S1 در کلاس HF5 و پوشش S5 در کلاس HF6 قرار گرفت؛ این وضعیت به دلیل ضخامت کم همراه با تنش بسیار بالای داخلی آنها بوده است؛ اما در پوشش با تعداد لایه کمتر، کندگی بیشتری مشاهده شد. حضور فراوان تنش‌های داخلی غیریکنواخت سبب می‌شود جوانه‌زنی ترک‌ها با حضور معایب سطحی قابل دسترس، راحت‌تر رخ دهد [۱۲]. بدین ترتیب با ایجاد ترک‌های پیوسته، جدایش پوشش از منطقه درون شیار خراش و اطراف آن به شدت مشاهده شد. از این رو این نوع ورقه شدن گسترده برای پوشش S5 به دلیل ترک‌های زیادی است که در مقابل فرورونده خراش قرار دارد؛ این تنش‌ها در داخل و خارج شیار خود را به شکل ورقه شدن پوشش نشان دادند. در آزمون فرورونده راکول نیز ترک‌های محیطی زیادی برای هر دو پوشش دیده شد که

می‌کنند. ترک‌های ریز شعاعی در منطقه اثر فرورونده با اثرات کوچک ورقه شدن در مجاورت آن برای نمونه S2 به وضوح قابل ملاحظه است و چسبندگی ضعیف‌تر آن نسبت به نمونه S3 را نشان می‌دهد. تحقیقات نشان داده هرچه سختی پوشش به زیرلایه نزدیک‌تر باشد چسبندگی پوشش بهتر می‌شود، نتایج حاصل از آزمون VDI در تحقیق ویداکیس نشان داد که پوشش CrN روی فولاد یا تاقان 100Cr6 چسبندگی بهتری نسبت به فولاد زنگ‌نزن داشته است [۴].

#### ۴-۴- تأثیر تعداد لایه‌های پوشش بر چسبندگی

برای بررسی تأثیر تعداد لایه‌های پوشش بر رفتار چسبندگی، دو نمونه S1 و S5 مقایسه شدند که به طور کلی چسبندگی ضعیفی داشتند؛ پوشش این نمونه‌ها اندازه دانه و تنش باقی‌مانده تقریباً برابری را نشان داده بود. تعداد لایه‌ها در نمونه S5 نصف تعداد لایه‌ها در نمونه S1 بود که از شش لایه تشکیل یافته بود. پوشش S5 نسبت به پوشش S1، بارپذیری کمتر در آزمون سایش و بار بحرانی اولیه و ثانویه و انرژی چسبندگی کمتری در آزمون خراش از خود نشان داد. همان‌طور که در شکل (۷) به طور نمادین نشان داده شده است، در پوشش‌های چندلایه با اعمال بار روی سطح، تنش معینی به پوشش اعمال می‌شود؛ هنگامی که تنش به فصل مشترک لایه‌های مختلف پوشش می‌رسد شکسته و تضعیف می‌شود. با ادامه این فرایند در نهایت تنش ناچیزی به زیرلایه اعمال خواهد شد. بدین ترتیب در پوشش‌های چندلایه، توزیع و گسترش ترک در فصل مشترک

ضخامت چسبندگی پوشش را ضعیف می‌کند، به بیان دیگر، بارپذیری و خواص بهینه پوشش در مقادیر میانی ضخامت به دست می‌آید که در این تحقیق پوشش هفت میکرومتر بود.

۳. آزمون چسبندگی راکول نشان داد که پوشش‌های سخت رسوب فیزیکی بخار روی فولاد ابزار نسبت به فولاد زنگ‌نزن چسبندگی بالاتری نشان می‌دهند اما در آزمون خراش تفاوت محسوسی بین آنها دیده نشد.

۴. افزایش تعداد لایه‌های پوشش سبب افزایش بارپذیری، در هر دو آزمون سایش و خراش، شد و به دلیل کاهش تنش اعمالی در فصل مشترک لایه‌ها، میزان کندگی پوشش در هر دو آزمون کاهش یافت.

ارزیابی چسبندگی پوشش‌ها توسط آزمون راکول و خراش نشان داد که پوشش با چسبندگی مناسب در هر دو آزمون نتیجه مطلوبی را نشان می‌دهد. آزمون راکول، آزمون صنعتی است که نتیجه سریعی را به دست می‌دهد اما آزمون خراش می‌تواند تکمیل کننده نتایج حاصل از آن باشد.

به صورت دایره‌ای شکل در اطراف فرورونده ایجاد شده و با تغییر شکل و انباشته شدن زیرلایه، شرایط ورقه شدن گسترده پوشش را فراهم ساختند، میزان این کندگی‌ها برای پوشش S5 در حجم وسیع تری رخ داده است.

## ۵- نتیجه گیری

در این پژوهش پوشش‌های نانوساختار CrN/CrAlN با ضخامت و تعداد لایه متفاوت، به روش رسوب فیزیکی بخار روی فولاد زنگ‌نزن و فولاد ابزار رسوب گذاری شدند و نتایج زیر به دست آمد.

۱. حضور تنش‌های پسماند فشاری در پوشش‌های نیتریدی از اشاعه ترک جلوگیری می‌کند، اما وجود تنش‌های زیاد داخلی در ضخامت کم پوشش سبب جوانه زنی ترک و ایجاد معایب سطحی می‌شود که ورقه شدن و کندگی سریع پوشش از زیرلایه را به دنبال دارد.

۲. افزایش ضخامت پوشش سبب افزایش بارپذیری و چسبندگی آن می‌شود، اما فراتر از یک حد بهینه، افزایش

## واژه‌نامه

1. load bearing capacity of coating
2. fundamental adhesion
3. thermodynamic adhesion
4. practical adhesion
5. scratch
6. revetest
7. sporadic adhesion failure

8. continuously spread failure
9. Daimler-Benz test
10. hard coating
11. Arc-PVD
12. Warren-Averbach
13. energy dispersive spectroscopy (ESD)
14. Berkovich

## مراجع

1. Gilewicz, A., and Warcholinski, B., "Tribological Properties of CrCN/CrN Multilayer Coatings", *Tribology International*, Vol. 80, pp. 34-40, 2014.
2. Cavaleiro, A., and Jeff, T. H., *Nanostructured Coatings*, 2d ed, National Research Council of Canada, 2006.
3. Mittal, K. L., "Adhesion Measurement of Thin Films", *ElectroComponent Science and Technology*, Vol. 3, pp. 21-24, 1976.
4. Vidakis, N., Antoniadis, A., and Bilalis, N., "The VDI 3198 Indentation Test Evaluation of a

- Reliable Qualitative Control for Layered Compounds", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 143-144, pp. 481-485, 2003.
5. Ashrafizadeh, F., "Adhesion Evaluation of PVD Coatings to Aluminium Substrate", *Surface and Coating Technology*, Vol. 130, pp. 186-194, 2000.
6. Jones, A. M., and McCabe, A. R., "The Effects of Deposition Temperature and Interlayer Thickness on the Adhesion of Ion-assisted Titanium Nitride Films Produced with Yttrium Metal Interlayers", *Nuclear Instruments and Methods in Physics*, Vol.

- 80-81, pp. 1397-1401, 1993.
7. Lukaszewicz, K., and Kriz, A., "Structure and Adhesion of Thin Coatings Deposited by PVD Technology on the X6CrNiMoTi17-12-2 and X40CrMoV5-1 Steel Substrates", *International Scientifi*, Vol. 51, pp. 40-47, 2011.
  8. Gerth, J., and Wiklund, U., "The Influence of Metallic Interlayers on the Adhesion of PVD TiN Coatings on High-speed Steel", *Wear*, Vol. 264, pp. 885-892, 2008.
  9. خرمی مخوری، ب.، و شفیع، ع.، "ارزیابی خواص سایش دما بالا و دما پایین پوشش‌های TiN رسوب داده شده در دماهای مختلف"، نشریه مواد پیشرفته، سال ۳۵، شماره ۴، صص ۱۰۰-۹۱، ۱۳۹۵.
  10. Chang, C. L., and Wang, D. Y., "Microstructure and Adhesion Characteristics of Diamond-like Carbon Films Deposited on Steel Substrates", *Diamond and Related Materials*, Vol. 10, pp. 1528-1534, 2001.
  11. Hovsepian, P. E., and Reinhard, C., "CrAlYN/CrN Superlattice Coatings Deposited by the Combined High Power Impulse Magnetron Sputtering/unbalanced Magnetron Sputtering Technique", *Surface Coating Technology*, Vol. 201, pp. 4105-4110, 2006.
  12. Bushroa, A. R., Rahbari, R. G., and Muhamad, M. R., "Approximation of Crystallite Size and Microstrain via XRD Line Broadening Analysis in TiSiN Thin Films", *Vacuum*, Vol. 86, pp. 1107-1112, 2012.
  13. Wang, Q., Zhou, F., and Yan, J., "Evaluating Mechanical Properties and Crack Resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN Coatings by Nanoindentation and Scratch Tests", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 285, pp. 203-213, 2016.
  14. Sanche'z, J. E., and Sanche'z, O. M., "Mechanical, Tribological, and Electrochemical Behavior of Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N Coatings Deposited by r.f. Reactive Magnetron co-sputtering Method", *Applied Surface Science*, Vol. 256, pp. 2380-2387, 2010.
  15. Wang, L., and Zhang, S., "Influence of Deposition Parameters on Hard Cr-Al-N Coatings Deposited by Multi-arc Ion Plating", *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 3629-3636, 2012.
  16. Heinke, W., and Leyland, A., "Evaluation of PVD Nitride Coatings, using Impact, Scratch and Rockwell-C adhesion Test", *Thin Solid Films*, Vol. 270, pp. 431-438, 1995.
  17. Hollsteina, F., and Wiedemann, R., "Characteristics of PVD-coatings on AZ31hp Magnesium Alloys", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 162, pp. 261-268, 2003.