

## مقارنة بين تأثير محتوى غاز $N_2$ و درجة حرارة التلدين على أغشية رقيقة من نتريد الكروم على

### القساوة السطحية للفولاذ CK35

أيمن قاسم النصيرات\*<sup>1</sup> مهلب الداود<sup>2</sup>

\*1. دراسات عليا/دكتوراه/ هندسة التصميم الميكانيكي - جامعة دمشق.

[ayhamalnserrat@gmail.com](mailto:ayhamalnserrat@gmail.com)

<sup>2</sup>. دكتور، أستاذ مساعد في قسم هندسة التصميم الميكانيكي - جامعة دمشق.

[Mohallab@damascusuniversity.edu.sy](mailto:Mohallab@damascusuniversity.edu.sy)

#### الملخص:

في هذا البحث أجريت مقارنة بين تأثير كلاً من محتوى غاز النتروجين ودرجة حرارة التلدين لأغشية من نتريد الكروم على القساوة السطحية لعينات من فولاد متوسط نسبة الكربون (CK35)، حيث تم ترسيب أغشية رقيقة من الكروم على عينات من الفولاذ متوسط نسبة الكربون بطريقة الحزم الالكترونية عند بارامترات مختلفة من الاستطاعة والجهد وادخال غاز ثانوي هو غاز  $N_2$  بقيم تدفق متغيرة للحصول على طبقة من نتريد الكروم القاسي. كما تم تعريض بعض العينات لعملية تلدين عند درجات الحرارة ( $25^{\circ}$ . $200^{\circ}$ . $400^{\circ}$ . $700^{\circ}$ . $900^{\circ}$ ) درجة مئوية لتحفيز انتشار الكربون إلى سطح العينة ومن بعدها تم تحليل طيفي لعناصر البنية البلورية قبل وبعد عملية الترسيب باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (SEM) حيث أظهرت بنية سطحية كثيفة ومتجانسة لكلا التجريبتين، ومن ثم اختبار قساوة العينات بطريقة فيكرز. بينت النتائج أن القساوة تزداد بشكل ملحوظ عند درجة الحرارة 700 درجة مئوية وذلك بسبب الطبقة الكثيفة والبنية الحبيبية الصغيرة وتشكل بعض الكرييدات والأكاسيد، ثم تنخفض قيم القساوة عند درجة الحرارة 900 درجة مئوية وذلك بسبب نمو الحبيبات بشكل كبير، أما بالنسبة لتأثير محتوى غاز النتروجين فقد تراوحت قيم القساوة بين 250 HV و 363 HV.

**الكلمات المفتاحية:** فولاد كربوني، قساوة سطحية، نتريد الكروم، محتوى  $N_2$ ، الحزم الالكترونية.

تاريخ الايداع: 2022/10/25  
تاريخ القبول: 2022/12/21



حقوق النشر: جامعة دمشق -  
سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق  
النشر بموجب CC BY-NC-SA

## Comparison of The Effect of N<sub>2</sub> Gas Content and Annealing Temperature of Chromium Nitride Thin Films on the Surface Hardness of CK35 Steel.

Ayman Qasem Al-Nuseirat\*<sup>1</sup> Mohallab Al-Dawod<sup>2</sup>

\*<sup>1</sup>. Postgraduate Studies/PhD in Mechanical Design Engineering/Damascus University/Materials Science and Engineering. [ayhamalnserat@gmail.com](mailto:ayhamalnserat@gmail.com)

<sup>2</sup>. Assistant Professor in the Department of Mechanical Design Engineering/Damascus University/specializing in the heat treatment of metals. [Mohallab@damascusuniversity.edu.sy](mailto:Mohallab@damascusuniversity.edu.sy)

### Abstract:

In this paper, a comparison was made between the effect of nitrogen gas content and annealing temperature of chromium nitride films on the surface hardness of samples of medium carbon steel (CK35), where thin films of chromium were deposited on samples of medium carbon steel by electron beam method. At different parameters of power and voltage and the introduction of secondary gas is N<sub>2</sub> gas with variable flow values to obtain a layer of hard chromium nitride. Some samples were also subjected to an annealing process at temperatures ((25°.200°.400°.700°.900°C) to stimulate carbon diffusion to the surface of the sample, and then spectral analysis of the elements of the crystal structure was done before and after the deposition process using scanning electron microscopy (SEM), which showed The surface structure is dense and homogeneous for both experiments, and then the hardness of the samples was tested by Vickers method.

The results showed that the hardness increases significantly at the temperature of 700°C due to the dense layer and the small granular structure and the formation of some carbides and oxides, then the hardness values decrease at the temperature 900°C due to the large grain growth. Nitrogen gas content, the hardness values ranged between 250 HV and 363 HV.

**Key word:** carbon steel, surface hardness, N<sub>2</sub> content, electron beams

Received:25/10/2022

Accepted:21/12/2022



**Copyright:** Damascus University- Syria, The authors retain the copyright under a CC BY- NC-SA

## المقدمة:

وقد أرجع ذلك الى وجود عيوب قي البنية المجهرية لأغشية CrN، من هنا وجب توشي الدقة أثناء عملية الترسيب.

أما الباحث (Y.Wang, 2016) [16] درس تأثير الجهد المطبق أثناء عملية ترسيب أغشية رقيقة من الكروم، حيث وجد أن زيادة الجهد المطبق تؤدي إلى تشكل غشاء رقيق ذو بنية حبيبية ناعمة وذات صلابة عالية. الباحث (S.Goudrzil, 2014) [17] درس تأثير قيمة الجهد المطبق أثناء عملية الترسيب على قوة التصاق أفلام نتريد الكروم وتأثيره على حجم الحبيبات والذي ينعكس على الخواص الميكانيكية، حيث وجد أن زيادة الجهد تؤدي إلى زيادة في قوة الالتصاق وقيم القساوة. الباحث (M.Jafarzadah, 2014) [18] وجد خلال بحثه أن قساوة الأغشية و الخصائص الميكانيكية تتأثر حسب مؤشرات مختلفة مثل حجم الحبيبات وتوجه البلورات و كثافة الفلم المترسب و نوع و تدفق الغاز المدخل، حيث أظهرت النتائج أن زيادة تدفق النتروجين أثناء ترسيب أفلام الكروم تؤدي إلى زيادة كثافة الأفلام وقساوتها.

الباحث (P.Hones, 2003) [19] درس تأثير التغيرات المورفولوجية لأفلام CrN، حيث أظهرت النتائج أن قيم القساوة تختلف حسب تغير الهياكل الشبكية وحجم الحبيبات، حيث كانت القساوة في أعلى قيمها عندما كانت الهياكل الشبكية (HCP) و حجم الحبيبات أصغر بينما انخفضت قيم القساوة عندما كانت الهياكل الشبكية (FCC) وحجم الحبيبات أكبر وهذا ما يعارض ما توصل اليه الباحثين أن حجم الحبيبات لا يؤثر في قيم القساوة.

الباحث (G.Bertranda, 2000) [20] درس تأثير تدفق غاز النتروجين أثناء عملية الترسيب على القساوة السطحية و مقاومة التآكل، حيث أظهرت النتائج أن وجود غاز النتروجين يؤدي إلى نمو جزيئات نانوية داخل الأغشية

اعتبرت مادة نتريد الكروم من أهم المواد الهندسية المستخدمة و ذلك بسبب قساوتها العالية و مقاومتها للتآكل و الاهتراء [1.2.3.4.5]، وبسبب مقاومتها للأكسدة عند درجات الحرارة العالية [6.7.8.9.10].

إن نتريدات الكروم لا تستخدم فقط كمادة تغليف و طلاء لأدوات القطع وتشكيل المعادن وحسب بل تستخدم أيضاً على نطاق واسع وأشمل مقارنةً بنتريد التيتانيوم لما تملكه من خواص لمقاومة التآكل و الاهتراء و مقاومة الأكسدة عند ظروف خاصة من درجات الحرارة العالية والضغط [9.10.11.12.13.14].

## الهدف من البحث:

يعتبر الفولاذ الكربوني متوسط نسبة الكربون من أهم السبائك الهندسية المستخدمة في الصناعات سواء أكانت إنشائية (كمادة تسليح) أو ميكانيكية مثل (عناصر و أجزاء الآلات و أدوات القطع وغيرها). إن استخدام الفولاذ الكربوني في صناعة أجزاء الآلات يستوجب أن تكون له خاصية القساوة العالية لمنع التآكل والاهتراء الناجم عن ظروف الاستثمار، ومن هنا بدأت الحاجة الملحة لايجاد طرق للتقسية ومن هذه الطرق ترسيب الأغشية النانوية من العناصر الانتقالية مثل: التيتانيوم و الكروم وغيرها، و في هذا البحث تم التطرق الى المقارنة بين تأثير محتوى غاز النتروجين أثناء الترسيب من جهة وتأثير درجة حرارة التلدين من جهة أخرى على القساوة السطحية لركائز من الفولاذ متوسط الكربون CK35.

في هذا المجال العديد من الأبحاث و الدراسات منها ما قام به الباحث (A.Obrosor, 2016) [15] حيث وجد عند دراسة تأثير تردد الجهد المطبق أثناء عملية ترسيب أغشية نانوية من (CrN) أن القساوة تنخفض عند زيادة التوتر (50 KH)

مقارنة بين تأثير محتوى غاز N<sub>2</sub> و درجة حرارة التلدين.....

النصيرات، الداود

وكيميائية بداية من التلخيص الآلي باستخدام آلة التلخيص. كما هو مبين في الشكل (2).



الشكل (2) العينات بعد التلخيص

بعد عملية التلخيص تتم عملية الشد والصل باستخدام أوراق الشد (الصفرة) بدرجات متتابعة (p800، p600، p400، p320، p280، p220، p200، p150)، بعدها تتم عملية إزالة الحزوز الناتجة عن الصقل الأولي باستخدام لبادة مبللة بمعلق أكسيد الألمنيوم Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 2.1.1. التنظيف الكيميائي:

استخدم التنظيف الكيميائي لإزالة آثار الشحوم والزيوت العالقة بسطح العينة نتيجة عملية التقطيع و الشد، حيث تم وضع العينات في وعاء يحتوي على سائل الاسيتون و يوضع الوعاء في جهاز الأمواج فوق صوتية المبين لمدة 15 دقيقة عند درجة حرارة 30 درجة مئوية كما هو مبين في الشكل (3) وبعدها يتم مسح العينات بقطعة قماش ناعمة و تجفف بواسطة تيار من غاز الأزوت.

المترسبة و التي بدورها تؤدي إلى زيادة القساوة ومقاومة التآكل.

### الاختبار العملي:

#### 1. تجهيز العينات:

##### 1.1. المواد المستعملة:

في هذه الدراسة تم اعتماد مادتين أساسيتين هما:

\* المادة الهدف (الكروم) ذو نقاوة عالية 99.9%.

\* المادة الحاملة (فولاذ متوسط نسبة الكربون CK35)

الأساس والذي يحتوي على عناصر بنسب موضحة بالجدول

(1) بناءً على نتائج اختبار التركيب الكيميائي بواسطة

جهاز مطياف الكتلة (Mass Spectrometer).

الجدول (1) التركيب الكيميائي للعينات

Fe	Ti	Ni	Cr	S	P	Si	Mn	C	نحاس %
Bal	0.0008	1.44	0.036	0.0131	0.088	0.198	0.61	0.34	

##### 1.1.1. تحضير المادة الحاملة:

1.1.1.1. التقطيع: باستخدام منشار آلي نصف مؤتمت تم

تقطيع القضيب الفولاذي إلى أقراص صغيرة

بقطر  $\Phi=20$  و بسماكة  $t=2$ mm حيث تجنباً لارتفاع

درجات الحرارة (بسبب الأبعاد الصغيرة نسبياً للعينات) كما

يظهر الشكل (1).



الشكل (1) يبين شكل العينات بعد القص

2.1.1.1. شد العينات وصلقلها: من أجل تهيئة سطح

العينة لعملية الترسيب لابد من إجراء عدة عمليات ميكانيكية

مقارنة بين تأثير محتوى غاز N<sub>2</sub> و درجة حرارة التلدين.....

النصيرات، الداود

والشكل (5) يوضح شكل العينة بعد عملية الترسيب.



الشكل (5) شكل العينة بعد الترسيب

4.2. قياس سماكة الفلم المترسب: لمعرفة سماكة الأفلام نتريد الكروم المترسبة تم استخدام المجهر الالكتروني الماسح بأخذ مقطع جانبي للعينة فكانت السماكة 0.12 ميكرومتر. 5.2. المعالجة الحرارية (التلدين): تم إجراء عملية المعالجة الحرارية من أجل تنشيط التفاعل بين عينات الفولاذ متوسط نسبة الكربون وأفلام الكروم الرقيقة لزيادة قوة الالتصاق، هذا من جهة ومن جهة أخرى زيادة انتشار الكربون من قلب العينات إلى السطح وارتباطه مع الكروم، تمت عملية التلدين عند درجات الحرارة (200°، 400°، 700°، 900°) درجة مئوية ل16 عينة لكل درجة حرارة ثلاث عينات بأفلام مترسبة والرابعة بدون ترسيب تستخدم كمرجع.

6.2. الدراسة التحليلية بالمجهر الالكتروني الماسح (SEM):

يظهر الشكلين (7 و 8) بنية السطح للعينات قبل و بعد عملية الترسيب حيث أخذت الصور باستخدام المجهر الالكتروني الماسح من طراز VEGA TESCAN المبين في الشكل (6).



الشكل (3) جهاز التنظيف بالأمواف فوق صوتية

2.2. اختبار الخشونة: يجب قبل إجراء عملية الترسيب يجب أن تكون خشونة السطح Ra < 200µm. استخدم لهذا الاختبار جهاز من نوع TR200 مبين في الشكل (4) و كانت النتائج كما في الجدول (4).



الشكل (4) جهاز قياس الخشونة TR200

الجدول (2) نتائج قياس خشونة العينات قبل الترسيب.

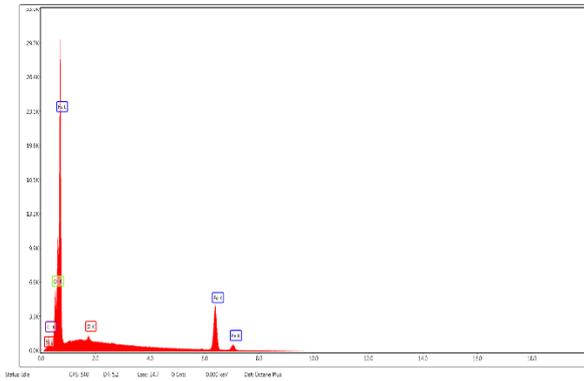
العينة	S8	S7	S6	S5	S4	S3	S2	S1
Ra الخشونة (µ)	0.134	0.123	0.110	0.111	0.121	0.133	0.101	0.112

3.2. ترسيب الافلام الرقيقة: استخدم جهاز ترسيب من نوع BY-2M بتقنية الحزم الالكترونية E-Beams وفق البارامترات التالية:

- 1- درجة حرارة الترسيب: 25 درجة مئوية.
- 2- جهد التسريع: 600 فولت.
- 3- زمن التبخير: 8 دقائق.
- 4- معدل الترسيب: 0.25 نانو بالثانية.
- 5- تدفق غاز النتروجين: متغير.
- 6- وسط الترسيب في الحجرة: الهواء.

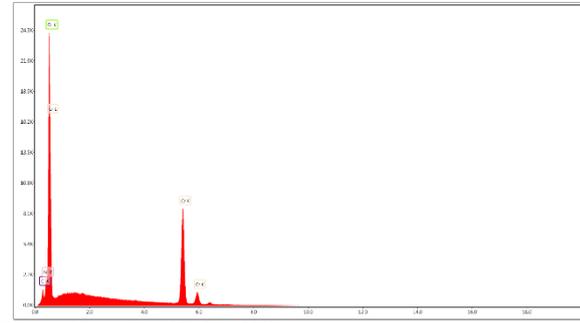
مقارنة بين تأثير محتوى غاز  $N_2$  و درجة حرارة التلدين.....

النصيرات، الداود



الشكل (9) العناصر في العينة قبل الترسيب.

أما الشكل (10) يبين العناصر الموجودة في العينة بعد الترسيب.



الشكل (10) العناصر في العينة بعد الترسيب.

## 7.2. تغيير تدفق غاز النتروجين:

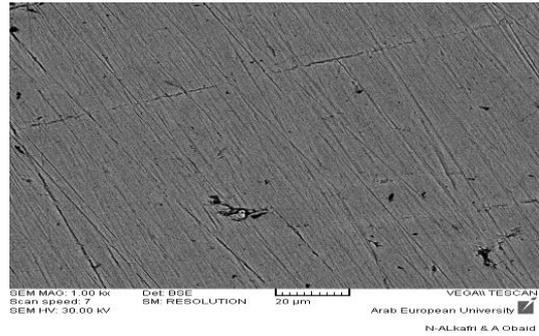
في هذا البحث تمّ معايرة التدفق لغاز النتروجين في حجرة الترسيب ليصبح ضغط العمل كما هو مبين في الشكل (12).

## 8.2. اختبار القساوة:

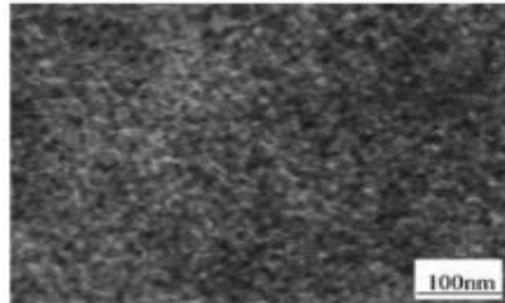
استخدم في هذا الاختبار جهاز فيكرز بحمولة 10 غ للعينات قبل وبعد الترسيب و في حالتي التلدين و تغير التدفق لغاز النتروجين، فكانت النتائج كما هي موضحة في الشكل (11).



الشكل (6) المجهر الالكتروني الماسح.



الشكل (7) صورة لسطح العينة قبل الترسيب



الشكل (8) صورة لسطح العينة بعد الترسيب

اختبار EDX: يستخدم هذا النوع من الاختبارات للتأكد من ترسيب الأفلام الرقيقة بنجاح. الشكل (9) يبين العناصر الموجودة في العينة قبل الترسيب.

2- إن القساوة للعينات بعد ترسيب أفلام CrN أفضل منها للعينات قبل الترسيب عند كافة درجات حرارة التلدين وذلك بسبب تشكل النتريدات.

3- زيادة القساوة مع درجة حرارة التلدين 200° نتيجة انتشار كربون المادة الحاملة بتحفيز من حرارة الفرن نحو طبقة الكروم المرسبة وهذا ما يؤدي إلى زيادة في القساوة السطحية .

4- من درجة حرارة التلدين 700° إلى 900° تتناقص القساوة بسبب انتشار العناصر الداخلة في تركيب العينات مثل الفوسفور والكبريت الذين لهما دور سلبي اتجاه الخواص الميكانيكية.

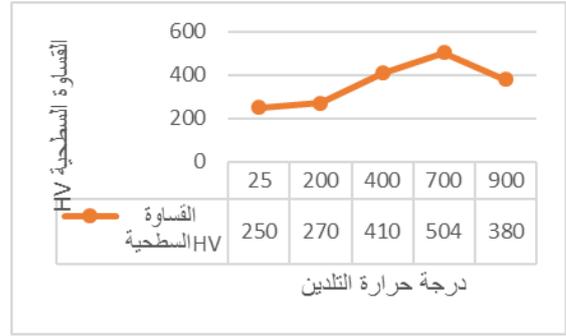
5- من درجة الحرارة 700° إلى 900° يزداد حجم الحبيبات وهذا يؤدي إلى تناقص في قيم القساوة.

6- أدت زيادة درجة حرارة التلدين إلى ظهور أطوار جديدة ذات قساوة عالية مثل كربيد الكروم.

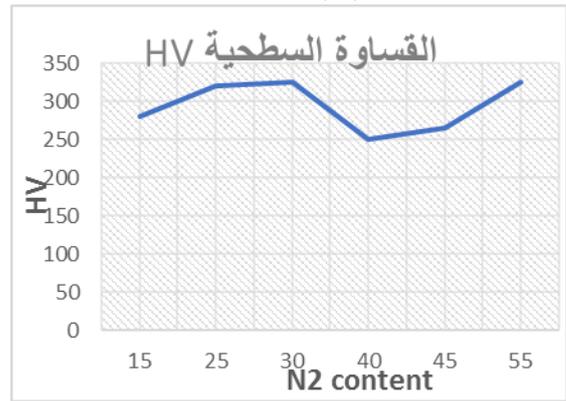
7- زيادة تدفق غاز النتروجين أدت إلى تجانس البنية وكثافتها.

8- ان زيادة تدفق غاز النتروجين يؤدي انخفاض القساوة بشكل ملحوظ بعكس تأثير عملية التلدين.

**التمويل:** هذا البحث ممول من جامعة دمشق وفق رقم التمويل(501100020595).

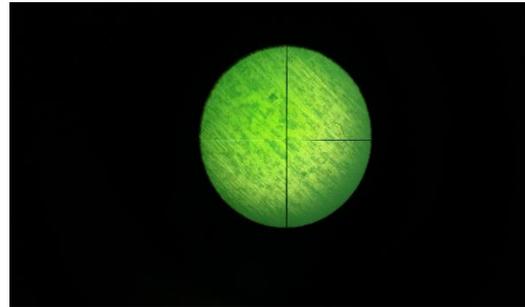


الشكل (11) القساوة السطحية.



الشكل (12) تغير القساوة مع ضغط العمل.

الشكل (13) يبين أثر اختبار فيكرز على إحدى العينات المختبرة.



الشكل (13) أثر اختبار فيكرز.

## النتائج:

1- يظهر اختبار (SEM) أن البنية لسطح العينات المرسبة بأفلام نتريد الكروم CrN ذات بنية كثيفة و متجانسة.

technology. Surf Coat Technol. vol:184.p:47.

[15] A. Obrosovk, M. Naveed, A. Volinsky, and S. Weiß (2016). Substrate Frequency Effects on CrxN Coatings Deposited by DC Magnetron Sputtering. DOI: 10.1007/s11665-016-2426-4.

[16] Y. Wang, B. Wu, F. Jiang, D. Ma, Yan Yu, H. Sun, N. Huang, Y. Xiang, L. Eng (2017). Microstructure and mechanical properties of Cr films deposited with different peak powers by high-power impulse magnetron sputtering. DOI 10.1007/s12598-017-0897-6.

[17] A. Goncharova, c, S. N. Dubb, A. V. Agulova, d, and V. V. Petukhova. (2015). Structure, Composition, and Mechanical Properties of Thin Films of Transition Metals Diborides. Journal of Superhard Materials, Vol. 37, No. 6, pp. 422–428.

[18] S. Goudarzi<sup>1</sup>, K. Khojier<sup>1</sup>, H. Savaloni<sup>2</sup>, E. Zalnezhad. (2014). On the dependence of mechanical and tribological properties of sputtered chromium nitride thin films on deposition power. Advanced Materials Research Vol. 829 . pp 352-356.

[22] S. Goudarzi<sup>1</sup>, K. Khojier<sup>1</sup>, H. Savaloni<sup>2</sup>, E. Zalnezhad. (2014). On the dependence of mechanical and tribological properties of sputtered chromium nitride thin films on deposition power. Advanced Materials Research Vol. 829 . pp 352-356.

[23] M. Jafarzadeh<sup>1</sup>, K. Khojier, and H. Savaloni. (2014). Influence of Nitrogen gas flow on mechanical and tribological properties of sputtered chromium nitride thin films. Advanced Materials Research Vol:829. pp 497-50.

[23] P. Hones<sup>1</sup>, N. Martin, M. Regula, and F. L'evy. (2003). Structural and mechanical properties of chromium nitride, molybdenum nitride, and tungsten nitride thin films. Phys. vol:36. pp:1023–1029

[24] G. Bertrand, H. Mahdjoubb, C. Meunier. (2000). A study of the corrosion behaviour and protective quality of sputtered chromium nitride coatings. Surface and Coatings Technology. vol: 126. pp: 199-209

## References:

[1] De. A, K. Vandeputte, and Cooman, B. C. (1999). Static strain aging behavior of ultra low carbon bake hardening steel. Scr. Mater. vol: 41. pp. 831-837.

[2] M. Kobayashi, and Y. Doi. (1978). TiN and TiC coating on cemented carbides by ion plating. Thin Solid Films .vol:54. pp. 67-74.

[3] S. Harsha, and D. K. Dwivedi. (2007). Microstructure, hardness and abrasive wear behaviour of flame sprayed Co based alloy coating. Surface Engineering. vol:23. pp. 261-266.

[4] J. Sundgren and H T G .Hentzell. 1986 J. Vac. Sci. Technol. Vol:4.p: 2259.

[5] I. Milosev, Navinsek, B, strehblow. (1995). Corrosion Properties of Hard PVD Nitride Coatings (with the Emphasis on TiN). Scientific Series of the International Bureau, vol:37. PP:42-46.

[6] M. Sikkens, A. Heereveld, E .Vogelzang, and C .Boose (1983). Thin Solid Films. vol: 108.p: 229.

[7] U. Kopacz, and R. Riedl (1992) Z. Metallkd. vol:83.p: 492.

[8] M .Georgson, A. Roos and C .Ribbing (1990). Solar Energy Mater. Vol:20 .p:455

[9] Y. Swadzba, A. Maciejny, B .Formanek, P .Liderski, P .Podolski, B .Mendala, H. Gabriel and A .Poznanska (1996). Surf. Coat. Technol. vol:78.p: 137.

[10] P. Panjan, B. Navinsek, A. Cvelbar, A. Zalar and I. Milosev (1996). Thin Solid Films. vol:282 p:298.

[11] J. W. Seok, N. M .Jadeed, R. Y .Lin. (2001). Sputter-deposited nanocrystalline Cr and CrN coatings on steels. Surf Coat Technol. vol:14.p:134.

[12] K. C. Walter, J. T. Scheuer, P. C. McIntyre, P .Kodali, N .Yu, M .Nastasi. (1996). Increased wear resistance of electrodeposited chromium through applications of plasma source ion implantation techniques. Surf Coat Technol. vol:85.p:1-2.

[13] H. M. J. Mazille . (1980). Chemical vapour deposition of chromium on nickel. Thin Solid Films. Vol:65.p: 67.

[14] F. J. Pérez, F. Pedraza, M. P. Hierro, M. C. Carpintero, G. Gómez C. (2004). Chromising of stainless steels by the use of the CVD-FBR