

تهیه و ارزیابی لایه‌های نازک نیتريد کروم در سیستم کند و پاش مغناطیسی با هدف جایگزینی کروم سخت

سارا خمسه^۱، حسام الدین عراقی^۲

^۱ گروه پژوهشی نانو مواد و نانو فناوری، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش،
^۲ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات

khamseh-sa@icrc.ac.ir

چکیده:

به منظور بررسی امکان‌پذیری جایگزینی پوشش‌های جدید با کروم سخت، لایه‌های نازک نیتريد کروم در سیستم کند و پاش تهیه شدند. نتایج بدست آمده نشان داد که ریز ساختار پوشش‌ها به شدت به فشار نسبی گاز واکنشی وابسته است. با افزایش فشار نسبی گاز واکنشی $P(N_2)$ در سیستم، در ابتدا فاز نیتريد شکل می‌گیرد ولی با افزایش بیشتر گازهای واکنشی، پوشش‌ها نظم بلوری خود را از دست داده و حالت آمورف پیدا می‌کنند. تغییر نسبت N_2/Ar باعث کاهش اندازه‌ی دانه‌ی پوشش‌ها شد در حالیکه تاثیر چندانی بر ثابت شبکه‌ی پوشش‌ها نداشت. سختی پلاستیک نمونه‌ها با افزایش نسبی گاز واکنشی افزایش یافت که در ارتباط مستقیم با اندازه‌ی پوشش‌ها و رابطه‌ی هال-پچ بود. این رابطه در نمونه‌ی دارای بیشترین مقدار نیتروژن صادق نبود که با اندازه‌ی دانه‌ی بیش از حد کوچک آن و افزایش عیب مرزدانه‌ای نسبت داده شد. نتایج بررسی مقاومت اکسایش پوشش CrN با بالاترین مقدار سختی نشان داد که این پوشش در دمای $600^\circ C$ بطور کامل اکسید و در دمای $800^\circ C$ بطور کامل از سطح جدا می‌شود. به نظر می‌رسد که با کنترل شرایط لایه نشانی دستیابی به پوشش‌های CrN با خواص مکانیکی بهتر از کروم سخت امکان‌پذیر است و این پوشش می‌تواند از نظر خواص مکانیکی جایگزین مناسبی برای کروم سخت باشد ولی از نظر مقاومت اکسایش این پوشش جایگزین مناسبی برای کروم سخت نیست.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۸ اسفند ۱۳۹۳

پذیرش: ۷ تیر ۱۳۹۴

کلید واژه:

نیتريد کروم، کروم سخت، لایه نازک، خواص مکانیکی، مقاومت اکسایش

۱- مقدمه

بدن شناخته شده است. در مقابل کروم شش حالت کمیاب و مصنوعی از کروم می‌باشد که یکی از محصولات جانبی فرآیند آبرکاری کروم است و دارای اثرات زیان‌باری بر محیط زیست و اثرات مرگباری بر روی افراد تحت تماس با آن می‌باشد [1]. با توجه به این اثرات زیان‌بار، صنایع مختلف

عنصر کروم به اشکال مختلف در طبیعت وجود دارد و بعنوان عنصری ضروری برای سلامت بدن انسان توصیه می‌شود. کروم سه بعنوان یک ماده ضروری جهت سلامت



نیستند. لایه نشانی فیزیکی فاز بخار روش‌های مختلفی دارد در حالیکه وقتی هدف جایگزینی کروم سخت است، تنها دو روش قابل کاربرد است: کندوپاش مغناطیسی و لایه نشانی فیزیکی فاز بخار بر پایه اشعه الکترونی (EBPVD) [7].

تحقیقات نشان داده‌اند که رابطه‌ای مستقیم و قوی بین ریزساختار و خواص الکتریکی، نوری و مکانیکی لایه‌های نازک وجود دارد. از طرف دیگر ریز ساختار لایه‌ها به شدت تحت تاثیر شرایط لایه نشانی می‌باشد [۱۳-۱۰]. بنابراین به منظور ایجاد خواص مطلوب در یک لایه نازک، باید ریزساختار مناسب، از طریق کنترل شرایط لایه نشانی در آنها به وجود آید. یکی از سیستم‌هایی که در آن شرایط لایه نشانی به راحتی قابل کنترل است، سیستم کندوپاش مغناطیسی می‌باشد. به همین جهت این سیستم بهترین روش برای لایه نشانی لایه‌های نازک بوده و با توجه به قابلیت ساخت این دستگاه در مقیاس صنعتی، در سراسر جهان به طور گسترده به منظور تهیه لایه‌های نازک مورد استفاده قرار می‌گیرد. پوشش‌های PVD بسیاری در طی چند دهه گذشته تهیه شده اند ولی تعداد کمی از آنها به منظور کاربرد خاصی تهیه شده‌اند. با توجه به خواص مکانیکی و ریزساختار مناسب ترکیبات نیتريدی، به نظر می‌رسد این پوشش‌ها بتوانند جایگزین پوشش‌های کروم سخت شوند. پوشش‌های TiN و CrN به جهت مقاومت سایشی خوب، ضریب اصطکاک کم و سختی مناسب شناخته شده‌اند که آنها را به منظور کاربردهای ویژه‌ی مهندسی مناسب ساخته است [14-17]. اما نکته‌ی قابل توجه اینست که در مقایسه با پوشش‌های TiN، پوشش‌های CrN دارای خواص مکانیکی بهتر، ضریب

در سال‌های اخیر به دنبال یافتن جایگزینی مناسب برای آن می‌باشند. از طرف دیگر، بازده پایین حمام آبکاری (۱۵٪)، وجود ترک در پوشش نهایی و عدم ضخامت یکنواخت پوشش‌های کروم سخت از عوامل دیگری می‌باشد که صنایع مختلف را به دنبال یافتن جایگزینی مناسب برای این پوشش‌ها کشانده است. تحقیقات متعدد نشان داده است که سه روش می‌تواند جایگزین آبکاری کروم سخت شود که عبارتند از: آبکاری بر پایه کروم [2,3]، روش‌های خشک از قبیل ترمال اسپری [3-5] و لایه نشانی فیزیکی فاز بخار [1, 6-9]. در مورد آبکاری با کروم ۳، این روش پیشرفت زیادی نداشته است و نمی‌تواند از همه جنبه‌ها جایگزین کروم سخت شود. روش دیگر ترمال اسپری است که روشی خشک بوده و می‌تواند ترکیبات متنوعی را پوشش دهد که در حال حاضر در صنایع هوا و فضا به جهت جایگزینی پوشش‌های جدید با کروم سخت مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش دو مشکل عمده دارد: قیمت بالا و قابلیت پوشش‌دهی مسطح بطوریکه برای پوشش‌دهی قطعات پیچیده با مکان‌های غیر مسطح کاربرد ندارد. لایه نشانی فیزیکی فاز بخار (PVD) تکنولوژی پاک و خشک دیگری است که می‌تواند جایگزینی مناسب برای آبکاری کروم سخت باشد. در طول چند دهه گذشته این تکنولوژی پیشرفت محسوسی داشته و به‌عنوان بخش مهمی از مهندسی سطح شناخته شده است. سیستم لایه نشانی فیزیکی فاز بخار، قادر به لایه نشانی ترکیبات شیمیایی پیچیده بر سطوح پیچیده و مناطق غیرقابل دسترس از قطعات است که با فرآیند ترمال اسپری^۱ قابل دستیابی

¹ Thermal Spray



قطر 2^و و با خلوص ۹۹/۹۹٪ در اتمسفر Ar+N₂ تهیه شدند. دمای زیر لایه‌ها دمای محیط بود. ساختار بلوری لایه‌ها بوسیله سیستم پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Phillips PW-1800 در موقعیت 2θ-θ تعیین گردید. طول موج بکار رفته اشعه Cu ka (0.15406 nm) بود. اندازه دانه لایه‌های نازک با استفاده از فرمول شرر محاسبه گردید:

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

که در آن τ متوسط اندازه دانه، k فاکتور شکل می‌باشد که مقدار آن حدود یک است، λ طول موج اشعه ایکس، β مقدار پهنای کامل پیک پراش اشعه ایکس در نصف ارتفاع ماکزیمم و θ زاویه براگ می‌باشد. مورفولوژی لایه‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) مدل HIT 416002 مورد بررسی قرار گرفت.

خواص مکانیکی نمونه‌ها به وسیله سیستم نانوسختی (Hysitroninc.Triboscop) تحت بار مکانیکی ۵mN اندازه‌گیری شد. به علت حذف اثرات زیرلایه بر خواص مکانیکی لایه‌های نازک، عمق نفوذ الماس در لایه در مقادیر کمتر از ۱۰٪ ضخامت آن ثابت شد.

۳- نتایج و بحث

شرایط تهیه پوشش‌های نیتریدی در جدول ۱ آمده است. پوشش‌های نیترید کروم، تحت فشار کندوپاش مشابه و در نسبت‌های مختلف P(N₂)/P(Ar) تهیه شده‌اند.

اصطکاک پایین‌تر، مقاومت اکسایش بهتر و مقاومت خوردگی بهتری هستند [18-20]. در نتیجه این پوشش می‌تواند کاندید مناسبی برای کاربردهایی باشد که دما بالا است و یا محیط خورنده داریم. پوشش‌های CrN بطور گسترده در پوشش‌های مقاوم استفاده شده است و پیش‌بینی می‌شود که این پوشش‌ها بتوانند جایگزین مناسبی برای کروم سخت باشند [21-23]. چالش پیش روی تهیه این پوشش‌ها در سیستم‌های مختلف لایه نشانی این است که ریزساختار آنها به شدت به شرایط لایه نشانی وابسته است و دستیابی به پوششی با خواص مورد نظر نیاز به مهندسی دقیق شرایط لایه نشانی دارد [24-27].

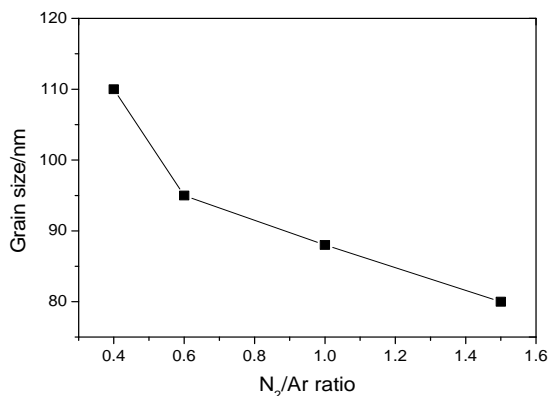
در مقاله‌ی حاضر، رابطه بین شرایط لایه نشانی و ریزساختار لایه‌های نازک نیترید کروم تهیه شده در سیستم کندوپاش مغناطیسی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

قبل از لایه نشانی، زیرلایه‌های شیشه‌ای و استیل که دارای ضخامت ۱ mm و ابعاد ۵×۲ cm² بودند طبق مراحل زیر تمیز شدند: در مرحله اول زیرلایه‌ها با استفاده از مایع ظرفشویی و آب و در مرحله دوم با آب دیونیزه مورد شستشو قرار گرفتند. سپس در حمام اولتراسونیک در طی دو مرحله و داخل محلول‌های الکل و استون، هر کدام به مدت ۱۰ دقیقه شسته شدند. پس از شستشو و خشک کردن، زیرلایه‌ها در داخل دستگاه کند و پاش قرار گرفتند. لایه‌های نازک در یک سیستم کند و پاش مغناطیسی جریان مستقیم و از طریق یک هدف کروم دایره‌ای شکل به



(پوشش‌های CrN-3-5) پوشش‌ها به تدریج حالت نظم کریستالی خود را از دست داده و در نهایت حالت شبه آمورف پیدا می‌کنند. تحقیقات متعدد در سیستم کند و پاش نشان داده است که سرعت کند و پاش ذرات، با افزایش فشار جزئی نیتروژن کاهش می‌یابد [28-30]. علت این امر تشکیل فاز نیتريد بر سطح هدف می‌باشد. در نتیجه کاهش سرعت کند و پاش، تعداد اتم‌ها و ذرات رسیده به سطح زیر لایه کاهش می‌یابد، به علاوه اینکه ذرات و اتم‌های رسیده به سطح پوشش دارای انرژی جنبشی پایین‌تر می‌باشند که این امر مانع نفوذ سطحی اتم‌ها و ذرات رسیده به سطح زیر لایه می‌شود [28]. به علاوه کاهش انرژی جنبشی ذرات رسیده به سطح زیر لایه، منجر به افزایش دانسیته عیوب در پوشش‌ها می‌شود [29]. این عوامل باعث کاهش نظم کریستالی در سیستم، از دست دادن بلورینگی در برد طولانی و تشکیل فاز آمورف در پوشش‌ها می‌گردد [30].

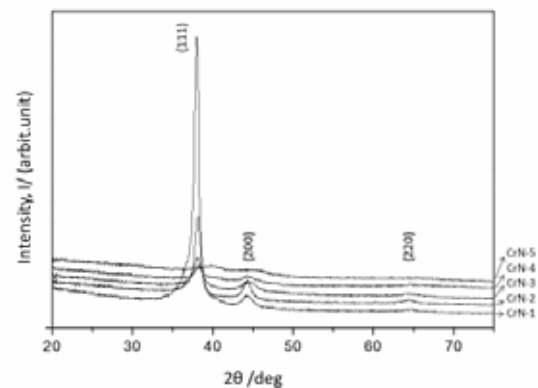


شکل ۲- تغییرات اندازه دانه پوشش‌های نیتريد کروم با تغییر نسبت N₂/Ar.

تغییرات اندازه دانه پوشش‌های نیتريد کروم با تغییر نسبت N₂/Ar در شکل ۲ آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود، اندازه دانه پوشش‌ها با تغییر نسبت N₂/Ar بطور

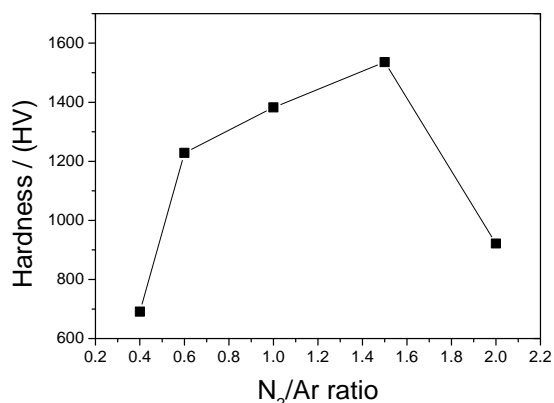
جدول ۱- شرایط تهیه پوشش‌های نیتريد کروم

نام نمونه	دمای زیر لایه حین اعمالی به هدف کروم (V)	ولتاژ	جریان مستقیم اعمالی به هدف کروم (A)	فشار محفظه در فشار نسبی N ₂ /Ar (Pa)	نشان
CrN-1	RT	۵۸۰	۱۵-۱۸	۲/۵	۰/۲۵
CrN-2	RT	۵۸۰	۱۵-۱۸	۲/۵	۰/۴۲
CrN-3	RT	۵۸۰	۱۵-۱۸	۲/۵	۰/۶۶
CrN-4	RT	۵۸۰	۱۵-۱۸	۲/۵	۱
CrN-5	RT	۵۸۰	۱۵-۱۸	۲/۵	۴



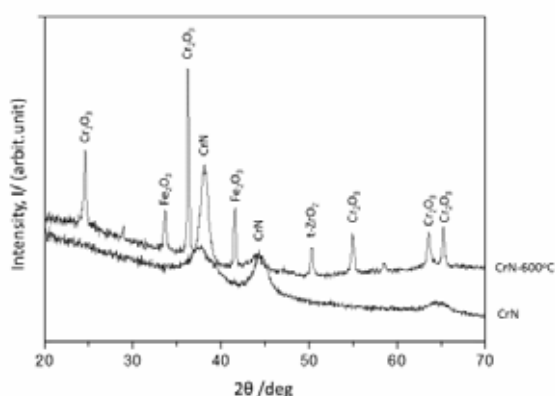
شکل ۱- طرح پراش اشعه ایکس پوشش‌های نیتريد کروم.

نتایج آنالیز XRD پوشش‌های نیتريد کروم در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، با ورود مقدار کمی از نیتروژن (CrN-1) به محفظه کند و پاش، پیک‌های مربوط به فاز fcc- (JCPDS No: 11-0065) CrN پدیدار می‌گردد. پوشش CrN دارای پیک (111) با شدت بالا است ولی با افزایش بیشتر مقدار نیتروژن، پیک (200) رشد می‌کند و پوشش جهت گیری ترجیحی خود را از دست می‌دهد (پوشش CrN-2). در مقادیر بالاتر اکسیژن



شکل ۳- تغییرات مقادیر سختی ویکرز پوشش‌های CrN با نسبت N₂/Ar.

همانطور که می‌دانیم پوشش‌های کروم سخت دارای سختی ویکرز در محدوده‌ی ۹۴۰-۸۴۰ HV دارند. به استثنای پوشش‌های CrN-1 با سختی حدود 691HV و CrN-5 با سختی حدود ۹۲۱ HV، سایر پوشش‌های تهیه شده در طرح حاضر دارای سختی بالاتر از پوشش‌های کروم سخت هستند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با کنترل شرایط لایه نشانی و ریزساختار پوشش‌های CrN، می‌توان به پوشش‌هایی دست یافت که از نظر سختی (خواص مکانیکی) می‌توانند جایگزینی برای پوشش‌های کروم سخت باشند.



شکل ۴- تصویر پراش اشعه‌ی ایکس پوشش CrN پایه و آنیل شده در دمای ۶۰۰ °C.

مداوم کاهش می‌یابد که تاییدی به کاهش نظم بلوری در پوشش‌های تهیه شده تحت نیتروژن بالاتر است. مقادیر ثابت شبکه‌ی پوشش‌ها که از پیک (111) فاز fcc-CrN آنها محاسبه شده است (جدول ۲) نشان می‌دهد که تغییر نسبت N₂/Ar تاثیر چندانی بر ثابت شبکه‌ی پوشش‌ها ندارد.

جدول ۲- تغییرات مقادیر ثابت شبکه‌ی پوشش‌ها با نسبت N₂/Ar.

نسبت N ₂ /Ar	۰/۴	۰/۶	۱	۱/۵	۲/۳
ثابت شبکه (a)	۴/۰۸	۴/۱	۴/۱	۳/۹	۴/۰۷

تغییرات مقادیر سختی پلاستیک پوشش‌های CrN با تغییر نسبت N₂/Ar در شکل ۳ آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود مقادیر سختی پلاستیک نمونه‌ها با افزایش نسبت N₂/Ar در سیستم افزایش می‌یابد. این افزایش را می‌توان به رابطه‌ی هال-پیچ نسبت داد. همانطور که در طرح پراش اشعه‌ی ایکس پوشش‌ها مشاهده شد با افزایش نسبت N₂/Ar در پوشش‌ها پیک‌ها پهن شده و مقادیر FWHM افزایش یافت که نشان‌دهنده‌ی کاهش اندازه‌ی دانه در پوشش‌هاست. بر اساس رابطه‌ی هال-پیچ رابطه‌ی معکوس بین اندازه‌ی دانه و سختی پلاستیک مواد وجود دارد. از طرف دیگر این رابطه در پوشش‌های نانوساختار دارای محدودیت است بطوری که وقتی اندازه‌ی دانه از یک حدی کمتر می‌شود این رابطه دیگر صادق نیست. علت اینست که با افزایش بیش از حد اندازه‌ی دانه عیوب مرزدانه‌ای افزایش یافته و به علت افزایش لغزش مرزدانه‌ای سختی پلاستیک پوشش‌ها کاهش می‌یابد [31]. به نظر می‌رسد این اتفاق در پوشش CrN-5 رخ داده است.



CrN-4 از حدود ۲۲GPa در دمای محیط به حدود ۵GPa در دمای ۶۰۰°C رسید که تقریباً معادل سختی فاز Cr₂O₃ است که تاییدی بر اکسایش کامل نمونه در این دماست. اندازه‌ی دانه و زبری سطح نمونه‌ی CrN-4 هم افزایش یافت که نشان‌دهنده‌ی اکسایش پوشش می‌باشد.

جدول ۳- تغییرات مقادیر سختی پلاستیک، اندازه دانه و زبری سطح پوشش CrN-4 پایه و آنیل شده.

سختی پلاستیک (GPa)	اندازه دانه (nm)	زبری سطح Rms(nm)	
۲۲/۵	۹۸	۱۷	نمونه پایه
۵/۳	۱۱۰	۲۲	نمونه آنیل شده در ۶۰۰ °C

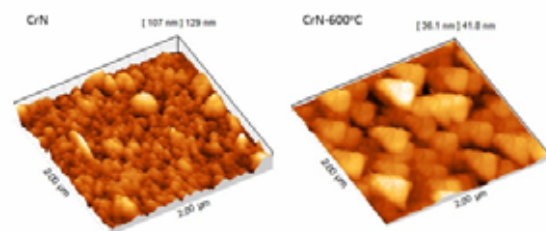
با توجه به نتایج آنالیز ریزساختاری و خواص مکانیکی و مقاومت اکسایش پوشش‌ها می‌توان نتیجه گرفت که این پوشش از نظر خواص مکانیکی می‌تواند جایگزینی برای کروم سخت باشد در حالیکه از نظر مقاومت اکسایش این پوشش جایگزین مناسبی برای پوشش‌های کروم سخت نیست.

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج ارایه شده می‌توان نتیجه گرفت که ریز ساختار پوشش‌ها به شدت به فشار نسبی گاز واکنشی وابسته است. با افزایش فشار نسبی گاز واکنشی P(N₂) در سیستم، در ابتدا فاز نیتريد شکل می‌گیرد ولی با افزایش بیشتر گازهای واکنشی، پوشش‌ها نظم بلوری خود را از دست داده و حالت آمورف پیدا می‌کنند. علت این امر کاهش انرژی ذرات برخوردی به زیرلایه در اثر کاهش سرعت لایه نشانی است. تغییر نسبت N₂/Ar باعث کاهش اندازه‌ی دانه‌ی

به منظور بررسی مقاومت اکسایش، پوشش CrN-4 با بهترین خواص مکانیکی انتخاب و در دماهای ۸۰۰ °C، ۶۰۰ تحت اتمسفر محیط آنیل شدند. نتایج آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس پوشش‌ها در شکل ۴ آمده است. پوشش آنیل شده شامل مخلوطی از فازهای (JCPDS No: 38-) CrN و (JCPDS No: 1-1053) Fe₂O₃ (1479) به اضافه‌ی پیک‌های کوچکی از فاز (JCPDS No: 11-) CrN(0065) بود که نشانه‌ای از اکسایش نامناسب پوشش می‌باشد. وجود فاز Fe₂O₃ نشانه‌ای از نفوذ آهن از زیرلایه در حین آنیل است. در مرحله‌ی بعد پوشش CrN در دمای ۸۰۰ °C آنیل شد که منجر به پوسته شدن و جدا شدن پوشش از سطح استیل شد.

به منظور بررسی تغییرات مورفولوژی، زبری سطح و اندازه‌ی دانه‌ی پوشش CrN-4 پایه و آنیل شده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی از پوشش‌ها در شکل ۵ آمده است. ساختار هرمی شکل با قاعده‌ی مثلثی و رشد اندازه‌ی دانه‌ی پوشش در اثر آنیل در اینجا قابل مشاهده است.



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی از پوشش CrN پایه و آنیل شده در دمای ۶۰۰ °C.

تغییرات مقادیر سختی پلاستیک، اندازه دانه (بدست آمده از تصاویر AFM) و زبری سطح پوشش CrN-4 پایه و آنیل شده در جدول ۳ آمده است. سختی پلاستیک نمونه‌ی



- HVOF thermal spray coatings on landing gear, Proceedings of AESF Aerospace Plating and Metal Finishing Forum, 2000, 131.
- [5] Editorial G, Sartwell B. E, thermal spray coatings replace hard chrome plating on aircraft components, The Amptiac Newsletter, 3, 1999, 1.
- [6] Navinseck B, Panjan P, Milosev I, PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes, Surface and Coatings Technology, 116-119, 1999, 476.
- [7] Bielawski M, Hard chromium plating alternative technologies, Canadian Aeronautics and Space Journal, 46, 2000, 140.
- [8] Van der Kolk G. J, Fleischer W, Eerden M, Hurmans T, Galvanotechnik, PVD coating as alternative to electroplated chromium, 92, 2001, 3058.
- [9] Bagdonas A, Magnetron sputtering as a certain perspective to alternative to the electrochemical technologies, Environmental Research Engineering and Management, 2, 2003, 55.
- [10] Samano E. C, Clemente A, Díaz J. A, Soto G, Mechanical properties optimization of tungsten nitride thin films grown by reactive sputtering and laser ablation, Vacuum, 85, 2010, 69.
- [11] Chen G. S, Yangn L. C, Tian H. S, Hsu C. S, Evaluating substrate bias on the phase-forming behavior of tungsten thin films deposited by diode and ionized magnetron sputtering, Thin Solid Films, 484, 2005, 83.
- [12] Khamseh S, Nose M, Kawabata T, Saiki A, Matsuda K, Terayama K, Ikeno S, Effect of Deposition Conditions on the Structure and Properties of CrAlN Films Prepared by Pulsed DC Reactive Sputtering in FTS Mode at High Al Content, Materials Transactions, 49, 2008, 2082.
- [13] Khamseh S, Nose M, Kawabata T, Matsuda K, Ikeno S, Influence of total پوشش‌ها شد در حالیکه تاثیر چندانی بر ثابت شبکه‌ی پوشش‌ها نداشت. سختی پلاستیک نمونه‌ها با افزایش نسبی گاز واکنشی افزایش یافت که در ارتباط مستقیم با اندازه دانه‌ی پوشش‌ها و رابطه‌ی هال-پچ بود. این رابطه در نمونه‌ی دارای بیشترین مقدار نیتروژن صادق نبود که با اندازه‌ی دانه‌ی بیش از حد کوچک آن و افزایش عیب مرزدانه‌ای نسبت داده شد. نتایج بررسی مقاومت اکسایش پوشش CrN با بالاترین مقدار سختی نشان داد که این پوشش در دمای 600°C بطور کامل اکسید و در دمای 800°C بطور کامل از سطح جدا می‌شود. با توجه به مقادیر سختی پلاستیک و مقاومت اکسایش پوشش‌ها به نظر می‌رسد که با کنترل شرایط لایه نشانی دستیابی به پوشش‌های CrN با خواص مکانیکی بهتر از کروم سخت امکانپذیر است و این پوشش می‌تواند از نظر خواص مکانیکی جایگزین مناسبی برای کروم سخت باشد ولی از نظر مقاومت اکسایش این پوشش جایگزین مناسبی برای کروم سخت نیست.

مراجع

- [1] Legg K.O, Graham M, Chang P, Rastagar A, Gonzales A, Sartwell B, The replacement of electroplating, Surface and Coatings Technology, 81, 1996, 99.
- [2] Wynn P. C, Bishop C. V, Replacing Hexavalent Chromium, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 79, 2001, 27.
- [3] Pye M, Alternatives to decorative hexavalent chrome electrodeposite, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 79, 2001, 83.
- [4] Bruce K. L, Sartwel D, Bretz Ph E, Statues of HCAT/JG-PP program on replacement of hard chrome plating with



gas pressure on the microstructure and properties of CrAlN films deposited by a pulsed DC balanced magnetron sputtering system, Journal of Alloys and Compounds, 503, 2010, 389.