



ارزیابی رفتار خوردگی الکتروشیمیایی پوشش‌های نانوساختار $TiAlCrN$ ایجاد شده به روش تبخیر قوس کاتدی

مصطفی مقصداری^۱، روح‌اله رحمانی فرد^۱، حسن علم خواه^۲

^۱ دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده فناوری‌های نوین

^۲ دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مواد

چکیده

در این پژوهش رفتار خوردگی سه نوع پوشش نیتریدی بر پایه $TiAlCrN$ اعمال شده با استفاده از روش تبخیر قوس کاتدی با دو منبع تبخیری مختلف بر روی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ مورد بررسی قرار گرفت. پوشش‌های ایجاد شده در محیط ۳/۵ درصد وزنی نمک طعام، تحت آزمون خوردگی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک قرار گرفتند و سپس پارامترهای خوردگی پوشش‌ها از طریق شیب تافلی و انتخاب مدار معادل الکتریکی پوشش استخراج شد. نتایج نشان داد که با افزایش درصد تیتانیوم در پوشش، مقاومت به خوردگی پوشش بهبود یافت. همچنین افزودن حدود ۵ درصد اتمی Si به ساختار پوشش موجب افزایش مقاومت خوردگی پوشش و نیز کاهش تخلخل پوشش شد.

واژه‌های کلیدی: رسوب بخار فیزیکی، تبخیر قوس کاتدی، خوردگی الکتروشیمیایی، پوشش نیتریدی.

مقدمه

توسعه و ترویج پوشش‌های سخت در حوزه ابزار و ماشین‌کاری و همچنین پوشش‌دهی قطعات و قالب‌ها، تحول چشمگیری در صنعت ایجاد کرده است. این پوشش‌ها با توجه به نوع روش پوشش‌دهی و ترکیب شیمیایی دارای ریزساختار، جهت‌گیری بلوری، اندازه دانه، عیوب ساختاری و بافت بلوری متفاوتی هستند [۱، ۲]. پوشش‌های نیتریدی از جمله TiN و TiAlN به عنوان اصلی‌ترین نوع پوشش‌های سخت دارای خواص سایشی و سختی بالا، مقاومت اکسیداسیون، ضریب اصطکاک کم و مقاومت شیمیایی بالا هستند [۳]. از جمله روش‌های اعمال پوشش‌های نیتریدی روش تبخیر قوس کاتدی^۱ است. به دلیل ماهیت این فرآیند، عیوب ساختاری همچون حفره، تخلخل و ذرات میکرونی در ساختار این نوع پوشش‌ها وجود دارد [۴].

مقاومت شیمیایی ترکیبات نیتریدی زیاد است، اما در عمل به دلیل وجود عیوب ساختاری در پوشش‌ها، زوج پوشش نیتریدی - زیرلایه رفتاری متفاوت خواهند داشت. بنابراین بررسی رفتار خوردگی این پوشش‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است [۵]. طبق بررسی‌های انجام شده وجود تخلخل‌های باز منتهی به سطح فلز پایه به دلیل تفاوت در پتانسیل الکتروشیمیایی زوج پوشش-زیرلایه، شرایط را برای ایجاد خوردگی گالوانیک و موضعی فراهم می‌سازد [۶].

هدف از انجام این تحقیق بررسی رفتار خوردگی پوشش‌های چند جزئی TiAlCrN ایجاد شده بر فولاد زنگ-نزن ۳۰۴ با استفاده از روش تبخیر قوس کاتدی و نیز تعیین عوامل موثر بر بهبود مقاومت خوردگی پوشش‌های ایجاد شده است.

مواد و روش تحقیق

ورقه‌های فولادی زنگ‌نزن ۳۰۴ با ضخامت ۱ میلی‌متر در ابعاد ۳ در ۴ سانتیمتر پولیش شده و پس از چربی‌گیری اولیه درون متانول و استون در محفظه شستشوی مافوق صوت تمیزکاری شده و سپس خشک شدند. پوشش‌ها روی ورق، پس از اعمال لایه واسط کروم و در ادامه با استفاده از دو تارگت مختلف ترکیبی با خلوص ۹۹ درصد و به طور همزمان در دمای ۲۲۰ درجه سانتیگراد اعمال شدند. در جدول (۱) ترکیب منابع و جریان تبخیر قوس کاتدی متناظر هر کدام از نمونه‌ها آورده شده است. قبل از آغاز فرآیند پوشش‌دهی، برای تمیزکاری و کندو پاش سطحی آلودگی‌ها، آنها در فشار 5×10^{-2} تور و ولتاژ ۸۰۰ ولت، در معرض تخلیه تابان^۲ گاز آرگون قرار گرفتند. در زمان لایه نشانی فشار گاز نیتروژن در محدوده 3×10^{-2} تور بوده و ولتاژ بیاس نمونه‌ها در حین پوشش‌دهی ۱۰۰ ولت انتخاب شد و مدت زمان لایه نشانی ۴۵ دقیقه بوده است.

^۱ Cathodic Arc Evaporation

^۲ Glow Discharge

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

پس از انجام پوشش دهی، برای بررسی مورفولوژی سطح، مقطع و ترکیب شیمیایی پوشش از میکروسکوپ الکترونی رویشی FEI مجهز به دتکتور طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۱ استفاده شد. همچنین برای تحلیل فازی و بررسی ساختار بلوری پوشش از دستگاه پراش پرتو ایکس Philips استفاده شد. در ادامه آزمون خوردگی الکتروشیمیایی امپدانس با استفاده از دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات ivium انجام شد. پس از ثبات پتانسیل (۲ ساعت) نمونه‌ها در محدوده فرکانس ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz و ولتاژ با دامنه ۱۰ mV مورد آزمایش قرار گرفتند و سپس نمونه‌ها تحت آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محدوده ۳۰۰- تا ۲۰۰۰ mV نسبت به پتانسیل مدار باز و با سرعت رویش ۱ mV/s مورد آزمون قرار گرفتند.

نتایج و بحث

با توجه به تفاوت نرخ تبخیر منابع تبخیر کاتدی از جنس‌های مختلف [۷]، ضخامت پوشش‌ها در محدوده ۲/۲ تا ۲/۷ میکرومتر اندازه‌گیری شد. ترکیب شیمیایی پوشش‌ها مطابق آنالیز انجام شده در جدول (۲) آورده شده است. با افزایش جریان قوس منبع تیتانیوم از ۶۰ به ۸۰ آمپر مقدار تیتانیوم پوشش از ۳۷ درصد به حدود ۶۰ درصد اتمی رسیده است و همچنین در مورد تبخیر منبع ثانویه تیتانیوم-سیلیسیوم در جریان تبخیر ۸۰ آمپر، همچنان نسبت ترکیبی منابع در ترکیب نهایی پوشش ثابت مانده است و این امر نشان‌گر عدم تغییر نرخ تبخیر تیتانیوم با افزودن ۱۰ درصد سیلیسیوم آن است.

برای بررسی مورفولوژی سطح، پوشش‌ها در بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر مورد بررسی قرار گرفتند (شکل ۱)، در تصویر حضور حفراتی سطحی و تعدادی ذرات میکرونی مشاهده می‌شود. به منظور بررسی عیوب احتمالی در مقطع پوشش نمونه‌ها، از مقطع شکست نمونه‌ها تصویربرداری شد. در شکل (۲) در امتداد جهت رشد پوشش، حفراتی مشاهده می‌شود. این حفرات ممکن است در اثر پخش میکروذرات در حین پوشش دهی و در ادامه رشد پوشش در اطراف حفرات قبلی بروز کرده باشند [۴، ۸]. مشاهده می‌شود که بخش اعظم پوشش بدون تخلخل و فشرده است و همچنین ساختار پوشش تقریباً ستونی می‌باشد که غالباً ساختار این نوع پوشش‌ها به این صورت است [۹].

در شکل (۳) الگوی پراش پرتو ایکس سه نمونه آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، ساختار پوشش از نوع مکعبی نمک طعام^۲ و تکفاز است. حضور اتم‌های با اندازه تقریباً یکسان درون ساختار مکعبی و نیز حضور اتم آلومینیوم علی‌رغم قطر کمتر باعث شده ثوابت شبکه پوشش‌ها در محدوده‌های مشابه هم قرار گیرند. بر اساس محاسبات انجام شده، اندازه ثابت شبکه نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ به ترتیب ۴،۱۹۲، ۴،۲۰۲ و ۴،۲۰۳ آنگستروم است و با افزایش درصد تیتانیوم، ثابت شبکه به نیتريد تیتانیوم خالص با ثابت شبکه ۴،۲۳۸ آنگستروم نزدیک می‌شود.

^۱ EDS

^۲ Rock-salt structure

در نمونه‌های شماره ۱ و ۲ جهت گیری غالب ساختار پوشش، صفحه (۱۱۱) است اما در طیف نمونه شماره ۳ با افزودن حدود ۵ درصد اتمی سیلیسیوم، جهت گیری پوشش از صفحه (۱۱۱) به صفحه (۲۰۰) تغییر یافته است. علاوه بر این در الگوی پراش، اثری از حضور ترکیبات بلوری سیلیسیوم، همچون سیلیسیوم عنصری و نیتريد آن مشاهده نمی‌شود. این امر نشانگر حضور نیتريد سیلیسیوم به صورت آمورف در ساختار شبکه است و پهن شدگی پیک‌ها و کاهش نسبی شدت ماکزیمم پیک‌ها موید این امر است [۱۰، ۱۱]. تحلیل دقیق تر ساختار نانو کامپوزیتی متداول این پوشش‌ها نیازمند بررسی طیف سنجی فتوالکترون اشعه ایکس و تصویربرداری الکترونی عبوری است که در این مقاله مورد بررسی قرار نمی‌گیرد.

مطابق بررسی محققان مختلف در مورد امپدانس پوشش‌های نیتريدی تبخیر قوس کاتدی و کندوپاش، مدل‌های مشابه جهت تحلیل خواص پوشش و تعیین عناصر مدار معادل انجام شده است [۶، ۱۲-۱۴]. بر اساس تحلیل‌ها، مدار معادل مناسب برای رفتار زیر لایه R(QR) و جهت نمونه‌های پوشش داده شده مدار R(C(R(QR))) انتخاب و مورد استفاده قرار گرفت (شکل (۴)). R_{ps} و R_p به ترتیب مقاومت محلول، مقاومت حفزه در برابر انتقال بار و یون و مقاومت پلاریزاسیون فلز هستند. المان‌های CPE و C_{coat} به ترتیب ظرفیت خازنی پوشش‌ها و المان فاز ثابت سطح فلز و یا ظرفیت خازنی لایه پسیو سطح فولاد زنگ‌نزن هستند. نتایج تحلیل پوشش‌ها در جدول (۳) آورده شده است. بر اساس این نتایج مقاومت پلاریزاسیون نمونه شماره ۳ بیشترین مقدار است. و باقی پارامترهای پوشش‌ها تقریباً مشابه هم بوده و اختلاف چندانی ندارد، کم بودن مقاومت حفرات به دلیل کم بودن ضخامت و در نتیجه نفوذ و رسوخ آسان محلول و یون‌ها به داخل پوشش بروز کرده است.

بر اساس آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، پوشش‌های ایجاد شده منجر به محافظت در برابر خوردگی فولاد زیرلایه شده‌اند. نتایج بدست آمده از پلاریزاسیون پوشش‌ها در جدول (۴) آورده شده است. ملاحظه می‌شود که با افزایش درصد تیتانیوم، رفتار سیستم الکتروشیمیایی متفاوت است. در پوشش با درصد آلومینیوم بیشتر (نمونه شماره ۱) منطقه روئین شدن پایدارتر است، در نمونه شماره ۲ و ۳، علی‌رغم اینکه پتانسیل خوردگی به مقادیر منفی‌تر جابجا شده‌اند، جریان خوردگی کاسته شده است. مطابق شکل (۵) مشاهده می‌شود در نمونه شماره ۳ با افزودن سیلیسیوم، جریان خوردگی کاسته شده است و این در حالی است که رفتار کلی خوردگی آن، مشابه نمونه شماره ۲ است.

به منظور تخمین مقدار تخلخل پوشش‌ها از معادله (۱) استفاده شد. در این حالت فرض می‌شود که پوشش نیتريدی در مقادیر کم فرایتناسیل آندی رفتاری خنثی دارد [۱۲، ۱۵].

$$P = \left(R_{ps} / R_p \right) \times 10^{-|\Delta E_{corr}| / \beta_a} \quad (1)$$

در معادله فوق، R_{ps} و R_p به ترتیب مقاومت پلاریزاسیون زیرلایه و پوشش است، ΔE_{corr} تفاضل پتانسیل خوردگی پلاریزاسیون بین دو نمونه زیرلایه و نمونه پوشش داده شده است و β_a شیب تافلنی آندی زیرلایه است.

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

همچنین معادله‌ی (۲) جهت تعیین مقدار بازده حفاظتی پوشش استفاده شده است. در این معادله نیز i_{corr}^0 و i_{corr} به ترتیب دانسیته جریان خوردگی نمونه پوشش دار و زیرلایه است.

$$P_i(\%) = 100 \left(1 - i_{corr} / i_{corr}^0 \right) \quad (2)$$

تخلخل محاسبه شده از پوشش‌ها به نحوی بیانگر میزان سطح تماس محلول خورنده و زیرلایه فولادی است و با افزودن عنصر سیلیسیوم ساختار پوشش متراکم‌تر شده و مقاومت خوردگی پوشش افزایش می‌یابد. درصد حفاظت در برابر خوردگی پوشش‌ها برای نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ به ترتیب ۶۸،۲۲، ۸۲،۴۴ و ۹۰،۳ بدست آمد و نشانگر بهبود خواص حفاظتی پوشش‌های ایجاد شده است.

نتیجه‌گیری

- با استفاده از نسبت‌های مختلف جریان قوس کاتدی منابع تبخیری، پوشش‌های مختلف با درصد‌های متفاوتی از تیتانیوم و سیلیسیوم بدست آمد. پوشش‌های حاصل بر اساس آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس به ترتیب با افزایش جریان قوس کاتدی $Ti_{56}Al_{30}Cr_{14}$ ، $Ti_{37}Al_{42}Cr_{21}$ و $Ti_{52}Al_{30}Cr_{14}Si_5$ بدست آمد.
- با اعمال پوشش چند جزئی $TiAlCrN$ مقاومت خوردگی زیرلایه ۶ تا ۱۷ برابر و شاخص حفاظت تا ۹۰ درصد افزایش یافت، لذا استفاده از این پوشش می‌تواند راهکاری مناسب جهت بهبود خوردگی قطعات تواما با سختی بالا باشد.
- با افزایش ۲۰ درصدی تیتانیوم در پوشش، مقاومت خوردگی پوشش افزایش یافت و همچنین با افزودن ۵ درصد عنصر سیلیسیوم به ترکیب، مقاومت خوردگی پوشش نسبت به نمونه‌های دیگر بهبود می‌یابد و علاوه بر این درصد تخلخل پوشش نیز کاسته می‌شود.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از همکاری صمیمانه مدیریت و مجموعه همکاران شرکت فناوران سخت آرامستقر در مرکز رشد سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران تشکر نمایم.

مراجع

- P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman *et al.*, "Microstructural design of hard coatings," *Progress in Materials Science*, vol. 51, no. 8, pp. 1032-1114, 2006.
- B. North, "Six issues for the hard coatings community," *Surface and Coatings Technology*, vol. 106, no. 2-3, pp. 129-134, 8/4/, 1998.
- Y.-p. Feng, L. Zhang, R.-x. Ke *et al.*, "Thermal stability and oxidation behavior of AlTiN, AlCrN and AlCrSiWN coatings," *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, vol. 43, pp. 241-249, Mar, 2014.
- P. Panjan, M. Čekada, M. Panjan *et al.*, "Growth defects in PVD hard coatings," *Vacuum*, vol. 84, no. 1, pp. 209-214, 2009.

5. H. A. Jehn, "Improvement of the corrosion resistance of PVD hard coating-substrate systems," *Surface and Coatings Technology*, vol. 125, pp. 212-217, 2000.
6. C. Liu, Q. Bi, A. Leyland *et al.*, "An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling," *Corrosion Science*, vol. 45, no. 6, pp. 1243-1256, 2003.
7. A. Anders, *Cathodic Arcs From Fractal Spots to Energetic Condensation*, 2008.
8. B. Window, "Issues in magnetron sputtering of hard coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 81, no. 1, pp. 92-98, 5//, 1996.
9. A. Anders, "A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 15, pp. 4087-4090, 2010.
10. C. Wanglin, Z. Jie, L. Yue *et al.*, "Comparison of AlCrN and AlCrTiSiN coatings deposited on the surface of plasma nitrocarburized high carbon steels," *Applied Surface Science*, vol. 332, pp. 525-32, 30 March, 2015.
11. Y. H. Cheng, T. Browne, B. Heckerman *et al.*, "Influence of Si content on the structure and internal stress of the nanocomposite TiSiN coatings deposited by large area filtered arc deposition," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 12, pp. 125415, 2009.
12. L. Zhang, Y. Chen, Y.-p. Feng *et al.*, "Electrochemical characterization of AlTiN, AlCrN and AlCrSiWN coatings," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 53, pp. 68-73, 2015.
13. Y. S. C. S.H. Ahn, J.G. Kim, J.G. Han, "A study on corrosion resistance characteristics of PVD Cr-N coated steels by electrochemical method," *Surface and Coatings Technology*, vol. 150, pp. 319-326, 2002.
14. O. M. S. Quintero, W. A. Chaparro, L. Ipaz *et al.*, "Influence of the Microstructure on the Electrochemical Properties of Al-Cr-N Coatings Deposited by Co-sputtering Method from a Cr-Al Binary Target," *Materials Research*, vol. 16, no. 1, 2014.
15. J. Creus, H. Mazille, and H. Idrissi, "Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques," *Surface and Coatings Technology*, vol. 130, no. 2-3, pp. 224-232, 8/21/, 2000.

جدول ۱: شرایط پوشش دهی نمونه ها و جنس منابع تبخیری

نمونه	جریان قوس کاتدی منبع (A)		
	AlCr (70:30)	Ti	TiSi (90:10)
نمونه ۱	۱۰۰	۶۰	-
نمونه ۲	۱۰۰	۸۰	-
نمونه ۳	۱۰۰	-	۸۰

جدول ۲: نسبت ترکیبی عناصر پوشش ها بر مبنای آنالیز

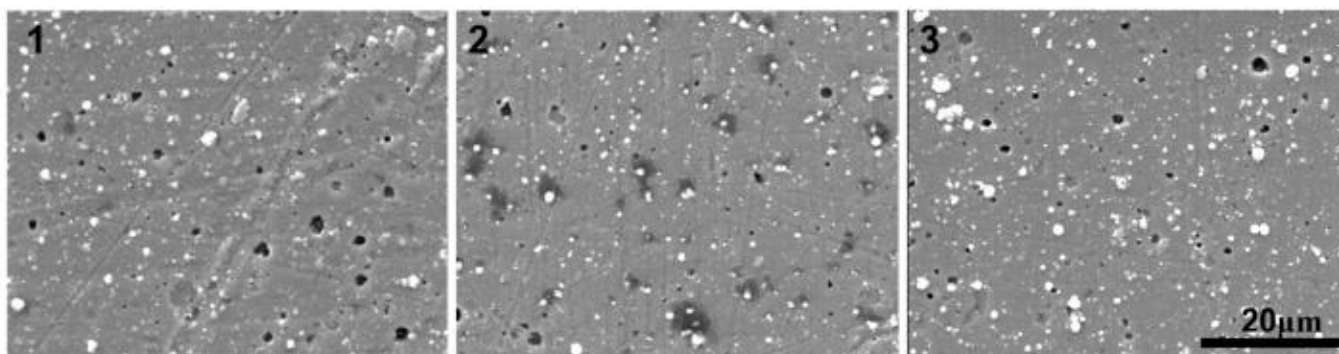
نمونه	نسبت ترکیب منابع قوس		درصد عناصر فلزی پوشش (at%)			
	AlCr/Ti	AlCr/TiSi	Ti	Al	Cr	Si
نمونه ۱	۶۳:۳۷		۳۷,۲	۴۱,۸	۲۰,۹	-
نمونه ۲	۴۴:۵۶		۵۵,۸	۲۹,۷	۱۴,۴	-
نمونه ۳		۴۳:۵۷	۵۱,۷	۲۹,۲	۱۳,۹	۵,۲

جدول ۳: نتایج آزمون امپدانس و ثوابت پوشش بر مبنای انطباق مدار معادل

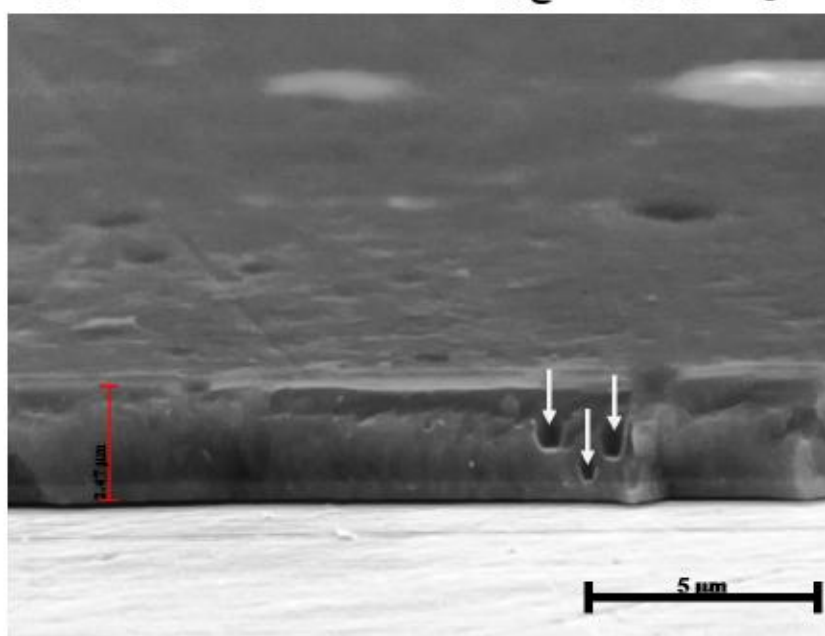
نمونه	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{coat} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_{pore} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-(1-\alpha)}$)	α	$R_{\text{pol-s}}$ ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
زیر لایه	۱۱,۷۲			۸۴,۵۸	۰,۸۵	۶,۹
نمونه ۱	۱۱,۵۶	۰,۱۳۳	۱۲,۴۶	۶۱,۲۸	۰,۸۹	۱۲۲,۳۱
نمونه ۲	۱۱,۷۶	۰,۱۰۹	۱۱,۸۴	۸۳,۲۰	۰,۹۱	۴۶۳,۹۳
نمونه ۳	۱۲,۱۵	۰,۱۰۷	۱۲,۶۴	۴۹,۴۷	۰,۸۵	۱۷۱۰,۰۴

جدول ۴: نتایج آزمون خوردگی پلاریزاسیون پوشش ها

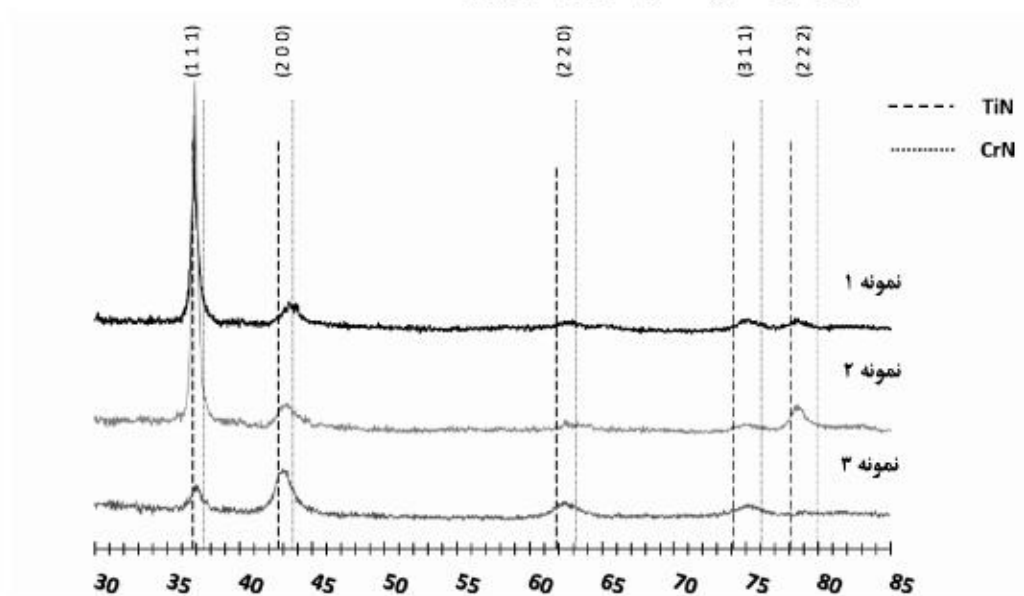
نمونه	پتانسیل V vs. SCE	جریان ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	شیب آندی (V/decade)	شیب کاتدی (mV/decade)	مقاومت پلاریزاسیون ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	نرخ تخلخل (%)
زیر لایه	۴۷۳,۱	۴,۹۳	۱۲۴,۸۶	۵۲,۴۳	۳۲۵۴	-
نمونه ۱	۴۲۳,۷	۱,۵۷	۲۴۷,۵۳	۱۰۱,۷۳	۱۹۷۳۰	۶,۶۳
نمونه ۲	۴۷۰,۳۵	۰,۸۶۷	۱۶۵,۴۱	۱۰۷,۲۵	۳۲۲۲۵	۹,۶۰
نمونه ۳	۵۴۸,۱۱	۰,۴۷۸	۱۸۱,۴	۹۹,۳۵	۵۷۵۸۱	۱,۴۲



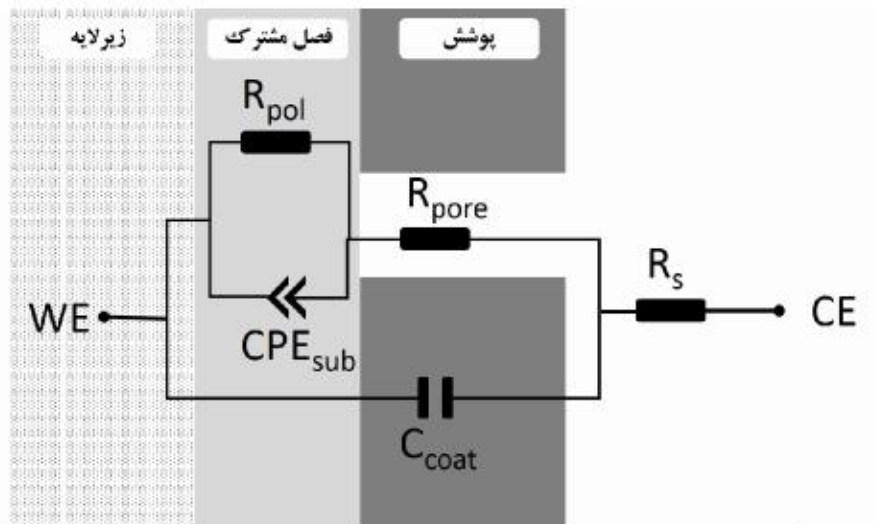
شکل-۱: مورفولوژی سطح پوشش های ۱، ۲ و ۳ (بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر).



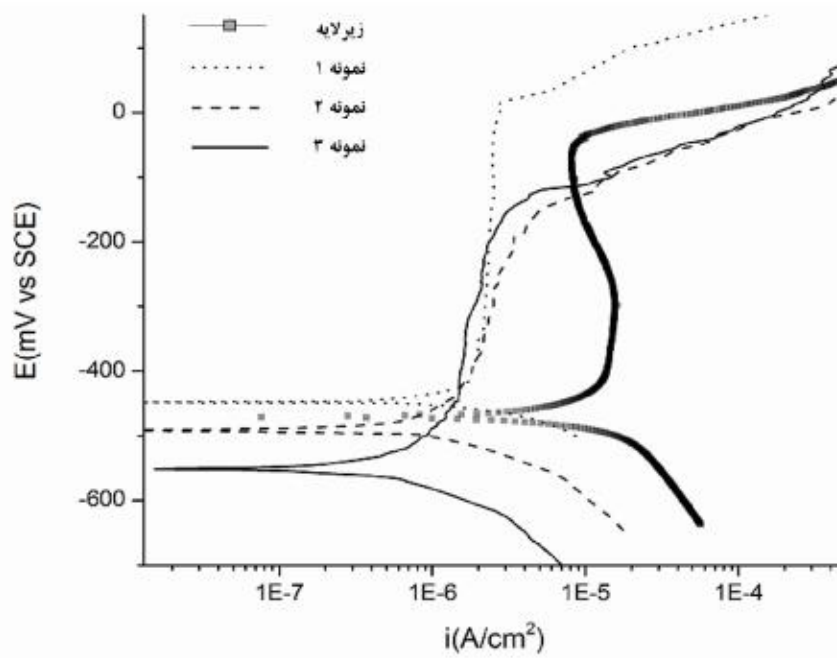
شکل-۲: تصویر میکروسکوپی الکترونی روشنی از سطح مقطع شکست پوشش نمونه شماره ۳، در تصویرمحل قرارگیری عیب حفره در پوشش با پیکان نشان داده شده است.



شکل-۳: طیف تفرق پرتو ایکس پوشش ها به همراه موقعیت پیک های نیتريد تیتانیوم و کروم خالص.



شکل-۴: شماتیک مدار معادل تحلیل امپدانس پوشش-زیرلایه به همراه نمایش معادل فیزیکی آن.



شکل-۵: نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های پوشش داده شده و زیرلایه ۳۰۴.