

## بررسی امپدانس الکتروشیمیایی پوشش نانو ساختار Ti/TiN اعمال شده بر آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ با روش کندو پاش مغناطیسی خلاء بالا

اسفندیار مولوی، علی شانقی\*، سجاد قاسمی

گروه مهندسی مواد، دانشکده‌ی فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر

\* alishanaghi@gmail.com

### چکیده:

در این تحقیق رفتار خوردگی پوشش چند لایه تیتانیوم/ نیتريد تیتانیوم اعمال شده بر آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ به روش EIS مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. پوشش تیتانیوم/ نیتريد تیتانیوم با استفاده از فرایند کندو پاش مغناطیسی خلاء بالا بر روی سطح نمونه‌ها اعمال شده، سپس فاز، ساختار و مورفولوژی پوشش به ترتیب با استفاده از روش‌های GIXRD، FESEM و AFM مورد بررسی قرار گرفته، همچنین رفتار خوردگی پوشش در بازه‌های زمانی مشخصه مانند ۱، ۱۲، ۲۴، ۴۸، ۶۰ و ۷۲ ساعت با غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl بوسیله منحنی‌های نایکوئیست و بد- فاز، مورد تحلیل قرار گرفته است. نتایج نهایی این تحقیق بیانگر این است که با اعمال پوشش‌های چندلایه‌ی نانوساختار و منقطع کردن ساختار ستونی نیتريد تیتانیوم توسط میان لایه تیتانیوم فلزی، امپدانس و مقاومت به خوردگی نمونه‌ی پوشش داده شده حدوداً ۴۳ برابر بیشتر از آلومینیوم ۷۰۷۵ بدون پوشش است و در واقع هدف اصلی این پژوهش که بالا بردن مقاومت به خوردگی آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ بوده است را صورت پذیر و مثبت نشان می‌دهد.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۶ آذر ۱۳۹۵  
پذیرش: ۲۰ خرداد ۱۳۹۶

### کلید واژه:

آلومینیوم ۷۰۷۵، پوشش نانو ساختار، تیتانیوم/ نیتريد تیتانیوم، منحنی نایکوئیست، منحنی بد- فاز، کندو پاش مغناطیسی خلاء بالا.

### ۱- مقدمه

آلیاژ ۷۰۷۵ که زیرلایه‌ی مورد مطالعه در این تحقیق بوده است، از آلیاژهای گروه XXXY می‌باشد. این آلیاژ از سری آلیاژهای آلومینیوم است که در آن روی و مس به عنوان عناصر اصلی آلیاژی به حساب می‌آید [۱]. از مزایای آن می‌توان به استحکام قابل مقایسه با بسیاری از فولادها، استحکام خستگی خوب و سطح متوسط ماشین‌کاری و از

معایب آن می‌توان به مقاومت کمتر در برابر خوردگی در مقایسه با بسیاری از آلیاژهای آلومینیومی اشاره کرد. در واقع وجود دو عنصر آلیاژی مس و روی منجر به ایجاد پیل گالوانیک در زمان غوطه‌وری در محلول‌های خورنده شده و باعث افت مقاومت به خوردگی آن می‌شود. یکی از بهترین روش‌های موجود برای تقویت مقاومت به خوردگی و همچنین افزایش و بهبود خواص مکانیکی آلومینیوم استفاده از پوشش‌های فلزی و سرامیکی به‌خصوص به‌صورت چندلایه



است، نقش کاتد را دارد. با بمباران و برخورد ذرات پراثری به سطح هدف، اتم‌ها یا مولکول‌های آن از سطح جدا شده و در میدان ایجاد کننده ی پلازما شتاب می‌گیرند. زیر لایه بعنوان قطب مثبت و آند در نظر گرفته و لایه‌ای از جنس هدف روی آن انباشت می‌شود [۹-۱۰]. در روش کند و پاش مغناطیسی خلاء بالا، میدان مغناطیسی به موازات سطح کاتد اعمال شده که باعث حرکت الکترون‌ها به صورت مارپیچ به جای طی مسیر مستقیم می‌گردد. در این حالت، علاوه بر اینکه الکترون‌ها پراثری‌تر می‌شوند مسیر بیشتری را طی، اتم‌های بیشتری را یونیزه کرده و مدت زمان بالاتری را در میدان کند و پاش باقی می‌مانند، همین امر منجر به بهبود خواص همانند سختی و چقرمگی، یکنواختی و چسبندگی پوشش می‌گردد [۴، ۱۱]. پوشش‌دهی مواد به صورت نانو ساختار در راستای اهداف و بهبود خواص مکانیکی و خوردگی پوشش است، بطوری که با زیاد شدن تعداد لایه‌های پوشش‌های نانو ساختار، سطح هموارتر و زبری آن کاهش یافته، تخلخل‌ها بسته‌تر شده و اندازه دانه‌ها کاهش می‌یابد. در طی این مکانیزم حرکت نابجایی‌ها قفل شده و تنش سطحی به شدت کاهش می‌یابد. همه‌ی این اتفاقات موجب بالا رفتن کیفیت پوشش، افزایش سختی پوشش، محدودیت ایجاد مواضع آندی و در پی آن افزایش مقاومت به خوردگی در سیستم می‌شود [۱۲-۱۴]. بنابراین در این مقاله پوشش‌های فلز-سرامیک چندلایه‌ی Ti/TiN توسط کند و پاش مغناطیسی خلاء بالا بر روی زیر لایه‌ی آلومینیوم ۷۰۷۵ انباشته شدند. لایه‌های میانی Ti برای جلوگیری از رشد ساختار ستونی TiN، افزایش دانسیته و چسبندگی به طور متناوب وارد ساختار پوشش شدند. بطور کلی اعمال پوشش فوق سخت

است [۲]. پوشش سرامیکی نیتريد تیتانیوم دارای پایداری شیمیایی بالا، سختی زیاد، خواص پوششی عالی همانند سختی و مقاومت به خوردگی بالا، خواص الکتریکی خوب همانند مقاومت الکتریکی بالا و سازگاری بالای زیست محیطی می‌باشد [۳]. اما پوشش فوق سخت سرامیکی نیتريد تیتانیوم دارای چسبندگی مناسب روی فلزات فعال همانند آلومینیوم نیست، هم‌چنین به دلیل دارا بودن ساختار ستونی و تخلخل‌های موجود در پوشش نیتريد تیتانیوم اعمال شده با روش کند و پاش، نفوذ سریع الکترولیت و یون‌های خورنده از سطح به زیر لایه منجر به کاهش شدید مقاومت به خوردگی آن می‌گردد [۴]. مطابق با مقالات اضافه کردن لایه‌ی میانی تیتانیوم بین پوشش نیتريد تیتانیوم و زیر لایه منجر به افزایش دانسیته پوشش و چسبندگی می‌شود، بنابراین انباشت لایه‌ی میانی تیتانیوم فلزی باعث منقطع شدن ساختار ستونی نیتريد تیتانیوم شده و مقاومت به خوردگی پوشش را به شدت بهبود می‌بخشد، اگرچه انتخاب روش پوشش‌دهی و نحوه‌ی اجرای آن در اخذ پاسخ مناسب در این روند بسیار حائز اهمیت است [۳، ۵]. روش‌های مختلفی جهت اعمال پوشش نیتريد تیتانیوم وجود دارد، هم‌چنین تکنیک و پارامترهای فرآیند پوشش‌دهی به طور قابل توجهی بر روی ساختار، نوع و مقدار نقص‌ها تاثیر می‌گذارد. استفاده از روش‌های پوشش‌دهی زیر مجموعه رسوب شیمیایی از فاز بخار (PVD) جهت اعمال پوشش نیتريد تیتانیوم، مخصوصا روش کند و پاش مغناطیسی، بسیار متداول است. [۵-۸]. در روش کند و پاش جهت تبدیل ماده‌ی لازم پوشش‌دهی به فاز بخار، از برهم‌کنش فیزیکی ذره‌هایی که به ماده‌ی هدف برخورد نموده، استفاده می‌نمایند. ماده‌ی هدف که به ولتاژ منفی متصل



۱۴sccm-۱۷ و نیتروژن ۱۰-Asccm انجام شده است، دمای عملیات پوشش دهی چند لایه‌های تیتانیوم/ نیتريد تیتانیوم، حدود ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد است، که با توجه به رفتار ساختاری آلومینیوم ۷۰۷۵، علی‌الخصوص در جلوگیری از تشکیل رسوبات در فرآیند پیرسازی آلومینیوم، منجر به ثابت ماندن تمام خواص زیرلایه در هنگام پوشش دهی گردیده است. تعداد لایه‌ها مجموعاً شش عدد به شکل یک در میان بوده است. جهت اطمینان از کیفیت انباشت لایه‌ها، رفتار فازی، ساختار و مورفولوژی پوشش‌ها به ترتیب با استفاده از دستگاه آنالیز GIXRD با مشخصه‌ی ۱۷۳۰ Philips PW- و با  $\text{Cu K}\alpha$  برابر  $0.154056$  نانومتر مورد آنالیز قرار گرفت. همچنین جهت بررسی آنالیز سطحی از میکروسکوپ الکترونی روبشی JSM-۷۰۰۱ FESEM و میکروسکوپ نیروی اتمی با مشخصه NanoScopeV MultiMode System, Veeco استفاده شد. رفتار خوردگی پوشش بوسیله‌ی روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در یک سل شامل سه الکترود کاری، مرجع و کمکی و حاوی ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول ۳/۵ درصد NaCl با استفاده از پتانسیواستات-گالوانواستات Zennium electrochemical workstation و نرم افزار آنالیزگر Zsim مورد تحلیل و بررسی قرار گرفته است. الکترودهای مورد استفاده شامل الکترود کاری با سطح در معرض ۳/۱۴ سانتی‌متر مربع، الکترود کالومل (الکترود اشباع استاندارد) در محلول KCl سه مولار به عنوان الکترود مرجع و الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی استفاده شد. فرکانس اعمالی در محدوده‌ی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز در پتانسیل مدار باز با استفاده از موج سینوسی با دامنه‌ی ۱۰

نیتريد تیتانیوم/ تیتانیوم بر روی سطح نرم آلومینیوم در دمای پایین جهت بهبود مقاومت به خوردگی آلومینیوم ۷۰۷۵ از اهداف و نوآوری این تحقیق است. رفتار فازی، ساختار و مورفولوژی نمونه مورد بررسی قرار گرفت، همچنین رفتار خوردگی سیستم با استفاده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی و رسم منحنی‌های نائیکویست، بد- فاز و تعیین مدار معادل در زمان‌های مختلف غوطه‌وری همانند ۱، ۱۲، ۲۴، ۴۸، ۶۰ و ۷۲ ساعت در محلول ۳/۵ درصد نمک طعام مورد ارزیابی قرار گرفت.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

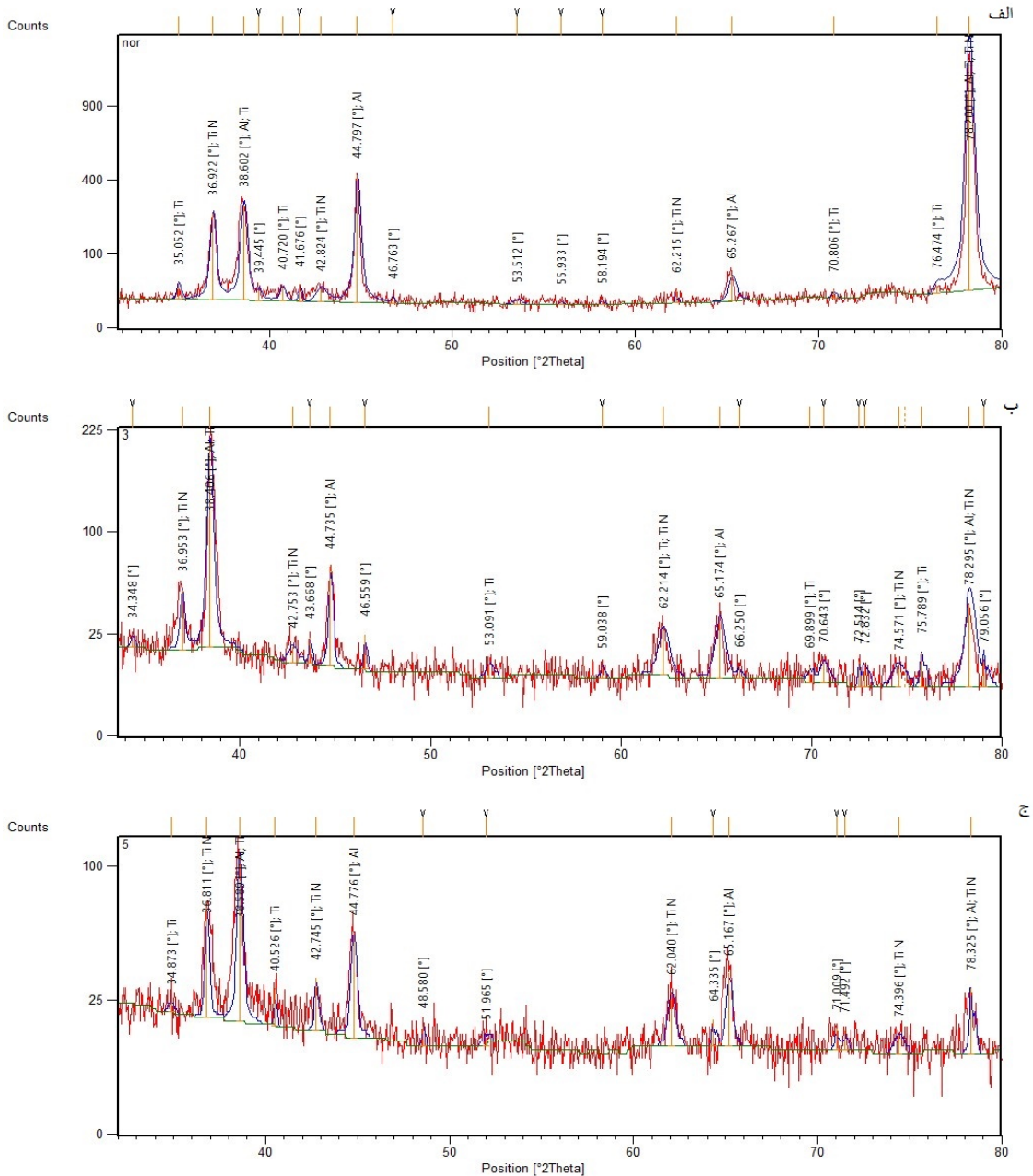
نمونه‌های آلومینیوم ۷۰۷۵، توسط سنباده‌های ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰، ۲۵۰۰، ۳۰۰۰ و ۴۰۰۰ از جنس SiC سنباده‌زنی و با استفاده از خمیر آلومینا با قطر ۰/۳ تا ۰/۱ میکرومتر پولیش شدند. نمونه‌های پولیش شده به صورت اولتراسونیک در آستون، الکل و آب مقطر چربی‌گیری شدند. انباشت چند لایه‌ای فیلم‌های Ti/TiN توسط روش کند و پاش مغناطیسی خلاء بالا بوسیله‌ی انتخاب تیتانیوم خالص (۹۹/۹۹ درصد) به عنوان هدف (Target) انجام شد. ابتدا سطح نمونه‌ها بوسیله یون آرگون تمیز گشته و در ادامه لایه‌ی تیتانیوم تحت گاز آرگون با فشار ثابت ۳/۲ میلی‌تور به مدت ۱۵ دقیقه با توان ۲۲۰-۲۸۰ وات و جریان ۱۴-۱۷ بر روی زیرلایه در دمای اتاق انباشت شد. سپس با تزریق گاز نیتروژن و ترکیب شدن آن با تیتانیوم در یک فاصله نانویی از سطح زیرلایه، لایه‌ی نیتريد تیتانیوم تشکیل می‌شود. کل این فرآیند تحت گاز آرگون با فشار ۴/۴ میلی‌تور به مدت ۶۰ دقیقه و جریان گازی آرگون



### ۳- نتایج و بحث

آنالیز GIXRD برای تحقیق بر روی خواص فازی و ساختاری لایه‌های شش‌گانه‌ی Ti/TiN در زوایای برخورد نرمال، ۳ و ۵ درجه در شکل ۱ نشان داده شده است.

میلی‌ولت برای زمان‌های غوطه‌وری ۱، ۱۲، ۲۴، ۴۸، ۶۰ و ۷۲ ساعت برای پوشش و زمان غوطه‌وری ۱ ساعت برای زیرلایه‌ی آلومینیوم در محلول ۳/۵ درصد NaCl اعمال گردیده و سپس نتایج مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است.



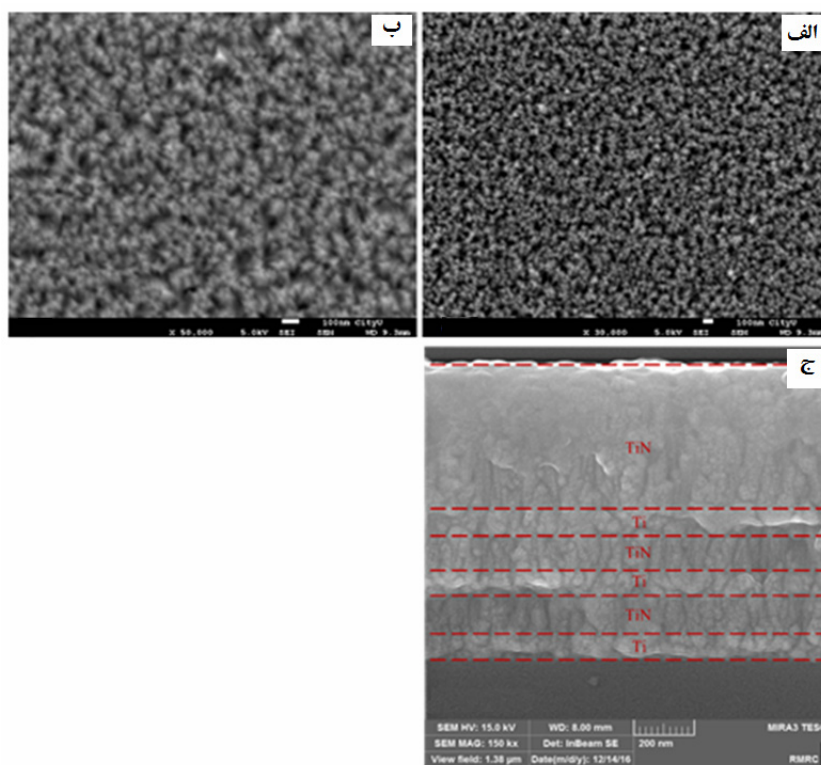
شکل ۱- الگوهای GIXRD در زوایای الف) نرمال، ب) ۵ درجه و ج) ۳ درجه برای پوشش‌های چندلایه‌ی Ti/TiN.



ترجیحی نشستن پوشش‌ها به مقدار دانسیته و نقوص در صفحات موجود برمی‌گردد [۱۵]. با استفاده از رابطه شرر اندازه‌ی دانه‌های پوشش تیتانیوم و نیتريد تیتانیوم به ترتیب ۲۸ و ۳۴ نانومتر محاسبه شده است [۱۶، ۱۷].

در شکل ۲، تصاویر FESEM مورفولوژی سطح پوشش انباشت شده Ti/TiN نشان داده شده، که در شکل ۲-الف بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ برابر و در شکل ۲-ب بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ برابر بیان‌گر پوشش یکنواخت و کامل انباشت شده است. پوشش‌های تولید شده توسط کند و پاش مغناطیسی خلاء بالا یک سطح مناسب با اندازه‌ی دانه‌ها در مقیاس نانو ساختار، زبری بسیار پایین و یکنواختی پوشش‌های اعمال شده بر روی زیرلایه را نشان داده است.

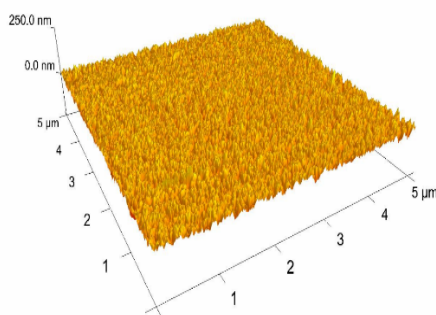
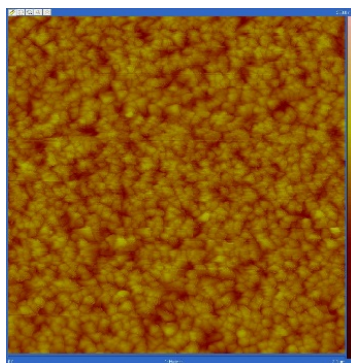
موقعیت پیک‌ها در همه‌ی زوایای گرفته شده با فاز TiN با مرجع PFD#۱۴۲۰-۳۸، زیرلایه‌ی آلومینیوم ۷۰۷۵ با مرجع PFD#۱۱۷۶-۰۱ و تیتانیوم با مرجع PFD#۱۱۹۷-۰۱ مطابقت داده شده است. لایه‌های Ti و TiN به ترتیب دارای ساختار کریستالی hcp و fcc هستند. با توجه به شکل ۱ برای لایه‌ی Ti پیک تفرقی (۰۰۲) در زاویه ۳۸/۶۰۲ درجه قابل مشاهده است. برای لایه‌های TiN پیک تفرقی (۱۱۱) در زاویه‌ی ۳۶/۹۲۲ مشاهده می‌شود. تمام این نتایج بر این موضوع دلالت دارد که پوشش‌های چندلایه‌ی Ti/TiN با جهت ترکیبی قوی (۰۰۲) Ti و (۱۱۱) TiN رفتار می‌کند، بدین معنی که بیشترین صفحات (۱۱۱) TiN بر روی صفحات (۰۰۲) Ti انباشته شده‌اند. در واقع جهت



شکل ۲- تصاویر FESEM پوشش تیتانیوم / نیتريد تیتانیوم اعمال شده بر آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵ در بزرگنمایی‌های (الف) ۳۰ kx، (ب) ۵۰ kx و (ج) سطح مقطع پوشش در بزرگنمایی ۱۰ kx.



می‌آورند، که سلول‌های خوردگی گالوانیکی موضعی تشکیل می‌شوند [۲۱]. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده، افزایش قطر منحنی نایکوئیست که نشان‌دهنده‌ی مقاومت انتقال بار در فرکانس‌های پایین است، نشان‌دهنده‌ی بهبود مقاومت خوردگی چند برابری پوشش داده شده نسبت به آلومینیوم ۷۰۷۵ بدون پوشش است. به طور کلی، قطر دایره‌ی بزرگتر به معنای مقاومت به خوردگی بهتر است. بنابر نتایج حاصله از منحنی‌های نایکوئیست، نمونه‌ی پوشش داده شده عملکرد ضد خوردگی بهتری نسبت به نمونه‌ی بدون پوشش دارند. مقاومت انتقال بار که همان قطر نیم‌دایره‌ی نایکوئیست در فرکانس‌های پایین است می‌تواند به عنوان معیاری برای اندازه‌گیری مقاومت به خوردگی سیستم باشد.



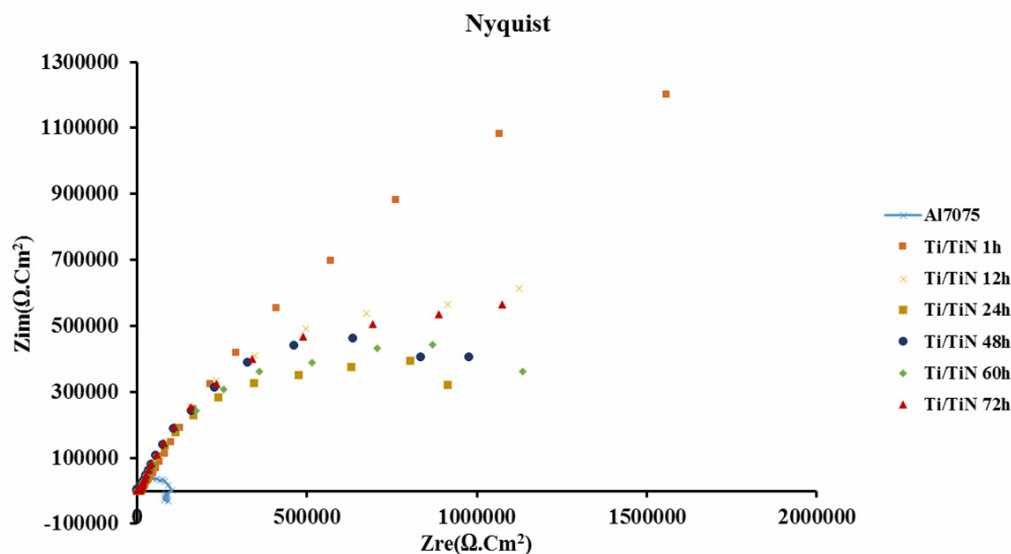
شکل ۳- تصویر AFM سطح پوشش تیتانیوم / نیتريد تیتانیوم.

از شکل ۲- ج می‌توان دید پوشش TiN ساختار ستونی معمول را نشان می‌دهد که، مرزهای دانه عمود بر سطح زیر لایه رشد می‌کنند. نوع میکروساختار سازگار با منطقه‌ی T در مدل ساختاری تورنتون است، که با ناحیه‌ی I در بمباران یونی بالا ادغام می‌شود [۱۸]. برای پوشش‌های چند لایه، با افزایش نسبت ضخامت Ti/TiN (متناسب با نسبت زمانی انباشت Ti/TiN)، پوشش میکروساختار لایه‌ای پیدا می‌کند. رشد ستونی TiN توسط میان‌لایه‌های Ti قطع شده است [۱۹]. پوشش دارای ضخامت ۱۵۰ نانومتر برای لایه‌های Ti، ضخامت ۲۰۰ نانومتر برای لایه‌های TiN به جز لایه‌ی آخر و دارای ضخامت ۵۵۰ نانومتر برای لایه‌ی آخر است.

در شکل ۳، تصاویر AFM پوشش‌های Ti/TiN را نشان داده شده، که ساختار ستونی TiN را تایید می‌کند. فاکتور زبری (Rrms) برای این پوشش ۱۴۲ آنگستروم به دست آمد. البته قابل ذکر است که کاهش زبری، افزایش همگنی و نانوساختار بودن پوشش‌های حاصل نسبت به پوشش‌های میکروساختار، منجر به افزایش سطح ویژه و کاهش تشکیل آندهای موضعی و در نهایت بهبود مقاومت به خوردگی گردیده است [۲۰].

#### ۴- امیدانس الکتروشیمیایی

در شکل ۴ منحنی نایکوئیست زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد نمک طعام همانند ۱، ۱۲، ۲۴، ۴۸، ۶۰ و ۷۲ ساعت نشان داده شده است. وقتی نمونه در محلول خورنده غوطه‌ور می‌شوند، نقص‌های موجود در پوشش‌ها، مسیر نفوذ مستقیمی را برای محیط خورنده فراهم



شکل ۴- منحنی‌های نایکوئیست آلومینیوم ۷۰۷۵ و پوشش تیتانیوم / نیتريد تیتانیوم در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl.

غوطه‌وری نمونه پوشش‌دار، به دلیل مقاومت بالای پوشش، جریان اجازه‌ی عبور از مقاومت معادل پوشش اول (TiN) را نمی‌یابد (یعنی مقاومت به حدی بالاست که جریان تمایل دارد به سمت خازن برود) پس یک کمان ظرفیتی (خط ظرفیتی) مشاهده می‌شود. پس از مدتی که سپری می‌شود، مقاومت پوشش افت می‌کند و اولین نیم‌دایره در فرکانس‌های بالا ظاهر می‌شود (در این صورت امپدانس به صورت مخلوطی از امپدانس حقیقی (مقاومت پوشش) و امپدانس ظرفیتی عمل می‌کند). با گذشت بیشتر زمان، الکترولیت به فصل مشترک پوشش دوم (Ti) می‌رسد و واکنش‌های فصل مشترک شروع شده و نیم‌دایره دوم در فرکانس‌های پایین که عکس‌العمل فصل مشترک خوانده می‌شود به دست می‌آید [۲۲].

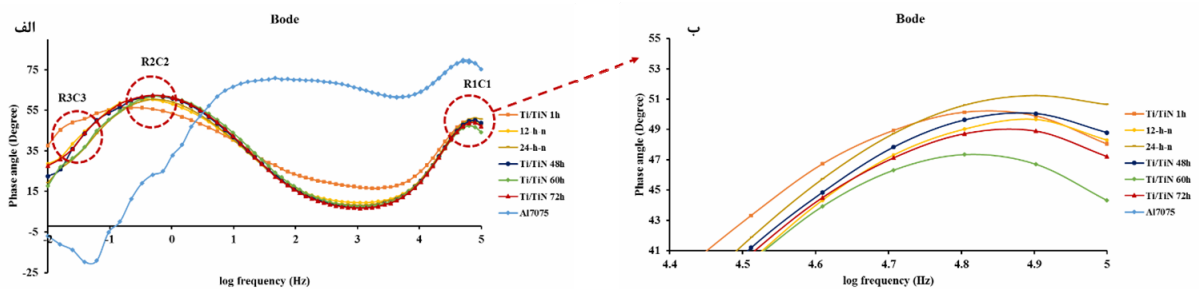
در شکل ۵-الف، منحنی‌های بُد-فاز مربوط به سیستم ترسیم شده، که بیانگر وجود سه ثابت زمانی است که مربوط به

در واقع عدم وجود نظم در روند خوردگی را می‌توان به یکسری مباحث مانند تشکیل لایه‌های اکسیدی از جمله اکسید تیتانیوم و برخی فعل و انفعالات در تشکیل لایه‌های دوگانه و مسائلی که ممکن است باعث افت لحظه‌ای مکانیزم خوردگی شود، مرتبط دانست. نکته جالب توجه در این میان، مقدار بسیار نازل مقاومت انتقال بار آلومینیوم بدون پوشش است و با توجه منحنی نایکوئیست به وضوح مشخص است که پوشش Ti/TiN دارای مقاومت بسیار بالاتری در مقایسه با زیرلایه است. البته باید این واقعیت را دانست که به محض غوطه‌وری نمونه در محلول خورنده کل سیستم بلافاصله شروع به جذب آب می‌کند و در واقع بحث اصلی مقاومت پوشش در برابر انهدام کامل خواهد بود. لذا با توجه به کلیت این نمودارها تلاش شده روند و مکانیزم خوردگی صحیحی ارائه گردد. در صورتی که بخواهیم نسبت به روند خوردگی دقیق‌تر نگاه کنیم باید گفت که در ابتدای



در واقع هرچه مقدار زاویه به ۹۰ درجه نزدیکتر شود رفتار خازنی تر و کاهش این مقدار به سمت صفر رفتار مقاومتی را اثبات می کند. شکل ۵ منحنی های بد-فاز به دست آمده برای Ti/TiN را بعد از زمان های غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl و پیک های فرکانس بالا که به لایه TiN نسبت داده می شود را نشان داده و روند ثابتی برای کاهش یا افزایش پیک ها مشاهده نشده است. کاهش شدت پیک ممکن است به علت انتقال بار و جذب آب بالاتر در طی غوطه‌وری باشد، که سیستم از رفتار خازنی فاصله می گیرد و بیشتر به سمت رفتار مقاومتی می رود [۲۴، ۲۹]. اگر به پیک های منحنی ۵ دقت کنیم، می بینیم که بیشینه ی این منحنی ها در یک بازه ی محدود از زاویه فاز یعنی حدوداً بین ۴۷ تا ۵۱ درجه قرار دارند که این محدوده ی نسبتاً باریک معرف رفتار نه چندان شدید نمونه ی پوشش دار در جذب آب است. افزایش شدت پیک نمودارها در نمودار بد-فاز می تواند مربوط به تشکیل لایه ی اکسید تیتانیوم باشد که باعث افزایش اختلاف فاز بین ولتاژ و جریان شده و رفتار سیستم را به سمت خازنی شدن می برد. طبق این نمودار، پیک ساعت بیست و چهارم بالاترین جذب آب را نشان می دهد.

اختلاف در ساختار سطحی و انجام واکنش های متفاوت فصل مشترک می باشد [۲۳]. به طور کلی ثابت زمانی موجود در فرکانس های بالا به رفتار مقاومتی نقص های (حفرات و تخلخل ها) موجود در پوشش نسبت داده می شود. ثابت زمانی در فرکانس های پایین رفتار لایه ی فصل مشترکی موجود را نشان می دهد و در فرکانس های میانی بحث مقاومت میان لایه ها مطرح است [۲۴-۲۶]. در مورد منحنی آلومینیوم بدون پوشش که نسبت بقیه منحنی ها در قسمت فوقانی قرار گرفته باید اظهار داشت با افزایش زاویه رفتار سیستم به دلیل جذب آب شدید آلومینیوم به شدت خازنی می شود. درست است که مقاومت در نمونه های پوشش دار بالاست ولی جریان به مقدار زیادی به علت جذب آب ناچیز سیستم به سمت خازن نمی رود. در واقع در شکل ۵ می توان بحثی را با توجه به مقدار  $C_{coat}$  و یا زاویه ی فاز در مورد میزان جذب آب در هر ساعت را معین نمود. به این نکته مهم باید توجه داشت که جذب آب زیاد در هر ساعت لزوماً معرف رفتار ضعیف مقاومت به خوردگی در آن ساعت نیست، لذا ممکن است در ساعتی خاص جذب آب شدید بوده ولی شروع مرحله خوردگی و انهدام در ساعات بعدی رخ دهد [۲۷، ۲۸].



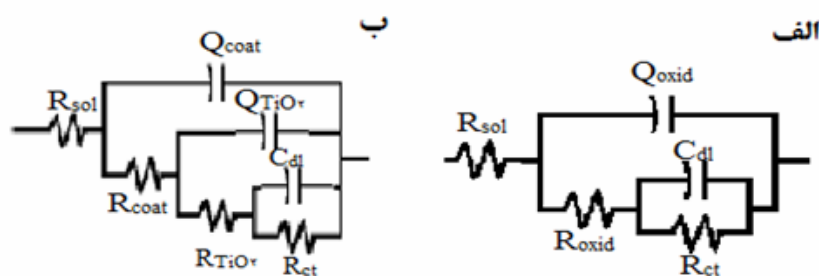
شکل ۵- منحنی های بد- فاز آلومینیوم ۷۰۷۵ و پوشش تیتانیوم / نیتريد تیتانیوم در زمان های مختلف غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl





جهت بررسی مکانیزم و روند خوردگی به روش EIS می‌بایست شماتیک کلی سیستم به شکل مدارات الکتریکی شبیه‌سازی شود، لذا دو مدار جهت حصول اطلاعات برای زیرلایه‌ی بدون پوشش و با پوشش که دارای انطباق بالایی بوده است طراحی و انتخاب شد. در شکل ۶ مدار معادل و نتایج به‌دست آمده از عملیات انطباق مدارات با نمونه‌ها در جدول ۲ آمده است.

روند رفتار خازنی و مقاومتی ساعات مختلف در این نمودار قابل مشاهده است. بطور کلی آلومینوم با قرارگیری در محلول‌ها به آسانی پسیو شده و تشکیل اکسید آلومینیوم می‌دهد که با توجه به اینکه محلول خورنده‌ی ۳/۵ درصد نمک طعام مورد آزمایش دارای یون کلر است، لایه‌ی مذکور بعد از تشکیل توسط این یون درهم شکسته و از بین می‌رود، لذا در بررسی مکانیزم خوردگی این لایه یا نمی‌تواند اثر خاصی داشته باشد و یا اینکه اثر لحظه‌ای داشته است.



شکل ۶- مدار معادل استفاده شده برای انطباق داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی (الف) نمونه‌ی بدون پوشش (ب) نمونه‌ی پوشش دار

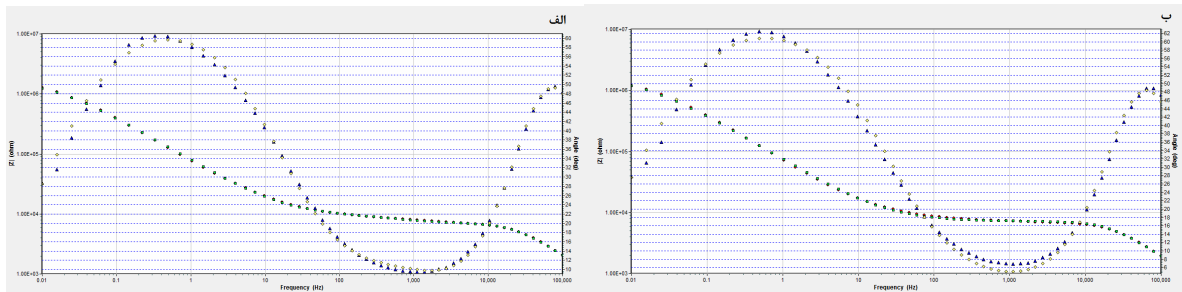
جدول ۱- پارامترهای مدار معادل آلومینیوم ۷۰۷۵ و پوشش تیتانیوم / نیتريد تیتانیوم برای زمان‌های مختلف غوطه‌وری

| نمونه       | زمان غوطه‌وری (h) | $R_{sol}$ ( $\Omega cm^2$ ) | $R_{coat}$ ( $\Omega cm^2$ ) | $Q_{coat}$ ( $nF cm^{-2}$ ) | $n_1$ | $R_{oxid}$ ( $\Omega cm^2$ ) | $Q_{oxid}$ ( $nF cm^{-2}$ ) | $n_2$ | $R_{ct}$ ( $k\Omega cm^2$ ) | $C_{dl}$ ( $nF cm^{-2}$ ) | $Chi$ ( $10^{-2}$ ) |
|-------------|-------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------|------------------------------|-----------------------------|-------|-----------------------------|---------------------------|---------------------|
| پوشش Ti/TiN | ۱                 | ۹۳/۷۸                       | ۶۰۴۵                         | ۱/۰۲                        | ۰/۶۸  | ۱۲۸۰۰                        | ۱۳۰۳                        | ۰/۶۶  | ۵۱۱۲                        | ۱۸۵۰                      | ۰/۲۶                |
|             | ۱۲                | ۳۶۹۵                        | ۵۹۵۱                         | ۱/۰۷                        | ۰/۷۴  | ۳۹۳۷                         | ۱۳۰/۸                       | ۰/۷۹  | ۱۸۰۷                        | ۲۵۴۰                      | ۰/۵۱                |
|             | ۲۴                | ۸۴/۵۵                       | ۵۸۵۰                         | ۰/۹۱۸                       | ۰/۷۶  | ۳۴۷۰                         | ۱۵۹/۹                       | ۰/۹۶  | ۱۰۲۱                        | ۲۰۰۱                      | ۰/۷۲                |
|             | ۴۸                | ۸۷/۲۲                       | ۵۶۶۲                         | ۱/۰۳                        | ۰/۷۶  | ۳۴۱۱                         | ۱۹۸/۳۳                      | ۰/۷۷  | ۱۲۱۷                        | ۲۲۸۰                      | ۱                   |
|             | ۶۰                | ۹۳/۲۴                       | ۵۱۱۶                         | ۱/۳۴                        | ۰/۷۷  | ۴۰۴۸                         | ۲۱۳/۵                       | ۰/۷۸  | ۱۱۸۸                        | ۲۰۱۰                      | ۲/۴                 |
|             | ۷۲                | ۹۶/۳۳                       | ۵۸۳۷                         | ۱/۱۵                        | ۰/۷۷  | ۳۷۱۹                         | ۲۲۱/۵                       | ۰/۷۸  | ۱۵۶۶                        | ۲۰۳۰                      | ۰/۳                 |
| AlV۰۷۵      | ۱                 | ۹۳/۱                        | -                            | -                           | ۰/۷۷  | ۱۷۲/۶                        | ۲۱۱/۷                       | -     | ۱۱۸                         | ۱۸۴۰                      | ۰/۸۵                |



پوشش و محلول - فصل مشترک است. آیتم‌های  $n_2$  و  $n_1$  به ترتیب ثابت مربوط به فصل مشترک - محلول و پوشش - محلول ظرفیت و  $Chi_{sq}$  علامت اختصاری کیفیت برآزش یا انحراف از معیار است. داده‌های کمی به دست آمده از شبیه‌سازی مدار معادل جدول ۱ نشان داده شده است. تصویری از انطباق مدار معادل برای دو زمان مختلف غوطه‌وری همانند ۱۲ و ۷۲ ساعت در شکل ۷ الف و ب آمده است.

مدل ارائه شده بر اساس پوشش  $TiN$ ، لایه میانی  $Ti$  و با در نظر گرفتن برخی فعل و انفعالات مثل تشکیل لایه‌ی اکسید تیتانیوم که موجب ایجاد استثنای در روند پیشرفت خوردگی می‌شوند، طراحی و مدلسازی شده است. در مدار معادل،  $R_{sol}$  مقاومت محلول،  $R_{coat}$  نشان‌دهنده‌ی مقاومت لایه‌ی پوشش در نتیجه‌ی نقص‌ها و حفرات، و  $R_{ct}$  مقاومت انتقال بار در فصل مشترک پوشش - آلومینیوم است.  $Q_{coat}$  و  $C_{dl}$  ظرفیت‌های فصل مشترک محلول -



شکل ۷- انطباق مدار معادل پوشش نیتريد تیتانیوم بعد از غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد NaCl در زمان‌های الف (۱۲ ساعت ب) ۷۲ ساعت.

ماهیت چند لایه تیتانیوم / نیتريد تیتانیوم و تغییرات در قدرت خوردگی محلول خورنده مرتبط دانست. همچنین منحنی‌های بُد-فاز وجود سه ثابت زمانی مشخص، میزان جذب آب و انهدام و خورده شدن لایه‌ها را نشان می‌دهد، که در نتیجه روند مقاومتی در ساعات مختلف غوطه‌وری همانند ۱، ۱۲، ۷۲، ۴۸، ۶۰ و ۲۴ ساعت به صورت روند کاهشی مشاهده شده است.

## مراجع

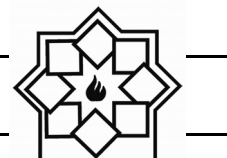
- [1] J. R. Davis, J. R. Davis, Aluminum and aluminum alloys, ASM international 1993.
- [2] Lequeu, Ph, et al. "Engineering for the future: weight saving and cost reduction

## ۵- نتیجه‌گیری

در این تحقیق اعمال پوشش‌های چندلایه‌ی نانو ساختار تیتانیوم / نیتريد تیتانیوم مقاومت به خوردگی آلومینیوم ۷۵٪، بشدت بهبود بخشیده، بطوری که مطابق نتایج بدست آمده مقاومت انتقال بار نمونه‌ی پوشش دار نسبت به نمونه‌ی بدون پوشش حدود ۴۳ برابر نسبت به آلومینیوم بدون پوشش بعد از ۱ ساعت غوطه‌وری افزایش یافته است. همچنین با توجه به نمودارهای نایکوئیست مشاهده شد که روند مقاومت به خوردگی به ازای افزایش ساعت غوطه‌وری نمونه در محلول خورنده، کاهش یافته که استثنای موجود نیز را می‌توان به ایجاد لایه‌های متعدد اکسید تیتانیوم،



- Analysis 42(6-7), 1176-1179, (2010).
- [12] R. F. Huang, L. S. Wen, L. P. Guo, J. Gong, B. H. Yu, H. Bangert, Microstructural and indentation characterization of Ti/TiN multilayer films, *Surface and Coatings Technology* 50(2), 97-101, (1992).
- [13] Y. Ding, Z. Farhat, D.O. Northwood, A.T. Alpas, Mechanical properties and tribological behaviour of nanolayered Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ti/TiN composites, *Surface and Coatings Technology* 68, 459-467, (1994).
- [14] E. Martínez, J. Romero, A. Lousa, J. Esteve, Nanoindentation stress-strain curves as a method for thin-film complete mechanical characterization: application to nanometric CrN/Cr multilayer coatings, *Applied Physics A* 77(3), 419-427, (2003).
- [15] Q. Zhang, Y.X. Leng, F. Qi, T. Tao, N. Huang, Mechanical and corrosive behavior of Ti/TiN multilayer films with different modulation periods, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 257(1-2), 411-415, (2007).
- [16] B. Subramanian, R. Ananthakumar, M. Jayachandran, Structural and tribological properties of DC reactive magnetron sputtered titanium/titanium nitride (Ti/TiN) multilayered coatings, *Surface and Coatings Technology* 205(11), 3485-3492, (2011).
- [17] H. Elmkhah, F. Mahboubi, A. Abdollah-Zadeh, S. Ahangarani, M. Raoufi, M.S. Mahdipoor, Size-dependency of corrosion behavior for TiN nanostructure coatings deposited by the PACVD method, *Materials Letters* 82, 105-108, (2012).
- [18] J. A. Thornton, High rate thick film growth, *Annual review of materials science* 7(1), 239-260, (1977).
- [19] D. Zhou, H. Peng, L. Zhu, H. Guo, S. Gong, Microstructure, hardness and corrosion behaviour of Ti/TiN multilayer initiatives." *Aircraft Engineering and Aerospace Technology* 73(2)147-159, (2001).
- [3] C. Leyens, M. Peters, *Titanium and titanium alloys*, Wiley Online Library 2003.
- [4] A. Dück, N. Gamer, W. Gesatzke, M. Griepentrog, W. Österle, M. Sahre, I. Urban, Ti/TiN multilayer coatings: deposition technique, characterization and mechanical properties, *Surface and Coatings Technology* 142-144, 579-584, (2001).
- [5] M. Flores, S. Muhl, and E. Andrade, The relation between the plasma characteristic and the corrosion properties of TiN/Ti multilayers deposited by unbalanced magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 433, 217-223, (2003).
- [6] C. S. Lin, C. S. Ke, H. Peng, Corrosion of CrN and CrN/TiN coated heat-resistant steels in molten A356 aluminum alloy, *Surface and Coatings Technology* 146-147, 168-174, (2001).
- [7] M. Herranen, U. Wiklund, J.O. Carlsson, S. Hogmark, Corrosion behaviour of Ti/TiN multilayer coated tool steel, *Surface and Coatings Technology* 99(1), 191-196, (1998).
- [8] M. Bromark, M. Larsson, P. Hedenqvist, S. Hogmark, Wear of PVD Ti/TiN multilayer coatings, *Surface and Coatings Technology* 90(3), 217-223, (1997).
- [9] D. Zhou, H. Peng, L. Zhu, H. Guo, S. Gong, Microstructure, hardness and corrosion behaviour of Ti/TiN multilayer coatings produced by plasma activated EB-PVD, *Surface and Coatings Technology* 258, 102-107, (2014).
- [10] R. Ananthakumar, B. Subramanian, A. Kobayashi, M. Jayachandran, Electrochemical corrosion and materials properties of reactively sputtered TiN/TiAlN multilayer coatings, *Ceramics International* 38(1), 477-485, (2012).
- [11] Saoula, N., et al. "Study of the deposition of Ti/TiN multilayers by magnetron sputtering." *Surface and Interface*



- [27] J. Pan, D. Thierry, C. Leygraf, Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application, *Electrochimica Acta* 41(7), 1143-1153, (1996).
- [28] Q. Wan, H. Ding, M. I. Yousaf, Y. M. Chen, H. D. Liu, L. Hu, B. Yang, Corrosion behaviors of TiN and Ti-Si-N (with 2.9 at.% and 5.0 at.% Si) coatings by electrochemical impedance spectroscopy, *Thin Solid Films* 616, 601-607, (2016).
- [29] M. Zheludkevich, R. Serra, M. Montemor, K. Yasakau, I.M. Salvado, M. Ferreira, Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3: corrosion protection performance, *Electrochimica Acta* 51(2), 208-217, (2005).
- coatings produced by plasma activated EB-PVD, *Surface and Coatings Technology* 258, 102-107, (2014).
- [20] H. C. Barshilia, M. Surya Prakash, A. Poojari, K.S. Rajam, Corrosion behavior of nanolayered TiN/NbN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering process, *Thin Solid Films* 460(1-2), 133-142, (2004).
- [21] C. Liu, Q. Bi, A. Matthews, EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0.5 N NaCl aqueous solution, *Corrosion Science* 43(10), 1953-1961, (2001).
- [22] W.-G. Kim, H.-C. Choe, Effects of TiN coating on the corrosion of nanostructured Ti-30Ta-xZr alloys for dental implants, *Applied Surface Science* 258(6), 1929-1934, (2012).
- [23] A. Shanaghi, P. K. Chu, A. R. S. Rouhaghdam, R. Xu, T. Hu, Structure and corrosion resistance of Ti/TiC coatings fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition on nickel-titanium, *Surface and Coatings Technology* 229, 151-155, (2013).
- [24] G. Yoganandan, K. P. Premkumar, J. Balaraju, Evaluation of corrosion resistance and self-healing behavior of zirconium-cerium conversion coating developed on AA2024 alloy, *Surface and Coatings Technology* 270, 249-258, (2015).
- [25] H. Gao, Q. Li, Y. Dai, F. Luo, H.X. Zhang, High efficiency corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline and its synergistic effect with sodium dodecylbenzenesulphonate on AZ91D magnesium alloy, *Corrosion Science* 52(5), 1603-1609, (2010).
- [26] L. E. M. Palomino, I. V. Aoki, H. G. de Melo, Microstructural and electrochemical characterization of Ce conversion layers formed on Al alloy 2024-T3 covered with Cu-rich smut, *Electrochimica Acta* 51(26), 5943-5953, (2006).