



فصلنامه علمی ((دفاع هوافضایی))

دوره ۱، شماره ۴، اسفند ۱۴۰۱

عنوان مقالات

مقاله پژوهشی

بررسی رفتار خوردگی پوشش‌های چندلایه Ti/TiN ایجاد شده به روش

کندوپاش مگنترونی خلأ بالا بر روی آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵

غلامرضا فغانی^۱

۱. دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی نوشیروانی، بابل، ایران

اطلاعات مقاله

چکیده

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۱۵

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۲/۱۸

کلمات کلیدی:

رسوب فیزیکی بخار، پوشش چندلایه، مقاومت به خوردگی، آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵.

پوشش‌های چندلایه نیتریدی ایجاد شده توسط رسوب فیزیکی بخار (PVD) روند خوبی در بهبود مقاومت به خوردگی نشان داده‌اند. در این تحقیق، عملکرد خوردگی پوشش‌های چندلایه Ti/TiN با ضخامت حدود ۱.۵ میکرون که توسط کندوپاش مگنترونی خلأ بالا بر روی زیرلایه آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵ ایجاد شدند، بررسی شد. وجود فازهای TiN، TiO_xN_y و TiO_2 توسط آنالیز XPS در مقطع جانبی پوشش‌های چندلایه تأیید شد. یکنواختی سطح پوشش‌ها به همراه ایجاد سطحی چقرمه با دانه‌های ریز با استفاده از میکروسکوپ FESEM و زبری سطح ۱۴۲ آنگستروم با میکروسکوپ AFM تأیید شد. نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) رفتار مطلوب خوردگی پوشش‌های چندلایه‌ای Ti/TiN را اثبات نمود. بازه تغییرات مقاومتی برای نمونه‌های پوشش داده شده، بین $808.5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ تا $1984 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ بود که در مقایسه با نمونه بدون پوشش با مقدار $84.3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ، افزایش چشم‌گیر مقاومت به خوردگی بین ۲۳-۹۶ برابری را نشان داد.



نویسنده مسئول:

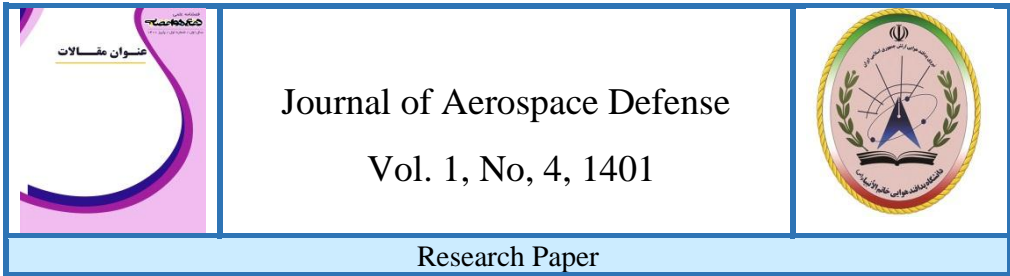
غلامرضا فغانی

ایمیل:

gfaghani@yahoo.com

استناد به مقاله: غلامرضا فغانی، بررسی رفتار خوردگی پوشش‌های چندلایه Ti/TiN ایجاد شده به روش

کندوپاش مگنترونی خلأ بالا بر روی آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵، فصلنامه دفاع هوافضایی، دوره ۱، شماره ۴، اسفند ۱۴۰۱.



Investigation of corrosion behavior of Ti/TiN multilayer coatings created by High Vacuum Magnetron Sputtering on 7075 Aluminum Alloy

Gholamreza Faghani¹

1. Corresponding Author, Department of Mechanic engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.

Article Information

Accepted: 1401/10/15

Received: 1401/02/18

Keywords:

Physical Vapor Deposition, multilayer coating, corrosion resistance, 7075 Aluminum Alloy.

Abstract

Nitride multilayer coatings created by Physical Vapor Deposition (PVD) method has shown a good trend in improving corrosion resistance. In this research, corrosion performance of Ti/TiN multilayer coatings with 1.5 μm in thickness which created by High Vacuum Magnetron Sputtering on 7075 Aluminum Alloy substrate was investigate. Presence of TiN, TiO_xN_y and TiO_2 phase in the cross-section of multilayer coatings was confirmed by XPS analysis. Creation of uniform coatings with tough surface with smooth grains by FESEM microscope and surface roughness of 142 \AA by AFM microscope was confirmed. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) results was proved desirable corrosion behavior of the Ti/TiN coatings. Resistance changes for coated samples was in range of 1984-808.5 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ witch in comparison with uncoated sample with 84.3 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ in resistance was shown remarkable increase in corrosion resistance between 9.6-23 times.



Corresponding author:

Gholamreza Faghani

Email:

gfaghani@yahoo.com

HOW TO CITE: G. R. Faghani Investigation of corrosion behavior of Ti/TiN multilayer coatings created by High Vacuum Magnetron Sputtering on 7075 Aluminum Alloy, Journal of Aerospace Defense, Vol. 1, No. 4, 1401.

۱. مقدمه

آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵، یکی از متداول‌ترین آلیاژهای آلومینیم است که در صنایع هوافضا استفاده می‌شوند. از خواص مطلوب این آلیاژها می‌توان به قابلیت عملیات حرارتی مناسب، استحکام بسیار بالا و چقرمگی مطلوب اشاره نمود. عناصر افزودنی اصلی آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵، شامل روی (۶-۵ درصد)، منیزیم (۳-۲ درصد) و مس (۲-۱ درصد) می‌باشند. وجود مس هر چند استحکام بخشی آلیاژ مذکور را به دنبال دارد، با این حال سبب کاهش مقاومت به خوردگی آن می‌شود [۱-۲]. پوشش‌های لایه نازک تک‌لایه TiN ایجاد شده بر روی فلزات توسط اسپاترینگ مگنترونی دارای میکروساختاری ستونی به همراه نقص‌ها و حفراتی در سراسر لایه هستند که وقتی در معرض محیط خوردنده قرار می‌گیرند، مسیری برای عبور محیط خوردنده فراهم می‌آورند. پوشش‌های TiN روی زیرلایه فلزی فعال نه تنها چسبندگی مناسبی ندارند، بلکه می‌توانند خوردگی زیرلایه را شتاب بخشند [۳-۷]. به همین دلیل، اضافه کردن میان‌لایه Ti (یا جاسازی چندین ساختار Ti/TiN بین زیرلایه فلزی و خارجی‌ترین لایه TiN) دانسیته را افزایش و چسبندگی را در سراسر پوشش بهبود می‌بخشد [۷-۱۰]. بنابراین با وجود میان‌لایه، احتمال خوردگی گالوانیکی و حفره‌دار شدن، که می‌تواند تمامی تخلخل‌های کوچک در سراسر پوشش را شامل شود، کاهش می‌یابد. علاوه بر این، با کنترل میزان بمباران یونی توسط میدان مغناطیسی، میزان مقاومت خوردگی پوشش‌های چندلایه Ti/TiN تعیین می‌شود [۱۱-۱۳]. پوشش‌های چندلایه Ti/TiN می‌توانند توسط روش کندوپاش مگنترونی [۴]، کندپاش مگنترونی DC، فرسایش لیزری [۵]، انباشت لیزری پالسی [۶]، آبکاری یونی میان‌تهی [۷]، قوس خلأ [۸]، آبکاری یونی قوسی [۹] بر روی زیرلایه اعمال شوند. در این بین روش کندوپاش مگنترونی خلأ بالا به دلیل دمای پایین فرایند، یکنواختی سطح و هزینه پایین مورد توجه قرار گرفته است [۱۴-۱۶]. در این مقاله پوشش‌های چندلایه Ti/TiN توسط روش موردنظر بر روی زیرلایه آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵ ایجاد شدند. میان‌لایه‌های Ti برای جلوگیری از رشد ساختار ستونی TiN، افزایش دانسیته و چسبندگی به طور متناوب به ساختار وارد شدند. ترکیب شیمیایی، مورفولوژی سطح و مقطع جانبی و توپوگرافی سطح نمونه‌ها به ترتیب با استفاده از روش‌های XPS، FESEM و AFM بررسی شد. همچنین رفتار خوردگی نمونه‌ها با آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و منحنی‌های نایکویست، بد-فاز و تعیین مدار معادل ارزیابی شد.

۲. مواد و روش تحقیق

نمونه‌های آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵ به شکل دایره با شعاع ۱ cm تهیه و سپس توسط سنباده‌های ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰، ۲۵۰۰ و ۴۰۰۰ توسط ورقه‌های سنباده SiC سنباده‌زنی و با استفاده از خمیر آلومینا پولیش شدند. نمونه‌های پولیش شده به صورت دستگاه شستشوی اولتراسونیک در

استون، الکل و آب مقطر چربی‌گیری شده و سپس ایجاد پوشش‌های چندلایه Ti/TiN توسط کندوپاش مگنترونی خلأ بالا انجام شد. نمونه‌ها قبل از پوشش‌دهی توسط یون‌های پرانرژی گاز آرگون برای حذف آلودگی‌های سطحی بمباران شدند. از تیتانیوم با خلوص ۹۹.۹۹٪ به عنوان ماده هدف استفاده شد. ابتدا میان لایه تیتانیوم بر روی زیرلایه انباشت داده شد. برای انباشت لایه TiN گاز نیتروژن به محفظه پوشش وارد شد. پارامترهای انباشت لایه به‌طور خلاصه در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- پارامترهای انباشت پوشش چندلایه Ti/TiN

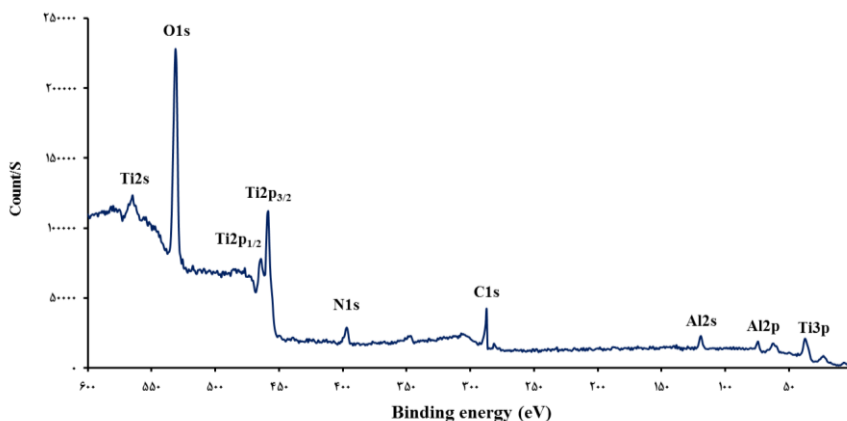
پارامتر	زمان (دقیقه)	توان (وات)	فشار آرگون (mtorr)	جریان گازی آرگون (sccm)	جریان گازی نیتروژن (sccm)
لایه Ti	۱۵	۲۸۰-۲۲۰	۳.۲	۱۷-۱۴	
لایه TiN	۶۰	۲۸۰-۲۲۰	۴.۴	۱۷-۱۴	۱۰-۸

ترکیب شیمیایی، مورفولوژی و توپوگرافی پوشش به ترتیب با استفاده از طیف‌سنج XPS، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) (مدل JSM7001F, FE-SEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) (مدل NanoScopeV MultiMode System, Veeco) بررسی شد. رفتار خوردگی پوشش بوسیله آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در سل شامل سه الکتروود کاری، مرجع و کمکی و حاوی ۲۵۰ میلی لیتر محلول ۳.۵ درصد NaCl با استفاده از پتاسیواستات - گالوانواستات Zennium electrochemical workstation و نرم افزار آنالیزگر ZView مورد بررسی قرار گرفت.

۳. نتایج و بحث

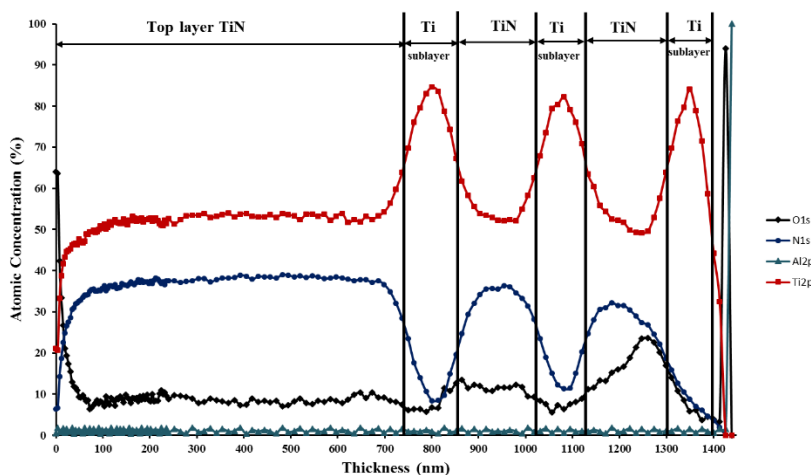
ارزیابی ترکیب شیمیایی پوشش با طیف‌سنج XPS

آنالیز طیف XPS پوشش‌های لایه نازک Ti/TiN، در شکل ۱ عناصر Ti, N, O, C را به‌طور همزمان در فیلم‌های انباشت‌شده نشان می‌دهد. با توجه به NIST x-ray photoelectron Spectroscopy Database [۱۴]، پیک $Ti2p_{1/2}$ در محدوده ۴۶۱.۱ تا ۴۶۳.۵ الکترون ولت می‌تواند به TiN و TiO_2 نسبت داده شود. پیک $Ti2p_{3/2}$ در محدوده ۴۵۶.۱ تا ۴۵۷.۷ الکترون ولت می‌تواند مربوط به پیوندهای شیمیایی TiO_2 و TiON باشد [۱۳]. پیک Al2p از ۷۳.۶ تا ۷۴.۳ الکترون ولت می‌تواند به پیوندهای Al_2O_3 ، پیوند شیمیایی Al-N و Al-O نسبت داده شود [۱۴]. طیف N1s از ۳۹۵.۶ تا ۳۹۸.۶ الکترون ولت می‌تواند مربوط به پیوند N-C که به شکل TiO_xN_y است باشد [۱۰]. پیک O1s از ۵۲۹ تا ۵۳۱.۹ الکترون ولت می‌تواند به Ti-O، TiO_2 ، Ti-O bulk [۱۰] و Al-O در Al_2O_3 نسبت داده شود. طیف C1s بین ۲۸۴.۸ تا ۲۸۸.۸ الکترون ولت به C یا (CO)، C-O و C=O [۱۰] نسبت داده می‌شود، که وقتی که با استفاده از پمپ روغن نفوذی برای تخلیه‌ی اتاقک انباشت و نگهداری نمونه استفاده می‌شود، غیرقابل اجتناب‌پذیر است [۱۵].



شکل ۲- طیف XPS کلی از نمونه‌ی پوشش Ti/TiN

در شکل ۲ پروفایل مقطع جانبی طیف XPS مربوط به نمونه آلومینیم با پوشش Ti/TiN نشان داده شده است. یون‌های برخوردکننده می‌توانند فرورفتگی فصل مشترک را در پروفایل‌های عمقی به وجود آورند. هنگامی که پرتو یونی، لایه نازکی را که فصل مشترک صافی با زیرلایه دارد بمباران می‌کند، غالباً پروفیل عمقی عنصر تیتانیوم در لایه نازک، پروفیل فصل مشترک نفوذی را به جای پروفیل تیز (ایده‌آل) نشان می‌دهد. دلیل اصلی فرورفته شدن فصل مشترک این است که یون‌های برخوردکننده باعث می‌شوند مقداری از اتم‌های پوشش یا زمینه، فصل مشترک را قطع کنند.

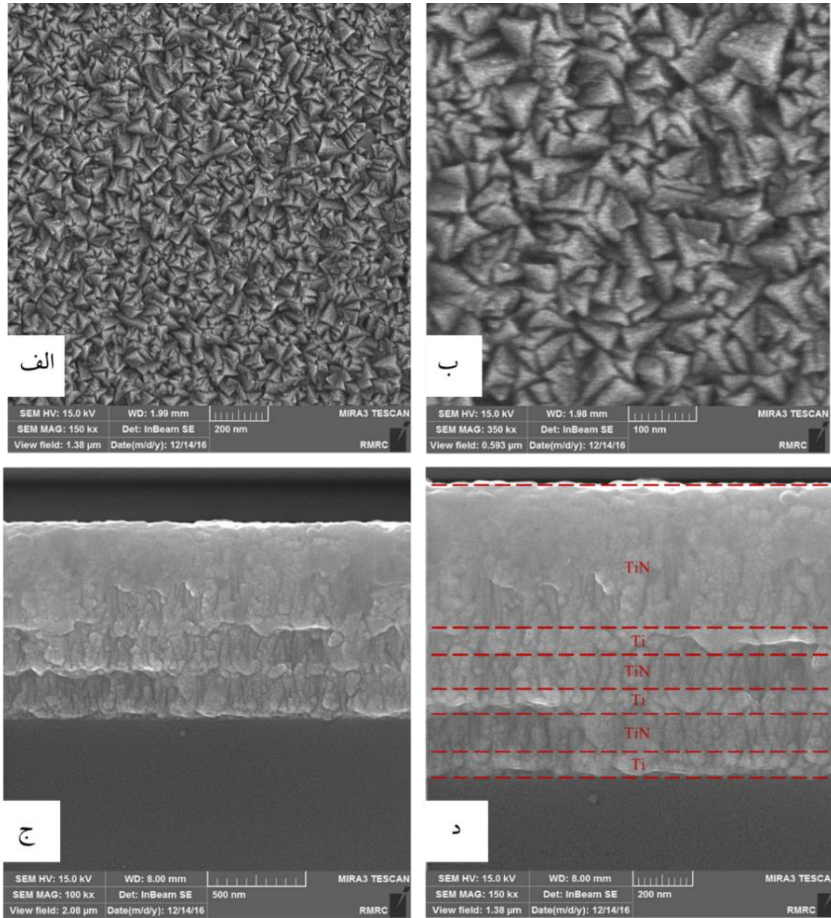


شکل ۲- طیف XPS از مقطع جانبی نمونه پوشش Ti/TiN

۴.۴ ارزیابی ترکیب مورفولوژی سطح نمونه‌ها با میکروسکوپ FESEM

شکل ۳- الف و ب تصاویر FESEM از مورفولوژی سطح پوشش ایجاد شده TiN را نشان داده شده است. برخلاف پوشش‌های ایجاد شده توسط آبکاری یونی قوسی [۱۶] که دارای نقص‌هایی داخل پوشش است و می‌تواند منجر به خوردگی ناپهنگام پوشش شود و کندوپاش مگنترونی واکنشی

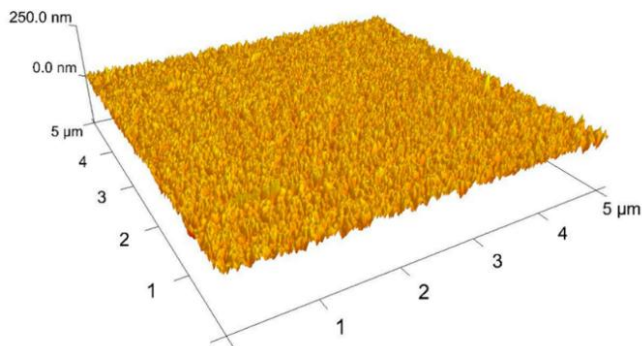
[۱۰] که دارای ذرات سنگ‌ریزه‌ای شکل است، پوشش‌های ایجاد شده توسط کندوپاش خلأ بالا یک سطح چقرمه با دانه‌های ریز را نشان می‌دهد. ذرات دوکی شکل و گرد هستند که مشخصه‌ی روش موردنظر است [۱۷، ۱۸]. از شکل ۴- ج و د می‌توان دید پوشش TiN ساختار ستونی معمول را نشان می‌دهد که، مرزهای دانه عمود بر سطح زیرلایه رشد می‌کنند. نوع میکروساختار سازگار با منطقه‌ی T در مدل ساختاری تورنتون است، که با ناحیه‌ی I در بمباران یونی بالا ادغام می‌شود [۱۹]. برای پوشش‌های چندلایه، 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 [۲۰].



شکل ۳- تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های پوشش Ti/TiN.

ارزیابی ترکیب توپوگرافی و زبری سطح نمونه‌ها با میکروسکوپ AFM

شکل ۴ تصویر AFM پوشش‌های Ti/TiN، ساختار ستونی TiN را تأیید می‌کند. فاکتور زبری (R_{rms}) برای این پوشش 142 \AA به دست آمد که تقریباً نصف مقادیر به دست آمده توسط تحقیق آقای بولتون [۱۸] است.

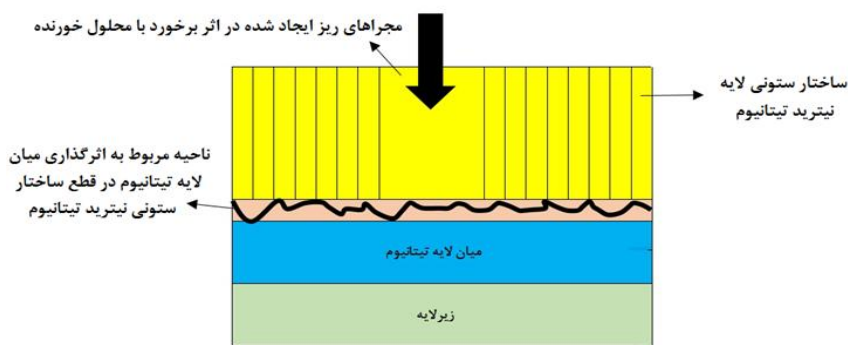


شکل ۴- تصویر AFM مربوط به نمونه‌های پوشش Ti/TiN.

۵.۵. ارزیابی رفتار الکتروشیمیایی

در این قسمت نتایج حاصل از آزمون‌های ارزیابی رفتار خوردگی امپدانس الکتروشیمیایی مورد تحلیل و بررسی قرار گرفته است.

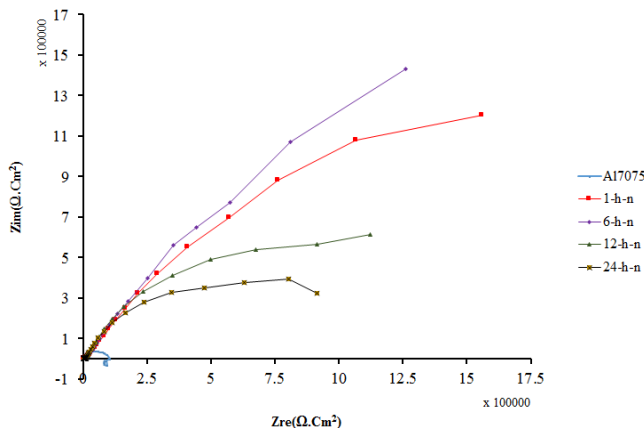
به طور کلی روش کندوپاش مغناطیسی با اعمال یک لایه میانی فلزی بین یک زیرلایه نرم و پوشش سرامیکی سخت، چسبندگی پوشش را اصلاح و تقویت می‌کند، ولی بر روی رفتار خوردگی سیستم نیز اثرگذار است [۱۷]. در بحث انباشت چندلایه‌ها وجود برخی عیوب حتی به میزان ناچیز اثبات شده است. شکل ۵ شماتیکی کلی از سیستم ارائه می‌دهد. بر طبق این مدل لایه TiN اعمالی دارای ساختار سوزنی بوده که با ورود محلول خورنده به این ساختار یکسری مجراهای بسیار ریز با همکاری عیوب ایجاد می‌شود که خود عامل اصلی پیشروی روند خوردگی خواهد بود. حفره‌های در ابعاد نانو در روند خوردگی با هم ارتباط یافته و موجبات ایجاد ترک‌هایی بسیار باریک را فراهم می‌کنند. قطع این ساختار توسط میان لایه تیتانیومی منجر به توقف لحظه‌ای این پیشروی می‌شود.



شکل ۵- شماتیک نمونه پوشش داده شده در مواجهه با محلول خورنده

شکل ۶ نمودار نایکوئیست نمونه‌ها را در زمان‌های غوطه‌وری مختلف (۱، ۶، ۱۲ و ۲۴) نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۶ رشد قطر نیم دایره بزرگ منحنی نایکوئیست نسبت به نمونه بدون

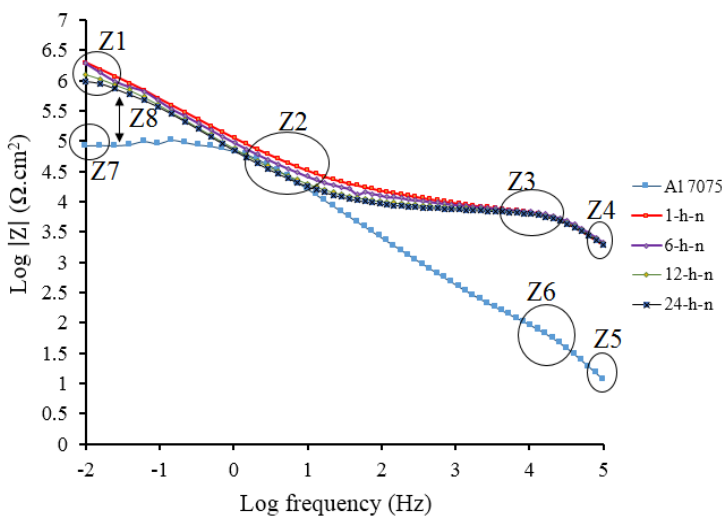
پوشش قابل مشاهده است. در واقع این موضوع معرف بالا رفتن مقاومت سیستم در برابر پیشروی روند خوردگی می‌باشد. همچنین روند افزایشی و کاهشی منظمی در ساعات مختلف دیده نمی‌شود. از آنجا که بسیاری از فاکتورها مانند وجود لایه‌های اکسیدی با ضخامت و نرخ یکنواختی متفاوت، وجود لایه‌های دوگانه تشکیل شده که خود دارای قدرت متفاوتی در ساعات مختلف است و بحث مکانیزم تشکیل حفرات می‌تواند به شدت، نظم ساعتی را دچار اختلال کند [۲].



شکل ۶- نمودار نایکوئیست نمونه‌ها در زمان‌های غوطه‌وری مختلف

نکته قابل توجه در شکل ۶، بالا بودن منحنی ساعت ششم و قرارگیری ساعت ۲۴ در انتهای رفتار مقایسه‌ای می‌باشد. البته شایان ذکر است، بنابر مطالعات انجام شده عدم وجود نظم آشکار در ساعات منطقی و مورد انتظار می‌باشد. در مورد قرارگیری منحنی ساعت ششم در بالای سایر ساعات باید اذعان داشت که این موضوع به بالا بودن مقاومت لایه اکسیدی در این ساعت ارتباطی قوی داشته است. در واقع در ساعت اول غوطه‌وری، باز شدن لحظه‌ای کانال‌ها و مجراهای مربوط به پوشش به‌ویژه کانال‌های مربوط به ساختار ستونی نیتريد تیتانیم منجر به افت این ساعت شده که با گذشت زمان و با بیشتر شدن اکسیژن موجود در محلول و رخ دادن برخی فعل و انفعالات منجر به بسته شدن لحظه‌ای کانال‌ها مجراهای موجود در ساختار نیتريد تیتانیم شده و از سویی همچنین تشکیل حجم بالایی از اکسید (تیتانیم) تشکیل شده [۱۹] همگی اثرات خود را به صورت رفتار شدید مقاومتی در ساعت ششم نمایش داده‌اند. همچنین باز شدن لحظه‌ای مجراها، خورده شدن لایه اکسیدی تشکیل شده در تقابل با محلول خورنده و همچنین ضعیف شدن لایه‌های دوگانه از عوامل اصلی افت مقاومت ساعت ۲۴ است. باید توجه داشت همه مکانیزم‌های ذکر شده در تمامی ساعات غوطه‌وری به صورت فعل و انفعالات کلی روند خوردگی روی می‌دهند. ولی در ساعات مختلف قدرت و شدت آنها دارای تفاوت‌هایی می‌باشد. همچنین بنابر تئوری‌های علمی و با توجه به شکل ۶ در صورتی که منحنی‌های نایکوئیست در بخش نیم‌دایره بزرگ، یک نیم‌دایره کامل را نشان ندهد، معرف بالا بودن مقاومت نمونه دارای پوشش در برابر روند خوردگی است که این نیز به نوعی معرف کیفیت پوشش اعمالی در رفتار مقاومتی می‌باشد [۲۰].

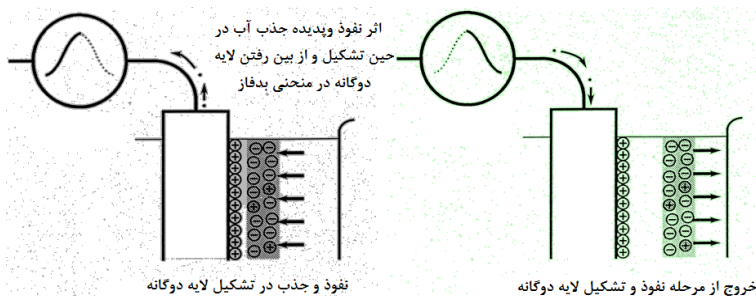
در بسیاری از منابع نمودارهای بُد و بُد-فاز به صورت همزمان در یک نمودار سه محوره آورده می‌شوند. جهت بررسی دقیق‌تر مجموعه‌ی ساعات غوطه‌وری همانند تحلیل‌های نمودار نایکوئیست به همان دو گروه تقسیم‌بندی شده و نمای کلی نمودارها از یکدیگر جدا و ترسیم شده است. شکل ۷ نمودار بُد برای نتایج مشابه نمودار نایکوئیست شکل ۶ را نشان می‌دهد. قالب نمودار بُد چندین مزیت نسبت به نمودار نایکوئیست دارد. از آن جایی که فرکانس یکی از محورها می‌باشد، تشخیص حالت وابستگی امپدانس به فرکانس بسیار آسان است. همچنین این نمودار از لگاریتم فرکانس استفاده می‌کند که می‌تواند محدوده‌ی وسیعی از فرکانس را بر روی نمودار ترسیم نمود. در واقع با استفاده از این حالت تشخیص ثوابت زمانی نیز امکان‌پذیر می‌گردد [۲۰].



شکل ۷- نمودارهای بُد نمونه‌ها در زمان‌های غوطه‌وری مختلف

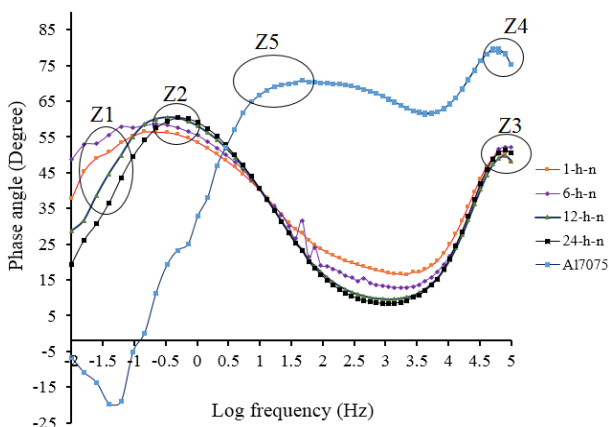
پارامترهای مختلفی در نمودار بد قابل شناسایی هستند که جهت رصد آنها طبق شکل ۷ هشت منطقه‌ی Z1 تا Z8 مشخص شده‌اند. ثوابت زمانی در این نمودار نیز قابل مشاهده می‌باشد که به ترتیب مناطق Z1، Z2 و Z3 برای نمونه‌ی دارای پوشش که به ترتیب معرف پارامترهای Rct، Roxid و Rcoat می‌باشند. در این جاست که حضور فرکانس در ترسیم نمودار و گستردگی بوجود آمده رصد این ثوابت را آسان نموده است [۲۰]، موردی که در نمودار نایکوئیست به شکل محدود و با مشکلاتی همراه بود. مناطق Z4 و Z5 معرف فاکتور مقاومت محلول (RSol) برای هر دو نمونه با و بدون پوشش است. منطقه Z6 که مربوط به منحنی نمونه بدون پوشش است معرف مقاومت لایه اکسیدی و منطقه Z7 همانند منطقه Z1 در نمونه پوشش داده شده معرف مقاومت انتقال بار در نمونه بدون پوشش است [۲۱]. بالا بودن سطح منحنی‌های مربوط به نمونه دارای پوشش نسبت به نمونه بدون پوشش معرف اثرات مثبت پوشش در روند خوردگی است. منطقه Z8 فاصله بین دو منطقه Z1 و Z7 را نشان می‌دهد. در واقع این فاصله خود را در نمودار نایکوئیست به شکل تفاوت

در قطر نیم‌دایره بزرگتر نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۷، منطقه Z1، پراکندگی رفتار مقاومتی سیستم را برای نمونه دارای پوشش بسیار محدود نمایش می‌دهد، در نتیجه نشان‌دهنده ناچیز بودن این تغییرات در ساعات مختلف بوده است. در واقع مقاومت انتقال بار ساعات در بازه کوچک $6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ تا $6.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ گستردگی داشته که نمایانگر تغییرات بسیار کم در رفتار مقاومتی آن-هاست. با توجه به این اصل که منحنی‌های بُد و ناپکوئیست با هم ارتباط دارند، روند افزایشی و کاهش‌ی مشابهی نیز در آنها دیده می‌شود. مورد دیگر فاصله زیاد در منطقه Z3 که نمایانگر مقاومت لایه‌های پوشش است با منطقه Z6 می‌باشد. این منطقه در نمونه بدون پوشش معرف مقاومت لایه اکسیدی می‌باشد ولی چون لایه اکسیدی تنها مانع در برابر روند خوردگی است با پوشش نمونه مقایسه شده است. در واقع آغاز هجوم محلول خورنده به کانال‌ها و ساختار ستونی نیتريد تیتانیم گرچه نمادی از پیشروی رفتار خوردگی را دارد ولی با توجه به رفتار شدید اکسیدزایی تیتانیم بلافاصله با تشکیل و ترمیم این لایه با سد مقاومتی مواجه می‌شود [۲۲]. با وجود این که آلومینیم خود توانایی تشکیل لایه اکسیدی را داراست، ولی طبق این محدوده در نمودار بُد با افت شدید آن در منحنی مربوط به نمونه بدون پوشش مواجه است. دلیل آن است که جهت روند مناسب لایه نشانی در مرحله کندوپاش برای چسبندگی مناسب پوشش بر روی زیرلایه و داشتن نرخ بالای انباشت، به‌وسیله بمباران آرگونی تا حد امکان تلاش شده این لایه از بین برود. از سویی با توجه به این که محیط خورنده مورد آزمایش دارای یون کلر است و این که لایه شکل گرفته اکسید آلومینیم در این نوع محیط‌ها به‌صورت مداوم تحت هجوم یون کلر قرار گرفته و از بین می‌روند. دلایل ذکر شده مهمترین اثر را در ارائه مقاومت پایین لایه اکسید آلومینیم دارند [۹، ۲۳، ۲۴]. منحنی‌های بُد-فاز در مدت زمان‌های مختلف در راستای دو هدف اصلی ترسیم شده‌اند. ابتدا رفتار خازنی سیستم و دوم رصد دقیق‌تر ثوابت زمانی این‌بار براساس رفتار ظرفیتی سیستم [۲۵]. شکل ۸ شماتیکی از تشکیل و اثرگذاری این پدیده را روی منحنی بُد-فاز نشان می‌دهد.



شکل ۸- شماتیک جذب و ارتباط آن به منحنی بُد-فاز [۲۲].

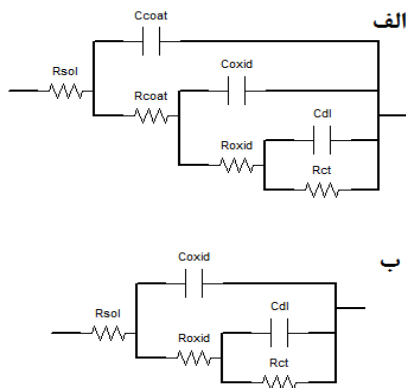
در شکل ۹ پنج منطقه به‌ترتیب از مناطق تحت مطالعه و ثوابت زمانی که در جلوتر در طراحی Z1 تا Z5 مشخص شده که معرف پارامترهای مربوط به این دیاگرام برای نمونه‌های تحت آزمایش می‌باشند.



شکل ۹- نمودار بُد-فاز نمونه‌ها در زمان‌های غوطه‌وری مختلف

با توجه به شکل ۹، مناطق Z1، Z2 و Z3 به ترتیب معرف پارامترهای Cdl، Coxid و Ccoat می‌باشند که سه ثابت زمانی برای نمونه دارای پوشش چندلایه را اثبات می‌کنند. مناطق Z4 و Z5 که مربوط به نمونه بدون پوشش است به ترتیب معرف پارامترهای Cdl و Coxid می‌باشند. با نگاه به منطقه Z4، زاویه‌ی پیک نمونه بدون پوشش در فرکانس‌های بالا مقداری در حدود ۸۰ درجه را نشان می‌دهد که بیانگر رفتار شدید خازنی آن است. عوامل مهم در این پدیده، جذب و نفوذ آب و مقاومت پایین در واکنش‌های خوردگی می‌باشند. در واقع همان ناپایداری لایه اکسید آلومینیم در محیط کلردار محلول می‌تواند عامل اصلی در ارائه رفتار ضعیف نمونه بدون پوشش باشد. از سویی دیگر با نگاه به منطقه‌ی Z3 در شکل ۹ که مربوط به رفتار خازنی پوشش برای نمونه پوشش داده شده است، دو نکته مشهود است. اول این که منحنی ساعات بسیار به هم نزدیک‌اند و به نوعی در هم تنیده شده‌اند که بیانگر تفاوت کم‌رنگ رفتار خازنی آنها می‌باشد. دوم این که در این منطقه مقدار زاویه بین ۴۶ تا ۵۰ درجه است که نمایانگر کاهش شدید رفتار خازنی سیستم بعد از اعمال پوشش بوده و همچنین این بازه محدود چهار درجه‌ای نشان‌دهنده عدم تغییرات گسترده رفتاری پوشش در بحث خازن و جذب آب است. در قسمت بررسی ظرفیت لایه دوگانه ساعات یعنی منطقه فرکانس پایین منحنی که به صورت منطقه Z1 نمایش داده شده است، از هم‌گسیختگی و جدایش نسبی را مشاهده می‌کنیم. در واقع هجوم ناگهانی محلول خورنده به پوشش و نفوذ سریع آن در ساختار ستونی پوشش نیتريد تیتانیم بازه زمانی ناچیزی را برای تشکیل لایه‌های دوگانه قوی‌تر منجر می‌شود. نکته دیگر با توجه به منطقه Z2، منحنی ساعت اول در رفتار مقایسه‌ای ساعات که مربوط به بخش رفتار خازنی لایه اکسیدی برای نمونه دارای پوشش است، به عنوان قوی‌ترین لایه است که نشان‌دهنده کامل نبودن واکنش‌های مربوط به پدیده نفوذ و جذب در بحث پیشروی محلول خورنده است [۱۰]. به‌طور کلی قرارگیری منحنی نمونه بدون پوشش در جایگاهی بالاتر از کلیه منحنی‌های مربوط به نمونه‌ی پوشش داده شده، نشان‌دهنده مقاومت کمتر این نمونه است که

به صورت رفتار خازنی شدیدتر خود را نشان داده است. جهت بررسی مکانیزم و وضعیت خوردگی به روش امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، می‌بایست شماتیک کلی سیستم به شکل مدارات الکتریکی شبیه‌سازی شود. لذا سه مدار جهت حصول اطلاعات، که دارای انطباق بالایی بود، مطابق شکل ۱۰ طراحی و انتخاب شد. همانند مکانیزم این تحقیق همه پوشش‌ها به عنوان یک ثابت زمانی و لایه‌های مانع مانند لایه‌های اکسیدی و یا لایه‌های دوگانه نیز به عنوان ثابت دیگر زمانی در نظر گرفته شدند. زیرلایه نیز همراه با لایه‌های اکسیدی یا دوگانه احتمالی خود به عنوان ثابت زمانی دیگر در نظر گرفته می‌شوند. این روش مطمئن‌ترین روش در طراحی مدار برای نمونه‌هایی است که دارای پوشش‌های چندلایه هستند.



شکل ۱۰- مدارات معادل: (الف) نمونه دارای پوشش برای ساعات یکم تا بیست و چهارم، (ب) نمونه بدون پوشش

در واقع با توجه به شکل ۱۰ شماتیک زیرلایه و پوشش‌ها و با توجه به تشکیل لایه‌های اکسیدی میانی و همچنین برخی فعل و انفعالات دیگر در جریان خوردگی مداراتی با سه ثابت زمانی برای نمونه دارای پوشش چندلایه‌ای و با دو ثابت زمانی برای نمونه بدون پوشش انتخاب شد که با توجه به نتایج استخراج شده آن‌ها از نرم‌افزار، مقدار انطباق بالا و درصد خطای ناچیزی را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از انطباق مدارات با سیستم مورد آزمایش در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲- نتایج حاصل از انطباق سیستم نمونه‌ها با مدارات معادل

نمونه	پوشش Ti/TiN				A17.75
	۱	۶	۱۲	۲۴	
ساعت					۱
$R_{sol}(\Omega \cdot cm^2)$	۱۳۸.۴	۱۳۰	۱۲۴.۴	۱۰۵.۳	۳۴
$R_{coat}(\Omega \cdot cm^2)$	۹۰۸۸	۸۶۲۲	۷۲۹۷	۶۸۲۴	-
$C_{coat}(nF \cdot cm^2)$	۱.۲۷۵	۱.۰۵	۱.۰۹۳	۱.۱۱	-
$R_{oxid}(k\Omega \cdot cm^2)$	۴۸.۴	۵۹۷.۳	۴۵.۳	۳۷.۱۲	۰.۳۵
$C_{oxid}(nF \cdot cm^2)$	۲۸۹.۸	۵۳۴.۸	۷۹۰.۱	۸۶۶.۴	۱۴۳.۸
$R_{ct}(k\Omega \cdot cm^2)$	۱۸۱۹	۱۹۸۴	۱۱۰۹	۸۰۸.۵	۸۴.۳
$C_{dl}(nF \cdot cm^2)$	۱۹۰۰	۲۴۳۰	۲۳۷۸	۲۲۹۰	۴۵۶.۶
Chi sq	۰.۰۶۷۲	۰.۰۵۶۷	۰.۰۲۸۴	۰.۰۲۱۹	۰.۰۵۵

۶. تشکر و قدردانی

از تمامی دانشجویان تحصیلات تکمیلی دانشگاه پدافند هوایی خاتم الانبیاء(ص) که در این پژوهش به عنوان نمونه پژوهش حضور داشتند، تشکر و قدردانی می‌نماییم.

تعارض منافع

هیچ گونه تعارض منافع از سوی نویسندگان گزارش نشده است.

۷. نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر پوشش‌های چندلایه‌ای Ti/TiN با موفقیت توسط روش اسپاترینگ مگنترونی خلأ بالا بر روی آلیاژ آلومینیم ۷۰۷۵ با موفقیت ایجاد شدند. نتایج به شرح زیر اعلام می‌گردد؛

۱- آزمون XPS ترکیب شیمیایی عناصر و توزیع یکنواخت آنها را بر روی سطح و مقطع جانبی نمونه‌های پوشش داده شده تأیید نمود. میزان ضخامت پوشش‌ها نیز $1.5\mu\text{m}$ اندازه‌گیری شد.

۲- تصاویر FESEM پوشش‌های ایجاد شده، یک سطح چقرمه با دانه‌های ریز را نشان می‌دهد. دوکی‌شکل و گرد بودن ذرات به دلیل ذات روش مورد نظر می‌باشد. فاکتور زبری سطح براساس تصویر AFM برای پوشش چندلایه‌ای 142 \AA به دست آمد.

۳- نمودار بُد-فاز نمونه‌ها در زمان‌های مختلف معرف پارامترهای Cdl، Coxid و Coat بود و به نوعی سه ثابت زمانی برای نمونه دارای پوشش چندلایه را نیز اثبات می‌کنند.

۴- با توجه به مقادیر بدست آمده برای فاکتور Rct، بازه تغییرات مقاومتی بین $808.5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ تا $1984 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ برای نمونه‌های پوشش داده شده بود که در قیاس با نمونه‌ی بدون پوشش که مقدار $84.3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ را نشان می‌دهد، افزایش چشم‌گیر مقاومت کل سیستم را در برابر روند خوردگی اثبات می‌کند، به طوری که در نازل‌ترین حالت مقاومتی که متعلق به ساعت ۲۴ با $808.5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ است، یک افزایش حدودی ۹.۶ برابری را نشان می‌دهد که این مقدار در مقایسه با بهترین حالت مقاومتی در ساعات ۱ تا ۲۴ که متعلق به ساعت ششم است به ۲۳.۵ برابر می‌رسد.

منابع

- [1] Davis J R 1999 *Asm International* 145
 [2] Andrade E, Flores M, Muhl S, Barradas N P, Murillo G, Zavala E P and Rocha M F 2004 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **219–220** 763

- [3] Yu W X, Tian Y H, Chen S S, Lin L Y and Hu N 2022 *Journal of Physics* **2301** 012019
- [4] Saoula N, Djerourou S, Yahiaoui K, Henda K, Kesri R, Erasmus R and Comins J 2010 *Surface and Interface Analysis* **42(6-7)** 1176
- [5] Shepelin N A and Tehrani Z P 2023 *Chem. Soc. Rev.* **52** 2294
- [6] Major L, Morgiel J, Major B, Lackner J M, Waldhauser W, Ebner R, Nistor L and Van Tendeloo G 2006 *Surface and Coatings Technology* **200(22-23)** 6190
- [7] Ma D, Liu Y 2023 *Coatings* **13(2)** 322
- [8] Wu W F, Ou K L, Chou C P and Hsu J L 2003 *Electrochemical and solid-state letters* **6(2)** 27
- [9] Noori M and Atapour M 2023 *Ceramics International* **49(14)** 23367
- [10] Subramanian B, Ananthakumar R and Jayachandran M 2011 *Surface and Coatings Technology* **205(11)** 3485.
- [11] Faghani G, Rabiee S M, Nourouzi S and Elmkhah H 2020 *Journal of Superhard Materials* **42(2)** 78
- [12] Faghani G, Rabiee S M, Nourouzi S and Elmkhah H 2019 *Journal of nanostructures* **9(4)** 702
- [13] Subramanian B, Ananthakumar R, Vidhya V S and Jayachandran M 2011 *Materials Science and Engineering: B* **176(1)** 1
- [14] Yuan Z and Han Y 2021 *Ceramics International* **47(8)** 10808
- [15] Nikolova M P, Valkov S, Iosub R and Petrov P 2019 *Romanian Journal of Materials* **49(1)** 42
- [16] Subramanian B, Ananthakumar R and Jayachandran M *Vacuum* **85(5)** 601
- [17] Ghadai R K, Logesh K, Čep R, Chohan J S and Kalita K 2023 *Materials* **16(13)** 4611
- [18] Bolton J and Hu X 2002 *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **13(6)** 567
- [19] Zhou D, Peng H, Zhu L, Guo H and Gong S 2014 *Surface and Coatings Technology* **258** 102
- [20] Ananthakumar R, Subramanian B, Kobayashi A and Jayachandran M 2012 *Ceramics International* **38(1)** 477
- [21] Sharifi-Asl S and Macdonald D D 2014 *Science Inspired by Martin Fleischmann* 349
- [22] Wan Q, Ding H, Yousaf M I, Chen Y M, Liu H D, Hu L and Yang B 2016 *Thin Solid Films* **616** 601
- [23] Flores M, Muhl S, Huerta L and Andrade E 2005 *Surface and Coatings Technology* **200(5)** 1315
- [24] Li Q, Jensen J O and Bjerrum N J 2009 *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources Elsevier* 695
- [25] Lashgari M and Malek A M 2010 *Electrochimica Acta* **55(18)** 5253