

بهبود رفتار خوردگی آلومینیوم ۷۰۷۵ بوسیله اعمال پوشش چند لایه تیتانیوم/ نیتريد تیتانیوم با استفاده از فرایند کند و پاش خلاء بالا

علی شانقی^{۱*}، سجاد قاسمی^۲، هادی مرادی^۳

^{۱،۲،۳} ملایر، دانشگاه ملایر، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی مواد

* نویسنده مسئول: a.shanaghi@malayeru.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۸/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۷/۰۹

چکیده

آلومینیوم ۷۰۷۵ به دلیل دارا بودن استحکام و مقاومت به خستگی خوب به طور گسترده در صنایع استفاده می شوند. اعمال پوشش های چندلایه ی نیتريدی با استفاده از فرایند رسوب دهی فیزیکی از فاز بخار (PVD) منجر به بهبود مقاومت به سایشی فلزات گردیده اند، اما ساختار ستونی این پوشش ها منجر به کاهش رفتار خوردگی آن ها گردیده است. در این مقاله پوشش ۶ لایه، تیتانیوم/ نیتريد تیتانیوم توسط فرایند کند و پاش مغناطیسی خلاء بالا بر روی زیرلایه ی آلومینیوم ۷۰۷۵ اعمال گشته و سپس با استفاده از روش های AFM، GIXRD، FESEM و به ترتیب رفتار فازی، ساختاری و مورفولوژی پوشش ارزیابی شد، هم چنین رفتار خوردگی پوشش با استفاده از امپدانس الکتروشیمیایی در محلول شبیه سازی شده بدن انسان همانند محلول رینگر در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بیان گر تشکیل پوشش همگن و یکنواخت تیتانیوم/نیتريد تیتانیوم با ساختار ستونی منقطع است که منجر به بهبود ۵۶ برابری مقاومت انتقال بار پوشش چند لایه تیتانیوم/ نیتريد تیتانیوم نسبت به آلومینیوم ۷۰۷۵ بدون پوشش گردیده، هم چنین باعث جلوگیری از تشکیل خوردگی حفره ای در زیرلایه نمونه پوشش داده شده پس از ۷۲ ساعت غوطه وری همراه با افزایش ۲۸۴ درصدی مقاومت به خوردگی در مقایسه با زمان ۴۸ ساعت غوطه وری، گردیده است.

کلمات کلیدی: آلومینیوم ۷۰۷۵، پوشش چند لایه تیتانیوم/ نیتريد تیتانیوم، کند و پاش مغناطیسی خلاء بالا، امپدانس الکتروشیمیایی؛

Improvement of Corrosion Behavior of Al7075 by Applied Ti/TiN Multilayer Coating with High Vacuum Magnetron Sputtering

A. Shanaghi^{1*}, S. Ghasemi¹, H. Moradi¹

^{1, 2, 3} Materials Engineering Department, Faculty of Engineering, Malayer Uinveristy, Malayer, Iran.

* Corresponding Author: a.shanaghi@malayeru.ac.ir

Submission: 2016, 11, 05 Acceptance: 2017, 10, 01

Abstract

7075 aluminum alloys are widely used in industry, due to their properties such as specific strength and good fatigue resistance. The nitride multilayer coating, which applied by physical vapor deposition (PVD) process have shown good improvement in abrasive resistance, but their columnar structure led to decreasing corrosion resistance behaviors. In this paper, multilayer coatings of Ti/TiN with 6 layers applied on Al 7075 as a substrate by high vacuum magnetron sputtering. Then GIXRD, FESEM and AFM were used to assessed phase behavior, structure and morphology of the coating, respectively. As well as the corrosion behavior of coating was investigated by using electrochemical impedance in simulated body fluid such as Ringer's solution at 37 °C. The results show production of homogeneity and uniformity multilayer coating, with cutting the column structure of titanium nitride, which increasing the charge transfer resistance by 56 times compared with Al 7075 and also no pitting was seen at the coated samples after 72 hours of immersion, with enhancing of corrosion resistance by 284 % compare to 48 h of immersion.

Keywords: Al 7075, Multilayer Ti/TiN, High vacuum magnetron sputtering, Electrochemical Impedance;

۱ - مقدمه

آلومینیوم ۷۰۷۵ به دلیل استحکام ویژه‌ی بالا، چکش‌خواری، چقرمگی و مقاومت به خستگی خوب در صنایع به‌طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است. این آلیاژ مستعد به انواع خوردگی همانند خوردگی یکنواخت، خوردگی تنشی، خوردگی فرسایشی و خوردگی حفره‌ای است، که یکی از روشهای بهبود رفتار خوردگی آن بر مبنای مهندسی سطح و اعمال پوشش مناسب است [۱]. در میان پوشش‌ها، پوشش سرامیکی نیتريد تیتانیوم به دلیل مقاومت به سایش بالا دارای کاربرد وسیعی جهت بهبود خواص سطحی فلزات است، اما حضور تنش‌های داخلی بالا (معمولاً تنش در صفحات) به دلیل اعوجاج شبکه و عدم انطباق پوشش با زیر لایه؛ منجر به ایجاد نواقصی همانند ترک و حفره در پوشش و هم‌چنین عدم چسبندگی پوشش با زیر لایه گردیده است [۵-۲]. پوشش‌های سرامیکی نیتريد تیتانیوم معمولاً دارای ساختار ستونی همراه با میکروترک و مرزخانه‌های انتقالی است که منجر به بروز خوردگی حفره‌ای و شکست در فصل مشترک پوشش - زیر لایه در شرایط محیطی خورنده می‌شود [۹-۶]. بنابراین جهت بهبود خواص خوردگی پوشش نیتريد تیتانیوم، بایستی از ساختار ستونی آن بوسیله اعمال لایه‌های میانی تیتانیوم جلوگیری نمود [۱۰]. به‌طور کلی لایه میانی تیتانیوم با کاهش تنش داخلی در پوشش نیتريد تیتانیوم، جلوگیری از رشد ستونی و هم‌چنین بهبود انطباق‌پذیری پوشش با زیر لایه منجر به بهبود رفتار خوردگی و مکانیکی پوشش گردیده است [۱۱].

روش‌های مختلفی جهت اعمال پوشش پوشش‌های چندلایه‌ی تیتانیوم/ نیتريد تیتانیوم وجود دارد، همانند روش‌های کند و پاش مغناطیسی [۱۲]، لیزری پالسی [۱۴-۱۳]، آبکاری یونی [۱۵]، فرایندهای قوسی [۱۶]. در این میان روش کند و پاش مغناطیسی خلاء بالا به دلیل اعمال پوشش در دمای‌های پایین (۸۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد)، ایجاد خلاء بالا از حضور ناخالصی‌ها و هم‌چنین اکسید شدن بیش از حد لایه میانی تیتانیوم جلوگیری می‌نماید [۱۷]. در این روش الکترون‌ها در محدوده‌ی کاتدی شتاب گرفته و با سرعت زیادی به سمت آند حرکت می‌کنند. جهت تولید یون توسط الکترون‌ها، بایستی فشار در حد چند پاسکال باشد، یا اینکه با ایجاد یک منطقه مغناطیسی تعداد یونهای موثر در پوشش‌دهی بیشتری تولید نمود. روش کند و پاش مغناطیسی خلاء بالا، احتمال یونیزه

شدن اتم‌های گاز در طول مسیر حرکتشان از کاتد به آند را افزایش داده، سپس یون‌ها می‌توانند با ولتاژ مناسب به سمت کاتد حرکت نموده و تنها با چند برخورد به لایه‌های زیرین برسند، درواقع این روش نسبت به دیگر روشها، سرعت پوشش‌دهی و خلوص پوشش را افزایش می‌دهد [۱۷].

آلومینیوم ۷۰۷۵ به دلیل دارا بودن استحکام و مقاومت به خستگی مناسب دارای کاربرد وسیعی در ساخت تجهیزات و قطعات پزشکی مورد استفاده در بدن انسان است، اما خروج یون‌ها و ترکیبات از سطح نمونه‌ها به داخل بدن انسان در اثر فرایند و رفتارهای خوردگی منجر به ایجاد عفونت و عدم انطباق‌پذیری آلومینیوم ۷۰۷۵ با بدن انسان می‌گردد، بنابراین بهبود رفتار خوردگی با اعمال پوشش‌های پایه سرامیکی از اهمیت بسزایی برخوردار است [۱۹-۱۸].

در این مقاله پوشش‌های چندلایه‌ی تیتانیوم/ نیتريد تیتانیوم توسط فرایند کند و پاش مغناطیسی خلاء بالا بر روی زیر لایه آلومینیوم ۷۰۷۵ اعمال شده، سپس رفتار فازی، میکروساختار و مورفولوژی نمونه‌ها به ترتیب با استفاده از روش‌های AFM و GIXRD، FESEM مورد بررسی قرار گرفت. هم‌چنین رفتار خوردگی نمونه‌ها بوسیله آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (رسم منحنی‌های نایکویست، بد - فاز و تعیین مدار معادل) در محلول شبیه‌سازی شده بدن انسان در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت.

۲ - مواد و روش تحقیق

نمونه‌های دیسکی آلومینیوم ۷۰۷۵ با شعاع ۱ سانتی‌متر تهیه شده و توسط سنباده‌های ۸۰۰ تا ۴۰۰۰ مش و پولیش‌کاری بوسیله خمیر آلومینا با قطر ۰/۱ تا ۰/۳ میکرومتر آماده‌سازی سطحی شده، سپس سطح نمونه‌ها بوسیله شستشوی آلتراسونیک در محلول استون، الکل و آب مقطر چربی‌گیری شده است. پوشش ۶ لایه تیتانیوم/ نیتريد تیتانیوم (Ti/TiN) توسط فرایند کند و پاش مغناطیسی خلاء بالا با استفاده از تیتانیوم هدف با خلوص ۹۹/۹۹ درصد) و گاز نیتروژن (۹۹/۹۹ درصد) مطابق با پارامتر خلاصه شده در جدول ۱ بر روی سطح آلومینیوم ۷۲۷۵ در دمای حدود ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، تحت یک پلاسمای کاملاً یکنواخت و پایدار اعمال شده است. هم‌چنین قابل ذکر است که نمونه‌های پوشش‌دهی قبل از اعمال پوشش توسط یون‌های پر انرژی گاز آرگون برای حذف آلودگی‌های سطحی بمباران شدند.

جدول ۱ - پارامترهای اعمال پوشش ۶ لایه Ti/TiN توسط فرایند کند و پاش مغناطیسی خلاء بالا

پارامتر	زمان (دقیقه)	توان (وات)	فشار آرگون (mtorr)	جریان گازی آرگون (sccm)	جریان گازی نیتروژن (sccm)
لایه‌ی Ti	۱۵	۲۲۰-۲۸۰	۳/۲	۱۴-۱۷	-
لایه‌ی TiN	۶۰	۲۲۰-۲۸۰	۴/۴	۱۴-۱۷	۸-۱۰

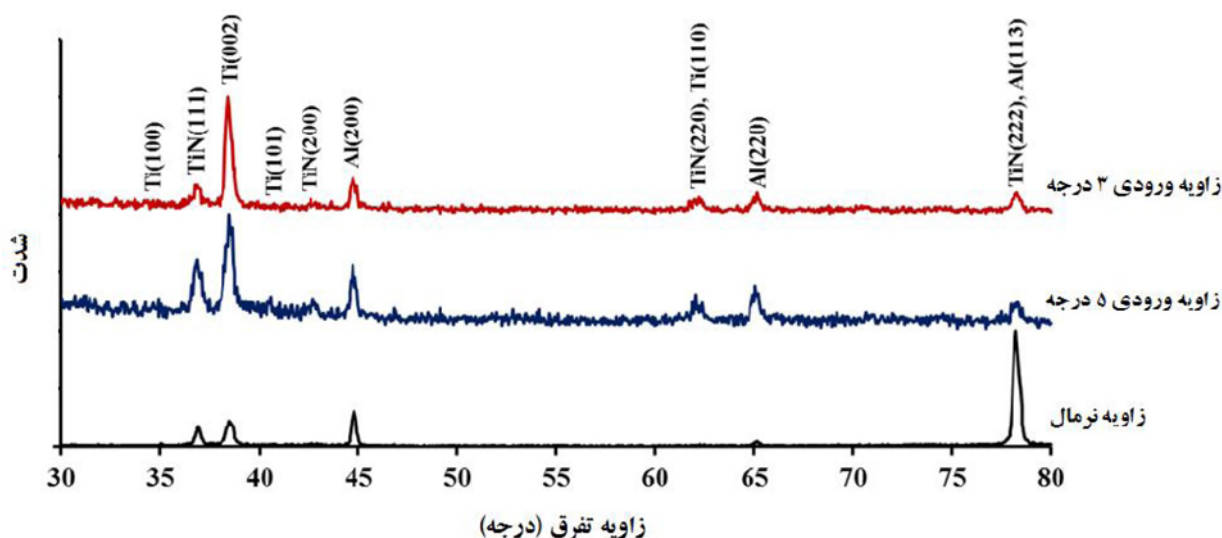
۲- ۱ روش های ارزیابی پوشش

رفتار فازی، ساختاری و مورفولوژی پوشش به ترتیب با استفاده از (GIXRD Philips PW-1730 diffractometer) ($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ و CuK_α)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM, JSM7001F) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) (NanoScopeV MultiMode System, Veeco) بررسی شد. همچنین رفتار خوردگی پوشش بوسیله ی آزمون الکتروشیمیایی امپدانس در سل الکتروشیمیایی شامل سه الکترود کاری (سطح قطعه کار)، مرجع (کالومل) و کمکی (پلاتین) که حاوی ۲۵۰ میلی لیتر محلول شبیه سازی شده بدن (SBF) همانند محلول رینگر در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد است با استفاده از پتاسیو استات - گالوانواستات Zennium electrochemical workstation در محدوده ی فرکانس ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz در پتانسیل مدار باز و دامنه ی نوسانی ۱۰ mV مورد بررسی و توسط نرم افزار آنالیزگر ZView مورد تحلیل قرار گرفته است. محلول رینگر حاوی یون هایی همانند کربنات، فسفات، منیزیم، سدیم، کلسیم، پتاسیم و کلر با pH حدود ۷/۳۴ است.

۳- نتایج و بحث

۳- ۱ ارزیابی خواص فازی و ساختاری

در شکل ۱ منحنی GIXRD پوشش ۶ لایه Ti/TiN در زوایای نرمال، ۳ و ۵ درجه نشان داده شده، که با استفاده از کارت های استاندارد نیتريد تیتانیوم (PDF#38-1420)، آلومینیوم ۷۰۷۵ (PDF#01-1176) و تیتانیوم (PDF#01-1197) ارزیابی شده اند. نتایج به ترتیب بیانگر ساختار کریستالی fcc و hcp برای لایه تیتانیوم و نیتريد تیتانیوم است، که لایه ی Ti دارای جهت مرجع (۰۰۲) در زاویه تفرق ۳۸/۶۰۲ درجه و لایه های TiN دارای جهت مرجع (۱۱۱) در زاویه تفرق ۳۶/۹۲۲ است. در واقع بیشترین صفحات TiN (۱۱۱) بر روی صفحات Ti (۰۰۲) انباشته شده اند [۲۰]. اندازه ی کریستالیت نانو ساختار با استفاده از رابطه شرر [۲۱ و ۲۲]، پارامتر شبکه و کرنش با استفاده از رابطه ی ویلیامسون - هال [۲۳-۲۵] و دانسیته نابجایی ها با استفاده از رابطه ویلیامسون - اسمالمن [۲۶] محاسبه و در جدول ۲ ارائه شده، که مشابه با مقادیر بدست آمده توسط سابرامانیان و همکارانش است [۲۰]. اندازه کریستالیت ها به وضوح کمتر از مقادیر گزارش شده برای ماده ی بالک است، بدین معنی که شبکه جای خالی نیتروژنی بسیاری دارد [۲۰]، همچنین مقدار کمتر دانسیته ی نابجایی، بیانگر تشکیل لایه های با کیفیت تر است.



شکل ۱ - الگوهای GIXRD در زوایای نرمال، ۳ و ۵ درجه برای پوشش های چندلایه ی Ti/TiN.

جدول ۲ - پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای پوشش های چندلایه ی Ti/TiN

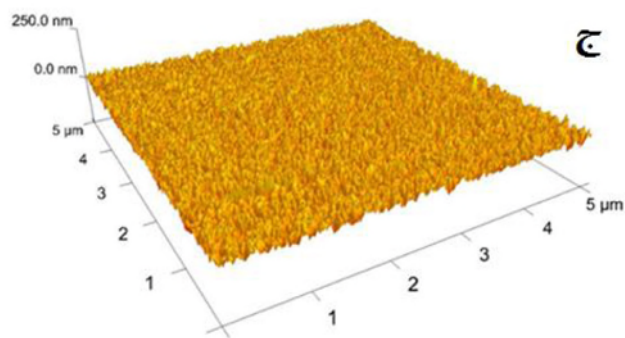
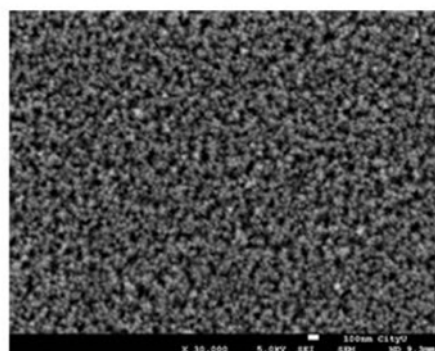
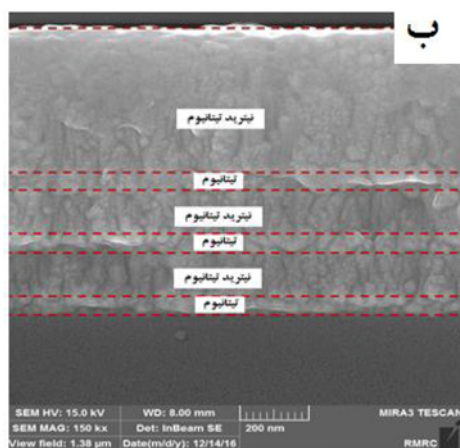
فاز	فاصله بین صفحات	hkl	پارامتر شبکه ($\text{\AA}$)	اندازه ی دانه (nm)	کرنش ($\epsilon \times 10^{-2}$)	دانسیته ی نابجایی $\times 10^{15}$ (line/m)
TiN	۲/۴۳	(۱۱۱)	۳/۱۹۸	۳۴	۳/۶	۴/۹
Ti	۲/۳۴	(۰۰۲)	۴/۶۸	۲۸/۵	۵/۴	۶/۰۷

هستند [۲۸]، اما حضور ترک‌ها و ساختار ستونی منجر به نفوذ محلول و یون‌های خورنده از سطح پوشش به زیر لایه می‌گردد، بنابراین پوشش‌های چند لایه با ایجاد فصل مشترک‌های مختلف در مسیر ساختار ستونی و ترک‌ها منجر به جلوگیری از رشد آن‌ها و در نهایت بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های چند لایه نسبت به پوشش تک لایه می‌گردند [۲۹-۳۰]. مطابق شکل ۳، افزایش قطر منحنی نایکوییست در زمان‌های مختلف غوطه‌وری نشان‌دهنده بهبود مقاومت خوردگی پوشش ۶ لایه تیتانیوم/نیتريد تیتانیوم نسبت به آلومینیوم ۷۰۷۵ بدون پوشش است. مطابق منحنی نایکوییست، به‌طور کلی با افزایش زمان غوطه‌وری، یون‌ها و محلول خورنده از طریق ساختار ستونی لایه نیتريد تیتانیوم به داخل پوشش نفوذ نموده و منجر به کاهش مقاومت به خوردگی پوشش با گذشت ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول رینگر می‌گردد. با توجه به نمودارهای بد و بد - فاز پوشش نیتريد تیتانیوم دارای دو ثابت زمانی است که می‌تواند مربوط به اختلاف در ساختار سطحی [۳۱] و وجود دو واکنش متفاوت فصل مشترکی باشد. به‌طور کلی ثابت زمانی موجود در فرکانس‌های بالا به رفتار مقاومتی پوشش و حضور نقص‌ها (حفرات و ترک‌ها) و ثابت زمانی در فرکانس‌های پایین به رفتار لایه‌ی فصل مشترک پوشش و زیر لایه نسبت داده می‌شود [۳۲-۳۴]. مقاومت پوشش چند

در شکل ۲ تصاویر FESEM مورفولوژی سطح و سطح مقطع پوشش Ti/TiN نشان داده شده است. در این شکل برخلاف پوشش‌های اعمال شده توسط فرایند آبکاری یونی قوسی [۲۷] که نقص‌های سطح پوشش منجر به خوردگی ناهنگام و موضعی پوشش شده است، پوشش ایجاد شده با فرایند کند و پاش مغناطیسی خلاء بالا، بسیار همگن، یکنواخت و دارای جزایر بسیار ریز همراه با فاکتور زبری (R_{rms}) ۱۴/۲ نانومتر است، که به خوبی توسط تصویر AFM تایید شده است. تصویر سطح مقطع پوشش به خوبی بیانگر ساختار ستونی TiN است و قطع شدن آنها توسط لایه میانی Ti به خوبی در شکل ۲ - ب نشان داده شده، که ضخامت لایه میانی تیتانیوم ۱۵۰ نانومتر و ضخامت لایه نیتريد تیتانیوم نهایی ۵۵۰ نانومتر و دیگر لایه‌های نیتريد تیتانیوم ۲۰۰ نانومتر است.

۳-۲ ارزیابی رفتار الکتروشیمیایی

در شکل‌های ۳ و ۴ منحنی‌های نایکوییست، بد و بد - فاز در زمان‌های مختلف غوطه‌وری همانند ۱، ۲۴، ۴۸، ۷۲ و ۹۶ ساعت در محلول شبیه‌سازی شده بدن انسان همانند محلول رینگر در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است. نیتريد‌های فلزی به دلیل ماهیت سرامیکی ذاتا مقاوم در برابر خوردگی شیمیایی و الکتروشیمیایی



شکل ۲ - تصاویر FESEM (الف) سطح، (ب) سطح مقطع و (ج) تصویر AFM پوشش Ti/TiN.

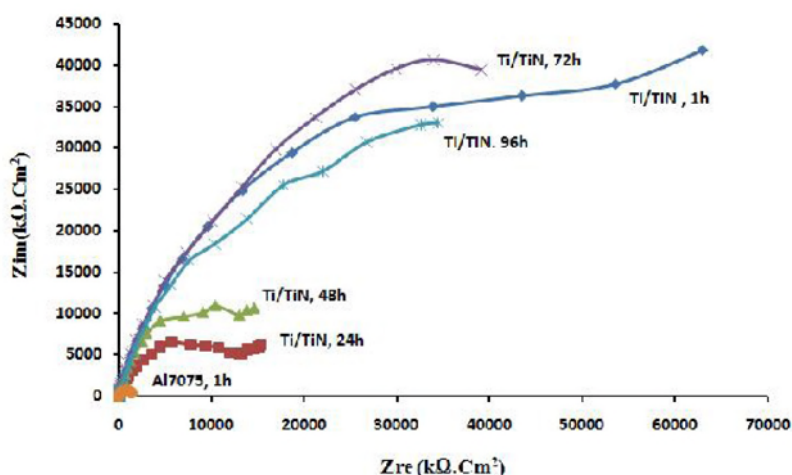
محیط‌های موضعی و در نهایت ایجاد سدی در برابر نفوذ یون‌های خورنده بوسیله ایجاد اکسید تیتانیوم باشد، که به خوبی با افزایش زاویه فازی برای مدت زمان غوطه‌وری از ۴۸ ساعت به ۷۲ ساعت و همچنین تغییرات منحنی نایکویست هم‌خوانی دارد [۱۹-۱۸]. بطور کلی در محدوده فرکانسی وسیع به تدریج با افزایش زمان، مقدار زاویه فازی کاهش و پوشش رفتار مقاومتی از خود نشان داده، که بیانگر تخریب پوشش توسط نفوذ آب و یون‌های خورنده است. اما عملکرد لایه میانی تیتانیوم و واکنش‌های انجام شده در سطح پوشش و محل نواقص منجر به افزایش زاویه فازی با گذشت زمان از ۴۸ ساعت به ۷۲ ساعت گردیده، اما با گذشت زمان از ۷۲ ساعت به ۹۶ ساعت دوباره مقاومت پوشش کاهش یافته، که کاهش زاویه فازی دوباره، می‌تواند ناشی از انحلال لایه میانی تیتانیوم همراه با نفوذ یون‌های خورنده باشد.

به‌طور کلی افزایش شدت پیک نمودارهای بد - فاز مربوط به تشکیل TiO_2 است که باعث افزایش اختلاف فاز بین ولتاژ و شدت جریان شده و رفتار سیستم را به سمت خازنی شدن می‌برد. در شکل ۵، مدار معادل پیشنهادی برای نمونه‌ی پوشش و بدون پوشش همراه با نمودار همسان‌سازی شده توسط نرم افزار با نمودار مربوطه به ۷۲ ساعت غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن انسان، نشان داده شده است [۳۱]. که پارامترهای مدار معادل R_{coat} و C_{coat} مربوط به پوشش TiN و واکنش‌های فصل مشترک پوشش TiN / الکترولیت هستند. R_{ct} و C_{dl} مربوط به واکنش الکترولیت و زیر لایه برای نمونه بدون پوشش و همچنین مربوط به واکنش انتقال بار در فصل مشترک میان لایه Ti / الکترولیت برای نمونه پوشش‌دار است. نتایج حاصل از مدارهای معادل‌سازی به‌صورت خلاصه در جدول ۳ نشان داده شده است. به‌طور کلی پارامترهای محاسبه‌شده در جدول ۳ نشان‌دهنده‌ی افزایش مقاومت خوردگی پوشش‌های چندلایه‌ی Ti/TiN نسبت به آلومینیوم بدون پوشش است.

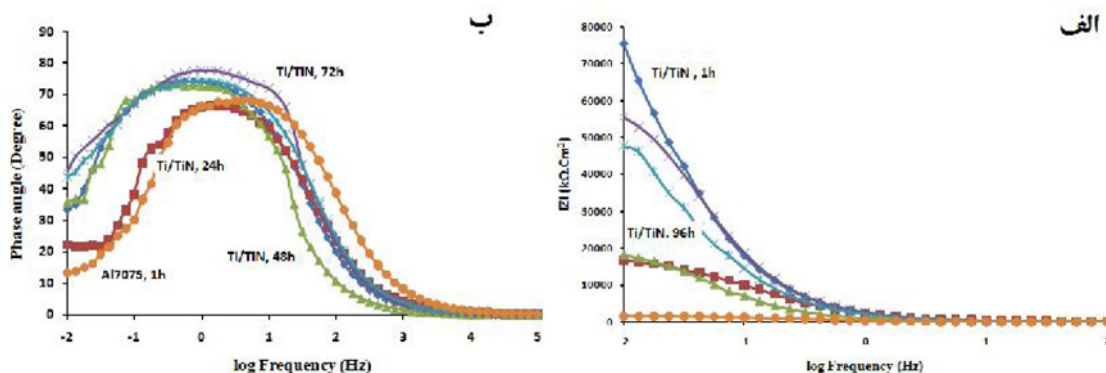
لایه تیتانیوم/ نیتريد تیتانیوم ($9457 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$) حدود ۵۶ برابر بیشتر از مقاومت اکسید آلومینیوم ذاتی ایجاد شده بر روی سطح آلومینیوم ۷۰۷۵ ($168 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$) است. کاهش مقاومت پوشش در زمان ۲۴ ساعت می‌تواند ناشی از نفوذ محلول به داخل تخلخل‌های لایه نیتريد تیتانیوم و اسیدی شدن محیط ناشی از حضور یون کلر و هیدروژن محلول در آب باشد، که در ادامه با افزایش زمان غوطه‌وری به ۴۸ و ۷۲ ساعت منجر به انجام واکنش ذیل (رابطه ۱) و ایجاد اکسید تیتانیوم در محل نواقص گردیده [۳۵]:



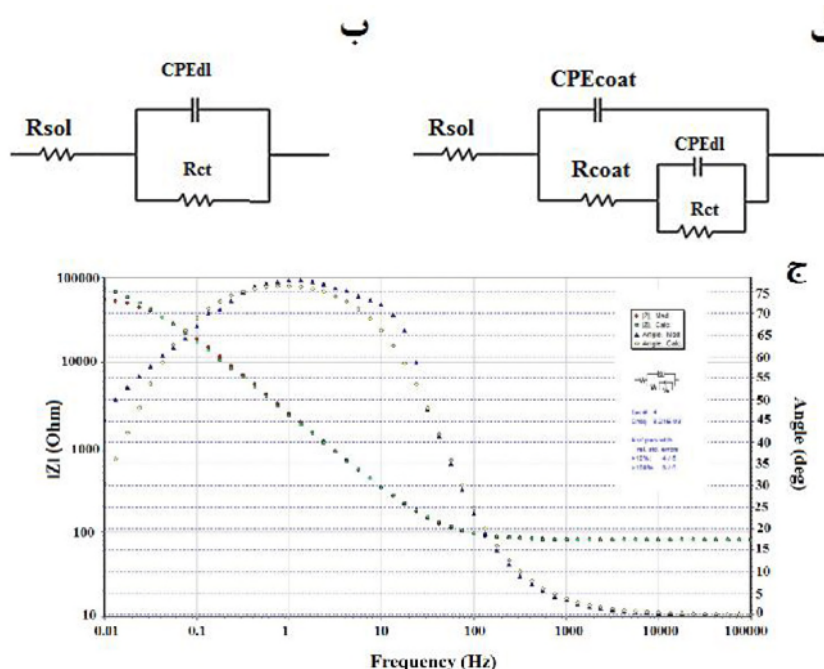
در واقع ثابت ماندن و یا کاهش ناچیز مدول پوشش در زمان‌های بین ۷۲ و ۹۶ ساعت می‌تواند ناشی از رقابت بین ایجاد اکسید تیتانیوم و واکنش میان لایه تیتانیوم در محل نواقص با شدت خوردگی موضعی در نواقص باشد، که در ادامه مکانیزم مسدود کردن نواقص و ایجاد سدی پایدار در برابر نفوذ محلول خورنده توسط اکسید تیتانیوم منجر به افزایش مقاومت پوشش در زمان ۷۲ ساعت گردیده است [۲۸]. همچنین قابل ذکر است که حضور یون‌های کلسیم، فسفات و کربنات در محلول با ایجاد رسوب بر روی سطح پوشش و نواقص می‌تواند منجر به پایداری و بهبود مقاومت به خوردگی پوشش گردد [۱۹-۱۸]. در شکل ۴ منحنی‌های بد - فاز در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن انسان نشان داده شده، کاهش شدید زاویه فازی در مدت زمان غوطه‌وری از ۱ ساعت به ۲۴ ساعت، می‌تواند ناشی از تخریب پوشش بوسیله عملکرد هم‌زمان نفوذ یون خورنده کلر و جذب آب شدیدتر توسط پوشش باشد [۳۶-۳۲]، که منجر به باز شدن راه‌های نفوذ و تغییر رفتار خازنی نسبت به مقاومتی پوشش چند لایه تیتانیوم گردیده است. همچنین حضور آب و یون‌های آبی منجر به عملکرد لایه میانی تیتانیوم، خشی نمودن



شکل ۳ - منحنی نایکویست به‌دست آمده در ساعات مختلف غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن انسان.



شکل ۸ - منحنی (الف) بد، و (ب) بد - فاز به دست آمده در ساعات مختلف غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن انسان.



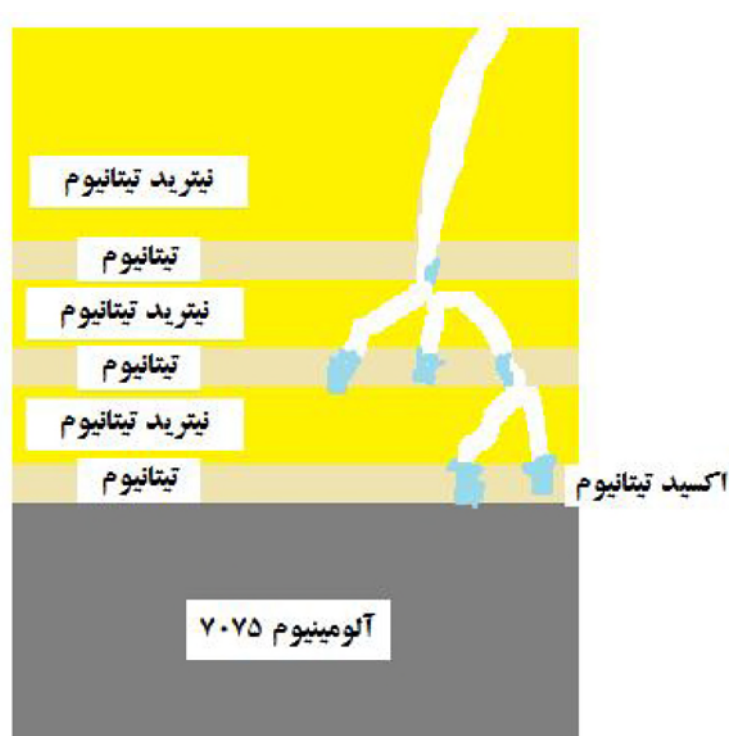
شکل ۹ - مدار معادل استفاده شده برای انطباق داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی (الف) نمونه‌ی پوشش (ب) نمونه‌ی بدون پوشش، (ج) نمودار همسان سازی شده توسط نرم افزار با نمودار مربوطه به ۷۲ ساعت غوطه‌وری در محلول شبیه سازی شده بدن انسان.

جدول ۳ - پارامترهای به دست آمده از مدار معادل

نمونه	زمان غوطه‌وری (h)	مقاومت محلول (Ωcm^2)	مقاومت پوشش ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	ظرفیت پوشش (μFcm^{-2})	مقاومت لایه دوگانه (Ωcm^2)	ظرفیت لایه دوگانه (μFcm^{-2})
پوشش Ti/TiN	۱	۱۱۶	۹۴۵۷	۷۸/۶۳۷	۵۲۷۳	۰/۰۰۵
	۲۴	۹۲	۱۰۲۵	۹۰/۹۷۴	۱۸۳۴۶	۱۱/۲۳۷
	۴۸	۸۳	۲۳۹۵	۱۹۶/۵۳۱	۷۵۹۲	۱۶۶/۳۲۱
	۷۲	۸۱	۹۲۰۳	۷۴/۸۷۳	۹۸۲۷	۰/۳۰۱
	۹۶	۷۳	۶۸۱۲	۹۷/۰۳۲	۱۲۴۶۸	۰/۰۴۹۳
آلومینیوم ۷۰۷۵	۱	۷۳	۱۶۸	۰/۶۰۹	-	-

اکسیداسیون ($Ti - 4e^- \rightarrow Ti^{4+}$) به اکسید تیتانیوم تبدیل شده، که این امر منجر به بهبود مقاومت به خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده نسبت به نمونه‌ی بدون پوشش شده است. ضمناً یک واکنش کاهشی در TiN ، $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ اتفاق می افتد که با قلیایی کردن محیط از اسیدی شدن محیط بوسیله حضور یون کلر و هیدروژن جلوگیری نموده، که همین امر منجر متعادل شدن pH و کاهش شدت خوردگی در محلهایی که دچار خوردگی موضعی شده‌اند، می گردد [۳۶-۳۷].

در شکل ۶ یک مدل پیشنهادی با توجه به ساختار ستونی پوشش نیتريد تیتانیوم برای توضیح مکانیزم خوردگی تیتانیوم/ نیتريد تیتانیوم مطابق با اطلاعات به دست آمده از رفتار فازی، ساختاری، مورفولوژی و مقاومت به خوردگی پوشش نشان داده شده است. به طور کلی وقتی که پوشش در معرض الکترولیت قرار می گیرد، نفوذ آب و یون‌های خورنده از طریق کانال‌های ستونی پوشش نیتريد تیتانیوم منجر به ایجاد یک سل گالوانیکی به دلیل اختلاف پتانسیل بین لایه Ti و دانه‌های TiN می گردد. در واقع لایه Ti توسط واکنش



شکل ۶ - شماتیکی از مکانیزم خوردگی پوشش Ti/TiN .

نتیجه گیری

در این مقاله پوشش چندلایه‌ی تیتانیوم/ نیتريد تیتانیوم بر روی سطح آلومینیوم ۷۰۷۵ بوسیله فرایند کند و پاش خلاء بالا اعمال شده، که بیانگر ایجاد پوشش کاملاً همگن، یکنواخت و قطع شدن ساختار ستونی پوشش نیتريد تیتانیوم بوسیله لایه‌های میانی تیتانیوم است. حضور لایه میانی تیتانیوم به خوبی در زمان‌های غوطه‌وری ۴۸ و ۷۲ ساعت با ایجاد سدی در برابر نفوذ یون‌های خورنده از طریق قطع ساختار ستونی نیتريد تیتانیوم باعث افزایش مقاومت به خوردگی پوشش با گذشت زمان غوطه‌وری به ۷۲ ساعت گردیده، که می تواند به تشکیل لایه‌ی اکسیدی TiO_2 نسبت داده شود. در واقع لایه میانی تیتانیوم همراه با ترکیبات ناشی از حضور یون‌های کلسیم و فسفات از نفوذ محلول و یون‌های خورنده به داخل پوشش و زیرلایه جلوگیری نموده و با افزایش زاویه فازی در محدوده وسیعی از فرکانس بعد از ۷۲ ساعت غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن انسان منجر به افزایش ۲۸۴ درصدی مقاومت به خوردگی در مقایسه با زمان ۴۸ ساعت گردیده، که نشان‌دهنده‌ی مقاومت خوب پوشش و عدم ایجاد حفره و جلوگیری از خوردگی موضعی در پوشش است.

مراجع

- [1] A. Mayyas, A. Qattawi, M. Omar, D. Shan, Design for sustainability in automotive industry: A comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Vol.16, 2012, Pp.1845-1862.
- [2] M.J. Park, A. Leyland, A. Matthews, Corrosion performance of layered coatings produced by physical vapour deposition, *Surface and Coatings Technology* Vol. 43 , 1990, Pp. 481-492.
- [3] J. Aromaa, H. Ronkainen, A. Mahiout, S.P. Hannula, A. Leyland, A. Matthews, B. Matthes, E. Broszeit, A comparative study of the corrosion performance of TiN, Ti (B,N) and (Ti,Al) N coatings produced by physical vapour deposition methods, *Materials Science and Engineering: A* Vol. 140, 1991, Pp. 722-726.
- [4] H.A. Jehn, M.E. Baumgärtner, Corrosion studies with hard coating-substrate systems, *Surface and Coatings Technology* 54 (1992) 108-114.
- [5] I.M. Penttinen, A.S. Korhonen, E. Harju, M.A. Turkia, O. Forsén, E.O. Ristolainen, Comparison of the corrosion resistance of TiN and (Ti,Al)N coatings, *Surface and Coatings Technology* Vol. 50, 1992, Pp. 161-168.
- [6] J. Creus, H. Mazille, H. Idrissi, Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques, *Surface and Coatings Technology* Vol. 130, 2000, Pp. 224-232.
- [7] M. Fenker, M. Balzer, H.A. Jehn, H. Kappl, J.J. Lee, K.H. Lee, H.S. Park, Improvement of the corrosion resistance of hard wear resistant coatings by intermediate plasma etching or multilayered structure, *Surface and Coatings Technology* Vol. 150, 2002, Pp. 101-106.
- [8] E. Andrade, M. Flores, S. Muhl, N.P. Barradas, G. Murillo, E.P. Zavala, M.F. Rocha, Ion beam analysis of TiN/Ti multilayers deposited by magnetron sputtering, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* Vol. 220, 2004, Pp. 763-767.
- [9] C. Liu, A. Leyland, Q. Bi, A. Matthews, Corrosion resistance of multi-layered plasma-assisted physical vapour deposition TiN and CrN coatings, *Surface and Coatings Technology* Vol. 141, 2001, Pp. 164-173.
- [10] M. Herranen, U. Wiklund, J.O. Carlsson, S. Hogmark, Corrosion behaviour of Ti/TiN multilayer coated tool steel, *Surface and Coatings Technology* Vol. 99, 1998, PP. 191-196.
- [11] R. Hübler, A. Schröer, W. Ensinger, G. Wolf, F. Stedile, W. Schreiner, I. Baumvol, Corrosion behavior of steel coated with thin film TiN/Ti composites, *Journal of Vacuum Science & Technology A* Vol. 11 , 1993, Pp. 451-1453.
- [12] N. Saoula, S. Djerourou, K. Yahiaoui, K. Henda, R. Kesri, R. Erasmus, J. Comins, Study of the deposition of Ti/TiN multilayers by magnetron sputtering, *Surface and Interface Analysis* Vol. 42, 2010, Pp.1176-1179.
- [13] G. Radhakrishnan, P.M. Adams, D.M. Speckman, Low temperature pulsed laser deposition of titanium carbide on bearing steels, *Thin Solid Films* Vol. 358, 2000, Pp. 131-138.
- [14] L. Major, J. Morgiel, B. Major, J.M. Lackner, W. Waldhauser, R. Ebner, L. Nistor, G. Van Tendeloo, Crystallographic aspects related to advanced tribological multilayers of Cr/CrN and Ti/TiN types produced by pulsed laser deposition (PLD), *Surface and Coatings Technology* Vol. 200, 2006, Pp. 6190-6195.
- [15] 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* Vol. 50, 1992, Pp. 97-101.

- [16] W.-F. Wu, K.-L. Ou, C.-P. Chou, J.-L. Hsu, PECVD Ti/TiN x Barrier with Multilayered Amorphous Structure and High Thermal Stability for Copper Metallization, *Electrochemical and solid-state letters* Vol. 6, 2003, Pp. G27-G29.
- [17] Y.-H. Chen, K.W. Lee, W.-A. Chiou, Y.-W. Chung, L.M. Keer, Synthesis and structure of smooth, superhard TiN/SiNx multilayer coatings with an equiaxed microstructure, *Surface and Coatings Technology* Vol. 147, 2001, Pp. 209-214.
- [18] S. A. Naghibi, K. Raeissi, M.H. Fathi, orrosion and tribocorrosion behavior of Ti/TiN PVD coating on 316L stainless steel substrate in Ringer's solution, *Materials Chemistry and Physics* Vol. 148, 2014, Pp. 614-623
- [19] Cigdem Albayrak, Ilyas Hacısalioglu, S. Yenal vangolu, Akgun Alsaran, Tribocorrosion behavior of duplex treated pure titanium in Simulated Body Fluid, *Wear* Vol. 302, 2013, Pp. 1642-1648
- [20] 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* Vol. 205, 2011, Pp. 3485-3492.
- [21] S. Logothetidis, P. Patsalas, C. Charitidis, Enhanced catalytic activity of nanostructured cerium oxide films, *Materials Science and Engineering: C* Vol. 23, 2003, Pp. 803-806.
- [22] R. Yogamalar, R. Srinivasan, A. Vinu, K. Ariga, A.C. Bose, X-ray peak broadening analysis in ZnO nanoparticles, *Solid State Communications* Vol. 149, 2009, Pp. 1919-1923.
- [23] V. Biju, N. Sugathan, V. Vrinda, S.L. Salini, Estimation of lattice strain in nanocrystalline silver from X-ray diffraction line broadening, *Journal of Materials Science* Vol. 43, 2008, Pp. 1175-1179.
- [24] V. Mote, Y. Purushotham, B. Dole, Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles, *Journal of Theoretical and Applied Physics* Vol. 16, 2012, Pp. 1-8.
- [25] H. Savaloni, M. Gholipour-Shahraki, M. Player, A comparison of different methods for x-ray diffraction line broadening analysis of Ti and Ag UHV deposited thin films: nanostructural dependence on substrate temperature and film thickness, *Journal of Physics D: Applied Physics* Vol. 39, 2006, Pp. 2231-2235.
- [26] G. Williamson, R. Smallman, III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum, *Philosophical Magazine* Vol. 1, 1956, Pp. 34-46.
- [27] P.J. Martin, A. Bendavid, Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition, *Thin Solid Films* Vol. 394, 2001, Pp. 1-14.
- [28] H.A. Jehn, Improvement of the corrosion resistance of PVD hard coating-substrate systems, *Surface and Coatings Technology* Vol. 125, 2000, Pp. 212-217.
- [29] 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* Vol. 147, 2001, Pp. 168-174.
- [30] 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* Vol. 616, 2016, Pp. 601-607.
- [31] 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* Vol. 229, 2013, Pp. 151-155.

- [32] 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* Vol. 270, 2015, Pp. 249-258.
- [33] 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* Vol. 52, 2010, Pp.1603-1609.
- [34] 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* Vol. 51, 2006, Pp. 5943-5953.
- [35] 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* Vol. 258, 2012, Pp.1929-1934.
- [36] 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* Vol. 51, 2005, Pp. 208-217.
- [37] M.S. Sharifiayn, A. Shanaghi, H. Moradi, P. K. Chu, Effects of high concentration of Benzotriazole on corrosion behavior of nanostructured titania-alumina composite coating deposited on Al 2024 by sol-gel method, *Surface and Coatings Technology* Vol. 321, 2017, Pp. 36-44 321.

