

بررسی اثر توان RF بر رفتار خوردگی پوشش کامپوزیتی TiB₂/Cu اعمال شده روی زیرلایه فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۰۴ به روش کندوپاش مغناطیسی

امیر کاویانی کتولی^۱، محسن کریمی^{۲*}، منصور بزرگ^۳، مرضیه عباسی فیروزجاه^۴

^۱ کارشناسی ارشد، ^۲ استادیار، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

^۴ استادیار، گروه علوم مهندسی، پردیس فناوری‌های نوین، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

* نویسنده مسئول: m.karimi@shahroodut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۲۰

چکیده

در این تحقیق، اثر توان فرکانس رادیویی (RF) اعمال شده به ماده هدف مس روی فازهای ایجاد شده، مورفولوژی سطح و خواص خوردگی پوشش کامپوزیتی TiB₂-Cu اعمال شده روی زیرلایه فولاد زنگ‌نزن آستنیتی با روش کندوپاش مغناطیسی بررسی شد. توان‌های RF برابر با ۱۰ W (RF10) و ۲۰ W (RF20) در مقادیر ثابت دیگر پارامترهای پوشش دهی یعنی فشار کاری Torr^{-۲} × ۳، دمای °C ۴۰۰، توان DC معادل ۱۲۰ W و زمان ۹۰ دقیقه برای تولید نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت. برای بررسی‌های میکروسکوپی و آنالیز فازهای موجود در ماده به ترتیب از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز پراش پرتوی ایکس استفاده شد. نتایج پراش پرتوی ایکس نشان داد در هر دو توان RF، پوشش کامپوزیتی با موفقیت روی زیرلایه رسوب داده شده است. با افزایش توان RF، اندازه بلورک‌های فاز TiB₂ کاهش پیدا کرد. از طرفی، درصد عنصر مس در ترکیب پوشش افزایش یافت. الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه RF10 نشان داد که اتم‌های مس در این توان اعمالی، کمتر ساختار بلوری پیدا کرده‌اند. با ایجاد پوشش کامپوزیتی TiB₂/Cu روی سطح زیرلایه، مقاومت به خوردگی افزایش یافت. اما نتایج حاصل از آزمون امپدانس و پلاریزاسیون الکتروشیمیایی نشان داد که با افزایش توان RF از ۱۰ W به ۲۰ W، مقاومت خوردگی ماده پوشش داده شده از ۱۸۵/۹ KΩcm² به ۱۷/۷ KΩcm² کاهش می‌یابد. کاهش مقاومت به خوردگی با افزایش توان RF را می‌توان به افزایش مرزدها به عنوان مناطق با انرژی بالا در پوشش نسبت داد که باعث کاهش مقاومت خوردگی می‌شود.

کلیدواژه: کندوپاش مغناطیسی، پوشش کامپوزیتی TiB₂/Cu، توان RF، امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون الکتروشیمیایی.

Investigating the Effect of RF Power on the Corrosion Behavior of TiB₂/Cu Composite Coating Applied on 304 Austenitic Stainless Steel Substrate by Magnetic Sputtering Method

A. Kaviani Katooli¹, M. Karimi², M. Bozorg³, M. Abbasi-Firouzjah⁴

¹ M.Sc. Student, ^{2,3} Assistant Professor, Faculty of Chemical and Materials Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

⁴ Hakim Sabzevari University, Department of Sciences Engineering, Sabzevar, Iran

* Corresponding Author: m.karimi@shahroodut.ac.ir

Submission: 2022, 12, 07

Acceptance: 2023, 07, 11

Abstract

In this study, the effect of radio frequency (RF) power on the microstructure, surface morphology and corrosion resistance of TiB₂/Cu composite coating applied on austenitic stainless steel substrate by a magnetron sputtering method was investigated. The RF power applied to the copper target was kept constant at 10 W and 20 W. XRD and SEM analyzes were used to identify the formed phases in the films and study the cross-section as well as the surface morphology of the coatings, respectively. The XRD results showed that the composite coating was successfully formed on the substrate in both RF powers. With increasing RF power, the size of TiB₂ phase crystals decreased. On the other hand, the percentage of copper element in the composition of the layer increased. The X-ray diffraction pattern related to the RF10 sample showed that the copper atoms have created less crystal structure in this applied power. By creating a TiB₂/Cu composite coating on the surface of the substrate, the corrosion resistance generally increased. But the results of the impedance and electrochemical polarization test showed that by increasing the RF power from 10 W to 20 W, the corrosion resistance of the coated material decreased from 185.9 KΩcm² to 17.7 KΩcm². The decrease in corrosion resistance with increasing RF power can be attributed to the increase of grain boundaries as high energy regions in the coating, which reduces the corrosion resistance.

Keywords: TiB₂/Cu coating, corrosion resistance, electrochemical polarization, magnetron sputtering.

۱- مقدمه

از فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی به دلیل مقاومت خوردگی بسیار خوب در اکثر محیط‌های خورنده در گستره وسیعی از کاربردها مثل راکتورهای هسته‌ای، مهندسی پزشکی، توربین‌های آبی و ... استفاده می‌شود [۱ و ۲]. با این حال، برای بهبود خواص تریبولوژیکی و افزایش مقاومت در برابر خوردگی این فولادها از روش‌های مختلف مهندسی سطح و پوشش‌دهی استفاده می‌شود. دی بوراید تیتانیوم (TiB_2) یکی از موادی است که به منظور بهبود خواص فلزات به عنوان پوشش مورد استفاده قرار گرفته است [۳ و ۴]. TiB_2 یک سرامیک با ساختار هگزاگونال بوده که در آن اتم‌های تیتانیوم و بور با پیوند کوالانسی بهم متصل شده‌اند که این موضوع باعث پایداری بالای ترمودینامیکی این ماده می‌شود [۵]. از ویژگی‌های این ترکیب می‌توان به مقادیر بالای نقطه ذوب، سختی، نسبت استحکام به وزن، مقاومت سایش، مقاومت خوردگی و مقاومت اکسیداسیون اشاره کرد. همچنین این ترکیب با توجه به ساختار شبکه خاص خود و وجود انبوهی از الکترون‌های آزاد، خواص فلزی مثل هدایت الکتریکی و هدایت حرارتی خوب دارد که برخلاف ماهیت سرامیکی این ترکیب است [۶ و ۷]. با این وجود، ایجاد یک لایه نازک TiB_2 با خواص مکانیکی مناسب برای استفاده‌های صنعتی رایج، دشوار است [۸]. علاوه بر این، با وجود خواص مطلوبی که از این ماده ذکر شد، این ترکیب به عنوان پوشش، استفاده تجاری گسترده‌ای ندارد که دلیل آن شکنندگی این ترکیب به علت وجود سطح بالایی از تنش‌های باقی‌مانده است [۹]. اغلب از این ماده به عنوان جزئی از پوشش کامپوزیتی روی زیرلایه استفاده می‌شود. استروژنکو و همکارانش [۱۰] از ترکیب آهن و مولیبدن جهت بهبود خواص پوشش TiB_2 اعمال شده روی زیرلایه فولادی G۶۵ استفاده کرده و نشان دادند ترکیب $TiB_2-40 \text{ wt.}\% \text{ Fe}-13 \text{ wt.}\% \text{ Mo}$ بیشترین مقاومت به سایش را داراست. ساجدی و همکارانش [۱۱] در تحقیقی نشان دادند زیرلایه تیتانیومی با پوشش $Al_2O_3-30 \text{ wt}\% \text{ TiB}_2$ مقاومت به خوردگی بالایی ($222 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$) در محیط شبیه سازی شده بدن دارد. ضمناً این پوشش خواص غیرسمی و

زیست سازگاری از خود نشان داده است. مطالعات الکتروشیمیایی راونیکار و همکارانش [۱۲] روی پوشش $TiB_2/TiC/Al$ اعمال شده بر آلومینیوم بیانگر این بود که پوشش با ترکیب $40/40/20$ کمترین حفره را داشته و حداکثر بازدارندگی ($96/32\%$) را در محلول کلرید سدیم دارد. بائوشوآی و همکارانش [۱۳] پوشش کامپوزیتی TiB_2/Fe را روی زیرلایه فولادی با روش روکش کاری لیزری ایجاد کرده و بهبود مقاومت به سایش و سختی زیرلایه را با توجه به ایجاد پوشش بدون نقص و چسبیده گزارش کردند.

تولید پوشش TiB_2 با روش‌های مختلف لایه‌نشانی فیزیکی از فاز بخار نیز امکان‌پذیر است که در میان آنها کندوپاش مغناطیسی به دلیل سرعت بالای لایه‌نشانی و دمای نسبتاً پایین لایه‌نشانی، روش مناسب و آسانی برای تولید این نوع پوشش در نظر گرفته می‌شود [۱۴ و ۱۵]. این روش بصورت گسترده برای رسوب پوشش‌های سخت در چند سال اخیر استفاده شده است. علت محبوبیت این روش را می‌توان به چند عامل نسبت داد، از جمله اینکه دستگاه کند و پاش مغناطیسی قادر به تولید فیلم‌های ترکیبی نازک با استوکیومتری قابل کنترل و همچنین قادر به تولید ترکیبات با نرخ رسوب بالا در مقیاس صنعتی است [۱۶]. با این روش می‌توان ریزساختار پوشش را با تنظیم متغیرهای فرایند، از جمله میزان توان اعمالی به کاتد، نوع توان (DC، RF) یا (DC پالسی) اعمال شده به کاتد، ولتاژ بایاس اعمال شده به زیرلایه، نوع گاز به کار رفته در محفظه خلأ، دمای زیرلایه، فشار کاری، فاصله بین کاتد و زیرلایه و زمان لایه‌نشانی کنترل کرد [۱۷]. انتخاب روش مناسب برای لایه‌نشانی، ایجاد لایه میانی بین زیرلایه و پوشش [۱۸]، استفاده از پوشش‌های چندلایه [۱۹]، تولید پوشش با ساختار گرادانی [۲۰]، افزودن عناصر مختلف به ساختار پوشش و همچنین بهینه‌سازی پارامترهای رسوب‌دهی مثل فشار کاری، دما، ولتاژ بایاس، توان اعمالی و ... از جمله روش‌های بهبود پوشش‌های تولید شده با این روش هستند.

در این پژوهش به بررسی تاثیر متغیر توان اعمال شده به ماده هدف مس بر فازهای ایجاد شده، مورفولوژی و خواص خوردگی پوشش TiB_2/Cu تولید شده به روش کندوپاش مغناطیسی با اعمال هم‌زمان توان DC و RF می‌پردازیم.

۲- روش انجام تحقیق

۲-۱ - آماده سازی نمونه‌ها

به علت گستردگی استفاده از فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی در صنعت، زیرلایه مورد استفاده در این تحقیق از نوع فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ انتخاب گردید. ترکیب شیمیایی این آلیاژ به کمک آزمون کوانتومتری و با استفاده از دستگاه آکسفورد مشخص شد. بعد از تهیه ورق فولادی به ضخامت ۱ mm، نمونه‌ها در ابعاد ۱۵ mm × ۱۰ mm توسط دستگاه وایرکات برش داده شدند و در مرحله بعد به منظور آماده‌سازی سطحی نمونه‌ها با استفاده از سنباده‌های ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ به ترتیب سنباده‌زنی و در نهایت با محلول آلومینا پولیش شدند. به منظور حذف آلودگی‌های باقی‌مانده از روی سطح، نمونه‌ها به ترتیب در محلول‌های استون، اتانول و آب دوبار یونیزه هر کدام به مدت ۱۵ دقیقه درون دستگاه شست و شوی التراسونیک قرار گرفتند.

۲-۳ - مشخصه‌یابی و ارزیابی خواص پوشش‌ها

برای بررسی فازهای تشکیل شده، ریزساختار و مورفولوژی سطح و همین‌طور خواص شیمیایی پوشش‌ها به ترتیب از آنالیز پراش پرتوی ایکس (GIXRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی و آزمون‌های خوردگی استفاده شد. برای تعیین فازهای موجود در پوشش‌ها از دستگاه XRD مدل Asenware AW-DX300، با طیف Cu K α و طول موج ۱/۵۴ Å، ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۳۰ A استفاده گردید، همچنین برای بررسی مورفولوژی سطح و ریزساختار، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، مدل TESCAN MIRA3 مورد استفاده قرار گرفت.

به منظور انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات (مدل Vertex-One ساخت شرکت Ivium) همراه با سل سه الکترودی شامل الکترود مرجع کالومل، الکترود کمکی پلاتین و نمونه‌ها به عنوان الکترود کار استفاده شد. محلول مورد استفاده در این آزمون، کلرید سدیم ۳/۵ درصد بود. برای آزمون امپدانس الکتروشیمیایی، بازه فرکانسی ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz با دامنه پتانسیل ۱۰ mV انتخاب شد. در آزمون پلاریزاسیون

۲-۲ - پوشش‌دهی

پوشش‌ها توسط دستگاه کندوپاش سه کاتده مدل DST2-T ساخت شرکت پوشش‌های نانو ساختار اعمال گردید. این دستگاه مجهز به سه کاتد مغناطیسی آبگرد دو اینچی برای انجام لایه‌نشانی به روش کندوپاش و یک سامانه تبخیر حرارتی برای انجام لایه‌نشانی به روش تبخیر حرارتی و همچنین دارای دو منبع تغذیه RF و DC می‌باشد. به منظور ایجاد پوشش کامپوزیتی TiB₂-Cu از دو ماده هدف با قطر ۲ اینچ و ضخامت ۳ میلی‌متر با جنس‌های TiB₂ و Cu و با خلوص ۹۹/۵ درصد استفاده شد. برای شروع فرایند لایه‌نشانی، در ابتدا قسمت‌های مختلف دستگاه توسط اتانول تمیز و سپس برخی از نقاط دستگاه برای جلوگیری از آلوده شدن در حین لایه‌نشانی توسط فویل آلومینیومی پوشانده شدند. نمونه‌ها بر روی نگه‌دارنده دستگاه قرار گرفتند و درب محفظه دستگاه بسته شد. لازم به ذکر است که در هر آزمایش ۵ نمونه داخل دستگاه قرار گرفت و همچنین فاصله نگه‌دارنده نمونه‌ها تا هر یک از ماده‌های هدف تقریباً ۱۰ سانتی‌متر اندازه‌گیری شد. با روشن کردن دستگاه و تنظیم دمای مورد نیاز که در این تحقیق ۴۰۰ °C در نظر گرفته شد، خلا

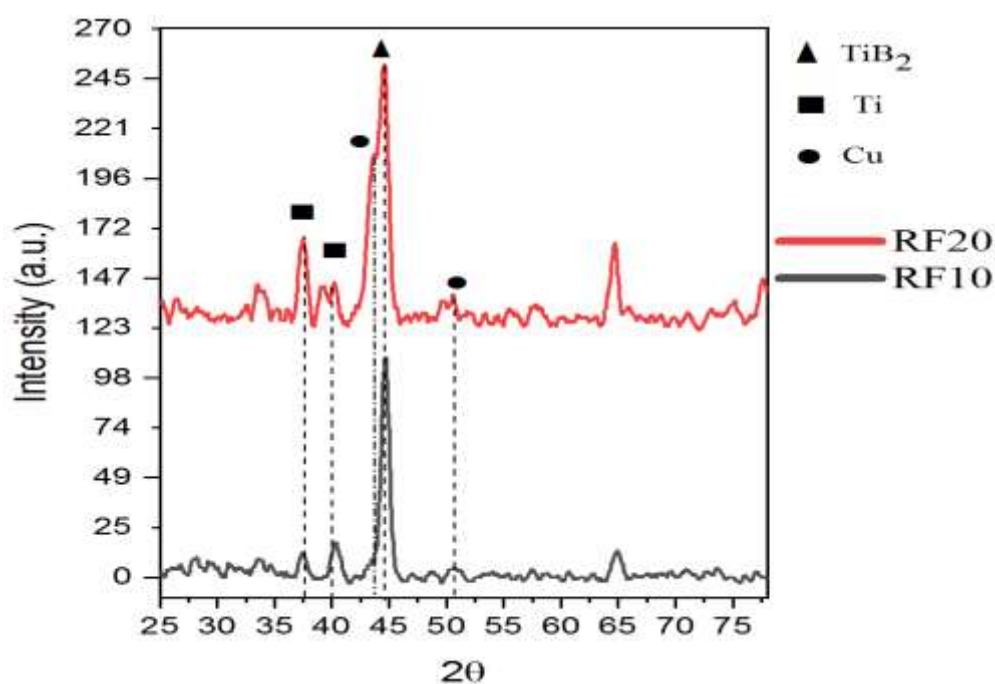
نشان داده شده است. قله در زاویه حدود ۴۳° مربوط به صفحه بلوری (۱۱۱) مس [۲۱] و قله در زاویه حدود ۴۴° مربوط به صفحه بلوری (۱۰۱) فاز TiB₂ [۲۲] است. به علت نزدیک بودن مقادیر ۲θ مربوط به فازهای Cu و TiB₂، قله‌های این دو فاز با یکدیگر همپوشانی دارند. برای بررسی دقیق‌تر، با استفاده از نرم‌افزار تحلیل داده Origin Pro 2021، با انجام عملیات برازش چند قله، قله مربوط به هر یک از فازها از یکدیگر تفکیک شد. شکل ۲ الف و ب تصاویر مربوط به منطبق‌سازی قله‌ها را به ترتیب برای نمونه‌های RF10 و RF20 نشان می‌دهد.

الکتروشیمیایی نیز سطح نمونه در بازه پتانسیل mV -۲۵۰ تا mV ۲۰۰۰ نسبت به پتانسیل مدار باز با سرعت اسکن ۱ mV/s رویش شد. به منظور پایداری پتانسیل قبل از انجام آزمون‌ها نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در محلول به صورت غوطه‌ور قرار گرفت.

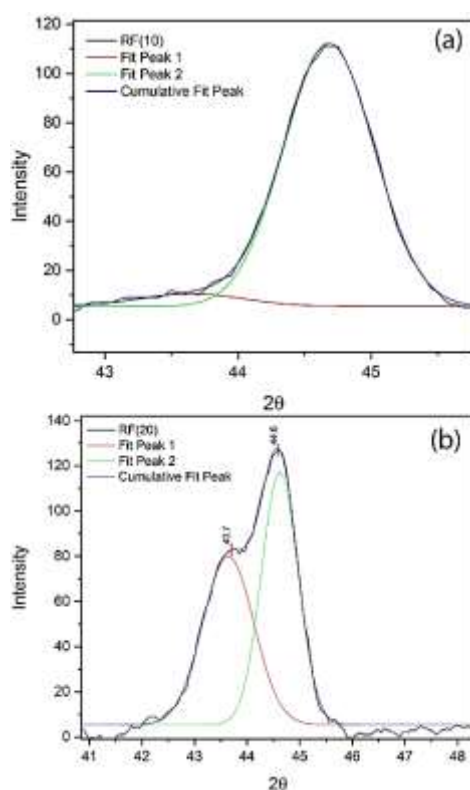
۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج آنالیز GIXRD

نتایج آنالیز GIXRD مربوط به نمونه‌های RF10 و RF20 در بازه زاویه ۳۵° تا ۶۵° و با زاویه گریزینگ ۲° در شکل ۱



شکل ۱- نتایج آنالیز GIXRD مربوط به نمونه‌های RF10 و RF20.



شکل ۲ - برازش قله در الگوی پراش پرتوی ایکس (الف) نمونه RF10 و (ب) نمونه RF20.

دارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که اتم‌های مس در ترکیب این لایه، ساختار بلوری پیدا نکرده‌اند. با افزایش توان RF، اندازه بلورک‌های فاز TiB₂ کاهش پیدا کرده ولی درصد عنصر مس در ترکیب لایه افزایش یافته است. دلیل افزایش درصد عنصر مس در ترکیب لایه این است که با افزایش توان اعمالی RF به ماده هدف مس، چگالی الکترون‌ها در حجم پلاسما افزایش یافته و در نتیجه یونیزاسیون گاز آرگون تقویت می‌شود. بنابراین غلظت گونه‌های فعال Ar⁺ افزایش می‌یابد و در نتیجه بازده کندوپاش اتم‌ها از ماده هدف مس افزایش پیدا می‌کند. از طرفی نتایج نشان می‌دهد که در توان RF برابر با ۱۰ W اعمال شده به ماده هدف مس، انرژی ذرات کنده شده مس برای تشکیل شبکه ساختاری بلوری به اندازه کافی بالا نیست، به طوری که اتم‌های مس که در ترکیب لایه قرار گرفتند ساختاری آمورف را شکل می‌دهند.

اندازه بلورک‌ها از رابطه ۱ که به رابطه شرر مشهور است [۲۳] محاسبه شد. در این رابطه، D میانگین ضخامت بلورک‌ها در جهت گیری نرمال صفحات پراش (hkl)، k ثابت شرر با اندازه λ طول موج پرتوی ایکس (در این تحقیق برابر با ۰/۸۹، ۰/۱۵۴۱۸۴ نانومتر)، β پهنای قله در نصف مقدار بیشینه و θ زاویه پراش است.

$$D_{(hkl)} = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

نتایج محاسبه اندازه بلورک‌های TiB₂ و Cu و همچنین درصد عنصر مس در ترکیب لایه از آنالیز EDS در جدول ۱ نشان داده شده است. با توجه به الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه RF10 می‌توان دید که پیک Cu بسیار ضعیف است و قله مربوط به TiB₂ شکلی تقریباً متقارن و گوسین

جدول ۱ - اندازه بلورک‌های فاز Cu و TiB₂ و درصد عنصر مس در ترکیب شیمیایی لایه

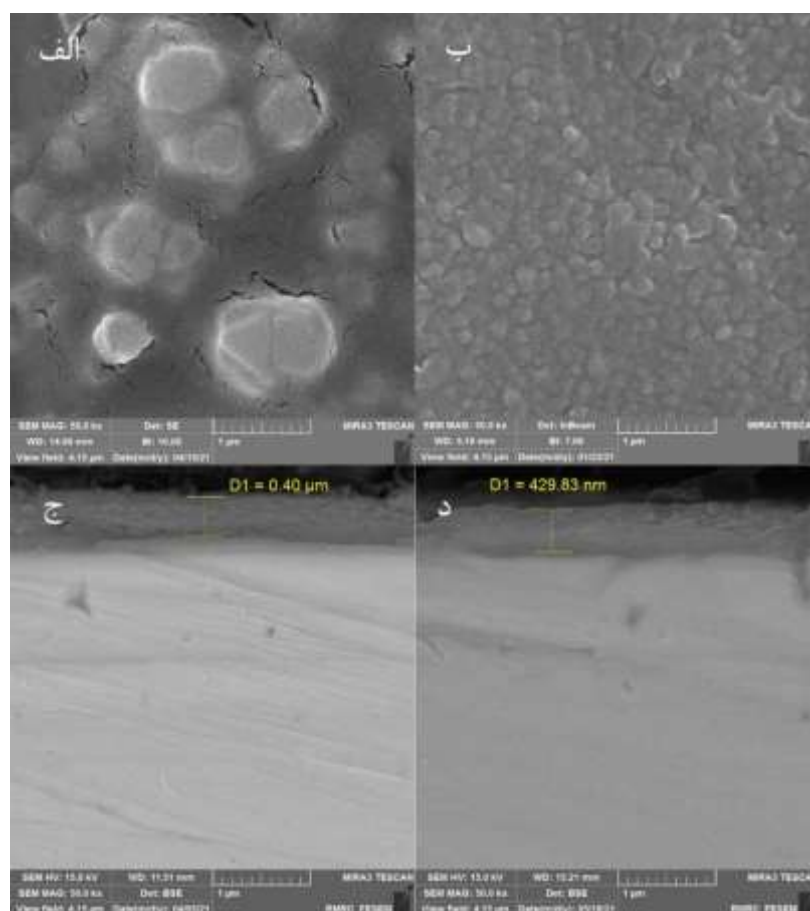
نمونه	اندازه بلورک (nm)		درصد عنصر مس
	TiB ₂	Cu	(Wt%)
RF10	۱۱,۲۴	-	۲۴,۶
RF20	۱۰,۲۶	۷,۸۴	۲۷,۴

۳-۲ - بررسی‌های میکروسکوپی

شکل‌های ۳ الف و ۳ ب، به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح و سطح مقطع نمونه RF10 و شکل‌های ۳ ج و ۳ د، به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح و سطح مقطع نمونه RF20 را نشان می‌دهند. شکل ۳ الف نشان می‌دهد که مورفولوژی سطح پوشش در نمونه RF10 به صورت توده‌ای است. این حالت رشد لایه می‌تواند به این دلیل باشد که انرژی اتم‌های مس برای تشکیل پیوندهای ساختار بلوری کافی نیست بنابراین اضافه شدن اتم‌های مس به ترکیب لایه در چنین شرایطی نظم ساختاری لایه را به هم می‌زند. از طرفی در این تصویر، وجود ترک‌ها به وضوح مشاهده می‌گردد. ایجاد این ترک‌ها می‌تواند به علت وجود تنش‌های ساختاری در حین رشد لایه باشد که از پایین بودن انرژی ذرات مس رسیده به لایه در حال رشد و همچنین بی‌نظمی ساختاری لایه نشأت می‌گیرد. مورفولوژی سطح پوشش در نمونه RF20 که در تصویر ۳ ب، نشان داده شده است ساختاری دانه‌ای و متراکم‌تر را نشان می‌دهد. همچنین ترک‌هایی که در نمونه RF10 مشاهده می‌شد در این نمونه دیده نمی‌شود. برای توضیح این نتیجه می‌توان گفت در شرایط کاری RF دارای فرکانس بالا (۱۳/۵۶ MHz) که به ماده هدف مس اعمال می‌شود و از طرفی به دلیل زیاد بودن نسبت مساحت سطحی که به پتانسیل زمین متصل شده است (دیواره محفظه) به مساحت سطح ماده هدف (کاتد)، یک

ولتاژ بایاس خودبه‌خودی منفی روی سطح ماده هدف ایجاد می‌شود. وجود این ولتاژ موجب ایجاد یک میدان الکتریکی در مجاورت کاتد (تحت عنوان ناحیه غلاف کاتدی) می‌گردد. در ناحیه غلاف کاتدی به دلیل منفی بودن ولتاژ بایاس ایجاد شده، یون‌های مثبت Ar⁺ با انرژی بیشتری سطح ماده هدف را بمباران می‌کنند. مقدار این ولتاژ بایاس با افزایش توان RF، افزایش می‌یابد. در نتیجه اتم‌ها و یون‌های کنده شده مس دارای انرژی بیشتری خواهند بود، بنابراین، انرژی گونه‌های مس که به سطح لایه در حال رشد می‌رسند بیشتر می‌شود و در نتیجه انرژی سطحی لایه و متعاقباً غلظت نقاط هسته‌گذاری برای رشد بلورک‌های مس در سطح افزایش می‌یابد. در نتیجه اندازه و شکل دانه‌ها کوچک‌تر و یکنواخت‌تر می‌شوند.

برای ثبت تصاویر سطح مقطع پوشش، لازم است بر روی نمونه‌ها مانت صورت گیرد و سپس از یک طرف سنباده‌زنی شوند تا سطح مقطع نمونه برای تصویربرداری آماده شود. در این تحقیق برای جلوگیری از اعمال فشار روی نمونه در حین مانت کردن، از مانت سرد استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۳ ج و ۳ د مشخص است، با افزایش توان RF از W ۱۰ به W ۲۰، ضخامت پوشش از ۴۰۰ nm به ۴۳۰ nm افزایش می‌یابد. این افزایش ضخامت، ناشی از افزایش نرخ کندوپاش ماده هدف مس با افزایش توان RF اعمال شده به آن است.

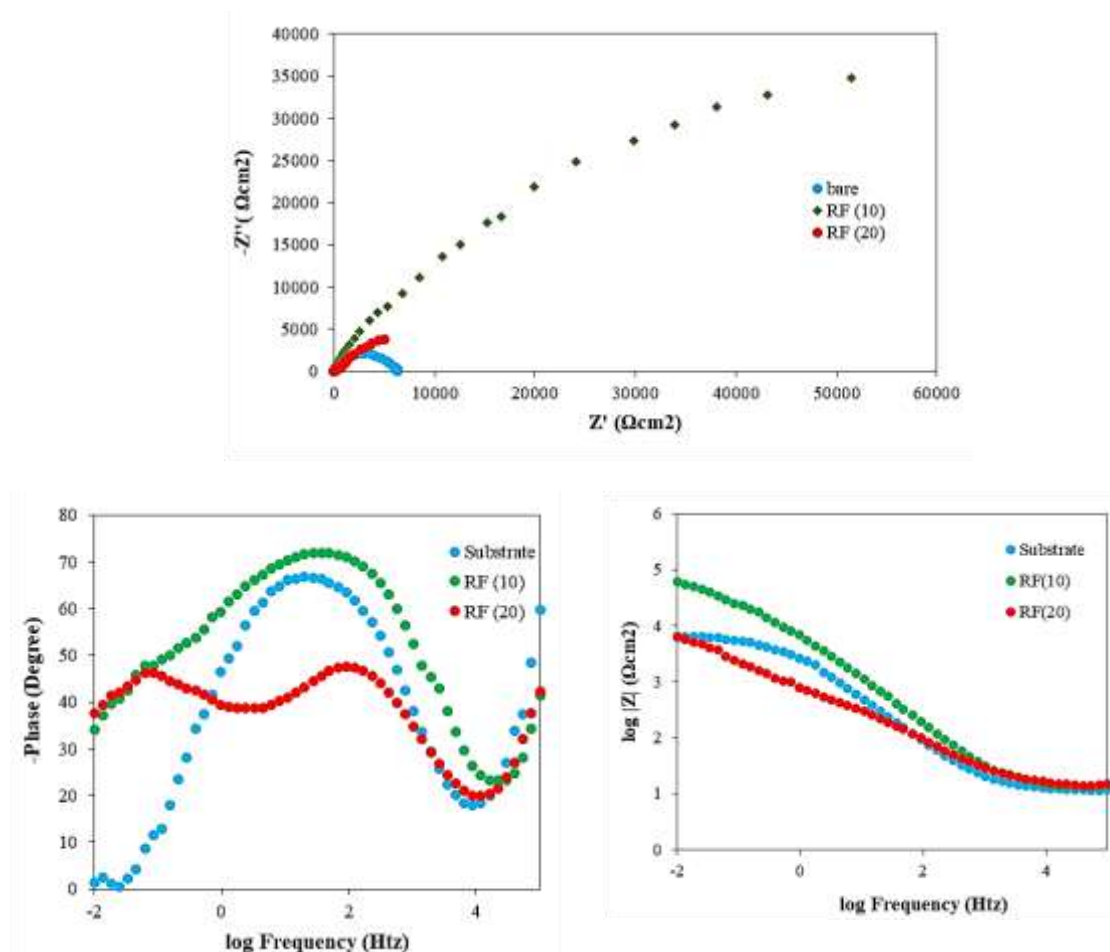


شکل ۳ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی از (الف) و (ج) سطح و (ب) و (د) سطح مقطع به ترتیب مربوط به نمونه‌های RF20 و RF10.

۳-۳- آزمون‌های الکتروشیمیایی

به منظور بررسی اثر توان RF روی خواص الکتروشیمیایی پوشش‌های ایجاد شده، آزمون امپدانس الکتروشیمیایی روی نمونه زیرلایه و نمونه‌های پوشش داده شده در توان‌های متفاوت انجام شد. شکل ۴ نتایج حاصل از این آزمون در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد را نشان می‌دهد. در این شکل منحنی‌های نایکوئیست مربوط به این سه نمونه مشخص شده است. طبق پژوهش‌های انجام شده، قطر منحنی نایکوئیست الکتروشیمیایی رابطه مستقیم با مقاومت به خوردگی داشته و با کاهش قطر این منحنی، مقاومت به خوردگی نمونه کاهش پیدا می‌کند [۱۲ و ۲۴]. همان‌طور که در شکل ۴ مشخص است با ایجاد پوشش کامپوزیتی TiB₂/Cu روی سطح زیرلایه به طور کلی مقاومت به خوردگی افزایش یافته است،

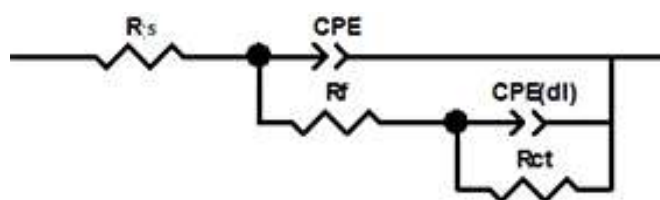
اما افزایش توان RF از ۱۰ W به ۲۰ W موجب کاهش قطر منحنی نایکوئیست شده است. به منظور تحلیل و بررسی دقیق‌تر نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی، از مدار معادل شکل ۵ و نرم‌افزار Zsimp استفاده شد. در این مدار معادل، R_s مربوط به مقاومت محلول، R_{ct} مربوط به مقاومت انتقال بار در فصل مشترک پوشش و زیرلایه و R_f مربوط به مقاومت لایه تولید شده می‌باشد. به منظور تحلیل دقیق‌تر منحنی‌های فشرده شده نایکوئیست الکتروشیمیایی ناشی از سطح ناصاف و ایده‌آل نبودن، در این مدار معادل از عنصر فاز ثابت به جای خازن ایده‌آل استفاده شده است. اطلاعات حاصل از منطبق‌سازی منحنی‌های نایکوئیست الکتروشیمیایی نمونه‌های زیرلایه، RF10 و RF20 با مدار معادل در جدول ۲ ارائه شده است.



شکل ۴ - منحنی نایکوئیست، بد و بد-فاز الکتروشیمیایی مربوط به نمونه‌های زیرلایه، RF10 و RF20.

بر اساس نتایج جدول ۲، پوشش کامپوزیتی موجب افزایش مقاومت به خوردگی نمونه زیرلایه فولادی شده است. از طرفی با توجه به نتایج حاصل از بررسی نمودار نایکوئیست الکتروشیمیایی می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش توان RF از ۱۰ W به ۲۰ W مقاومت لایه از $185/9 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$ به $12/7 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$ کاهش می‌یابد. همچنین مقاومت انتقال بار در فصل مشترک پوشش و زیرلایه از $19/9 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$ به $3/2 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$ کاهش پیدا می‌کند. بر اساس مقالات، معادل مقاومت پلاریزاسیونی کل نمونه در نظر گرفته می‌شود [۲۵]. مقادیر مقاومت پلاریزاسیونی حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی بیان‌گر این است که با افزایش توان RF مقاومت پلاریزاسیونی از

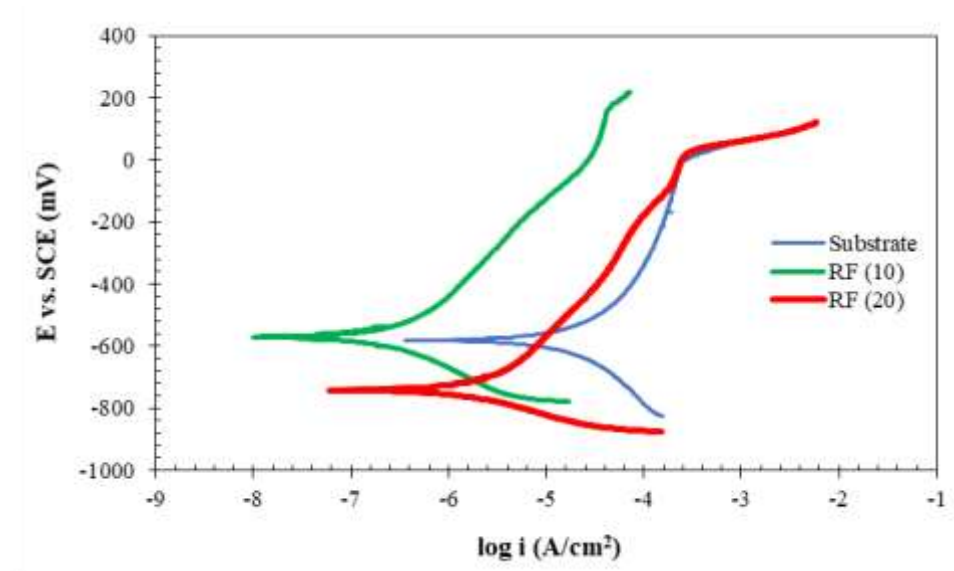
$205/8 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$ به $15/9 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$ کاهش یافته است. برای بررسی دقیق‌تر مقاومت به خوردگی زیرلایه و پوشش‌های ایجاد شده، آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی انجام شد. شکل ۶ منحنی پلاریزاسیون الکتروشیمیایی را برای نمونه‌های زیرلایه، RF10 و RF20 نمایش می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشخص است با ایجاد پوشش روی زیرلایه، منحنی‌های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی به سمت راست انتقال پیدا کرده است. از طرفی دیگر با افزایش توان RF، منحنی پلاریزاسیون به سمت چپ و دانسته جریان بالاتر منتقل شده است. برای تحلیل این منحنی‌ها از نرم‌افزار ایوبوم استفاده شد و نتایج مربوط به تحلیل این منحنی‌ها در جدول ۳ مشخص است.



شکل ۵ - مدار معادل استفاده شده در آزمون‌های الکتروشیمیایی.

جدول ۲ - نتایج حاصل از منطبق‌سازی نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی با مدار معادل نشان داده شده در شکل ۵.

Sample	R_{ct}	CPE_{ct}	n	R_f	CPE_f	n
	($K\Omega cm^2$)	($\mu S s^n cm^{-2}$)		($K\Omega cm^2$)	($\mu S s^n cm^{-2}$)	
Substrate	۶/۱	۶۵۹/۶	۰/۹۳	-	-	-
RF10	۱۹/۹	۳۰/۵	۰/۸۰	۱۸۵/۹	۵۱/۵	۰/۸۴
RF20	۳/۲	۱۹۶/۲	۰/۹۲	۱۲/۷	۲۶۶/۱	۰/۸۸



شکل ۶ - منحنی پلاریزاسیون الکتروشیمیایی نمونه‌های زیرلایه، RF10 و RF20.

جدول ۳ - نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی

sample	E _{corr} vs. SCE (mV)	i _{corr} (μA/cm ²)	β _a (mV/dec)	β _c (mV/dec)	i _{passive} (μA/cm ²)	E _{breakdown} vs. SCE (mV)
Substrate	-581	4.7	220	184	560	28.5
RF10	-577	0.4	331	140	4.3	172.1
RF20	-753	2.2	295	122	40.4	15.4

توان RF، دانه‌های پوشش تشکیل شده کوچک‌تر می‌شوند. از طرفی با کاهش اندازه دانه‌ها، مرز دانه‌ها که مکان‌های پر انرژی هستند افزایش پیدا می‌کند و امکان خورده شدن و دسترسی یون‌های خورنده محلول به فصل مشترک پوشش/زیرلایه افزایش می‌یابد. با دسترسی محلول خورنده به زیرلایه و ایجاد محصولات خوردگی، فرآیند خوردگی تسریع پیدا می‌کند. تحقیقات مشابه نیز نشان داده‌اند که در ساختاری با اندازه دانه‌های درشت‌تر، مقاومت خوردگی بیشتر از همان ساختار با اندازه دانه‌های کوچک‌تر است که علت این امر را به افزایش مرز دانه‌های سطح نمونه نسبت داده‌اند [۲۷].

با توجه به نتایج حاصل از بررسی منحنی‌های پلاریزاسیون مشاهده می‌شود که با ایجاد پوشش روی زیرلایه فولاد ۳۰۴، چگالی جریان خوردگی به شدت کاهش یافته است. از طرفی با افزایش توان RF از ۱۰ W به ۲۰ W، چگالی جریان خوردگی از ۰/۴ μA/cm² به ۲/۲ μA/cm² و چگالی جریان پسیو از ۴/۳ μA/cm² به ۴۰/۴ μA/cm² افزایش یافته است.

متغیرهای مختلفی مثل ترکیب شیمیایی، ریزساختار و عیوب مختلف، روی رفتار خوردگی پوشش‌ها تاثیرگذار هستند و نقش عمده‌ای در مقاومت به خوردگی ایفا می‌کنند [۲۶]. مطابق تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی برای نمونه‌های با توان RF مختلف، مشخص است که با افزایش

نتیجه گیری

در این پژوهش، پوشش کامپوزیتی TiB₂-Cu به روش کندوپاش مغناطیسی و با موفقیت روی زیرلایه فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ اعمال شد. اثر پارامتر توان RF روی مورفولوژی سطح، ساختار و خواص شیمیایی پوشش‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مهمی که از این پژوهش حاصل شدند شامل موارد زیر هستند:

- با افزایش توان RF، اندازه بلورک‌های فاز TiB₂ کاهش پیدا کرده ولی درصد عنصر مس در ترکیب لایه افزایش یافت. دلیل افزایش درصد عنصر مس در ترکیب لایه با افزایش توان اعمالی RF به ماده هدف مس، افزایش چگالی الکترون‌ها در حجم پلاسما و در نتیجه تقویت یونیزاسیون گاز آرگون است. در این شرایط غلظت گونه‌های فعال Ar⁺ افزایش می‌یابد و در نتیجه بازده کندوپاش اتم‌ها از ماده هدف مس افزایش پیدا می‌کند.

- مورفولوژی مشاهده شده در سطح پوشش در نمونه RF10 به صورت توده‌ای بود که می‌تواند مرتبط با آمورف بودن قرارگیری اتم‌های مس در ترکیب لایه باشد که نظم ساختاری لایه را به هم می‌زند. در حالی که مورفولوژی سطح پوشش در نمونه RF20 به صورت دانه‌ای و متراکم‌تر بود. از طرفی، وجود ترک‌هایی در نمونه RF10 به وضوح مشاهده گردید. این ترک‌ها می‌تواند به علت ایجاد تنش‌های ساختاری در حین رشد لایه به دلیل پایین بودن انرژی ذرات مس که به لایه در حال رشد می‌رسند و همچنین بی‌نظمی ساختاری لایه باشد.

- پوشش کامپوزیتی موجب افزایش مقاومت به خوردگی زیرلایه فولاد ۳۰۴ شد. با بررسی نتایج حاصل از بررسی نمودار نایکوئیست الکتروشیمیایی مشخص شد که با افزایش توان RF از ۱۰ W به ۲۰ W، مقاومت لایه از ۱۸۵/۹ KΩcm² به ۱۲/۷ KΩcm² کاهش یافت. همچنین مقاومت انتقال بار در فصل مشترک پوشش و زیرلایه از ۱۹/۹ KΩcm² به ۳/۲ KΩcm² کاهش پیدا کرد. از طرفی، با بررسی منحنی‌های پلاریزاسیون مشاهده شد که با افزایش توان RF از ۱۰ W به ۲۰ W، چگالی جریان خوردگی از ۰/۴ μA/cm² به ۲/۲ μA/cm² و چگالی جریان پس‌پس از ۴/۳ μA/cm² به ۴۰/۴ μA/cm² افزایش می‌یابد. کاهش مقاومت به خوردگی با افزایش توان RF را می‌توان به افزایش مرزدهانه‌ها به عنوان مناطق با انرژی بالا در پوشش نسبت داد که باعث کاهش مقاومت خوردگی می‌شود.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله از شرکت نقش پراش صنعتی اصفهان که ما را در انجام این تحقیق یاری نمودند صمیمانه تشکر می‌نماییم.

مراجع

- [1] K. Karattu Veedu, T. Peringattu Kalarikkal, N. Jayakumar, N.K. Gopalan, Anticorrosive performance of mangifera indica L. leaf extract-based hybrid coating on steel, ACS Omega, Vol. 4, 2019, Pp. 10176–10184.
- [2] M. Saravanan, A. Devaraju, N. Venkateshwaran, A. Krishnakumari, J. Saarevesh, A review on recent progress in coatings on AISI austenitic stainless steel, Materials Today: Proceedings, Vol. 5, 2018, Pp. 14392–14396.
- [3] M. Berger, Thick physical vapour deposited TiB₂ coatings, Surface Engineering, Vol. 18, 2002, Pp. 219–223.
- [4] M. Berger, E. Coronel, E. Olsson, Microstructure of D.C. magnetron sputtered TiB₂ coatings, Surface Coatings Technology, Vol. 185, 2004, Pp. 240–244.
- [5] P. Senthil Kumar, V. Kavimani, K. Soorya Prakash, V. Murali Krishna, G. Shanthos Kumar, Effect of TiB₂ on the corrosion resistance behavior of in situ Al composites, International Journal of Metalcasting, Vol. 14, 2020, Pp. 84–91.
- [6] Y. Wang, W. Zhang, D. Chen, X. Liu, W. Hu, L. Liu, J. Yan, X. Xiong, High temperature friction and

- wear performance of TiB₂-50Ni composite coating sprayed by HVOF technique, *Surface Coatings Technology*, Vol. 407, 2021, Pp. 126766.
- [7] R.G. Munro, Material properties of titanium diboride, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, Vol.105, 2000, Pp. 709.
- [8] J.C. Ding, T.F. Zhang, J.M. Yun, K.H. Kim, Q.M. Wang, Effect of Cu addition on the microstructure and properties of TiB₂ films deposited by a hybrid system combining high power impulse magnetron sputtering and pulsed DC magnetron sputtering, *Surface Coatings Technology*, Vol. 344, 2018, Pp. 441–448.
- [9] J. Smolik, A. Mazurkiewicz, H. Garbacz, A. Kopia, Tungsten doped TiB₂ coatings obtained by magnetron sputtering, *Journal of Machine Construction and Maintenance*, Vol. 4, 2018, Pp. 27–32.
- [10] M.S. Storozhenko, A.P. Umanskii, A.E. Terentiev, I.M. Zakiev, Protective and functional powder coatings: Effect of the structure of TiB₂-(Fe-Mo) plasma coatings on mechanical and tribotechnical properties, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 56, 2017, Pp. 78–90.
- [11] F. Sajedi Alvar, M. Heydari, A. Kazemzadeh, M.R. Vaezi, L. Nikzad, Synthesis and characterization of corrosion-resistant and biocompatible Al₂O₃-TiB₂ nanocomposite films on pure titanium, *Ceramics International*, Vol. 46, 2020, Pp. 4215–4221.
- [12] D. Ravnika, R.S. Rajamure, U. Trdan, N.B. Dahotre, J. Grum, Electrochemical and DFT studies of laser-alloyed TiB₂/TiC/Al coatings on aluminium alloy, *Corrosion Science*, Vol. 136, 2018, Pp. 18–27.
- [13] B. Du, Z. Zou, X. Wang, S. Qu, Laser cladding of in situ TiB₂/Fe composite coating on steel, *Applied Surface Science*, Vol. 254, 2008, Pp. 6489–6494.
- [14] M.N. Polyakov, M. Morstein, X. Maeder, T. Nelis, D. Lundin, J. Wehrs, J.P. Best, T.E.J. Edwards, M. Döbeli, J. Michler, Microstructure-driven strengthening of TiB₂ coatings deposited by pulsed magnetron sputtering, *Surface Coatings Technology*, Vol. 368, 2019, Pp. 88–96.
- [15] M.J. Xia, H.Y. Ding, G.H. Zhou, Y. Zhang, Improvement of adhesion properties of TiB₂ films on 316L stainless steel by Ti interlayer films, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 23, 2013, Pp. 2957–2961.
- [16] I. Safi, Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review, *Surface Coatings Technology*, Vol. 127, 2000, Pp. 203–218.
- [17] M. Mikula, B. Grančič, V. Buršiková, A. Csuba, M. Držík, Š. Kavecký, A. Plecenik, P. Kúš, Mechanical properties of superhard TiB₂ coatings prepared by DC magnetron sputtering, *Vacuum*, Vol. 82, 2007, Pp. 278–281.
- [18] N. Panich, P. Wangyao, P. Visuttipitukul, P. Sricharoenchai, Y. Sun, Improvement in adhesion of sputtered TiB₂ nano-composite coatings onto high speed steel by a chromium interlayer, *Materials Transactions*, Vol. 49, 2008, Pp. 2331–2334.
- [19] M. Berger, M. Larsson, Mechanical properties of multilayer PVD Ti/TiB₂ coatings, *Surface Engineering*, Vol. 16, 2000, Pp. 122–126.
- [20] A. V. Pshyk, L.E. Coy, L. Yate, K. Zaleski, G. Nowaczyk, A.D. Pogrebnjak, S. Jurga, Combined reactive/non-reactive DC magnetron sputtering of high temperature composite AlN-TiB₂-TiSi₂, *Materials & Design*, Vol. 94, 2016, Pp. 230–239.
- [21] Y. Sun, V. Tran, D. Zhang, W. Bin Wang, S. Yang, Technology and antimicrobial properties of Cu/TiB₂ composite coating on 304 steel surface prepared by laser cladding, *Materials Science Forum*, Vol. 944, 2019, Pp. 473–479.
- [22] X.H. Zhang, J.C. Han, X.D. He, X.H. Zhang, C. Yan, B.L. Wang, Q. Xu, Ablation-resistance of combustion synthesized TiB₂-Cu cermet, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 88, 2005, Pp. 89–94.
- [23] Q. Wang, F. Zhou, J. Yan, Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests, *Surface Coatings Technology*, Vol. 285, 2016, Pp.203–213.
- [24] I. Taheridoustabad, M. Khosravi, Y. Yaghoubinezhad, Fabrication of GO/RGO/TiC/TiB₂ nanocomposite coating on Ti-6Al-4V alloy using electrical discharge coating and exploring its tribological properties, *Tribology International*, Vol. 156, 2021, Pp. 106860.
- [25] N. Nemati, M. Bozorg, O.V. Penkov, D.-G. Shin, A. Sadighzadeh, D.-E. Kim, Functional multi-nanolayer coatings of amorphous carbon/tungsten carbide with exceptional mechanical durability and corrosion resistance, *ACS Applied Materials Interfaces*, Vol. 9, No. 35, 2017, Pp. 30149-30160.
- [26] Y. Zhang, X. Dong, J. Wu, Corrosion behavior of sputtered Cr-Si-Ni and Cr-Si-Ni-Al resistive films in 0.1 M NaOH, *Applied Surface Science*, Vol. 252, 2006, Pp. 2702–2710.
- [27] S. Gollapudi, Grain size distribution effects on the corrosion behaviour of materials, *Corrosion Science*, Vol. 62, 2012, Pp. 90–94.

